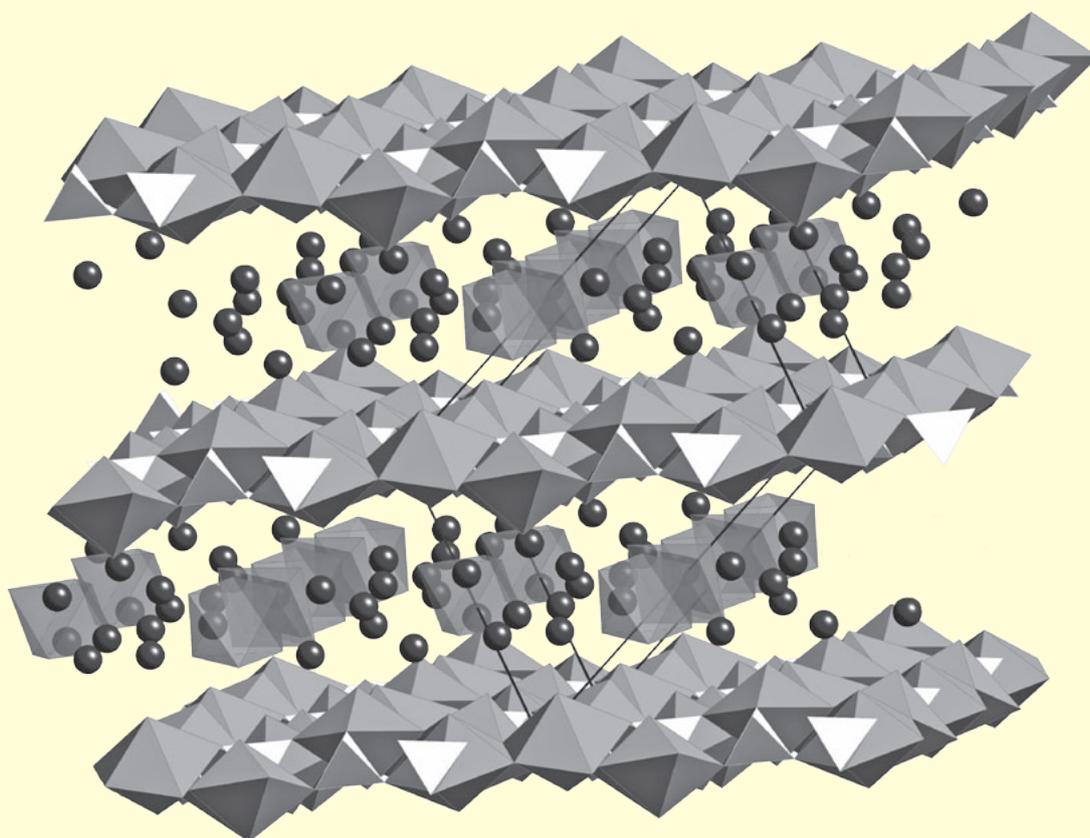


La minéralogie de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges

NICOLAS MEISSER

Matériaux pour la Géologie de la Suisse, Série Géotechnique
publié en collaboration avec la Commission Géotechnique Suisse (SGTK)



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Office fédéral de topographie swisstopo

La minéralogie de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges

NICOLAS MEISSER

Matériaux pour la Géologie de la Suisse, Série Géotechnique
publié en collaboration avec la Commission Géotechnique Suisse (SGTK)

92 figures, 46 tableaux et 1 carte annexe



Schweizerische Eidgenossenschaft
Confédération suisse
Confederazione Svizzera
Confederaziun svizra

Office fédéral de topographie swisstopo



ETH Zürich
sc | nat

Swiss Academy of Sciences
Akademie der Naturwissenschaften
Accademia di scienze naturali
Académie des sciences naturelles

Unil



Palais de Rumine

Recommandation pour la citation en bibliographie

MEISSER, N. (2012): La minéralogie de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges. – Matér. Géol. Suisse, Sér. géotech. 96.

Direction scientifique

Thèse de doctorat
Faculté des Sciences de l'Université de Lausanne
Président de jury d'examen: Prof. Dr Henri Joris
Directeur de thèse: Prof. Dr Jean Hernandez
Experts: PD Dr Philippe Thélin, Dr Joël Brugger, Dr Michel Deliens

Soutien financier

Ce travail a été soutenu par les fonds de recherche suivants:
European Synchrotron Research Facility: projet 01-01-03 (N. Meisser)
Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique: projet 8220-056519 (J. Brugger)
United States Department of Energy. Project DE-FG07-97ER14820 (P. Burns)

Rédaction et mise en page

Thomas Burri, Commission Géotechnique Suisse (SGTK)
Edith Steiner, swisstopo

Avertissement

L'auteur est seul responsable du contenu du texte et des illustrations de la présente publication.

Editeur

© 2012, Office fédéral de topographie, CH-3084 Wabern. – Tous droits réservés.
Toutes traductions ou reproductions de ce document ou partie de celui-ci, sous quelque forme ou par quelque procédé que ce soit (analogique ou digital), et qui ne sont pas d'un usage exclusivement privé, ne sont autorisées qu'avec l'accord de l'éditeur.

L'Office fédéral de topographie swisstopo est un domaine d'armasuisse.

ISSN 0582-1630

ISBN 978-3-302-40070-9



MIXTE
Papier

FSC FSC® C030149

Preface de la Commission Géotechnique Suisse

La présente publication de Nicolas Meisser constitue le travail de thèse de l'auteur à l'Institut de Minéralogie et Géochimie de l'Université de Lausanne (2003). La Commission Géotechnique Suisse se réjouit de pouvoir publier ce travail dans le cadre de leur Série Géotechnique, en tant que livraison no 96. Ce travail complète ainsi les travaux de géologues suisses connus comme T. Hügi, V. Köppel, F. de Quervain, E. Rickenbach, T. Labhart, V. Dietrich, N. Huonder, L. Rybach, J. D. Kramers, T. Staub et F. Gilliéron qui ont tous publié dans la série géotechnique sur le thème des minéralisations d'uranium. La Commission Géotechnique Suisse remercie Nicolas Meisser pour son magnifique travail qu'il n'a pas hésité à remanier et à actualiser au cours de ces dernières années, alors que, depuis un certain nombre d'années, le thème des minéralisations d'uranium en Suisse ne retenait plus grande attention. L'exploration récente d'uranium par une société minière canadienne dans le Bas-Valais lui a redonné un regain d'intérêt. C'est une ironie de l'histoire qu'au moment de la publication de ce travail, le regard porté sur l'utilisation des ressources en uranium se modifie brutalement. L'accident des centrales nucléaires de Fukushima a malheureusement montré, dans toutes ses conséquences, le revers de la médaille de l'utilisation énergétique de l'uranium par l'homme.

Ne faisant qu'effleurer les aspects techniques de l'utilisation des minéraux d'uranium, le travail de Nicolas Meisser se concentre sur les aspects minéralogiques, cristallographiques et géochimiques des minéralisations d'uranium

dans le massif des Aiguilles Rouges, ainsi que de leur genèse à leur mobilité dans l'environnement actuel.

L'auteur aborde entre autres les aspects environnementaux de l'exploitation de l'uranium en étudiant la mobilité de ses composés dans les conditions de surface, par exemple dans les anciennes galeries d'exploration du gisement de la Creusaz. La possibilité d'assainir des surfaces polluées par l'uranium par certaines plantes (phytoremédiation) y est également traitée.

Le soin extrême porté par l'auteur à son travail est particulièrement visible à travers le grand nombre de minéraux qui, dans le cadre de cette recherche, ont été découverts pour la première fois en Suisse ou qui constituent une nouveauté mondiale. L'index des minéraux à la fin de la publication témoigne des connaissances très étendues de l'auteur sur ce thème. Dans ce domaine, il est probable que cette publication constituera un ouvrage de référence pour bien des années.

La Commission Géotechnique Suisse aimerait remercier également Filippo Bianconi qui, en évaluant le travail pour la Commission, a donné des conseils et recommandations très pertinentes. Ses remerciements vont aussi à Thomas Mumenthaler qui a proposé l'ouvrage pour sa publication dans la série géotechnique et a accompagné le travail de rédaction avec grande attention.

Août 2012

Tables des matieres

Preface de la Commission Geotechnique Suisse	3	2.3.5 Les concentrations uranifères dans du Carbonifère détritique supérieur	42
Résumé	7	2.3.6 Les veines alpines uranifères au sein des grès du Carbonifère détritique supérieur	42
Zusammenfassung	8	2.3.7 Les indices radiométriques liés à la paléosurface anté-ladinienne	42
Abstract	9	2.3.8 Les dépôts stratiformes de barytine dans l'arkose du Trias moyen et les filons de barytine, fluorite et pyrite dans le socle cristallin	42
1. Introduction	11	2.3.9 Les filons à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)	42
1.1 Objectifs et limites de ce travail	11	2.3.10 Le skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfe	42
1.2 Nomenclature et abréviations	11	3. Les minéraux primaires (hypogènes)	45
1.2.1 Nomenclature	11	3.1 Introduction	45
1.2.2 Abréviations des techniques analytiques employées	12	3.2 Oxydes à uranium tétravalent	45
1.2.3 Unités peu courantes ou sujettes à confusion	12	3.2.1 Uraninite et sa variété pechblende	45
1.2.4 Symboles et formules chimiques	12	3.2.2 Brannérite	51
1.3 Situation géographique	12	3.2.3 Sénaïte	51
1.4 Cadre géologique du massif des Aiguilles Rouges	13	3.2.4 Fergusonite-(Y)	52
1.4.1 Protérozoïque tardif à Paléozoïque précoce	14	3.3 Silicates à uranium tétravalent	52
1.4.2 Ordovicien	14	3.3.1 Coffinite	52
1.4.3 Silurien et Dévonien	15	3.3.2 Thorite	54
1.4.4 Carbonifère précoce et moyen	15	3.4 Phosphates et arséniate à uranium tétravalent	55
1.4.5 Carbonifère tardif	15	3.4.1 Xénotime-(Y) et chernovite-(Y)	55
1.4.6 Permien	17	3.5 Matière organique uranifère	56
1.4.7 Trias	18	3.5.1 Anthracite uranifère	56
1.4.8 Jurassique et Crétacé	18	3.6 Eléments, sulfures, séléniures et sulfosels primaires	57
1.4.9 Paléocène à Pliocène	18	3.6.1 Bismuth natif	57
1.4.10 Quaternaire	18	3.6.2 Or natif	59
1.5 Historique de la prospection et de l'exploration de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges	19	3.6.3 Sulfures simples	59
1.5.1 Contexte historique de la prospection de l'uranium en Suisse	19	3.6.4 Sulfosels	62
1.5.2 La prospection et l'exploration de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges	19	3.6.5 Séléniures et séléniosels	63
1.5.3 Historique de la recherche scientifique sur l'uranium du massif des Aiguilles Rouges	21	3.7 Minéraux des gangues	67
2. Minéralisations étudiées	22	3.7.1 Oxydes	67
2.1 Introduction	22	3.7.2 Halogénure	69
2.2 Description des minéralisations	22	3.7.3 Carbonates	70
2.2.1 Les filons bréchiques uranifères	22	3.7.4 Silicates	71
2.2.2 Le granite de Vallorcine épisyénitisé et uranifère	32	3.7.5 Sulfate, phosphate et tungstate	74
2.2.3 L'uraninite accessoire du granite de Vallorcine	33	3.7.6 Matière organique	78
2.2.4 Les fines veinules et disséminations uranifères dans les mylonites	34	3.8 Synthèse des principales observations	78
2.2.5 Les anthracites, paléosols et paléoplacers uranifères du Carbonifère tardif détritique	35	3.8.1 Les minéraux et l'anthracite à uranium tétravalent	78
2.2.6 Les veines alpines à minéraux uranifères dans les grès du Carbonifère	37	3.8.2 Les minéraux métalliques	79
2.2.7 Les indices radiométriques liés à la paléosurface anté-ladinienne	39	3.8.3 Les minéraux des gangues	79
2.2.8 Les dépôts stratiformes de barytine dans l'arkose du Trias	39	4. Les minéraux secondaires	81
2.2.9 Les filons de barytine, fluorite et pyrite dans le socle cristallin sous la paléosurface anté-ladinienne	39	4.1 Introduction	81
2.2.10 Les filons à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)	39	4.2 Les minéraux secondaires à uranium hexavalent	81
2.2.11 Le skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfe	41	4.3 Oxy-hydroxydes d'uranyle	81
2.3 Synthèse des observations	41	4.3.1 Oxy-hydroxydes d'uranyle, sans autres métaux	81
2.3.1 Les filons bréchiques uranifères	41	4.3.2 Oxy-hydroxydes d'uranyle, de métaux alcalins et alcalino-terreux	83
2.3.2 Les épisyénites uranifères au sein du granite de Vallorcine	41	4.3.3 Oxy-hydroxydes d'uranyle de plomb ou de bismuth	84
2.3.3 L'uraninite accessoire dans le granite de Vallorcine	41	4.4 Carbonates d'uranyle	86
2.3.4 Les fines veinules ou disséminations uranifères dans les mylonites	42	4.4.1 Rutherfordine	87
		4.4.2 Kamotoïte-(Y)	87
		4.4.3 Widenmannite	89
		4.4.4 Znucalite	89
		4.4.5 Nouveau carbonate d'uranyle et de Pb	89
		4.5 Arséniate et phosphates d'uranyle	89
		4.5.1 Groupes de l'autunite et de la méta-autunite	90
		4.5.2 Groupe de la phosphuranylite	95
		4.5.3 Groupe de la walpurgite	99

4.6	Vanadates d'uranyle	99	5.7	Datation de l'uraninite de La Creusaz par la méthode uranium-plomb	138
4.6.1	Carnotite	100	5.7.1	Les données préliminaires	138
4.6.2	Tyuyamunite	100	5.7.2	Le choix de l'échantillon à dater et les problèmes analytiques	138
4.6.3	Curiénite	101	5.7.3	Discussion	140
4.7	Silicates d'uranyle	101	5.8	Datations des minéraux d'uranyle par les déséquilibres (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th)	140
4.7.1	Kasolite	101	5.8.1	Les principes et conditions d'utilisations des méthodes ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th	140
4.7.2	Uranophane- α	101	5.8.2	Le choix des échantillons	142
4.7.3	Uranophane- β	102	5.8.3	Discussion	143
4.8	Sélénites d'uranyle	103	5.8.4	Conclusion	145
4.8.1	Marthozite	103	5.9	Approche géochimique environnementale	145
4.8.2	Pb-guilleminite	103	5.9.1	L'uranium dans l'eau	146
4.8.3	Sur la rareté des sélénites d'uranyle dans la nature	103	5.9.2	L'uranium dans le sol	146
4.9	Les sulfates d'uranyle, vecteurs de la mobilité de l'uranium en surface	104	5.9.3	L'uranium dans les végétaux	146
4.9.1	Généralités	104	6.	Conclusions	157
4.9.2	Les nouveaux sulfates d'uranyle décrits à La Creusaz	105	6.1	Mise en exergue des principaux résultats	157
4.9.3	Les enjeux environnementaux liés à l'étude des sulfates d'uranyle naturels	105	6.1.1	Minéralogie	157
4.9.4	Les difficultés de l'étude des sulfates d'uranyle	106	6.1.2	Métallogénie	158
4.9.5	Les sulfates d'uranyle de la mine de La Creusaz et leur mode de formation	106	6.1.3	Les phénomènes d'altération, leur datation et leur impact sur l'environnement	159
4.10	Les minéraux supergènes non uranifères	113	6.2	Petite histoire métallogénique du massif des Aiguilles Rouges	162
4.10.1	Plomb et zinc	113	6.2.1	Carbonifère	162
4.10.2	Cuivre	115	6.2.2	Permien et Trias	162
4.10.3	Bismuth, sélénium et soufre	116	6.2.3	Jurassique et Crétacé	163
4.10.4	Fer, manganèse, calcium et cobalt	117	6.2.4	Tertiaire	163
4.10.5	Silice et minéraux argileux	118	6.2.5	Quaternaire	163
4.10.6	Terres rares	119	6.2.6	Actuel	163
4.11	Synthèse des principales observations	121	6.3	Perspectives de recherches ouvertes par ce travail	164
4.12	Etude microthermométrique (inclusions fluides) du quartz de la brèche uranifère de La Creusaz	121	Remerciements de l'auteur	165	
4.12.1	Généralités	121	7.	Appendix	166
4.12.2	Description des inclusions	122	7.1	Méthodes analytiques utilisées	166
4.12.3	Résultats et discussion	123	7.1.1	Prospection scintillométrique	166
5.	Géochimie	125	7.1.2	Microscopie électronique à balayage et analyses chimiques par EDS	166
5.1	Introduction	125	7.1.3	Diffraction des rayons-X (XRD)	166
5.2	Géochimie des minéralisations	125	7.1.4	Analyses chimiques à la microsonde électronique (EMP)	166
5.2.1	Les profils géochimiques	125	7.1.5	Analyses chimiques par fluorescence-X (XRF)	167
5.2.2	Singularités géochimiques des minéralisations et des roches	127	7.1.6	Dosage du carbone par coulométrie	167
5.2.3	Discussion	128	7.1.7	Dosage du fer bivalent par colorimétrie	167
5.3	Géochimie isotopique de l'hydrogène	128	7.1.8	Spectroscopie par infrarouge	168
5.3.1	Discussion	129	7.1.9	Spectroscopie XPS	168
5.4	Géochimie isotopique du carbone et de l'oxygène	129	7.1.10	Analyses des fullerènes	168
5.4.1	Discussion	129	7.1.11	Etude microthermométrique (inclusions fluides)	168
5.5	Géochimie isotopique du soufre	130	7.1.12	Géochimie isotopique de l'hydrogène	168
5.5.1	Les roches métamorphiques et magmatiques	131	7.1.13	Géochimie isotopique du carbone et de l'oxygène	169
5.5.2	Les minéralisations uranifères	131	7.1.14	Géochimie isotopique du soufre	169
5.5.3	Les filons pyriteux	131	7.1.15	Datation de l'uraninite de La Creusaz par la méthode uranium-plomb	169
5.5.4	Les minéralisations liées à la transgression triasique et les évaporites	131	7.1.16	Datations des minéraux d'uranyle par les déséquilibres (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th)	169
5.5.5	Les filons alpins à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)	134	7.1.17	Mesures par spectrométrie de masse (LA-MC-ICP-MS)	170
5.5.6	Les veines tardi-alpines	135	7.1.18	L'analyse de l'uranium dans les végétaux	170
5.5.7	Les sulfates d'uranyle et les sulfates de Fe néoformés	135	7.2	Dépôt du matériel d'étude	170
5.5.8	Les eaux	135	Bibliographie	171	
5.5.9	Synthèse: le cas du gisement de La Creusaz	136	Index	179	
5.6	Géochimie isotopique du plomb	136			
5.6.1	Les brèches uranifères	136			
5.6.2	Les filons alpins à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)	137			
5.6.3	Les filons à F-Pb-Zn-Ba	137			
5.6.4	Les veines tardi-alpines	138			
5.6.5	La galène des Buittonnes Blanches et de Salanfe	138			
5.6.6	Synthèse	138			

Résumé

De nombreuses minéralisations d'uranium, localement très riches, existent dans la partie orientale du massif des Aiguilles Rouges, dans les Alpes occidentales. Ces minéralisations se situent à proximité des villages de Lavey-les-Bains (canton de Vaud), de Collonges, de Dorénaz, des Marécottes, de Finhaut (canton du Valais) et de Vallorcine (Haute-Savoie). Des travaux de prospection, comprenant à la fois des sondages et le percement de près de 942 m de galeries, ont été entrepris à La Creusaz près des Marécottes de 1973 à 1981 et en 2008.

La partie orientale du massif est constituée par un ensemble de paragneiss accompagnés de métagranites anciens. Ce vieux socle cristallophyllien est recoupé par le granite de Vallorcine, daté à 308 Ma, qui forme une mince bande intrusive orientée selon un axe NE-SW. Enfin, et toujours selon la même direction, des dépôts détritiques déposés dans un petit bassin au Carbonifère tardif terminent la série.

Les minéralisations étudiées se situent essentiellement dans le socle et exceptionnellement à la base de la couverture sédimentaire détritique triasique du massif des Aiguilles Rouges. Les plus riches sont des brèches uranifères quartzieuses à Fe, Cu, Zn, Bi, S, Se et V. Ces filons se sont mis en place lors d'un événement hydrothermal daté à environ 240 Ma. Au Trias moyen, lors de la transgression marine vers 230 Ma, des saumures ont circulé dans les brèches uranifères. Sous l'action de bactéries, le sulfate marin a été réduit et de la pyrite s'est déposée.

Non loin de Lavey-les-Bains, nous avons mis en évidence un système hydrothermal fossile de faible profondeur. Cette minéralisation recèle de l'U et du V mais surtout de la calcite contenant des restes de filaments bactériens. L'origine microbienne de ces derniers est démontrée par leur teneur élevée en acide diaminopimélique, un constituant des parois bactériennes, et par des valeurs $\delta^{13}\text{C}$ typiquement organogéniques.

Lors de l'orogénèse alpine, un métamorphisme de faciès schiste vert bas et surtout un hydrothermalisme tardif se manifestant à 350 °C et 2,5 kbar, ont partiellement remobilisé les anciennes brèches uranifères. Ce phénomène se constate aisément grâce à l'étude des isotopes du S. La différence $\Delta \delta^{34}\text{S} = \sim 20$ entre les sulfures disséminés des paragneiss et ceux du granite de Vallorcine, deux roches encaissant les brèches uranifères et les veines alpines, permet de bien tracer les phénomènes de mobilisation et de recyclage.

Une association minérale constituée d'uraninite et de sélénures de Bi et de Pb: laïtakarite, weibullite et wittite est décrite pour la première fois. Les deux derniers minéraux résultent de la sulfuration de la laïtakarite. Le Pb, fortement radiogénique, est issu en grande partie de l'uraninite.

Le minéral secondaire à U^{6+} le plus fréquent est l'uranophane- α . Il a été daté à $141\,500 \pm 3000$ ans grâce à la méthode des déséquilibres ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th . Cet âge correspond à la période interglaciaire «Riss»/«Würm». A cette époque, la fonte de la calotte glaciaire a produit une décompression du massif conduisant à la fracturation du substratum rocheux. Favorisée par ces fractures, une intense circulation d'eau a oxydé l'uraninite. Consécutivement, de l'uranophane- α et de nombreux autres minéraux secondaires à U^{6+} , Pb, As, P, V, Si et Se, ainsi que des minéraux argileux, ont alors rempli ces fractures de décompression, orientées perpendiculairement à l'axe de la vallée glaciaire.

L'oxydation de la pyrite par des eaux riches en oxygène mène à la formation d'eaux sulfatées acides qui peuvent dissoudre et transporter de grandes quantités de métaux lourds et d'actinides. De tels fluides pourraient également être présents dans des roches prévues pour des dépôts souterrains de déchets nucléaires.

Le petit gisement uranifère de la Creusaz peut être considéré comme un analogue naturel d'un tel dépôt soumis à des conditions d'acidité extrême. Dans les galeries abandonnées, le minerai riche en pyrite, U, Se, As et en métaux lourds s'oxyde sous l'action conjuguée de l'eau, de l'air et des bactéries. Il en résulte des eaux sulfatées acides (pH = 3,1), qui se chargent en U au contact de l'uraninite. Localement, une évaporation naturelle laisse apparaître une riche association de sulfates d'uranyle dans laquelle nous avons découvert une nouvelle espèce minérale: la marécotite, $[\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}](\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Son nom honore le charmant village des Marécottes.

En surface, les plantes poussant sur les minéralisations uranifères ont été systématiquement analysées. Des teneurs anormales en U, Cr, Cu et Tl ont été observées chez les espèces à croissance rapide comme la *Luzula nivea* et l'*Agrostis schraderiana*. Ces plantes, adaptées au rude climat alpin, produisent une importante biomasse en seulement 3 à 4 mois. Elles apparaissent comme des candidates favorables pour décontaminer des sols pollués, de manière élégante, esthétique, passive, peu coûteuse et en utilisant de l'énergie solaire.

Zusammenfassung

Im östlichen Bereich des Aiguilles-Rouges-Massivs in den Westalpen existieren zahlreiche, teils ergiebige Uran-Vererzungen. Diese Mineralisationen liegen nahe der Ortschaften Lavey-les-Bains (Kanton Waadt), Collonges, Dorénaz, Marécottes, Finhaut (Kanton Wallis) und Vallorcine (Hoch-Savoyen). Zwischen 1973–1981 und 2008 wurden in La Creusaz (nahe Marécottes) Prospektionsarbeiten durchgeführt, welche Sondierungen und den Ausbruch von fast 942 m Galerien umfassten.

Der östliche Bereich des Aiguilles-Rouges-Massivs setzt sich aus alten Paragneisen und (Meta-)Graniten zusammen. Dieser alte Kristallinsockel wird vom jüngeren, 308 Mio. Jahre alten Vallorcine-Granit durchschlagen. Dieser bildet einen dünnen, NE-SW gerichteten Intrusivkörper. Darüber schliessen in ein lokales Becken geschüttete detritische Sedimente des Karbons die Serie ab.

Die untersuchten Vererzungen liegen hauptsächlich im Kristallinsockel und untergeordnet an der Basis der detritischen Trias-Sedimente, die das Aiguilles-Rouges-Massiv bedecken. Die reichhaltigsten Vererzungen bilden uranhaltige, durch Quarz zementierte Brekzien, welche auch erhöhte Konzentrationen an Fe, Cu, Zn, Bi, S, Se und V aufweisen. Diese Gänge entstanden während eines hydrothermalen Ereignisses vor ca. 240 Mio. Jahren.

In der Mittleren Trias, im Zuge einer marinen Transgression vor 230 Mio Jahren, zirkulieren Salzlösungen durch die uranhaltigen Brekzien. Unter der Einwirkung von Bakterien wurden marine Sulfate zu Pyrit reduziert und im Gestein abgesetzt. Nicht weit von Lavey-les-Bains konnten wir ein fossiles untiefes Hydrothermalsystem nachweisen. Die dort entstandenen Vererzungen enthalten Uran und Vanadium, aber vor allem Kalzit, welcher Überreste von fadenförmigen Bakterien enthält. Deren mikrobielle Herkunft konnte aufgrund ihres erhöhten Gehaltes an Diaminopimelinsäure (DAP, eine Aminosäure und als solche ein Bestandteil von Bakterienzellwänden) und des für organisches Material typischen $\delta^{13}\text{C}$ -Werte nachgewiesen werden.

Im Zuge der alpinen Orogenese führte die untere grünschieferfazielle Metamorphose und vor allem eine späte hydrothermale Überprägung bei 350°C und 2,5 kbar zur teilweisen Remobilisierung der alten uranhaltigen Brekzien. Dieses Ereignis lässt sich unschwer anhand der Studie von Schwefelisotopen nachweisen. Der Unterschied von $\Delta\delta^{34}\text{S} = \sim 20$ zwischen feinverteiltem Schwefel in den Paragneisen und dem Vallorcine-Granit, zwei der Rahmengesteine der uranhaltigen Brekzien und der alpinen Klüfte, erlauben es, Mobilisierungs- und Recyclingphänomene gut zu erfassen.

Eine Mineralienvergesellschaftung, bestehend aus Uraninit und der Bi- und Pb-haltigen Seleniden Laitakarit, Weibullit und Wittit, wird hier zum ersten Mal beschrieben. Letztere beide Mineralien resultieren aus der Sulfuritisierung von Laitakarit. Stark radiogenes Blei stammt hauptsächlich vom Uraninit.

Das häufigste sekundäre U^{6+} -Mineral ist Uranophan- α . Sein Alter wurde mittels der ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th -Disequilibrium-Methode auf $141\,500 \pm 3000$ Jahre datiert. Dieses Alter fällt mit dem «Riss»/«Wurm»-Interglazial (Eem) zusammen. In diesem Zeitabschnitt führte das Abschmelzen des Eisschildes zu einer Entlastung des Massivs, was Entlastungsbrüche im Gesteinsuntergrund zur Folge hatte. Diese Bruchstrukturen begünstigten eine intensive Zirkulation von Fluiden, was auch zur Oxidation von Uraninit führte. In der Folge verfüllten Uranophan- α sowie zahlreiche andere sekundäre U^{6+} -, Pb-, As-, P-, V-, Si- und Se-Phasen sowie Tonminerale die Dekompressionsspalten. Die Oxidation von Pyrit durch sauerstoffreiche Fluids führt zu sauren, sulfatreichen Wässern, welche grosse Mengen von Schwermetallen und Aktiniden lösen und transportieren können. Solche Fluide könnten ebenfalls in Gesteinen vorhanden sein, in welchen die unterirdische Lagerung von radioaktiven Abfällen vorgesehen ist.

Das kleine Uranerzvorkommen von La Creusaz kann als natürliches Analogon eines solchen Lagers gesehen werden, welches extrem sauren Bedingungen ausgesetzt wird. In den verlassenen Galerien oxidieren Pyrit-, U-, Se-, As- und schwermetallhaltige Vererzungen unter der kombinierten Einwirkung von Wasser, Luft und Bakterien. Daraus resultieren saure Sulfatwässer (pH=3,1), welche sich beim Kontakt mit Uraninit mit Uran befrachten. Stellenweise lässt eine natürliche In-situ-Evaporation eine reiche Vergesellschaftung von Uranyl-Sulfaten auftreten, in welchen wir auch eine neue Mineralienart entdeckt haben: Der Marécottit $[\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}](\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Sein Name wurde zu Ehren des Dorfes Marécottes ausgewählt.

An der Oberfläche wurden auf den Uranvererzungen wachsende Pflanzen systematisch analysiert. Anormale Gehalte an U, Cr, Cu und Tl wurden in rasch wachsenden Arten wie der *Luzula nivea* (Schnee-Haimsimse) und dem *Agrostis schraderiana* (Zartes Straussgras) beobachtet. Diese an ein raues alpines Klima angepasste Pflanzen produzieren in nur 3–4 Monaten eine beträchtliche Biomasse. Sie erscheinen als bevorzugte Kandidaten zur Dekontamination von belasteten Böden mittels einer eleganten, ästhetischen und passiven Methode, welche erst noch wenig kostet und Solarenergie zu ihrem Betrieb nutzt.

Abstract

The Aiguilles Rouges Massif is located in the Helvetic realm, on the NW flank of the Alps. The pre-Mesozoic basement of this massif includes Late Carboniferous detritic series and hosts a number of U-mineralizations. Seven types of occurrences are reported. The most important type consists of U, Fe, Cu, Zn, Bi, S, Se and V bearing quartz-cemented hydrothermal breccias. These mineralizations are related to a Permo-Triassic (~240 Ma) hydrothermal event and, locally, to a Middle Triassic (~230 Ma) S-rich event related to a marine transgression, brine circulation and bacterial reduction of sulfate into sulfide in reopened old U-breccias. Near Lavey-les-Bains (Canton Vaud), shallow Early Triassic U- and V bearing calcite veins contain bacterial fossils that have been unequivocally identified by high diaminopimelic acid content and low $\delta^{13}\text{C}$ values.

The La Creusaz prospect (1973–1981 and 2008) near Les Marécottes (Canton Valais) provides the best opportunity to study the uranium mineralogy in the area.

During the Alpine orogeny, lower greenschist facies metamorphism and subsequent late Alpine hydrothermal alteration (350°C/2.5 kb) partially overprint older mineralogical associations. The large difference $\Delta^{34}\text{S} = \sim 20$ between the isotopic compositions of sulfur in primary sulfides and sulfur from potential source rocks (paragneiss and Vallorcine granite), yields an excellent record of sulfur inheritance and recycling phenomena. The association of uraninite with the rare Bi-Pb selenides laitakarite, weibullite and wittite, described for the first time, results from the Alpine remobilization of the Paleozoic mineralization. The most abundant supergene U^{6+} bearing mineral is uranophane- α . This mineral was dated with the ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th disequilibrium method at $141\,000 \pm 3\,000$ years. This age corresponds to the beginning of the “Riss”/“Würm” interglacial period (Eemian). At this time, the melting of the ice produced a rapid decompression that resulted in the fracturing of the bedrock and was followed by intense melt-water circulation.

This oxygen-bearing water oxidized uraninite and produced uranophane- α and numerous and rare other U^{6+} , Pb, As, P, V, Si and Se bearing supergene mineral species. The clay minerals illite and vermiculite were also formed during this stage as gouge filling in decompression fractures and faults oriented perpendicularly to the glacial valley axis.

The oxidation of sulfide minerals by oxygen-bearing waters produces sulfate-rich acid waters that can leach and transport large quantities of heavy metals and actinides. Acid sulfate waters may also be present in and around radioactive waste deposits, in particular those located in sulfide-bearing host rocks. At the La Creusaz deposit, outcropping veins and stockpiled high-grade U, Se, As and heavy metal ores have been exposed to acid mine drainage water and atmospheric oxygen in the abandoned galleries.

The oxidation of the sulfides under the presence of strong bacterial activity resulted in the production of acid (pH=3.1), sulfate-rich waters. These waters reacted with uraninite, and in the course of in situ natural evaporation a rich assemblage of secondary uranyl minerals formed, including the new triclinic species marecottite $[\text{Mg}_3(\text{H}_2\text{O})_{18}(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)_4\text{O}_6(\text{OH})_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}]$. The solution of the crystal structure of marecottite allowed to resolve the contentious nature of the zippeite group of minerals, which are important phases controlling U mobility under acid drainage conditions.

Plants growing on outcropping U veins were systematically studied for their potential use in bioremediation. Higher U, Cr, Cu and Tl concentrations were observed in rapidly growing species, such as the grasses *Luzula nivea* and *Agrostis schraderiana*. Due to the huge biomass production that these species achieve under alpine conditions during the short summer season and due to their capacity to act as U and heavy metal bioaccumulators, these plants appear to be well suited for use in the remediation of contaminated soils.

1. Introduction

1.1 Objectifs et limites de ce travail

Dans les massifs cristallins externes des Alpes centrales suisses, de nombreux indices uranifères ont été mis en évidence depuis une cinquantaine d'années. Ces découvertes résultent de campagnes de prospections publiques ou privées qui s'inscrivaient à l'époque dans un cadre strictement économique ou stratégique. Lors de ces travaux, les recherches ont porté essentiellement sur la connaissance de l'extension des minéralisations, leurs teneurs en uranium et en fin de compte, à l'évaluation des réserves. Les études strictement minéralogiques ont été très réduites et les résultats sont restés confinés dans des publications à diffusion très restreinte. C'est le cas des indices uranifères du massif des Aiguilles Rouges et plus particulièrement de celui de La Creusaz près des Marécottes en Valais.

Les indices uranifères des Aiguilles Rouges se caractérisent par une grande diversité d'espèces minérales. Cette singularité doit en partie son existence à la phase de métamorphisme alpin qui, contrairement à la majeure partie des gîtes de même type dans le monde, a affecté les associations minérales originelles en les modifiant et en les mobilisant plus ou moins fortement. Lors du dernier million d'années, ces indices uranifères ont été fortement touchés par l'érosion et l'altération particulièrement actives dans les régions d'altitude. Enfin, depuis l'arrêt des prospections il y a une vingtaine d'années, un équilibre minéralogique naturel tend à s'établir dans les anciens travaux.

Tous ces événements géologiques ou anthropogéniques ont contribué - et contribuent encore - à la formation d'associations minérales uniques, comprenant non seulement des espèces uranifères, mais aussi sélénifères ou de terres rares. Nous nous sommes attelés à inventorier et à décrire ces espèces minérales parfois méconnues ou tout simplement nouvelles et à les replacer dans leur contexte géologique dans l'espoir de décrypter et de cerner au mieux l'histoire métallogénique du massif des Aiguilles-Rouges.

Les buts de ce travail ont peu à peu évolués au cours du temps. Deux raisons à cela: le développement et l'accessibilité des techniques mises à disposition, notamment dans les domaines de la cristallographie et de la géochimie isotopique. Quant à l'aspect environnemental dont l'importance se marque de plus en plus dans les sciences de la Terre, en particulier l'impact d'un substratum minéralisé sur la biosphère, il a été pris en compte en fin de travail.

Sans négliger le cycle endogène de l'uranium (U^{4+}) qui a conduit à la formation de petits gisements dans ce massif, nous nous sommes avant tout attelés à étudier le cycle exogène (U^{6+}) de cet élément.

Les objectifs sont les suivants:

1. lors des travaux de terrain, explorer, décrire et échantillonner les gîtes minéraux, uranifères ou non, et prospector les secteurs potentiellement minéralisés;
2. établir l'inventaire minéralogique des minéralisations uranifères du massif en s'appuyant sur des méthodes analytiques rapides;
3. en cas de découverte de nouvelles espèces, les décrire en faisant appel aux méthodes analytiques les plus récentes et en s'appuyant sur une collaboration internationale;
4. étudier les minéralisations par le biais de la minéralogie, de la géochimie et de la typologie isotopique, afin de préciser le cycle endogène de l'uranium dans le massif, particulièrement lors de l'événement alpin;
5. dater les phénomènes d'altérations et donc par là, le début du cycle exogène de l'uranium;
6. évaluer l'impact sur la biosphère de telles minéralisations uranifères en les considérant comme des analogues naturels de déchets nucléaires dispersés dans un milieu naturel.

Les limites de ce travail concernent la métallogénie de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges. Notre expérience acquise lors du diplôme de géologue, consacré à des minéralisations du Pennique, nous avait montré de manière saisissante l'efficacité avec laquelle le métamorphisme alpin de faciès schiste vert, moyen à élevé, avait oblitéré les signatures des événements minéralisateurs. A la suite de ce travail, le choix s'est porté sur l'étude de la métallogénie de l'uranium dans les Aiguilles Rouges, un massif relativement peu affecté par le métamorphisme alpin. Très rapidement, dès les premières études sur les inclusions fluides et les analyses du plomb radiogénique des uraninites, nous avons alors réalisé à quel point le faible métamorphisme avait lui aussi bouleversé ces minéralisations, reléguant de ce fait la simple étude métallogénique au rang de gageure.

1.2 Nomenclature et abréviations

1.2.1 Nomenclature

Les noms de minéraux utilisés dans ce mémoire sont ceux acceptés et homologués par la Commission des nouveaux minéraux, de nomenclature et de classification (CNMNC) et qui dépend de l'Association internationale de minéralogie (IMA).

Parfois nous avons utilisé des noms de groupe de minéraux tels que chlorite, amphibole, grenat, feldspath, mica, tourmaline. C'est le résultat de certaines de nos diagnoses, basées sur des observations optiques ou des analyses par diffraction de rayons-X sur poudre, et qui souvent ne permettent pas de déterminer une espèce à part entière au sein de son groupe structural. Le terme «gummite», qui apparaît dans la partie historique du mémoire, désigne les minéraux d'uranyle massifs et fortement colorés et «limonite» un mélange amorphe d'oxydes et hydroxydes de fer.

Plus difficile est la dénomination des concentrations minérales. Nous garderons les noms «gisement» pour désigner des concentrations minérales qui ont eu dans le passé – ou ont encore actuellement – une importance économique certaine et «indice» pour des minéralisations de faible ampleur en surface. Le nom «occurrence» utilisé intensément dans la littérature anglo-saxonne ne saurait se substituer à «indice» ou à «affleurement».

Les directions de corps minéralisés sont données de 0° à 180° dans le demi-cadrant N-E-S, ainsi une direction N 130° correspond à E 130° S.

1.2.2 Abréviations des techniques analytiques employées

BSE	Back Scattered Electrons, électrons rétro-diffusés.
CCD	Charge Coupled Device, dispositif de détection de rayons-X de basse énergie (1-10 keV) par couplage de charges dans un semi-conducteur.
EDXS	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy, spectroscopie par dispersion d'énergie des rayons-X.
EMP	Electron Microprobe, microsonde électronique.
EOS	Emission Optical Spectrometry, spectrométrie d'émission optique.
ICP	Inductively Coupled Plasma, plasma obtenu par induction couplée.
IPDS	Image Plate Detector System, système de détection numérique d'images sur plaque.
FTIR	Fourier transform infrared, spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier.
LA	Laser Ablation, ablation par laser.
MS	Mass Spectrometry, spectrométrie de masse.
PDF	Powder Diffraction File fiche de référence internationale présentant les données de XRPD d'un minéral ou d'une substance donnée.
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SEM	Scanning Electron Microscope, microscope électronique à balayage.
TIMS	Thermal Ionisation Mass Spectrometry, spectrométrie de masse par ionisation thermique.
UV	Ultraviolet
XPS	X-Ray Photoelectrons Spectroscopy, spectroscopie électronique par activation de rayons-X.
XRD	X-Ray Diffraction, diffraction de rayons-X.
XRF	X-Ray Fluorescence, fluorescence par les rayons-X.
XRPD	X-Ray Powder Diffraction, diffraction de rayons-X sur poudre.

1.2.3 Unités peu courantes ou sujettes à confusion

cps	coups (chocs) par seconde de radioactivité électromagnétique mesurée par un détecteur donné.
mSv	millisievert (équivalent de dose en radioprotection qui évalue la nocivité potentielle pour les êtres vivants); 1 mSv=0,5 rem (ancienne unité).
n	nombre d'analyses ou de mesures effectuées.
%	dans notre mémoire signifie pourcent-poids (le wt.% anglo-saxon). Ainsi, 2% d'uranium dans un minerai correspond à 2 kg d'uranium contenus dans 100 kg de minerai. La seule exception concerne les solutions utilisées dans les analyses. Par exemple une solution d'une substance à 3% correspond à 3 g de ladite substance dissoute dans un liquide, le tout (substance dissoute + liquide) occupant un volume final de 100 ml.
ppb	partie par milliard = mg/t = µg/kg = µg/l (unité de teneur en géochimie).
ppm	partie par million = g/t = mg/kg = µg/g (unité de teneur en géochimie). 10 000 ppm = 1 %-poids.

A ne pas confondre avec:

ppm	(unité de fréquence en RMN): les ppm (parts par million) sont «l'unité» du déplacement chimique. Ce dernier est défini comme étant la différence de fréquence de résonance entre le noyau étudié et le noyau de référence.
------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

1.2.4 Symboles et formules chimiques

Afin d'alléger le texte des parties descriptives, nous avons choisi d'utiliser les symboles chimiques des éléments cités.

La formulation chimique des minéraux décrits suit les directives de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) et de la CNMMN de l'IMA. Dans le cas des minéraux d'uranyle (U⁶⁺), nous avons utilisé la formulation cristallographique, en accord avec les recommandations des organismes mentionnés ci-dessus.

1.3 Situation géographique

Le massif des Aiguilles Rouges se situe à la bordure occidentale de l'arc alpin, à cheval sur les territoires suisses des cantons du Valais (VS) et de Vaud (VD) et français (département de la Haute-Savoie) (figure 1.1). Le nom de ce massif tire son origine d'un groupe de sommets situés entre Vallorcine et Chamonix, sur territoire français, et dont les roches présentent une patine rougeâtre d'altération particulièrement marquée. Par extension, le nom Aiguilles Rouges a été donné par les géologues à l'ensemble du massif cristallin.

Le massif des Aiguilles Rouges s'étend sur 40 km selon un axe NE-SW depuis le soubassement de la Dent de Morcles au NE, recoupé par la vallée du Rhône, jusqu'à la vallée de l'Arve au SW.

De Vallorcine à Vernayaz, sur près de 16 km et 850 m de dénivelé, la vallée du Trient entaille profondément le massif, selon son axe NE-SW, mettant ainsi à jour les princi-

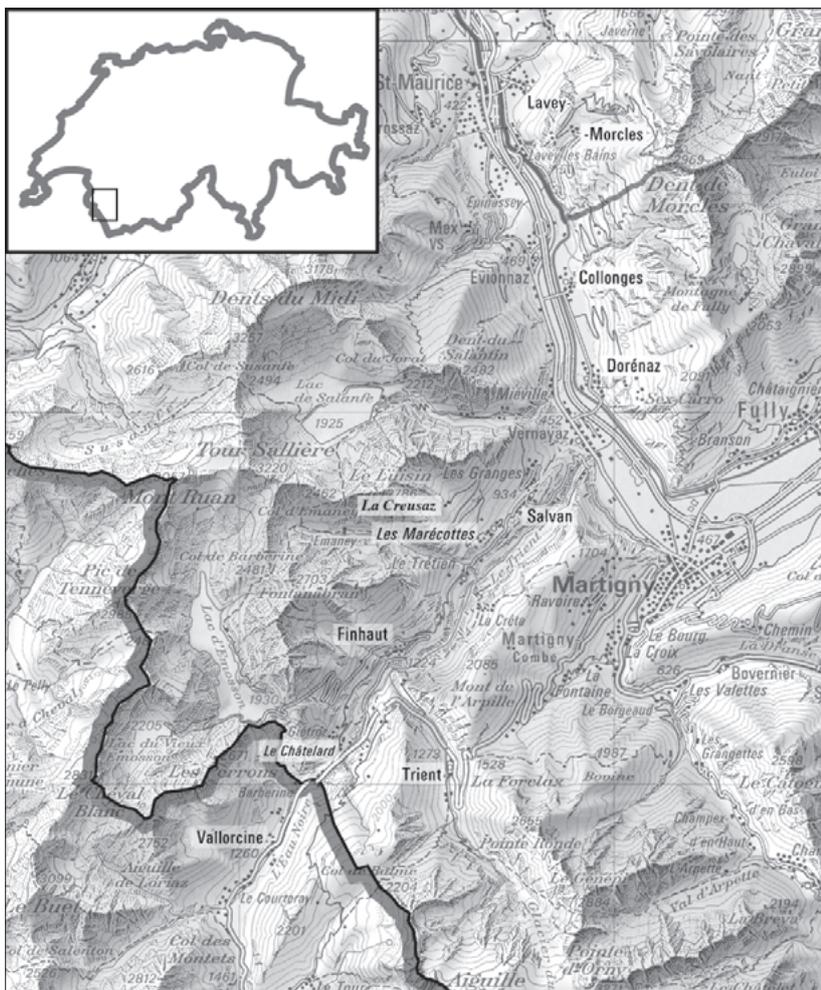


Figure 1.1: Carte de situation géographique du secteur étudié. Les localités les plus souvent citées sont accentuées.

pales unités lithologiques qui le constituent. Perpendiculairement, les vallons latéraux de Van, d'Emaney, d'Emosson, de Tré les Eaux, du Bérard et de la Diosa recoupent le massif et le drainent en direction des grandes vallées du Trient et de l'Arve. Bien que détachés du reste du massif des Aiguilles Rouges par la profonde vallée du Trient, les petits massifs de l'Arpille (2085 m) et le chaînon de la Treutse à l'Aille (1993 m) s'y rattachent géologiquement.

Les hauts plateaux de Salanfe et de Barberine ont été submergés à la suite de la mise en eau des barrages de Salanfe et d'Emosson. De par sa déclivité importante et ses profondes vallées, le massif des Aiguilles Rouge est peu habité et les rares localités se nichent sur de petits plateaux bordant la vallée du Rhône (Morcles, Alesse) ou du Trient (Salvan, Les Marécottes, Le Trétiens, Finhaut, Vallorcine).

Les activités économiques sont essentiellement liées aux activités sportives avec les stations de Salvan-Les Marécottes, Chamonix-Le Brévent et Les Houches, au thermalisme avec les bains de Saillon, Lavey et St.-Gervais ainsi qu'à la production hydroélectrique. Le secteur primaire est représenté par l'exploitation forestière, la viticulture dans la région de Saillon-Fully et par de petites exploitations agricoles localisées essentiellement à Morcles, Alesse, Salvan, Finhaut, et Vallorcine.

Depuis le 23 août 1974, une portion importante de la partie française du massif des Aiguilles Rouges a été déclarée réserve naturelle (3279 ha).

1.4 Cadre géologique du massif des Aiguilles Rouges

La géologie, la pétrographie et la tectonique du massif des Aiguilles Rouges sont étudiées de longue date. Son accessibilité par de nombreux chemins et sentiers, son altitude relativement faible et surtout les nombreuses études relatives aux aménagements hydroélectriques réalisés depuis 1894 ont fortement contribué à la connaissance géologique du massif. L'état actuel des connaissances géologiques et pétrographiques, accompagné d'une riche bibliographie, est présenté par BUSSY et al. (2001). Nous baserons notre court descriptif géologique essentiellement sur ce travail.

Le massif des Aiguilles Rouges est l'un des six massifs cristallins anté-mésozoïque et polymétamorphique constituant la zone externe des Alpes (figure 1.2). Il s'oriente selon une direction N40°. Au NW, le massif des Aiguilles Rouges est bordé par des sédiments mésozoïques et cénozoïques constituant le parautochtone et les nappes helvétiques. Au SE, il est séparé du massif du Mont Blanc par la mince structure alpine de Martigny-Chamonix, constituée de roches mésozoïques fortement pincées et étirées. La carte géologique simplifiée du massif est présentée dans la figure 1.3 et les coupes des figures 1.4 et 1.5 montrent les relations lithologiques et tectoniques:

Tout comme les autres massifs externes des Alpes, le massif des Aiguilles Rouges se rattache à la zone Mol-

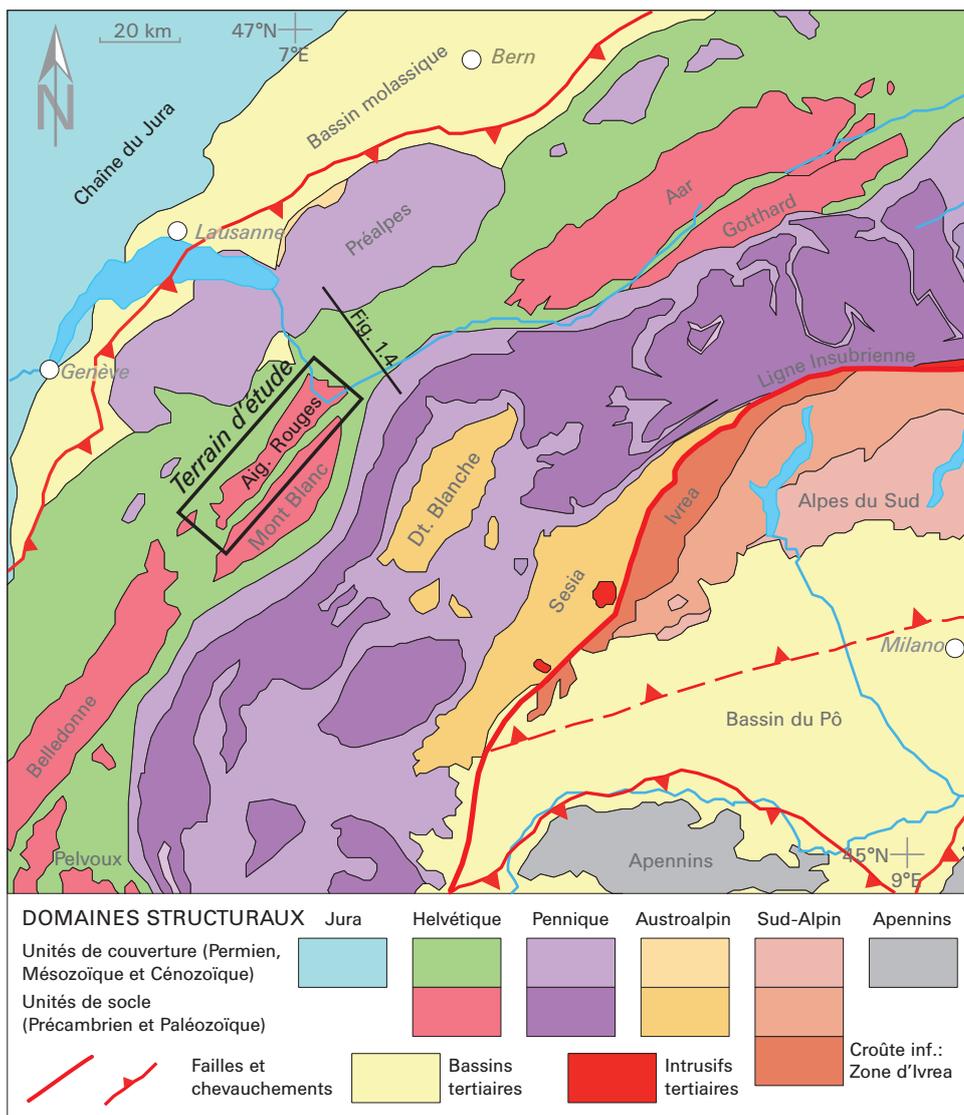


Figure 1.2: Carte tectonique des Alpes occidentales avec les massifs cristallins externes en couleur rouge clair. D'après BERTHELSEN et al. (1992).

danubienne interne de la ceinture varisque (VON RAUMER et al. 1993).

C'est souvent en comparant les roches présentes dans cette région avec celles des autres massifs cristallins externes des Alpes ou de la zone Moldanubienne d'Europe centrale que l'on peut tracer les grandes lignes de la longue histoire géologique de ce massif. Comme dans la plupart des anciens socles cristallins, cette évolution géologique est très complexe: une succession de cycles métamorphiques et orogéniques, accompagnés de magmatisme, ont modelé la texture et la minéralogie des roches (VON RAUMER & BUSSY 2004).

1.4.1 Protérozoïque tardif à Paléozoïque précoce

Des sédiments détritiques continentaux et volcanoclastiques, accompagnés de rares niveaux de calcaires, se déposent sur une plate-forme continentale dans un contexte de rifting. Par la suite, le métamorphisme varisque transformera ces roches en paragneiss, métagrauwackes, métavolcanites, métaquartzite, leptynites et en marbres qui forment

actuellement la plus grande partie du socle cristalloyllien du massif.

Probablement à cette période, des tholéiites s'intrudent sous la forme de filons et de sills dans les séries détritiques. Transformées par la suite en amphibolites, elles sont particulièrement abondantes de part et d'autre de la vallée de l'Arve entre Servoz et Les Houches (BUSSY et al. 2001).

1.4.2 Ordovicien

Cette période est marquée par la subduction d'une croûte océanique dont les reliques sont représentées par des éclogites de type MORB présentes dans tous les massifs externes. Affleurant dans la partie occidentale du massif des Aiguilles Rouges, ces éclogites sont les reliques d'un métamorphisme de haute pression (700°C / 14 kbar).

Un magmatisme, probablement lié à une marge continentale active, s'exprime par la mise en place de granitoïdes calco-alcalins (de type I), comme la granodiorite du Luisin datée à 453 ± 3 Ma, et peralumineux (de type S).

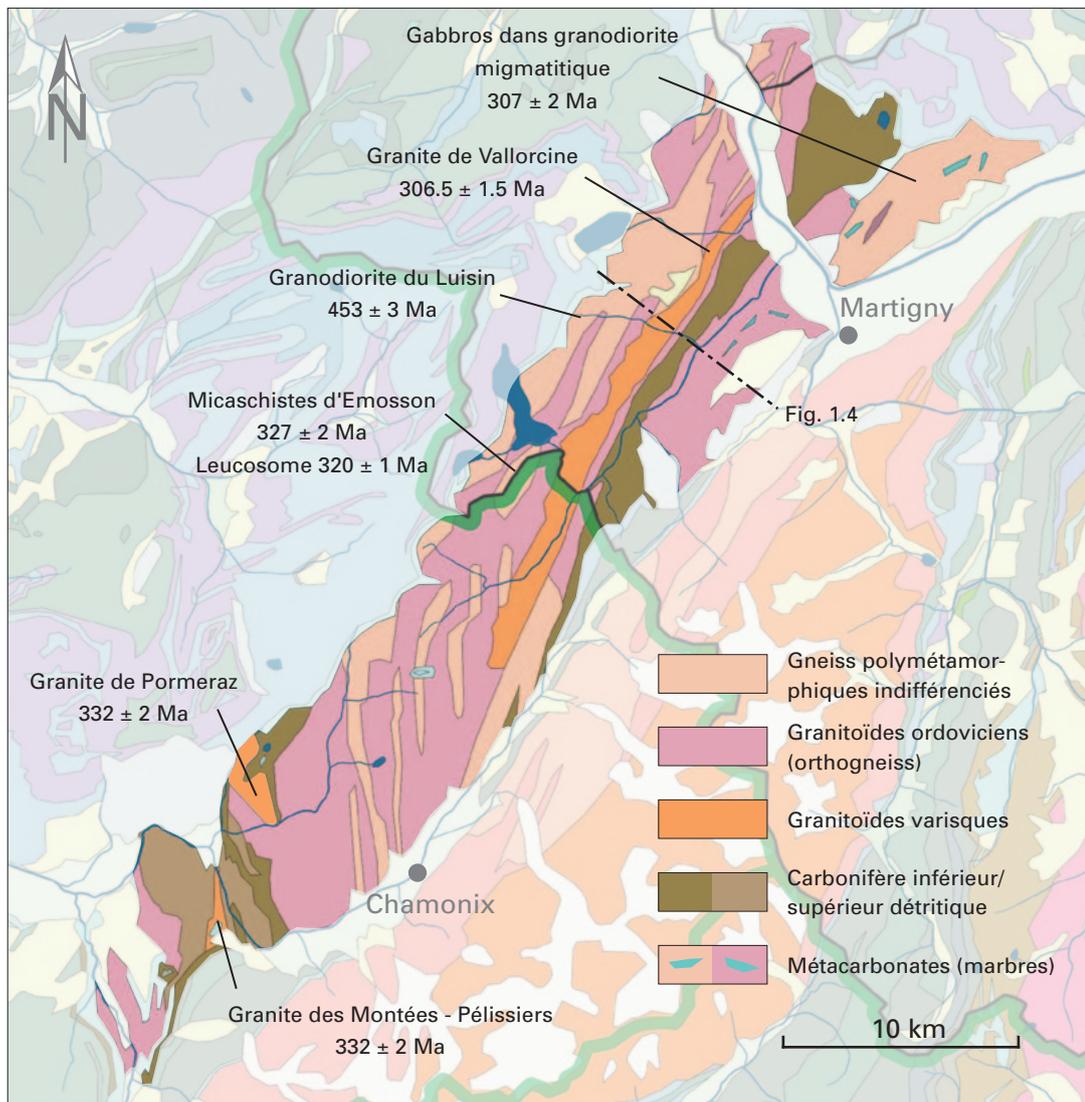


Figure 1.3: Carte géologique du massif des Aiguilles Rouges et âges radiométriques des granitoïdes et migmatites varisques (BUSSY et al. 2001). Géologie extraite de l'Atlas de la Suisse ADS3 (©2010, Atlas der Schweiz).

Ces granitoïdes ordoviciens, métamorphisés en orthogneiss ocellés, affleurent essentiellement dans la région du Brévent, d'Emosson et du Luisin (BUSSY et al. 2001).

1.4.3 Silurien et Dévonien

On ne connaît guère d'événements géologiques marquant ces deux périodes dans les roches constituant actuellement le massif des Aiguilles Rouges (BUSSY et al. 2001).

1.4.4 Carbonifère précoce et moyen

Le cycle orogénique varisque est actif. Il se traduit par une tectonique de nappes et un métamorphisme daté entre 327 et 317 Ma. De faciès amphibolite, ce métamorphisme varisque produit ponctuellement des migmatites comme celles qui affleurent actuellement à Emosson.

Localement, des sédiments terrigènes du Viséen s'accumulent dans des bassins perpendiculaires aux axes de

compression. Ils sont visibles dans la partie occidentale du massif.

Toujours dans la partie occidentale du massif, une phase magmatique calco-alcaline se traduit par la mise en place de la monzonite de Pormeraz (332 ± 2 Ma) et du granite des Montées-Pélissier (331 ± 2 Ma) qui intrudent les sédiments viséens et le socle cristallin métamorphisé. Ces intrusions sont favorisées par la présence de zones faillées dextres (BUSSY et al. 2001).

1.4.5 Carbonifère tardif

La remontée de la chaîne varisque active la grande structure faillée de Rémua-Miéville, le long de laquelle le granite peralumineux de Vallorcine s'intrude à $306,5 \pm 1,5$ Ma. Ce granitoïde de type S constitue une lame affleurant sur 15 km avec une épaisseur de l'ordre de 1 km. On peut y distinguer deux faciès: Celui de profondeur, visible à Miéville dans la vallée du Rhône, se caractérise entre autre par sa

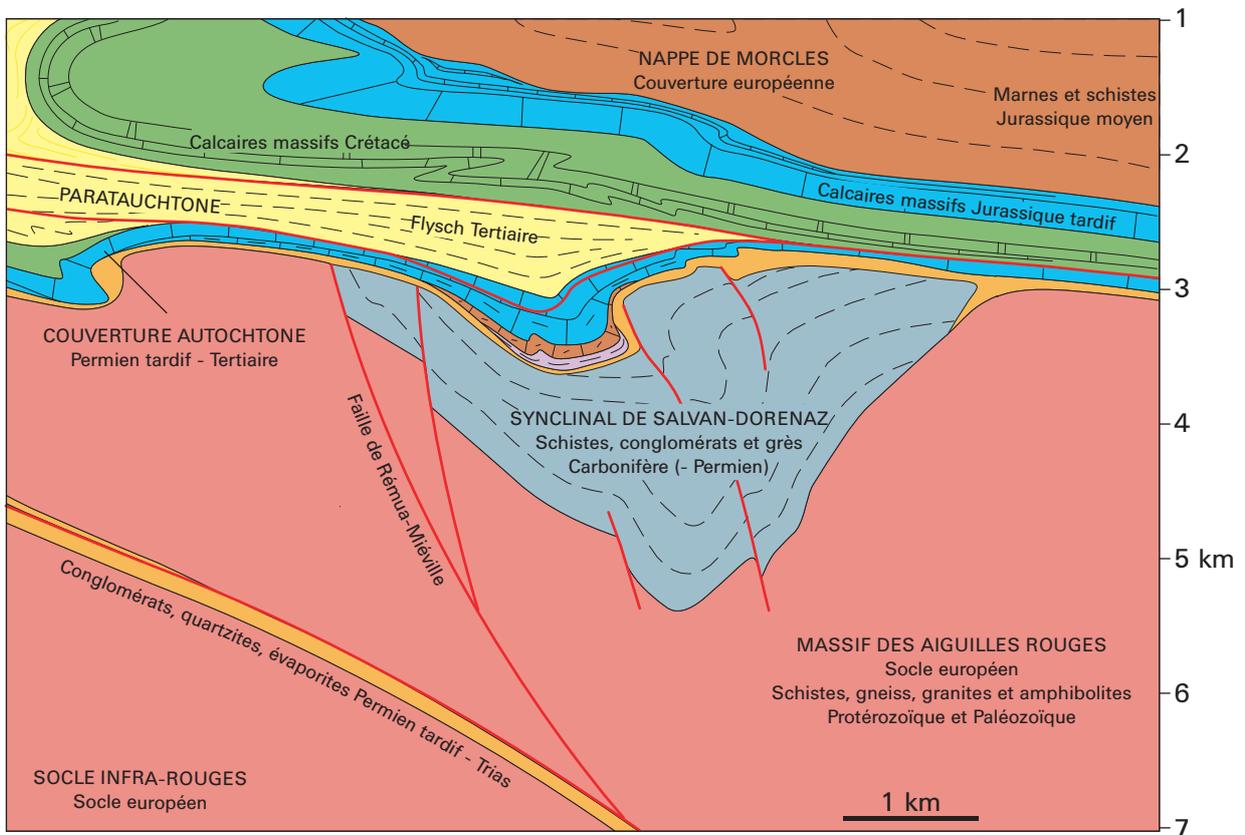
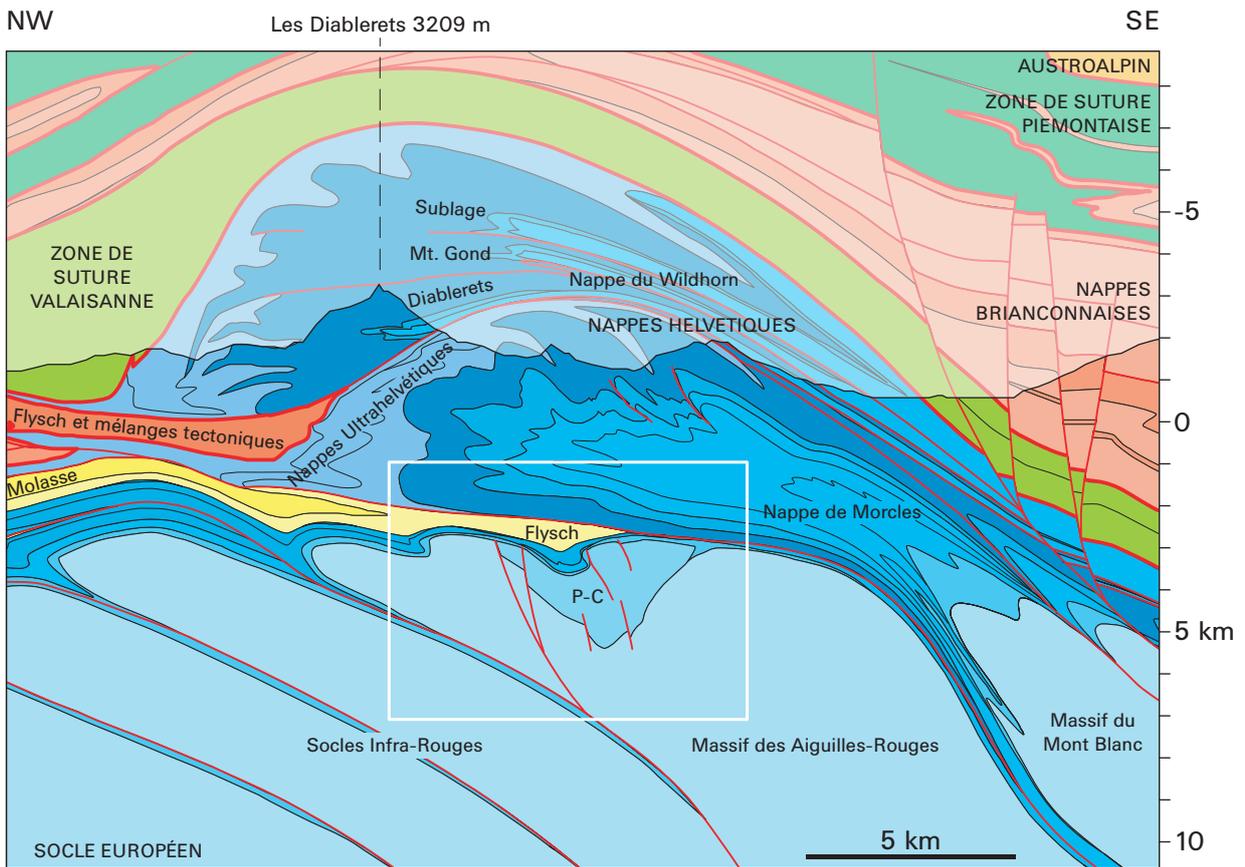


Figure 1.4: Coupes géologiques de la région étudiée, modifiées d'après A. Escher et M. Sartori (inédit). En haut, les teintes sont liées à l'origine paléogéographique. En bas, en agrandissement, elles sont litho-chronostratigraphiques.

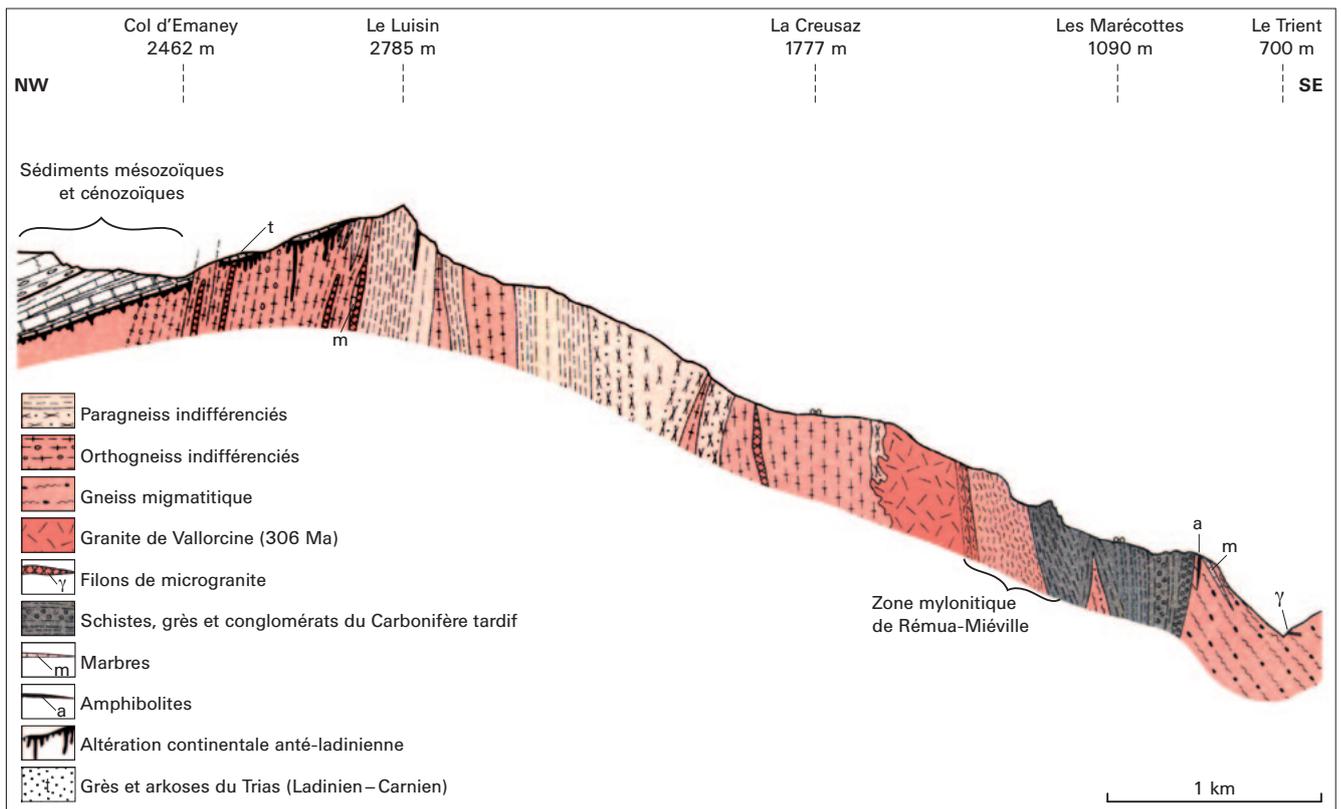


Figure 1.5: Coupe géologique du secteur Luisin - La Creusaz - Les Marécottes. Modifié d'après COLLET et al. (1952).

richesse en biotite, en xénolites de l'encaissant et en enclaves mafiques. Le faciès apical et de bordure est quant à lui plus finement grenu et pratiquement dépourvu de biotite et d'enclaves. Il affleure dans la région de La Creusaz, d'Emosson et de Vallorcine. Cette intrusion s'accompagne d'un cortège filonien d'aprites, de pegmatites, de longs filons de microgranites passant parfois à des rhyolites, voire même en surface à des coulées dacitiques. Conjointement au granite de Vallorcine, la granodiorite de Fully s'intrude à 307 ± 2 Ma dans une série migmatitique au NE du massif (BUSSY et al. 2001).

Le jeu dextre de la faille de Rémua-Miéville produit une intense mylonitisation du granite de Vallorcine le long de son contact SE aboutissant localement à la formation d'ultramylonites particulièrement spectaculaires à Miéville. D'autres zones cisailantes, mais de moindre extension, sont localement actives dans le secteur d'Emosson, transformant les gneiss ocellés (ex-granitoïdes ordoviciens) en blastomylonites.

Une tectonique transtensive produit l'ouverture d'un demi-graben, bordé au NW par la zone mylonitique de Rémua-Miéville. Le bassin se remplit d'abord de sédiments alluviaux grossiers, avec des blocs parfois métriques, traduisant ainsi l'énergie élevée des conditions de dépôt et par là, l'érosion très rapide de la chaîne varisque. La présence de galets de granitoïdes du Carbonifère tardif atteste de la mise à l'affleurement de ces derniers. Progressivement, la sédimentation se fait de moins en moins grossière, des grès fins et des argiles se déposent. De minces bancs de calcaire phosphaté à ostracodes, d'origine lacustre, se forment très

localement. La plaine alluviale est parcourue par des rivières d'abord anastomosées puis méandriformes, bordées d'une végétation luxuriante. Dans les dépressions et les marais, l'accumulation de débris organiques est à l'origine des niveaux d'anhracite et de pélites fossilifères qui ont fourni une riche flore dont les nombreux holotypes sont déposés au Musée de géologie de Lausanne. Les cyclothèmes sont fréquents, ils se terminent souvent par un niveau de paléosol anormalement radioactif, riche en racines et nodules phosphatés (PILLOUD 1989; CAPUZZO & BUSSY 2000).

Le volcanisme au Carbonifère tardif se marque par l'épanchement d'une coulée rhyodacitique au fond du demi-graben, datée à 308 ± 3 Ma et par des dépôts cinéritiques, expressions d'un volcanisme explosif, dont les derniers épisodes datés à $295 + 3 / - 4$ Ma cachètent partiellement les sédiments carbonifères. C'est donc pendant un laps de temps de 10 à 15 Ma que les 1,5 à 1,7 km de sédiments se sont déposés, impliquant une vitesse de subsidence supérieure à 0,1 mm par an (CAPUZZO & BUSSY 2000). Le bassin carbonifère de Salvan-Dorénaz s'étend sur 25 km, du plateau de Fully jusqu'à Vallorcine avec une largeur maximale de 4 km.

1.4.6 Permien

Longtemps considérés comme permien, les puissants faciès versicolores et rubéfiés du bassin de Salvan-Dorénaz sont pourtant datés du Carbonifère tardif. Au sommet de la série carbonifère, un maigre dépôt attribué au Permien sur

la base des grès à galets de quartz rose et la présence de *Walchia piniformis*, affleure dans le chaînon des Posettes, au SE du col des Montets (COLLET et al. 1952).

Dans le massif des Aiguilles Rouges, le démantèlement des reliefs varisques conduit peu à peu à la formation d'une pénéplaine. Sur le terrain, cet épisode se traduit par une rubéfaction et une arénisation plus ou moins marquée du socle cristallin. La profondeur de cette altération est très variable, 2 à 10 m en général, parfois plus de 200 m au Luisin et aux Petits Perrons près de La Creusaz. Localement, des traces d'un paléosol latéritique sont conservées. Ce sont des imprégnations de quartz jaspoïdal gris à rouge, pouvant évoluer vers de véritables jaspes comme à St-Gervais-les-Bains (LAURENT 1968). Parfois des nodules de dolomie ferrière, rappelant un sol à croûte de type calcrète, s'observent au sud de la Veudalle (557.750/100.500 / 2440 m), près du lac du Vieux Emosson (COLLET 1943) et au bord de la route menant à Morcles (568.700/116.840 / 1020 m).

1.4.7 Trias

Au Ladinien tardif ou Carnien (~230 Ma), la transgression marine pelliculaire débute par le dépôt d'arkose, de grès et d'argilites rouge à verdâtre en discordance sur le socle cristallin. C'est la Formation d'Emosson, fameuse pour ses empreintes de reptiles et décrite en détail par DEMATHIEU & WEIDMANN (1982). Compte tenu du faible relief de la pénéplaine, le plateau continental devait avoir une très grande extension. Au gré des courants, des marées et des précipitations sur le continent émergé, les influences marines et continentales prévalaient les unes par rapport aux autres. Très localement, cette formation ne s'est pas déposée, de par la présence de zones émergées liées à l'existence d'un seuil «vindélien» (MÉGARD-GALLI & BAUD 1977).

La sédimentation se poursuit par des dolomies blondes et des calcaires dolomitiques, des schistes parfois carbonneux et des quartzites verdâtres (PILLOUD 1989).

On ne connaît pas d'évaporites dans le massif des Aiguilles Rouges. Ces formations très plastiques ont constitué, lors de la tectonique alpine, un niveau de décollement séparant les domaines Autochtone et Parautochtone. Actuellement, ces formations correspondent aux cornieules dolomitiques, localement riches en gypse finement disséminé, qui affleurent à Salanfè. Un niveau de gypse affleure près de Charrat, dans la partie septentrionale du massif du Mont Blanc. A l'époque, ce massif n'était situé qu'à une vingtaine de kilomètres de celui des Aiguilles Rouges (EPARD 1990). Situé près de la paléosurface, ce niveau de gypse est intercalé entre les grès et arkoses transgressives et les dolomies blondes du Trias moyen à tardif.

1.4.8 Jurassique et Crétacé

La sédimentation tant calcaire que marneuse est intense sur la marge nord de la Téthys. Ces sédiments constituent l'Autochtone et le Parautochtone décollé de son substratum cristallin à l'alpin. Il s'observent surtout dans la partie septentrionale du massif, au pied de la Dent de Morcles et dans le vallon de St-Barthélemy.

1.4.9 Paléocène à Pliocène

Cette période est marquée par l'orogénèse alpine. Aux alentours de 65 Ma, la bordure sud de la plaque européenne disparaît peu à peu sous la plaque Apulienne qui remonte du sud. La Téthys se retire lentement et vers 45 Ma la collision est totale. Dès 40 Ma, une grande partie des roches enfouies se superposent et se déforment: c'est la formation des nappes. Ces phénomènes tectoniques de grande ampleur ont lieu profondément sous l'océan en voie de fermeture. Dans les massifs externes, il en résulte la formation de grands plis de vergence NW, disposés en échelons. Le long de la bordure nord, les premiers reliefs alpins naissent et les flyschs résultant de leur érosion se déposent. Ils constituent actuellement la Formation du Val d'Illiez au NW du massif des Aiguilles Rouges.

Les conditions du métamorphisme mésoalpin dans le massif des Aiguilles Rouges sont estimées à ~275°C dans les rhyolites et les orthogneiss de la zone externe (VON RAUMER 1984) et de l'ordre de ~320°C/2 kbar dans les amphibolites de la partie la plus interne (VON RAUMER 1974, PILLOUD 1989). Ces conditions correspondent à celles de la transition du faciès prehnite-pumpellyite à celui du faciès schiste vert. L'apparition de pyrophyllite, d'illite 2M₁ et surtout de paragonite dans les pélites du Carbonifère traduit une température légèrement inférieure à 300°C (PILLOUD 1989). Quant à la réflectivité de la vitrinite, mesurée sur l'antracite de la mine de La Méreune, elle est égale à 3,3 %, ce qui correspond à un enfouissement bien supérieur à 2000 m (HÜGI & JEDWAB 1966).

C'est vers 30 Ma que les Alpes se soulèvent, des montagnes apparaissent et s'érodent en formant les dépôts molassiques de la bordure septentrionale des Alpes. En profondeur, des plis en retour se produisent. La surrection des massifs cristallins externes produit des contraintes mécaniques qui sont à l'origine des fameuses fentes alpines souvent tapissées de cristaux.

Deux coupes géologiques de la région étudiée sont illustrées dans la figure 1.4. Elles montrent de manière saisissante les effets de la vigoureuse tectonique alpine.

1.4.10 Quaternaire

Cette ère géologique se marque par un fort refroidissement à l'origine de 17 cycles glaciaires (PETIT et al. 1999). Des périodes froides alternent avec des périodes interglaciaires tempérées. Dans la région de Martigny, la confluence d'énormes glaciers en provenance des massifs du Grand Combin et du Mont Blanc perfore littéralement le massif des Aiguilles Rouges et les Hautes Alpes calcaires, créant ainsi un nouveau passage pour le Rhône. Les roches sont érodées par la pression et les mouvements de la glace rendue abrasive par la présence de fragments rocheux sertis en son sein. Seuls les dépôts de la dernière glaciation («Würm» auct.) sont préservés dans le massif des Aiguilles Rouges. Ce sont essentiellement des moraines et des blocs erratiques. L'origine de certains (Haut Valais et massif du Mont Blanc) traduit des écoulements glaciaires différents de ceux observés actuellement (COLLET et al. 1952).

1.5 Historique de la prospection et de l'exploration de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges

1.5.1 Contexte historique de la prospection de l'uranium en Suisse

La première mention de la découverte d'un minéral d'uranium en Suisse remonte à 1865, date à laquelle un «*mica uranifère*», probablement de la métazeunérite, est signalé dans la mine de cuivre et d'argent de Mürttschenalp dans le canton de Saint-Gall. En 1925, de l'uraninite est découverte dans un bloc de pegmatite du glacier d'Albigna dans les Grisons et, à peu près à la même époque, de l'autunite est signalée non loin du col du Grimsel. Malgré la forte demande en radium pour la radiothérapie, ces découvertes passent cependant inaperçues. Les chercheurs sont plutôt occupés à mesurer la radioactivité des nombreuses sources thermales suisses, fort prisées des curistes étrangers.

Il faut attendre 1956 pour qu'un groupe de travail pour «*l'étude des minéraux et des roches à éléments radioactifs et rares*» soit constitué. Composé de scientifiques liés aux universités, il sillonne le pays à la recherche de minéraux uranifères. C'est sous l'impulsion de la Commission atomique suisse (Studienkommission für Atomenergie, SKA), qui dépend alors du Département militaire fédéral, que ce groupe a été créé afin d'évaluer les réserves stratégiques d'uranium. Moins de trois mois après l'explosion nucléaire d'Hiroshima, la SKA, dirigée par le célèbre physicien Paul Scherrer, est chargée «*... par directives secrètes du 5 février 1946, de construire une bombe suisse ou d'autres moyens militaires basés sur le principe de l'arme atomique*». Le projet est ambitieux et incertain: il doit rester secret, son financement doit provenir en grande partie de la grande industrie, il faut recruter des cerveaux et surtout avoir un stock d'uranium suffisant. Or depuis 1946, afin d'éviter toute prolifération, une grande puissance d'outre-Atlantique déjoue toutes les tentatives de la Suisse et d'autres pays d'acheter le métal fissile. Notons que cinq tonnes d'uranium issu du Katanga seront tout de même acquises et stockées à la fabrique fédérale de poudre de Wimmis. La solution réside dans la mise en valeur d'éventuels gisements dans le sous-sol et la conduite d'un programme d'armement autarcique, ce que la France fera avec succès, se plaçant ainsi au rang de puissance nucléaire.

L'examen de plus de 400 km de galeries hydroélectriques porte ses fruits: en automne 1957 une forte anomalie est détectée dans une galerie des travaux du barrage de la Dixence, non loin d'Isérables en Valais. Les études de surface montreront par la suite l'existence d'un gisement recelant près de 550 tonnes d'uranium métal, toutefois jamais mis en exploitation.

De 1966 à 1984, le gouvernement fédéral octroiera la somme de CHF 3 844 000.- pour la recherche et la mise en valeur de gisements d'uranium dans le pays. En 1985, les programmes de prospection pour l'uranium en Suisse seront arrêtés. Ce sont près de 3000 km² du territoire national qui auront été prospectés par radiométrie, 800 m de grattages de surface, 1641 m de sondage et 1382 m de galeries qui auront été percées. Le rapport final estime que les

réserves exploitables du pays atteignent un minimum de 800 tonnes d'uranium métal, ne permettant pas une exploitation rentable compte tenu des prix de l'uranium en vigueur sur le marché.

Quant à l'armement nucléaire, cette option sera entrouverte par le gouvernement jusqu'au 1er novembre 1988 et ceci malgré la signature en 1969 et la ratification en 1977 du traité de non-prolifération des armes nucléaires. Il faut bien avouer que les travaux dans ce domaine furent extrêmement modestes et n'auraient jamais pu conduire à un succès, la grande industrie suisse n'étant vraiment pas intéressée par ce projet (GILLIÉRON 1986, STÜSSI-LAUTERBURG 1995, MEISSER 1996).

1.5.2 La prospection et l'exploration de l'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges

On a longtemps prétendu que l'eau thermale de Lavey-Bains était la plus radioactive de Suisse. Or, les analyses de BAERSTCHI & KEIL (1992) présentent une teneur en uranium négligeable de 0,26 ppb (µg/l). Par la suite, une étude menée par l'Institut universitaire de radiophysique appliquée de Lausanne, montre une activité de radon également insignifiante (T. Buchillier, comm. personnelle, 2001).

La découverte des premiers indices radioactifs dans le massif des Aiguilles Rouges remonte à la fin des années 1950. On la doit à T. Hügi de l'Université de Berne qui met en évidence la radioactivité anormalement élevée de l'antracite de l'ancienne mine de La Méreune et d'un niveau de paléosol entre Dorénavant et Alesse (indice de Charmex). Par la suite, PUSTAZERI & BLANC (1966) prospectent les terrains du Carbonifère affleurant en rive droite du Rhône. Ils y découvrent une trentaine de nouveaux indices dont deux, ceux du Col du Demècre et de La Maraiche, sont décrits sous leur chapitre 2.5.

C'est en 1969, à l'occasion d'une campagne de prospection radiométrique, menée dans les galeries du complexe hydroélectrique d'Emosson, que seront découverts les premiers indices uranifères dans le socle cristallin du massif des Aiguilles Rouges (LABHART 1970, LABHART et al. 1971, GILLIÉRON 1986). Étonnamment, certaines minéralisations parfois très riches et se signalant par la présence abondante d'uranophane- α jaune intense, n'avaient jamais été remarquées auparavant. Le massif des Aiguilles Rouges recèle pourtant quelques-unes des minéralisations d'uranium les plus importantes de Suisse.

En 1970 et 1971, une campagne de prospection, centrée sur le granite de Vallorcine, sera menée depuis Emosson-Le Châtelard jusqu'à Van d'en Bas-Salvan (LABHART et al. 1971). 85 anomalies seront alors découvertes (23 en galeries et 62 en surface) dont 64 présentes dans le granite de Vallorcine et 21 dans les gneiss qui le bordent. Parmi les anomalies ou groupes d'anomalies de surface, cinq montrent des minéraux uranifères: uraninite variété pechblende ou «gummites» jaune et orange. Elles sont étudiées dans le cadre de ce travail et décrites sous leur chapitre 2.1; ce sont les indices suivants (du nord au sud): Creusier, Les Fleuriers-Le Luisin, La Reffe, Balayé et La Gorge des Esserts.

Dès la découverte des premiers indices en 1969, F. Gilliéron, président de la Commission suisse de recherche des

gisements d'uranium, contacte Motor Columbus Ingenieur-AG de Baden afin que cette entreprise prenne un permis de recherche minière dans le secteur Aiguilles Rouges-Arpille-Mont Blanc. Une autorisation provisoire pour effectuer des travaux sera attribuée par le canton du Valais, le 8 juillet 1971. Cinq sondages totalisant 100,5 m seront réalisés sur l'indice de Balayé près de Finhaut, d'août à octobre 1971 (LABHART et al. 1971). L'année suivante, du 23 août au 21 septembre, sept forages totalisant 156,1 m sont encore effectués à Balayé (LABHART & MÜLLER, 1972). Ce seront les derniers travaux importants exécutés sur cet indice.

Toujours en 1972, une importante campagne de prospection pédestre, couvrant l'ensemble du socle cristallin de la partie suisse du massif des Aiguilles Rouges, est réalisée. Sept étudiants sont affectés à ce travail dirigé par T. P. Labhart et une quinzaine de nouvelles anomalies ou indices minéralisés y seront découverts (LABHART & MÜLLER 1972). Nous les avons recherchés mais certains n'ont pas été retrouvés, les plus intéressants sont décrits sous chapitre 2.0; d'est en ouest, ce sont les indices de: La Ména, Plex, Les Monts de Collonges, Gré Delley, Loex, Eslés, Van d'en Bas, Cantine de Barberine et Vieux Emosson.

C'est en juin 1973 que sera découvert par hasard, sans appareil de mesure et uniquement par des observations de terrain, le gisement de La Creusaz. T. Juillard qui effectue un travail de diplôme de pétrographie à l'Université de Lausanne, découvre une veine d'uraninite variété pechblende accompagnée de «gummites» jaunes et orange (JUILLARD 1974). Il téléphone à T. P. Labhart qui visite aussitôt le site, le nomme «indice Juillard» en l'honneur de son inventeur et organise une campagne de prospection dans les alentours. Du 13 au 18 août, deux étudiants sont à pied d'œuvre et l'un d'eux, J.-P. Gisiger, découvre une nouvelle minéralisation: «l'indice Gisiger». En automne, la prospection se poursuit permettant la découverte de blocs isolés à uraninite dans le Couloir des Lettons. Les premiers travaux de décapage du terrain et de creusement de tranchées sont effectués sur les indices Juillard et Gisiger (LABHART 1973).

En 1974, les travaux d'exploration reprennent à La Creusaz, des sondages courts (maximum 3,9 m) sont entrepris: 9 sur l'indice Juillard et 22 sur l'indice Gisiger. Une campagne d'exploration détaillée se fait le long du contact granite de Vallorcine/gneiss entre les vallons d'Emaney et de Van. Une mince veine d'uraninite variété pechblende est découverte à l'ouest du Scex des Granges. Elle est probablement à l'origine des fragments isolés récoltés l'année précédente dans les éboulis du Couloir des Lettons. Enfin, dans la galerie du funiculaire Miéville-Salanfe, un indice radiométrique est mis en évidence dans les gneiss, non loin du contact avec le granite de Vallorcine (LABHART 1974).

L'entreprise Alusuisse-Mines SA s'intéressera aux découvertes faites à La Creusaz, et, de 1975 à 1981, effectuera les travaux suivants sur le site:

- 1975-1976, tranchées, 44 sondages (490 m) et percement d'une galerie sur l'indice Gisiger à l'altitude de 1642 m
- 1977-1979, tranchées, aménagement de chemins carrossables, constructions de baraques de chantier et percement de la galerie d'exploration principale à 1590 m.

En 1977, la première étude minéralogique consacrée aux minéraux de La Creusaz est publiée dans une revue destinée aux collectionneurs amateurs par FREY & VON RAUMER (1977). Quelques chercheurs de minéraux curieux se rendent immédiatement sur les lieux. Les responsables des travaux s'inquiètent de cette brusque affluence et surtout du grappillage de minerai riche. La décision est prise de nettoyer les déblais des blocs radioactifs et de se débarrasser du stock de minerai. Ainsi, une quarantaine de fûts sont remplis de 13 760 kg de minerai riche extrait des travaux de surface Juillard. Il sont vendus pour la somme de CHF 30 000.- et expédiés à la division de La Crouzille (Limousin) appartenant à la Compagnie Générale des Matières Nucléaires (COGEMA) en France. Le minerai y est traité sans aucun problème selon les méthodes habituelles. La teneur en uranium étant de 1,52% c'est environ 210 kg de cet élément qui sont extraits. (GILLIÉRON 1981, 1986, D. Cavalli, comm. personnelle, 1998) C'est certainement la seule production importante d'uranium issue du sous-sol helvétique à ce jour.

En 1979-1980, des problèmes financiers empêchant Alusuisse-Mines SA de continuer seule les travaux de prospection de La Creusaz, un accord est trouvé avec la Confédération qui prendra en charge 50% du financement des frais d'exploration. Les travaux souterrains se poursuivront jusqu'au 28 octobre 1981, date de la fin des travaux de prospection. Lors de l'hiver 1981-1982, une avalanche détruira partiellement les bâtiments de la mine: c'est le coup de grâce, le chantier est démantelé en 1982 et le carreau de la mine végétalisé.

La découverte du gisement de La Creusaz attire l'attention des prospecteurs de l'entreprise Minatome S.A., une filiale du groupe TOTAL. Des travaux de prospection sont effectués dès 1977 dans la partie française du massif. Un permis de fouilles est obtenu en 1978. On fait même appel à la prospection scintillométrique héliportée mais sans succès, en raison de la topographie du terrain. Des indices sont découverts dans les environs de Vallorcine (Mont Oreb, Tré les Eaux, Le Chante, Douane du Châtelard, Les Parts du Plane et Rémua, un indice situé sur le territoire de la réserve naturelle des Aiguilles Rouges). La population locale et les mouvements de protection de la nature affichent une vive opposition à ces recherches. Le slogan «Non à l'uranium» fleurit sur la chaussée de la route du col des Montets. Un permis de fouilles est obtenu en 1979, quelques sondages courts sont effectués dans la forêt située au-dessus des Parts du Plane, une centaine de mètres à l'est de Vallorcine, et une importante tranchée est réalisée sur l'indice du Mont Oreb. Les travaux cessent en 1981 (SARCIA 1978, BAUCHAU & SARCIA 1979, BERTHAULT 1979, VALSARDIEU, 1982).

Stimulée par la forte augmentation des cours des métaux lors de la première décennie du 21^{ème} siècle, la société Auro Vallis S.à r.l. à Sornard/Nendaz, dépose au printemps 2008, une demande de permis de fouille pour l'argent, le bismuth, l'or, l'uranium et les terres rares pour le versant NW de la vallée du Trient, entre Finhaut et Vernayaz. Publiée le 9 mai 2008 au journal officiel du canton du Valais, cette demande est acceptée sans oppositions quelques semaines plus tard. En automne 2008, des travaux de prospec-

tion sont effectués à la Creusaz. Les accès aux indices de surface Gisiger et Juillard sont remis en état, les affleurements dégagés de leur couverture d'éboulis et nettoyés au jet à haute pression. Les minéralisations ainsi mises à nues sont soigneusement échantillonnées par rainurage et les lots sont envoyés dans des laboratoires d'analyses en décembre. Le but de ces démarches étant d'effectuer une première évaluation du potentiel économique du gisement, ceci dans l'attente d'éventuels travaux de sondages.

1.5.3 Historique de la recherche scientifique sur l'uranium du massif des Aiguilles Rouges

La découverte d'anthracite uranifère fait l'objet d'études minéralogiques par JEDWAB (1964) et HÜGI & JEDWAB (1966). La présence d'indices uranifères dans le granite de Vallorcine laisse supposer que ce dernier est un granite «fertile» et des analyses d'uranium et de thorium sont effectuées puis publiées par LABHART & RYBACH (1972, 1974).

A la suite de la découverte du gisement de La Creusaz, FREY & VON RAUMER (1977), publient le premier inventaire minéralogique du site. KOESTLER (1978) tente sans succès de dater l'uraninite et complète la liste des minéraux secondaires. MOIX (1981), dans un rapport interne Alusuisse-Mines, fait l'étude pétrographique des minéralisations de La Creusaz. Enfin, VON PECHMANN (1985) décrit quelques sections polies du minerai.

Deux thèses, consacrées aux granitoïdes et aux minéralisations uranifères associées dans les Alpes françaises, sont présentées par PONCERRY (1981) et NEGGA (1984). Quelques échantillons de La Creusaz, de Balayé et du Mont Oreb y sont étudiés.

Depuis 1990, deux études traitent de l'impact sur l'environnement de ces minéralisations. BAERTSCHI & KEIL (1992) font des dosages de l'uranium dans les eaux des Alpes suisses, incluant le massif des Aiguilles Rouges. De leur côté, VUST et al. (1993) et PFEIFER et al. (1993) analysent l'uranium dans les sols et les végétaux de La Creusaz.

2. Minéralisations étudiées

2.1 Introduction

Le massif des Aiguilles Rouges est riche en indices et gisements minéraux. Ce sont essentiellement des minéralisations à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb), U-(Cu-Zn-V-Se), Ba-F, Fe-As-W-(Au), pyrite seule et anthracite. Chacune de ces minéralisations résulte d'un ou de plusieurs événements géologiques et l'étude de ces gîtes permet de connaître un peu mieux l'histoire géologique des massifs cristallins externes des Alpes.

Dans le secteur étudié, à savoir la partie orientale du massif des Aiguilles Rouges, on dénombre plus d'une centaine d'indices radiométriques. Ces anomalies aisément détectables par leur radioactivité sont, dans leur grande majorité, pauvres en uranium (< 200 ppm U). Plusieurs minéralisations polymétalliques filoniennes à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb), stratiformes à Ba-F et un skarn à Fe-As-W-(Au) sont également connues, parfois de longue date, sur notre terrain d'étude. Bien que non uranifères, mais situées dans un contexte géologique identique, l'étude de ces minéralisations, particulièrement sous l'angle de la géochimie isotopique, permet de mieux comprendre l'histoire métallogénique du massif des Aiguilles Rouges, et de ce fait celle des minéralisations d'U.

On distingue sept types de concentrations uranifères dans le massif des Aiguilles Rouges:

- filons bréchiques silicifiés au sein des paragneiss et, plus rarement, du granite de Vallorcine et des filons de microgranite associés;
- granite de Vallorcine vacuolaire de type épisyénite;
- uraninite accessoire disséminée dans le granite de Vallorcine;
- fines veinules ou disséminations dans les mylonites affectant les ortho- ou paragneiss;
- anthracites, paléosols et paléoplacers du Carbonifère tardif;
- veines alpines au sein des grès du Carbonifère tardif;
- indices radiométriques liés à la paléosurface anté-ladinienne.

Seuls les deux premiers types sont importants de par leur richesse en U et leur grande diversité et singularité minéralogique.

La carte géologique situant l'emplacement des gîtes uranifères des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc est présentée dans la figure 2.1 (voir aussi la carte synoptique en annexe 1). La coupe de la figure 1.5 présente la position lithologique des minéralisations d'U et de Ba dans le secteur du Luisin et de La Creusaz.

Sur la cinquantaine de sites que nous avons visités et échantillonnés, seules les minéralisations les plus typiques, celles qui représentent un intérêt minéralogique certain ou qui permettent d'appliquer de manière efficace les méthodes de géochimie et de radiochronologie sont retenues. Lors de l'échantillonnage parfois important de ces sites, de nombreuses observations et mesures ont été effectuées. Les retranscrire de manière exhaustive et systématique sortirait du cadre de ce travail, de ce fait, seules les minéralisations les plus significatives sont décrites. A la fin du chapitre, le lecteur trouvera une synthèse des observations propres à chaque type de minéralisation. Les minéraux sont cités par ordre d'abondance relative décroissante et les espèces les plus singulières sont décrites dans le chapitre 3.

Les gîtes minéraux les plus importants du massif des Aiguilles Rouges ont déjà été décrits dans la littérature. On se référera dès lors aux travaux suivants, facilement accessibles (voir littérature):

- Gisements et indices d'U (Valais et secteur de Vallorcine): GILLIÉRON (1988) et NEGGA (1984).
- Skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfe: CHIARADIA (1993).
- Gisements et indices de Pb-Zn-Cu-Sb-Ba de la partie occidentale du massif: GYSIN & DESBAUMES (1947) et POLLIAND & MORITZ (1999).
- Gisements et indices divers (W, Pb, As, Ba, pyrite, anthracite) de la partie orientale du massif: WOODTLI et al. (1987) et CAVALLI et al. (1999, 2002).

2.2 Description des minéralisations

2.2.1 Les filons bréchiques uranifères

Dans le massif des Aiguilles Rouges et dans le gisement de La Creusaz, les filons bréchiques uranifères représentent le porteur essentiel de l'uranium.

2.2.1.1 Eslés près de Lavey-les-Bains (VD)

Localisation (568.470/115.940/570 m)

Cette minéralisation uranifère filonienne, de faible teneur en U mais riche en fluorite est située dans le virage n° 23 le long de la route reliant Lavey-les-Bains à Morcles.

Description

C'est une brèche hydrothermale de près de 3 m d'épaisseur, enrobant de nombreux fragments anguleux décimétriques

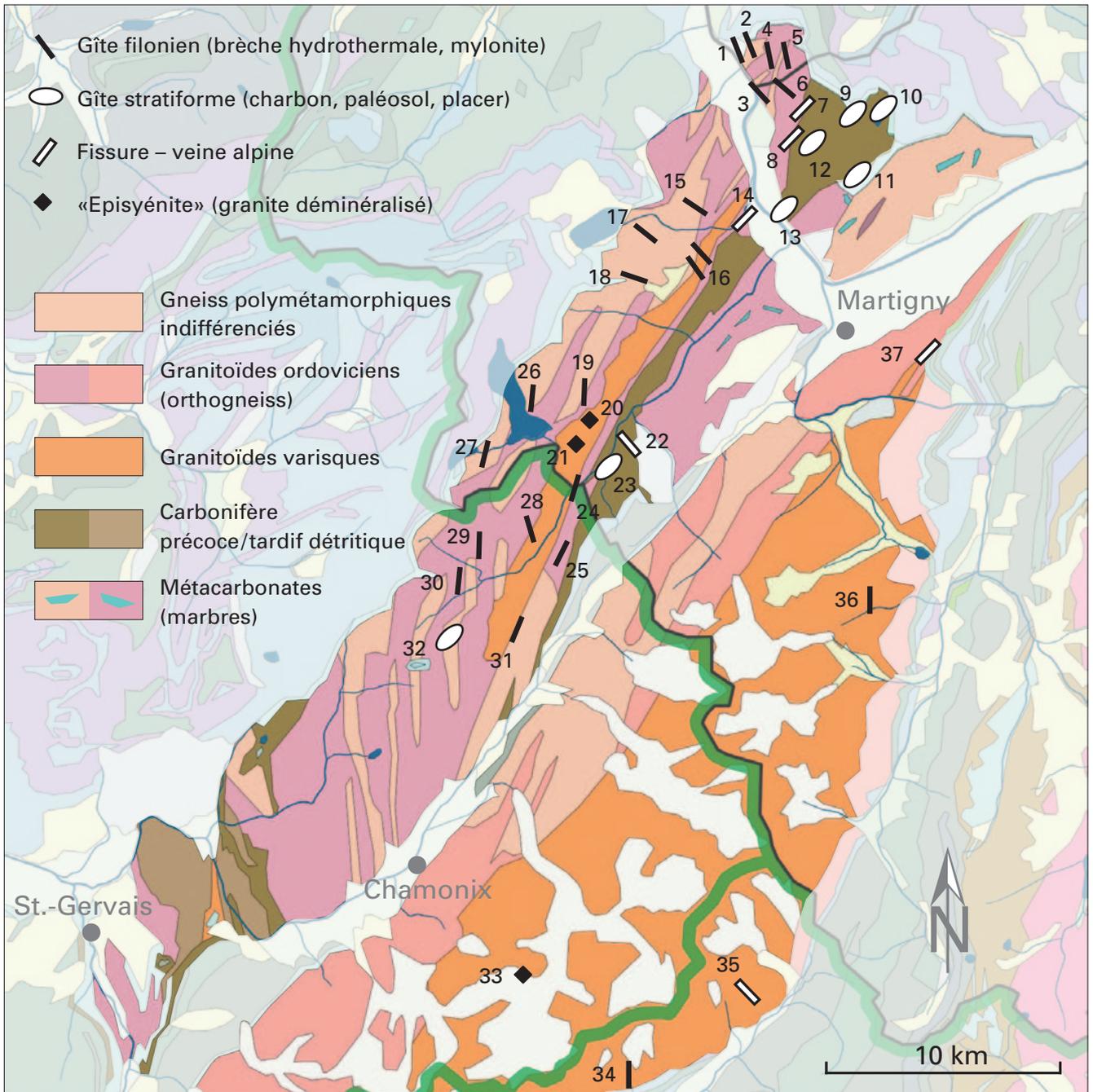


Figure 2.1: Minéralisations uranifères des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont-Blanc (modifié d'après VON RAUMER 1993). 1) Eslés: brèche hydrothermale; 2) Loex: brèche hydrothermale; 3) Les Boïses: brèche hydrothermale; 4) Gré Delley: brèche hydrothermale; 5) Monts de Collonges: brèche hydrothermale; 6) Plex: brèche hydrothermale; 7) Gros Tiu: veine alpine; 8) Saleudan: veine alpine; 9) Col du Demère: paléosol du Carbonifère tardif; 10) La Maraiche: paléosol du Carbonifère tardif; 11) La Mèna: paléosurface anté-ladinienne; 12) Mine de La Méreune: anthracite du Carbonifère tardif; 13) Charmex: paléosol du Carbonifère tardif; 14) Miéville: veine alpine; 15) Van d'en Bas: brèche hydrothermale; 16) Mine de La Creusaz: brèche hydrothermale; 17) Creusier: brèche hydrothermale; 18) Les Fleuriers – Le Luisin: brèche

hydrothermale; 19) La Reffe: veine dans mylonite; 20) Balayé: épisyénite; 21) Gorge des Esserts: épisyénite; 22) Tête Noire: veine alpine; 23) Le Pesoux: placer dans le Carbonifère tardif; 24) Douane du Châtelard: veine dans mylonite; 25) Les Parts du Plane: veine dans mylonite; 26) Cantines de Barberine: mylonite; 27) Vieux Emosson: mylonite; 28) Le Chante: brèche hydrothermale; 29) Tré les Eaux: brèche hydrothermale; 30) Mont Oreb: veine dans mylonite; 31) Ré-mua: bloc isolé à uraninite; 32) Aiguille du Belvédère: paléosurface anté-ladinienne; 33) Tunnel du Mont Blanc: gouge de faille et épisyénite; 34) Brenva: mylonite; 35) Glacier du Triolet: veine alpine et épisyénite; 36) Saleinaz: mylonite; 37) Tête des Econduits: veine alpine. Géologie extraite de l'Atlas de la Suisse ADS3 (©2010, Atlas der Schweiz).

de roche encaissante constituée par un paragneiss riche en biotite. L'orientation du corps minéralisé est N 160°, son pendage de 50° vers l'E. Un petit filon décimétrique, de même direction se situe quelques mètres en aval du filon uranifère, essentiellement quartzeux, il recèle uniquement un peu de Cu et de Pb.

Minéralogie

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite, fluorite violette.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, sphalérite, coffinite, galène, chalcopyrite.

Minéraux secondaires:

- Dendrites amorphes à Mn, Pb, Zn et Co, malachite, cérusite, wulfénite.

Caractéristiques géochimiques

Brèche à fluorite et quartz [ppm]:

- U 283; Th 5; Y 242; Pb 249; Zn 228; V 255; Ba 202; As 126.
SiO₂ 80,19%; CaO 14,92% (CaF₂).

Brèche à fluorite et quartz [ppm]:

- U 219; Th 5; Pb 34; Zn 107; V 68; Nd 123; La 138; Ba 126; As 105.
SiO₂ 50,01%; CaO 41,85% (CaF₂).

Paragneiss à biotite encaissant [ppm]:

- U 6; Th 9; Pb 38; Zn 213; V 66; Nd 32; La 36; Ba 652; As 18.

Radioactivité

Maximum 1000 cps au sein de passées des quartz noirâtre.

2.2.1.2 Loex près de Lavey-les-Bains (VD)

Localisation (568.600/115.810/620 m)

Ce corps filonien d'épaisseur considérable est situé 50 m en aval du virage n° 21, le long de la route reliant Lavey-les-Bains à Morcles et à proximité de l'indice d'Eslés.

Description

La brèche hydrothermale silicifiée est très faiblement minéralisée, mais elle atteint près de 6 m de puissance ce qui en fait la minéralisation de ce type la plus épaisse connue à ce jour dans le massif des Aiguilles Rouges. La direction de ce filon vertical est N 160°, il est donc parallèle à celui d'Eslés situé 50 m en contrebas. Il est encaissé dans un paragneiss à biotite et se poursuit plus au nord où il est recoupé par la route, entre les virages 21 à 19.

Minéralogie

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite, chlorite.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, la radioactivité est liée aux passées chloriteuses.

Caractéristiques géochimiques

Brèche quartzreuse stérile [ppm]:

- U > 2; Co 102; V 108; As 21; SiO₂ 90,19%.

Brèche riche en calcite et légèrement radioactive [ppm]:

- U 14; Co 31; V 795; As 22.
SiO₂ 60,11%; CaO 15,42%; CO₂ 11,90% (CaCO₃).

Radioactivité

Maximum 600 cps.

2.2.1.3 Les Boitses près de Lavey-les-Bains (VD)

Localisation (569.100/115.400/800 m)

La plus importante minéralisation uranifère filonienne actuellement connue dans le canton de Vaud, affleure dans la forêt très raide dominant la rive droite du Torrent Sec.

Historique

C'est à l'occasion de mesures radiométriques réalisées le 27 mai 1989 que nous avons découvert cette minéralisation. Déjà au début des années 1980, J. Ansermet de Lavey-Village avait attiré notre attention sur ce site à cause de la présence d'anciens et modestes travaux miniers:

une tranchée de 2 sur 3 m directement dans un filon de quartz à mouchetures de galène et, une vingtaine de mètres plus bas, une amorce de galerie de 5 m recoupant un filon de calcite noire avec des traces de foret et de coups de mine. A notre connaissance, la seule référence historique pouvant rappeler ce site est une demande de permis de prospection, datée du 22 janvier 1807, faite par J.-F. Oyon de la Posse afin «... de travailler dans une mine sous les rocs de Morcle ... contenant à ce qui paroît Or, argent ... [sic]» et qui est conservée aux Archives cantonales vaudoises (ANONYME 1807).

Description

Cet indice est constitué par un filon quartzeux bréchique avec calcite abondante, de direction N 120°, vertical et d'une épaisseur maximale de 50 cm. Le filon recoupe un gneiss chloriteux migmatitique ainsi qu'un dyke hectométrique de microgranite. C'est au contact de ces deux roches que la minéralisation est la plus riche et que son épaisseur est maximale. Le filon se suit sur près de 50 m, il est recoupé au sud par une grande faille formant le lit du Torrent Sec et au nord, il disparaît sous la couverture d'éboulis. Une mince veine millimétrique uranifère au sein du microgranite, d'orientation N 140° et pendant de 37° vers le SW est visible 20 m plus haut. Localement, la caisse filonienne principale, au contact gneiss-microgranite, montre une remobilisation alpine avec recristallisation du quartz.

Minéralogie

Le filon uranifère des Boitses se singularise par sa richesse en V, la présence de calcite comme gangue et surtout par l'abondance locale de matière organique, de type pyrobitume, montrant parfois des formes organogéniques (cf. figure 2.4). Le tableau 2.1 présente la séquence d'apparition des minéraux dans cette minéralisation.

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite localement riche en sphérules ou en filaments de pyrobitume, clinocllore souvent vanadifère.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Coffinite, uraninite variété pechblende, sphalérite, chalcopyrite, pyrite, galène sélénifère, galène, arsénopyrite, sulfosel Pb-Sb, nolanite et monazite-(Ce).

Minéraux secondaires:

- Jarosite, hyalite, gypse, dendrites, uranophane- α et - β , tyuyamunite, carnotite, métatorbernite, méta-autunite, bassetite-vochtenite(?), kasolite, yingjiangite(?), anglésite, wulfénite arsenicale, beyerite, hémimorphite et barytine plombifère.

Tableau 2.1: Schéma de l'évolution de l'association minérale de l'indice des Boiteses. La largeur des barres représente l'abondance relative des minéraux rencontrés.

Minéral	Phase I Permien-Trias (?)	Phase II Alpine	Phase III Altération quaternaire et actuelle
Quartz	██████████	██████████	
Calcite	██████████	██████████	
Pyrobitume	██████████		
Clinochlore		██████████	
V-clinochlore	██████████		
Coffinite	██████████	██████████	(?)
Uraninite	██████████		
Monazite-(Ce)	██████████		
Pyrite	██████████	██████████	
Arsénopyrite	██████████		
Sphalérite	██████████		
Chalcopyrite	██████████	██████████	
Galène		(?) ██████████	
Se-galène		██████████	
Sulfosel Pb-Sb		(?) - - - -	
Nolanite	██████████		
Uranophane-α			██████████
Uranophane-β			██████████
Kasolite			██████████
Tyuyamunite			██████████
Carnotite			██████████
Yingjiangite (?)			██████████
Méta-autunite			██████████
Métatorbernite			██████████
Bassetite-vochtenite (?)			██████████
Hémimorphite			██████████
Pb-barytine			██████████
Anglésite			██████████
Cérusite			██████████
Wulfénite			██████████
Beyerite			██████████
Jarosite			██████████
Gypse			██████████
Dendrites			██████████
Hyalite			██████████

Caractéristiques géochimiques

Filon uranifère au sein du microgranite dans le secteur nord de l'indice (n=2) [ppm]:

- U 759–1043; Y 1240–806; Pb 874–666; Zn 1165–629; Ni 184–184; V 1604–1597; Ce 168–99; As 290–288.
SiO₂ 75,96–74,31%; Fe₂O₃ 7,33–8,61%; S 0,34%.

Filon uranifère à quartz microgrenu et calcite dans le secteur sud de l'indice [ppm]:

- U 5726; Sr 242; Pb 719; Zn 1718; V 1295.
SiO₂ 62,61%; CaO 27,57% (CaCO₃); MgO 2,84%; S 0,21%.

Filon de quartz massif à calcite et galène anciennement exploré [ppm]:

- Bi ~250; Cu 197; Cl 120.
SiO₂ 84,80%; CaO 10,66% (CaCO₃); Pb 1,73%; S 0,28%.

La teneur en U du microgranite encaissant la minéralisation nord est de 11 ppm.

Radioactivité

Elle dépasse 15000 cps dans la partie la plus riche au centre du filon, atteint au maximum 3500 cps dans la mince veine

à l'extrémité nord du filon et 6000 cps à l'extrémité sud dans le lit du Torrent Sec. Le microgranite présente une radioactivité variant entre 150 et 200 cps.

2.2.1.4 Gré Delley près de Morcles (VD)

Localisation (569.370/115.730/1070 m)

Situé dans la forêt homonyme, cet indice minéralisé se localise au sein d'un affleurement rocheux bordant le vieux sentier qui relie Les Boitses au chalet de Colatel.

Description

Cette minéralisation est constituée par des veines quartzzeuses lardant un gros filon de rhyolite qui passe progressivement à un microgranite à deux micas (cf. figure 2.11). L'ensemble est inclus dans un gneiss à biotite. La zone silicifiée, de près de 2 m d'épaisseur, se suit sur une dizaine de mètres en direction du sud avant de disparaître sous la couverture d'éboulis. La veine de quartz la plus uranifère a une épaisseur maximale de 15 cm et sa longueur est de 10 m. Son cœur est constitué de calcite, en grande partie dissoute, laissant ainsi des vides importants (texture en «boxwork»). Les épontes de la minéralisation sont fortement broyées et limonitisées. La direction de la zone minéralisée est N 130° avec un pendage de 70° vers le SW.

Minéralogie

Bien que de très petites dimensions, la minéralisation de Gré Delley se singularise par sa richesse en V et surtout par la présence de xénotime-(Y) riche en As et en U.

Minéraux de la gangue:

- Quartz, clinocllore, V-muscovite, albite, rutile, assemblage eutectoïde de zircon et d'orthoclase dans la rhyolite au contact immédiat avec le filon.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, xénotime-(Y), kaïnosite-(Y), galène sélénifère et coffinite.

Minéraux secondaires:

- Dendrites amorphes à Si, Al, Mn, Fe, K, Ca, Cu, Zn, Co (Mg, Pb, Ti et V), mottramite et agardite-(Y).

Caractéristiques géochimiques

Filon uranifère au sein de la rhyolite [ppm]:

- U 370; Y 1103; Pb 674; Zn 1334; Cu 997; Co 103; V 1716; Ce 367; Nd 118; As 1239.
SiO₂ 74,61%; Fe₂O₃ 6,24%; S 0,07%.

Les teneurs en U de la rhyolite saine encaissant la minéralisation et du microgranite à deux micas sont respectivement de 30 et de 23 ppm.

Radioactivité

Au sein du filon, elle se localise dans une zone centimétrique, fortement broyée et limonitisée. L'activité maximale est de 3500 cps contre 110 cps pour le microgranite et 90 à 100 cps pour le paragneiss.

2.2.1.5 Monts de Collonges (VS)

Localisation (569.920/115.100/1220 m)

Cet indice minéralisé se situe dans un couloir d'éboulis très raide situé au-dessus des Monts de Collonges.

Description

Le filon le plus richement minéralisé affleure sur le versant droit d'un couloir rocheux. Son épaisseur atteint 30 cm et il se suit sur au moins 5 m, compte tenu de la difficulté de l'observation dans un terrain si escarpé. Sa direction est N 175°, subvertical, il est encaissé dans un paragneiss à biotite et graphite.

Un peu en contrebas (569.860/115.000/1130 m) un gros filon de quartz microcristallin parfois jaspé, de 2 m d'épaisseur et qui se suit sur près de 30 m, affleure localement dans l'éboulis. A cause du recouvrement, il est difficile de déterminer avec précision sa direction qui semble être N 170°.

De nombreux blocs minéralisés se rencontrent dans l'éboulis jusqu'au niveau de la route Monts de Collonges-L'Au d'Arbignon.

Minéralogie

Cette minéralisation se caractérise par sa richesse locale en V et en fluorite.

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite, roscoélite et fluorite violette.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, uraninite variété pechblende, chalcopyrite.

Minéraux secondaires:

- Jarosite, carnotite, tyuyamunite et curiënite(?).

Caractéristiques géochimiques

Brèche uranifère à fluorite [ppm]:

- U 2111; Y 239; Pb 326; Zn 1182; V 1026; As 35.
SiO₂ 59,58%; Al₂O₃ 7,00%; CaO 22,65% (CaF₂).

Radioactivité

Maximum 5000 cps, liée à des veinules centimétriques de roscoélite microcristalline noire

2.2.1.6 Plex sur Collonges (VS)

Localisation (569.980/114.100/1140 m)

Cet indice se situe en bordure du chemin reliant les Monts de Collonges à l'alpage de Plex, au lieu-dit Forêt des Salairons.

Description

Le corps minéralisé, très réduit, est constitué par un filon de quartz épais de 4 cm en moyenne sur 2 m de longueur et inclus dans un orthogneiss chloriteux à gros cristaux de feldspath gris. L'ensemble fait partie d'un grand bloc éboulé, de ce fait, la mesure de la direction et du pendage de ce filon n'est pas significative.

Minéralogie

La richesse en minéraux de Bi, Se et terres rares caractérise cet indice.

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite, allanite-(Ce), hingannite-(Y) et pyrobittume en gouttes.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Coffinite, pyrite, pyrrhotite, chalcopyrite, sphalérite, galène sélénifère, bismuthinite, lillianite, cosalite, aschmalmite(?) et bismuth natif.

Minéraux secondaires:

- Jarosite, bassetite, kasolite, uranophane- α , césurite et widemannite.

Caractéristiques géochimiques

Filon uranifère à sulfosels (n=2) [ppm]:

- U 1287-1289; Y 321-79; Pb 1032-42; Zn 132-56; V 73-101; Ce 117-66; As 162-33; Bi 3600.
SiO₂ 88,52-73,17%; Al₂O₃ 4,80-13,50%; Fe₂O₃ 1,72-3,41%; K₂O 1,45-3,94%; S 0,46-0,14%.

2.2.1.7 Van d'en Bas près de Salvan (VS)

Localisation (567.160/110.000/1280 m)

Cet indice se situe directement en bordure de la route reliant les hameaux de Van d'en Bas et Van d'en Haut, il est du reste partiellement recouvert par le revêtement asphalté.

Description

Très bréchique, le filon uranifère de Van d'en Bas est encaissé dans un paragneiss à biotite. Dans son ensemble, la caisse filonienne présente un aspect lenticulaire très marqué, son épaisseur maximale est de 12 cm pour une longueur visible de 2 m; sa direction est N115° avec un pendage de 80° vers le SW.

Le paragneiss à biotite qui recèle le filon constitue une bande limitée par le granite de Vallorcine au SE et par un gros filon de microgranite au NW.

Minéralogie

La particularité minéralogique de cet indice réside dans le fait que la minéralisation uranifère filonienne ancienne est lardée par des veines alpines recelant de grands cristaux d'épidote et un peu d'allanite-(Ce) (cf. figure 2.3).

Minéraux de la gangue:

- Quartz, épidote et allanite-(Ce)

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, uraninite variété pechblende et naumannite.

Minéraux secondaires:

- Kasolite, billiétite, métaschoepite, vandendriesschéite et uranophane- α .

2.2.1.8 La mine de la Creusaz (Les Marécottes, VS)

Localisation (566.201/107.744/1590 m)

Les travaux de la mine de La Creusaz se situent de part et d'autre du chemin carrossable reliant Les Marécottes au hameau de La Creusaz. La dénomination «mine de La Creusaz» comprend non seulement les travaux souterrains proprement dits, mais également toute une série d'indices de surface, dont certains ont fait l'objet de tranchées, et qui affleurent sporadiquement sur près de 600 m de longueur et 200 m de dénivélé.

Description

Découvert en 1972, ce gisement qui constitue la plus importante concentration d'uranium dans le massif des Aiguilles Rouges a été activement exploré par des galeries et des sondages. Il représente la localité-type pour les minéralisations filoniennes bréchiques et uranifères de ce terrain d'étude. De ce fait, l'effort principal du présent travail a porté sur l'étude fine, tant sur le terrain qu'en laboratoire

(minéralogie descriptive, géochimie isotopique, inclusions fluides, datations radiométriques, influence sur les sols et les végétaux, etc.) des minéralisations de la mine de La Creusaz. Un soin particulier est donné ci-dessous à la description de ce gisement. La mine de La Creusaz recèle de remarquables associations minérales uranifères et sélénifères. Plus d'une centaine de minéraux y ont été reconnus et c'est la localité-type, à l'échelle mondiale, des nouvelles espèces minérales *marécottite* et *françoisite*-(Ce).

Description des travaux

Les minéralisations s'étendent de 1600 m à 1800 m d'altitude. Trois galeries ont été ouvertes et dix décapages ou tranchées de surface ont été effectués.

Afin de se repérer plus facilement, on se référera au plan d'ensemble détaillé du gisement et des travaux souterrains de D. Cavalli et J. Knobel, publié par GILLIÉRON (1988) figures 2 et 5, ainsi qu'aux rapports annuels d'exploration d'Alusuisse Mines SA (MOIX 1981a, MOIX 1981b).

Les travaux de prospection de surface ont permis de mettre en évidence une trentaine d'anomalies radiométriques parfois très richement minéralisées. Seules les plus prometteuses et les plus accessibles ont fait l'objet de travaux. On peut distinguer grossièrement, du SW au NE, trois grands secteurs minéralisés, Gisiger, Juillard ainsi que le couloir de l'Inverse. Ils comprennent chacun plusieurs corps filoniens.

Travaux Gisiger

Les travaux Gisiger, du nom du découvreur de ces minéralisations, comprennent deux galeries de prospection, un décapage et huit tranchées.

L'entrée principale de la grande galerie d'exploration (566.201/107.744/1590 m) ainsi que son carreau qui abritait les bâtiments actuellement détruits étaient reliés par une piste, au chemin carrossable situé 30 m en amont. Les galeries sont hautes et larges, elles ont été taillées de manière à permettre la circulation des engins de chantier et une éventuelle exploitation. Le quartier Gisiger est constitué de 13 galeries. Il est relié au quartier Juillard par la galerie 12 qui est longue de 211 m. L'ensemble des travaux souterrains (Gisiger et Juillard) totalise 942 m. La galerie 1 est un travers-banc tracé sur 72 m dans le granite de Vallorcine; elle recoupe ensuite une série complexe de différents gneiss. A partir de la galerie principale 1, quatre galeries, 10, 11, 12 et 13 se digitent. De celles-ci partent de petites galeries latérales, 102, 111, 112, 113, 131 et 132 qui ont été tracées afin de reconnaître l'extension des filons. Enfin, dans la galerie 12, au quart de la distance qui relie le quartier Gisiger de celui de Juillard, la galerie 122, tracée en direction du SE, reconnaît un filon minéralisé.

Le grand volume de roche excavé, tant dans le quartier Gisiger que dans le quartier Juillard, a été déversé à la sortie de la galerie Gisiger. Notons que les importants déblais sont visibles de loin. Comme il a été mentionné dans la partie historique (chapitre 1), le minerai uranifère extrait jusqu'en 1977 a été vendu à la COGEMA en France. Le solde du minerai extrait à La Creusaz jusqu'en 1981, a quant à lui été stocké, selon sa provenance, dans la galerie 111. Il existe également un petit dépôt de minerai dans la galerie 10

qui ne provient pas de la mine de La Creusaz mais de différentes campagnes de prospections effectuées au début des années 1980, principalement dans le secteur du Grand Alou près de Nendaz en Valais (D. Cavalli et G. Della Valle, comm. personnelle).

Toujours dans le même secteur, mais au-dessus du chemin, une galerie totalisant 68 m (galerie Gisiger supérieure) et dont l'entrée est actuellement effondrée, a été tracée au centre des indices de surface Gisiger (566208/107809/1642 m). Cette galerie boisée était encore visitable en 1981, alors constituée d'un travers banc taillé en direction du filon et de cinq courtes galeries perpendiculaires. Immédiatement en dessous de l'entrée de cette galerie, depuis la cote 1635 m (contact granite-gneiss), le substratum rocheux a été mis à jour sur environ 630 m² à la suite du décapage des terrains meubles. Au-dessus de l'entrée, quatre tranchées excavées aux cotes 1650 m, 1660 m, 1640 m et 1670 m permettent de suivre le corps filonien et son chapelet d'anomalies et de minéralisations sur environ 50 m de long et 1 m de large. Le filon est localement richement minéralisé en uranophane- α (cf. figure 2.5). Une cinquantaine de mètres à l'est, à la cote 1657 m, trois tranchées ont été excavées afin de mettre à jour un autre filon minéralisé. Enfin, la tranchée la plus élevée du secteur Gisiger se situe à la cote 1702 m (566.048/107.865). D'une longueur de 7 m, cette tranchée est située dans un couloir à avalanches, de ce fait, elle est en grande partie comblée par du terrain meuble et recouverte par la végétation. La radioactivité maximale est de l'ordre de 300 cps.

Travaux Juillard

En 1974, moins d'une année après sa découverte par T. Juillard, le riche filon de surface a fait l'objet d'un décapage. Une petite piste d'accès a été construite afin de relier le chantier au chemin carrossable 30 m en amont. Situé aux coordonnées suivantes: 566.337/107.968/1620 m, dans une pente très raide, le filon Juillard a été peu à peu enseveli sous les éboulis. En été 1988, le creusement d'une petite fouille nous a permis d'échantillonner la minéralisation en place, constituée de fragments centimétriques d'uraninite variété pechblende dispersés dans une brèche quartzeuse à éléments de gneiss (cf. figures 2.6 et 2.7). D'un accès pénible de par l'absence de sentier et la raideur de la pente, l'entrée de la galerie Juillard s'ouvre à la cote 1597,1 m aux coordonnées 566.351/107.917.

Les travaux souterrains du quartier Juillard sont constitués de neuf galeries. L'entrée débute par la galerie 124, intégralement taillée dans le granite jusqu'à l'intersection avec la longue galerie 12, qui mène au quartier Gisiger, assurant ainsi l'aération des travaux. Depuis cette intersection, la galerie 124 se prolonge par la galerie 121, entièrement tracée dans une grande variété de gneiss. Sept galeries latérales sont percées: les galeries 1242, 1241 et 1212 dans le granite et les galeries 1211-1215 toutes dans le gneiss.

Le Couloir de l'Inverse

Le filon de l'Inverse se situe à l'altitude de 1600 m, dans le couloir du même nom, 76 m en contrebas d'un virage de la route menant au hameau de La Creusaz. Les coordonnées sont 566.551/108.237. Ce filon recoupe perpendiculairement le contact granite-paragneiss. Quelques maigres grattages

ont été effectués et le corps filonien est difficilement observable en place. La minéralisation uranifère, recelant de la fluorite violette, s'observe dans les fragments dispersés en éboulis. C'est le seul endroit, dans le secteur de la mine de La Creusaz, où l'on peut observer une brèche uranifère au sein du granite de Vallorcine et non pas au sein des gneiss comme c'est le cas ailleurs.

700 m plus au nord, un peu à l'ouest du Scex des Granges, au sommet du Couloir des Lettons, LABHART (1974) signale une mince veine d'uraninite vers 2000 m d'altitude.

Les roches encaissantes

Le granite de Vallorcine

Le gisement est limité au SE par le granite de Vallorcine dont une lame a également été retrouvée au fond de la galerie 132 dans le quartier Gisiger. C'est un leucogranite, typique du faciès de bordure, à grain fin avec orthoclase, quartz, plagioclase, muscovite \pm «séricite» et chlorite. Les perthites sont fréquentes.

Une datation radiométrique U/Pb a été effectuée sur de la monazite-(Ce) récoltée au fond de la galerie 111, l'âge obtenu est de 306 ± 2 Ma (BUSSY et al. 2000).

Le socle cristallophyllien polymétamorphique

Les géologues miniers ont utilisé le terme «formation de La Creusaz» qui englobe une grande variété de roches métamorphiques (KNOBEL & MOIX 1981, VALSARDIEU 1982, NEGGA 1984). Cette formation, très mylonitisée, constitue l'encaissant NW du granite de Vallorcine. Ces roches présentent une schistosité générale de direction N 40-60° avec un pendage de 40-70° vers le NW. La formation de La Creusaz comprend les roches suivantes:

- Gneiss rubané à plagioclase, biotite \pm chloritisée, quartz avec almandin accessoire (cf. figure 2.9). Cette roche est localement riche en pyrrhotite (fahlbande) et en graphite (galerie 10); elle constitue l'encaissant le plus fréquent des minéralisations. Au fond de la galerie 13, et uniquement à cet endroit, on observe un gneiss à biotite très plissé montrant une forte schistosité de crénulation.
- Gneiss clair à grains fins riche en plagioclase et en quartz. Des phénoblastes d'orthoclase sont fréquents et des niveaux riches en biotite \pm chloritisée alternent avec les niveaux leucocrates.
- Leptynites, ces roches blanches ou verdâtres, qui s'apparentent à des méta-arkoses ou des métaquartzites, sont constituées essentiellement de quartz et de plagioclase en proportions variables (cf. figure 2.8). Un peu d'almandin partiellement rétrotransformé en chlorite apparaît sporadiquement et localement, on note la présence de lits enrichis en pyrite et en pyrrhotite. Ces roches sont les encaissants principaux de l'indice de surface Gisiger.
- Amphibolite-pyroxénite, ces roches vertes se rencontrent principalement au fond de la galerie 11. On observe tous les passages de rétrotransformé entre la pyroxénite à diopside et l'amphibolite à magnésio-hornblende. Localement, la richesse en minéraux calciques (calcite, scheelite et vésuvianite) laisse penser qu'il s'agit de skarns. Le passage avec les gneiss n'est pas

franc, ces derniers contenant un peu d'amphibole et de grossulaire.

Description des minéralisations

On distingue six types de minéralisations dans le gisement de La Creusaz, par ordre de chronologie relative:

- Scheelite disséminée dans les niveaux d'amphibolite ou de leptynite pyriteuse. Ce type de minéralisation est particulièrement bien visible dans les pyroxénites à diopside partiellement ou totalement rétro-morphosées en amphibolite au fond de la galerie 11. La scheelite peut représenter près de 5% du volume de la roche.
- Brèche uranifère silicifiée à éléments anguleux de gneiss ou plus rarement de granite (cf. figure 2.2). L'uraninite variété pechblende est le principal porteur de l'U, elle présente souvent une bréchification tardive (cf. figure 2.7). Divers sulfures de Fe, Cu, Zn, Pb ainsi que des séléniures de Pb et de Bi complètent l'association. Ces filons se suivent sur quelques dizaines de mètres, leur puissance peut atteindre un maximum de 40 cm. Subverticaux, leur direction générale est N 140°. L'U est réparti irrégulièrement dans la caisse filonienne et c'est au contact avec le granite de Vallorcine ou à sa proximité immédiate que se localisent les concentrations les plus importantes (figure 1.5). De tels filons se rencontrent dans les travaux souterrains, plus particulièrement dans les galeries 111, 112, 122, 12, 121 et 1213, ainsi que dans les travaux de surface.
- Filon quartzeux à pyrite massive. La pyrite équigranulaire forme des amas décimétriques dans une gangue de quartz jaspoïdal. Direction et pendage sont identiques au cas précédent. Il s'agit d'un remplissage tardif, localisé entre une brèche uranifère et le paragneiss, observé uniquement dans la galerie 112.
- Veines alpines, rarement drusiques, à quartz, albite, clinocllore, titanite, arsénopyrite, galène, pyrite, sphalérite et lillianite. Généralement d'une épaisseur de l'ordre du centimètre, elles recoupent et lardent toutes les roches et les filons plus anciens. Dans ces veines alpines, les sulfures se rencontrent lorsqu'elles recoupent les filons bréchiques uranifères. Directions et pendages sont très variables, toutefois, dans le quartier Juillard (galeries 12 et 121) on peut distinguer deux groupes de veines alpines: ouvertes avec cristaux de quartz, albite, clinocllore et titanite de direction N 170°, pendage de 30° vers W et veines généralement fermées de direction N 130°, pendage 85° vers le NE.
- Fractures récentes, avec une direction N 40° à 60° et un pendage de 60° à 70° vers le NW. Le remplissage de gouge de faille est constitué essentiellement par de l'illite, de la vermiculite et de la calcite. En jouant, ces fractures ont parfois entraîné des minéraux issus des filons bréchiques uranifères: dans la galerie 131, on observe de l'uraninite intimement mélangée à du clinocllore et formant un crochet de faille. En surface, et de manière spectaculaire dans l'indice Gisiger, de telles fractures plus minces sont remplies d'uranophane- α (cf. figure 2.5).
- Néoforations depuis la fermeture des travaux. Localement, sous l'effet de l'oxydation, les sulfures, des

minéralisations ont été fortement altérés en bismutite, «limonite», gypse, malachite, etc. L'acide sulfurique produit par ces réactions a attaqué l'uraninite formant ainsi de nombreux sulfates d'uranyle (uranopilite, zip-péites, etc.), qui cristallisent sur le sol des galeries, dans les fractures des filons ou dans les tas de minerais stockés.

Minéralogie

Le tableau 2.2 présente la séquence d'apparition des principaux minéraux primaires et secondaires liés aux brèches uranifères.

Minéraux des roches encaissantes:

- Quartz, albite, plagioclase s.l., orthoclase, muscovite, biotite, diopside, actinolite, magnésio-hornblende, épidote, chlorite, zoisite, almandin, grossulaire, vésuvianite, calcite, allanite-(Ce), titanite, monazite-(Ce), fluorapatite, zircon, ilménite, hématite, anatase, pyrrhotite, graphite, pyrite, titanite, chalcopryrite, sphalérite, pentlandite(?), arsénopyrite et fluorite.

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite, sidérite, chamosite, clinocllore, fluorite et barytine.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Uraninite variété pechblende, coffinite, pyrite, chalcopryrite, sphalérite, arsénopyrite, pyrrhotite, galène, laitakarite, Se-weibullite, wittite, bismuthinite, bismuth natif et lillianite.

Minéraux secondaires non-uranifères:

- Jarosite, gypse, «limonite», malachite, brochantite, antlerite, bismutite, sillénite, anglésite, cérusite, beudantite, langite, kténasite, mixite, érythrite(?) sélénium natif, cuivre natif, djurléite, cuprite, rosickýite, voltaïte, römérite, halotrichite, coquimbite, illite et vermiculite.

Minéraux secondaires uranifères:

- Uranophane- α et - β , vandendriesschéite, billiétite, métatorbernite, métazeunérite, kasolite, becquerelite, fourmariérite, masuyite, wösendorfite, schoepite, studtite, phosphuranylite, bassetite, vochtenite, méta-autunite, uranospathe, françoisite-(Ce), françoisite-(Nd), uranospinate, phuralumite(?), arsenouranospathe, nováčekite, métanováčekite, zeunérite, métakahlerite, walpurgite, marthozite, schröckingerite, uranopilite, zip-péite, jáchymovite, natrozippéite, magnésiozippéite, marécottite, rabejacite, johannite, pseudojohannite, cononinoïte, nouveau sulfate U-Ca, tyuyamunite, métatyuyamunite, nouveau carbonate U-Pb et rutherfordine.

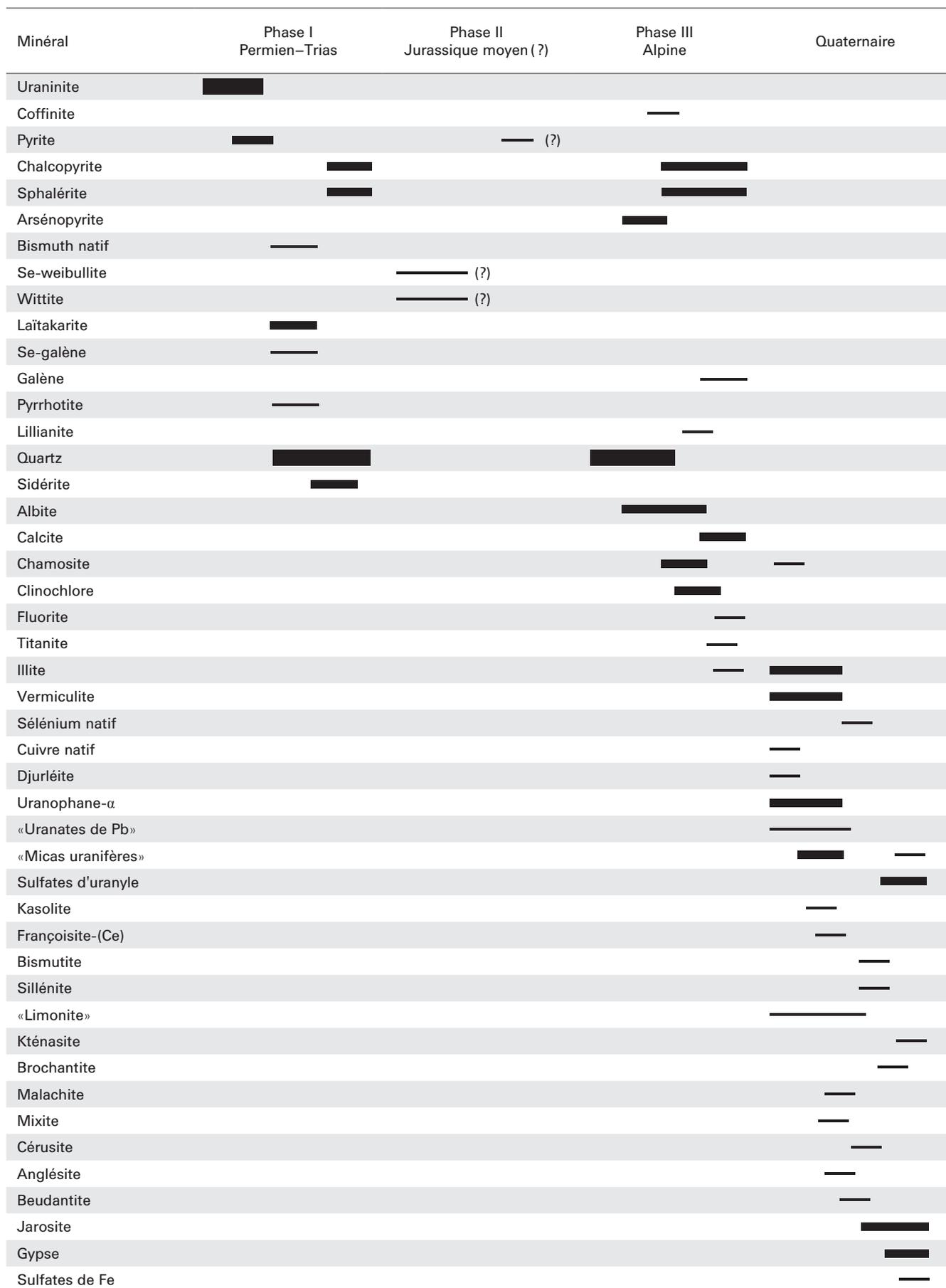
Teneurs-réserves

Uranium

Les travaux de prospection ont mis en évidence le caractère erratique de la minéralisation, souvent très riche quoique ponctuelle et discontinue, typique des gisements filoniens. Les teneurs indicatives sont:

- Secteur Gisiger; 0,19 à 1,7% U (six échantillons en rainure) avec une moyenne de 0,36% pour une épaisseur de 1,10 m.
- Secteur Juillard; 0,4 à 11,2% U (cinq échantillons en rainure) avec une moyenne de 2,75% pour une épaisseur de 0,15 m.

Tableau 2.2: Schéma de l'évolution des associations minérales primaires et secondaires liées aux brèches uranifères de La Creusaz. La largeur des barres représente l'abondance relative des minéraux rencontrés.



Les réserves possibles à probables du secteur prospecté sont estimées à 24t d'U métal. Les réserves géologiques sont estimées entre 50 et 300 t d'U métal, selon les modèles d'extension en profondeur (MOIX 1984, GILLIÉRON 1988).

Tungstène:

Des teneurs avoisinant 5% de scheelite ont été relevées dans la galerie 11 du quartier Gisiger (MOIX 1981 a).

Caractéristiques géochimiques

Brèche quartzreuse à uraninite variété pechblende (système N140°), quartier Juillard, indice de surface (n=1) et filon galerie 12 (n=2) [ppm]:

- Rb 405-410-608; Pb 1558-953-1808; Zn 117-606-3950; Cu 114-1917-3196; Ni 10-118-119; Co 326-5-691; V 57-88-30; Ba 223-84-93; As 345-201-408; Mo 660-630-850; Bi 1200-970-1700.
U 1,24-0,95-1,70%; S 2,25-1,48-1,71%;
SiO₂ 74,02-81,98-75,27%; Al₂O₃ 8,80-6,30-10,33%;
Fe₂O₃ 6,37-2,77-1,07%.

Brèche à chamosite, quartz et calcite, quartier Gisiger, galerie 131 [ppm]:

- Th 32; Pb 118; Zn 157; Cr 129; V 178; Ba 313; S 38; As 45.
U 0,23%; SiO₂ 55,51%; Al₂O₃ 13,82%; Fe₂O₃ 12,57%; MgO 6,52%;
CaO 6,99% (CaCO₃).

Granite de Vallorcine (n=6; min.-max.), quartier Juillard, galeries 12 / 121 [ppm]:

- U 2-4; Th 2-11; Rb 188-385; Pb 15-24; Zn 21-31; Cu 8-10;
Ni 1-2; Co 63-165; V 6-18; Ba 178-236; S 3-177; As 3-16.
SiO₂ 74,67-84,36%; Al₂O₃ 8,04-13,33%; FeO 0,27-0,76%;
Fe₂O₃ 0,12-0,54%; Na₂O 2,06-3,94%; K₂O 2,54-4,47%.

Gneiss à biotite (n=11; min.-max.), quartier Juillard, galerie 12 [ppm]:

- U 2-8; Th 2-16; Zr 80-563; Sr 164-601; Rb 88-299; Pb 3-24;
Zn 29-131; Cu 6-64; Ni 4-50; Co 24-68; V 8-206; Ba 408-1645;
S 3-3220; As 3-32.
SiO₂ 42,28-73,38%; TiO₂ 0,18-3,20%; Al₂O₃ 13,21-20,09%;
FeO 1,06-9,87%; Fe₂O₃ 0,18-5,03%; MgO 0,67-6,12%;
CaO 1,21-8,18%; Na₂O 2,24-3,53%; K₂O 1,58-4,80%.

2.2.1.9 Creusier sur La Creusaz, Les Marécottes (VS)

Localisation (565.744/108.200 / 1930 m)

L'indice de Creusier se situe au milieu de la piste reliant le hameau de La Creusaz aux installations paravalanches de la Pointe de Djoua. Cette minéralisation correspond à l'indice n° 79 de LABHART et al. (1971).

Description

Minéralisation bréchique filonienne qui se singularise par la présence de calcite comme gangue principale. La minéralisation en place est visible uniquement en creusant une tranchée au milieu du chemin, ce que nous avons fait en 1992. Quelques blocs minéralisés peuvent être récoltés dans les éboulis en contrebas.

En place, la minéralisation bréchique est constituée par une série de minces veines de calcite anastomosées cimentant les fragments de l'encaissant qui domine nettement (plus de 90%). L'oxydation est intense, l'uraninite variété pechblende étant parfois totalement épigénisée en produits jaune orangé. La roche encaissante est un niveau de paragneiss noir violacé, riche en graphite, d'une puissance de 30 m, intercalé dans un gneiss migmatitique à l'est et un

niveau d'amphibolite pyriteuse à scheelite à l'ouest. La direction générale de la brèche minéralisée est N130° avec un pendage de 32° vers le SW. Sa puissance peut atteindre jusqu'à 40 cm.

Minéralogie

Minéraux de la gangue:

- Calcite, quartz, clinocllore vanadifère et épidote vanadifère.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Uraninite variété pechblende; coffinite, galène sélénifère, chalcopirite et sphalérite.

Minéraux secondaires:

- Uranophane- α , masuyite, kasolite et rameauite (?).

Caractéristiques géochimiques

Brèche minéralisée [ppm]:

- Pb 873; Zn 217; Cu 531; V 180; Ce 121; As 93.
SiO₂ 35,10%; Al₂O₃ 12,80%; FeO 3,71%; Fe₂O₃ 2,40%;
CaO 18,86 %; CO₂ 11,40%; U₃O₈ 2,82%.

2.2.1.10 Les Petits Perrons sur La Creusaz, Les Marécottes

Localisation

Une minéralisation à brannérite constituée de paragneiss veiné de quartz ou bréchifié affleure dans la face SE très aérienne des Petits Perrons au-dessus du hameau de La Creusaz. La minéralisation en place n'est accessible que par escalade.

Description

De nombreux blocs peu radioactifs se récoltent dans les grands éboulis du Letton des Perrons au pied de la face. Nous en avons étudié deux:

- paragneiss à biotite et à brannérite microscopique (565.340/108.370 / 2020 m);
- brèche à éléments de paragneiss à brannérite microscopique noyés dans une matrice de calcite et de dolomite (564.900/108.400 / 2120 m).

Minéralogie

Paragneiss à biotite:

- Quartz, feldspath, biotite, pyrite, brannérite, zircon de faciès détritique, titanite, allanite-(Ce).

Brèche à éléments de paragneiss à biotite:

- Calcite, dolomite, quartz et rare barytine comme matrices; quartz, chlorite, feldspath, brannérite, rutile, fluorapatite et zircon de faciès détritique dans les fragments de paragneiss.

Caractéristiques géochimiques

Paragneiss à biotite et à brannérite [ppm]:

- U 221; Th 14; Y 98; V 157; Ce 103; Ba 1040; As 33.
SiO₂ 61,34%; Al₂O₃ 17,05%; FeO 3,08%; MgO 2,02%;
Na₂O 3,86%; K₂O 5,01%; H₂O 2,10%; S 0,19%.

Brèche à éléments de paragneiss chloritisé à brannérite [ppm]:

- U 410; Th 10; Ba 797; As 13.
SiO₂ 47,30%; Al₂O₃ 6,64%; FeO 0,76%; MgO 3,13%; CaO 18,84%;
CO₂ 11,36%; H₂O 4,70%; S 0,16%.

Radioactivité

500 cps au maximum, soit environ cinq fois le bruit de fond.

2.2.1.11 Les Fleuriers, arête sud-est du Luisin, Les Marécottes (VS)

Localisation (564.690/107.150/2200 m)

Ce petit indice se situe sur le sentier menant du hameau de La Creusaz au sommet du Luisin. Cette minéralisation correspond à l'indice n° 75 de LABHART et al. (1971).

Description

Filon bréchique en forme de mince lentille de 3 à 4 cm d'épaisseur sur 50 cm de longueur visible, encaissé dans un gneiss à biotite très finement lité. La direction du corps minéralisé est N 110°. Subvertical, le filon est perpendiculaire au litage du gneiss.

Minéralogie

Les minéraux primaires sont entièrement altérés en un mélange terreux jaune sale, avec des reliques pulvérulentes verdâtres d'uraninite variété pechblende et des petits amas globulaires millimétriques bruns de clinocllore vanadifère.

Minéraux de la gangue:

- Quartz et clinocllore vanadifère.

Minéraux secondaires:

- Uranophane- α , torbernite et billiérite.

Caractéristiques géochimiques

Brèche minéralisée complètement altérée [ppm]:

- Nb 844; Rb 1686; Zn 4112; Cu 7126; Cr 404; Ce 2930; Nd 772; La 453; Ba 136; As 291; Mo 2900; Bi 980; U 9,26%; Pb 2,00%; V 1,03%; SiO₂ 36,45%; Al₂O₃ 14,65%; FeO 4,80%; Fe₂O₃ 3,59%; MgO 5,62%; H₂O 5,75%; CO₂ 3,30%.

Radioactivité

Au maximum 10 000 cps.

2.2.1.12 Tré les Eaux, Vallorcine (F)

Localisation (557.170/097.480/1960 m)

Cet indice se situe dans une falaise sur le flanc gauche du vallon de Tré les Eaux au-dessus de Vallorcine.

Description

Décrit par BAUCHAU & SARCIA (1979), ce corps filonien inaccessible sans escalade, mais dont on récolte de nombreux fragments minéralisés dans les éboulis, correspond à une brèche de plusieurs mètres de puissance, cimentée par du quartz et de la calcite et encaissée dans un orthogneiss fin à porphyroblastes de feldspath.

Minéralogie

Uniquement d'après les observations sur les blocs éboulés.

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite et fluorite.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, sphalérite, hématite, chalcopirite et galène.

Caractéristiques géochimiques

Brèche radioactive à calcite [ppm]:

- U 166; Th 6; Y 225; Zn 2027; Cu 134; Ba 195; As 82; Cl 300; SiO₂ 66,38%; Al₂O₃ 2,07%; CaO 15,69%; CO₂ 12,90%.

Radioactivité

Au maximum 3000 cps.

2.2.1.13 Autres minéralisations bréchiques uranifères

Pour mémoire, nous signalons dans les sites suivants, l'existence de brèches peu radioactives, à remplissage de quartz ou de calcite et à éléments de gneiss:

- quelques blocs isolés dans les éboulis recoupés par le sentier longeant le Rhône (568.580/115.560/440 m), entre Eslés et Collonges;
- filon bréchique stérile au bord du chemin menant aux paravalanches de la Pointe de Djoua au-dessus de La Creusaz (565.860/108.250/1960 m);
- filon de calcite stérile à éléments de gneiss dans la face sud-est du Mont Oreb (557.580/096.360/1840 m);
- veine avec des «gummites» au sein d'un microgranite au Chante, au-dessus de Vallorcine (BAUCHAU & SARCIA 1979, VALSARDIEU 1982).

2.2.2. Le granite de Vallorcine épisyénitisé et uranifère

Ce type de minéralisation n'a été observé à ce jour que dans le secteur de Finhaut - Emosson. Localement, le granite de Vallorcine est fortement épisyénitisé. Le terme épisyénite s'applique à un granitoïde dont le quartz a été partiellement ou totalement dissout sous l'action de solutions hydrothermales chaudes (300–350°C) circulant le long de fractures.

Deux indices de surface avec des minéralisations visibles se rattachent à ce type métallogénique, dont celui de Balayé qui a fait l'objet de sondages.

2.2.2.1 Balayé près de Finhaut (VS)

Localisation (562.860/102.690/1510 m)

Située en bordure de la route menant de Finhaut à Emosson, cette minéralisation correspond à l'indice n° 49 de LABHART et al. (1971).

Description

La minéralisation est immédiatement reconnaissable par l'abondance des placages jaunes d'uranophane- α et par le passage brutal du granite de Vallorcine massif et sain à un faciès très vacuolaire fortement fracturé: l'épisyénite. L'affleurement montre une colonne d'épisyénite de 80 cm de puissance qui peut être suivie sur une dizaine de mètres avant de disparaître soit sous la route et la couverture végétale en aval, soit sous la couverture d'éboulis en amont. La direction du corps minéralisé, subvertical, est N 140°. De nombreux blocs minéralisés se récoltent en contrebas de la route. En 1971 et 1972, 12 sondages, totalisant 256,6 m et forés en éventail, ont montré que la zone minéralisée est large seulement de quelques décimètres et longue de 15 à 20 m. Les teneurs sont de l'ordre de 0,1 à 0,8% d'U et les réserves sont estimées à 1 à 2 t d'U métal (LABHART et al. 1971, LABHART & MÜLLER 1972, GILLÉRON, 1988).

La roche encaissante

Le granite de Vallorcine constitue la gangue de la minéralisation d'uranium. Le granite est vacuolaire et cataclásé. Il se teinte en rose par la présence d'hématite et la biotite est transformée en chlorite verdâtre. Des minéraux argileux se

développent le long des fractures récentes. La porosité de l'épisyénite se situe entre 6,6 et 11,1% selon les techniques de mesures utilisées (imprégnation d'eau sous vide - mesure des pores communicants - et imprégnation sous vide avec une résine fluorescente et analyse d'image sur trois dimensions).

Les minéraux uranifères constituent des remplissages au sein des cavités ou forment des placages le long des fractures (cf. figure 2.12).

Minéralogie

Minéraux de la roche:

- Orthoclase, albite, biotite, muscovite ± séricite, quartz, chlorite, calcite, fluorapatite, zircon, rutile, titanite et hématite.

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Uraninite, brannérite, pyrite et sphalérite.

Minéraux secondaires:

- Uranophane- α et - β , métatorbernite, dewindtite, calcioancylite-(Nd), cérianite-(Ce), sauconite et «wad» à Mn-Pb.

Caractéristiques géochimiques

Episyénite uranifère [ppm]:

- U 7345; Th 19; Rb 426; Y 202; Pb 185; Zn 2853; Ce 295; Nd 204; Ba 335; As 32; Cl 960; Mo 300.
SiO₂ 62,65%; TiO₂ 0,24%; Al₂O₃ 18,04 %; FeO 0,68%; Fe₂O₃ 0,95%; CaO 2,85%; Na₂O 3,06%; K₂O 5,98%; CO₂ 1,40%.

Granite de Vallorcine encaissant l'épisyénite uranifère (n=8; min.-max.):

- U 3-13; Th 11-14; Rb 253-311; Y 5-7; Pb 21-24; Zn 32-48; Ce 25-47; Nd 11-22; Ba 370-404; As 3-19.
SiO₂ 69,98-72,52%; TiO₂ 0,26-0,33%; Al₂O₃ 13,77-15,26%; FeO 0,62-1,09%; Fe₂O₃ 0,73-1,16%; CaO 0,52-0,62%; Na₂O 3,28-3,61%; K₂O 4,84-5,31%; CO₂ 0,10-0,20%.

Radioactivité

Au maximum 12 000 cps pour l'épisyénite uranifère contre 150 cps pour le granite sain encaissant.

2.2.2.2 Gorge des Esserts près de Giétroz (VS)

Localisation (561.580/100.920/1560 m)

Située dans la gorge des Esserts à 1 km au SW du hameau de Giétroz près du Châtelard, cette minéralisation correspond à l'indice n° 46 de LABHART et al. (1971).

Description

L'épisyénite est difficile à atteindre, elle affleure dans une petite falaise. En contrebas, dans l'éboulis, de nombreux fragments minéralisés peuvent être récoltés.

Minéralogie

Minéraux de la gangue:

- Quartz, calcite et chlorite

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Uraninite, pyrite et sphalérite

Minéraux secondaires:

- Uranophane- α , becquerelite, compreignacite, znucalite et kamotoïte-(Y)

Caractéristiques géochimiques

Episyénite uranifère (n=2) [ppm]:

- U 4435-3751; Th 19-15; Rb 409-401; Y 95-51; Zn 924-207; Ce 188-75; Nd 135-65; La 35-43; Ba 382-397; As 98-43; Cl 610-560; Mo 70-150.
SiO₂ 59,60-45,24%; TiO₂ 0,28-0,31%; Al₂O₃ 18,73-17,82%; FeO 0,88-1,09%; Fe₂O₃ 0,34-0,89%; CaO 4,51-14,64%; Na₂O 3,43-2,80%; K₂O 5,94-5,70%; CO₂ 2,44-8,97%; S 0,33-0,07%.

Radioactivité

Maximum 15 000 cps pour un gros bloc isolé et très minéralisé.

2.2.3 L'uraninite accessoire du granite de Vallorcine

Les nombreux dosages de l'U dans le granite de Vallorcine montrent une assez grande variabilité selon les faciès de la roche. LABHART & RYBACH (1972), sur 27 analyses, observent que les teneurs en U et en Th sont plus importantes (respectivement 13 et 17 ppm) dans le faciès clair de bordure que dans le faciès grossier à biotite du cœur (respectivement 4 et 11 ppm). Les essais de lessivage acide effectués par ces mêmes auteurs, montrent que dans le cas de l'U, 60% sont extractibles dans le faciès grossier à biotite du cœur contre 80% dans le faciès clair de bordure. Cette différence s'explique par la présence d'un porteur d'U facilement lessivable, dans le faciès de bordure. Cette répartition de l'U et du Th est interprétée par LABHART & RYBACH (1972, 1974) comme le résultat d'une migration et d'une diffusion tardi-magmatique du cœur vers la bordure. La mise en évidence par BRÄNDLEIN (1989) à la carrière de La Gueula près d'Emosson, d'une muscovitisation parfois intense de l'orthoclase, de topaze, de tourmaline et d'un léger enrichissement en F et Li, dans le faciès de bordure, démontre l'existence discrète d'une évolution deutérique tardive, favorable au transport de l'U et du Th. Afin de mieux caractériser cette évolution, nous avons étudié en détail les minéraux accessoires du granite de Vallorcine affleurant à la carrière de La Gueula près d'Emosson. Nous y avons mis en évidence pour la première fois l'uraninite dans le granite de Vallorcine, et de manière inattendue, de l'or natif dans un filon de rhyolite associé.

2.2.3.1 La carrière de La Gueula près d'Emosson

Localisation (561.500/102.050/1940 m)

Le site se trouve à proximité immédiate du barrage d'Emosson.

Description

Cette grande carrière s'ouvre dans le granite de Vallorcine sur plus de 8 hectares. Elle fut exploitée sur trois gradins pour la construction des barrages de Barberine (terminé en 1925) puis d'Emosson (terminé en 1974). L'exploitation de la carrière a cessé depuis.

Les roches et leur minéraux

Le granite de Vallorcine, de faciès porphyrique leucocrate, est appauvri en biotite par rapport au faciès profond qui affleure à Miéville dans la vallée du Rhône. Par ordre décroissant d'abondance relative, les minéraux constitutifs sont les suivants:

- orthoclase en phénocristaux jusqu'à 6 cm, microcline, albite, quartz, biotite, muscovite, chlorite, andalousite, tourmaline, topaze, fluorapatite, zircon, monazite-(Ce) thorifère, barytine, pyrite, galène, arsénopyrite, fluorocarbonate de Ca, Ce et La (synchysite?), cassitérite, uraninite et thorite phosphoreuse. Localement, le granite est lardé par des veines alpines à quartz, calcite, hématite, chlorite, albite, rutile, anatase et brookite.

Les filons de rhyolite sont plus rares, localisés dans les parois verticales, quelques blocs peuvent être récoltés dans les éboulis. Cette roche se distingue par l'absence de chlorite, une texture fluidale et la présence de quartz corrodé. Les minéraux sont les suivants:

- orthoclase, microcline, quartz, albite, pyrite, hématite, fluorapatite, grenat, zircon, rutile, anatase, or natif et arsénopyrite.

Radioactivité

125 cps pour le granite de Vallorcine.

2.2.4 Les fines veinules et disséminations uranifères dans les mylonites

Une intense mylonitisation a affecté l'ensemble du socle cristallin du massif des Aiguilles Rouges au Carbonifère tardif. Cette mylonitisation est très marquée le long de la grande faille Rémua-Miéville. D'autres zones de cisaillement, de moindre importance, s'observent dans le massif:

Quelques minéralisations d'U de faible extension sont associées à ces failles et mylonites. C'est le cas des indices des Cantines de Barberine, du Vieux Emosson et du Mont Oreb, localisés dans des bandes d'orthogneiss ou de métagrauwacke plus ou moins fortement mylonitisées et orientées grossièrement N 30°.

Les indices de La Reffe quant à eux se situent dans des paragneiss à la bordure immédiate occidentale du granite de Vallorcine.

Enfin, le long de la faille de Rémua-Miéville, entre la douane du Châtelard et Rémua, il existe une trentaine d'anomalies radiométriques ou d'indices minéralisés, situés également dans des paragneiss, mais à proximité immédiate de la bordure orientale du granite de Vallorcine.

2.2.4.1 La Reffe, Emosson-Finhaut (VS)

Localisation (562.670/103.220/1830 m)

Cette série d'indices se situe en bordure du sentier menant d'Emosson à Fenestral. Ils correspondent aux indices n° 41 et 40 de LABHART et al. (1971). Les coordonnées décrivent la minéralisation principale.

Description

La zone anomalique couvre une surface d'environ 20 sur 6 m. L'anomalie principale correspond à une zone de fines veinules de calcite et d'uraninite variété pechblende, atteignant 5 mm d'épaisseur et encaissées dans un gneiss chloriteux finement lité.

L'uraninite est cataclasée et étirée dans les plans de la schistosité. Celle-ci est parallèle aux veinules subverticales dont la direction est N 5°.

Minéralogie

Minéraux de la gangue:

- Quartz et calcite

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Uraninite, chalcopirite et pyrite.

Minéraux secondaires:

- Uranophane- α , kasolite, masuyite, vandendriesschéite, rameauite, compregnacite et malachite.

Caractéristiques géochimiques

Gneiss avec fines veinules minéralisées [ppm]:

- U 3286; Sr 296; Pb 154; Zn 315; Cu 126; V 158; Ba 747; As 65; Mo 160.
SiO₂ 60,75%; Al₂O₃ 14,51%; FeO 4,29%; Fe₂O₃ 1,97%; MgO 3,38%; CaO 2,44%; CO₂ 0,70%; H₂O 3,16%; S 0,06%.

Radioactivité

Au maximum 3000 cps.

2.2.4.2 Les Cantines de Barberine, Emosson (VS)

Localisation

On distingue deux indices qui affleurent le long de la route reliant le col de la Gueula et les Cantines de Barberine sur la rive est du lac d'Emosson. Les coordonnées sont les suivantes: indice nord 549.870/103.810/1970 m; indice sud 559.850/103.760/1970 m.

Description

Les minéralisations, très diffuses, sont liées à des miroirs de failles parallèles à la schistosité principale N 10°. L'encaissant est un métagrauwacke oeilé fortement blastomylonitisé ce qui lui confère une teinte sombre.

Minéralogie

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Pyrite, galène, sphalérite, kainosite-(Y) et monazite-(Ce) uranifère

Minéraux secondaires:

- Uranophane- α et barytine.

Caractéristiques géochimiques

Minéralisation diffuse de l'indice nord [ppm]:

- U 116; Th 9; Y 47; Zn 270; V 186; Ce 70; Nd 31; Ba 600; As 8.
SiO₂ 62,31%; Al₂O₃ 15,93%; FeO 4,99%; Fe₂O₃ 1,24%; MgO 2,71%; CaO 1,26%; Na₂O 3,52%; K₂O 2,40%; CO₂ 0,40%; H₂O 3,08%; S 0,07%.

Minéralisation diffuse de l'indice sud [ppm]:

- U 1743; Th 6; Y 160; Zn 892; Ni 137; V 206; Ce 146; Nd 77; Ba 825; As 41.
SiO₂ 63,75%; Al₂O₃ 15,93%; FeO 4,95%; Fe₂O₃ 1,16%; MgO 2,93%; CaO 0,63%; Na₂O 3,03%; K₂O 3,17%; CO₂ 0,10%; H₂O 3,31%; S 0,03%.

Radioactivité

Au maximum 1500 cps à l'indice nord

2.2.4.3 Le Vieux Emosson (VS)

Localisation (558.380/101.400/2180 m)

L'indice affleure en bordure du chemin reliant le barrage d'Emosson à celui du Vieux Emosson.

Description

Orthogneiss oeilé blastomylonitisé, à l'aspect gaufré, présentant un niveau subvertical de 30 cm de puissance, anormalement radioactif et orienté N 30°.

Minéralogie

Minéraux uranifères et métalliques primaires:

- Thorite uranifère, coffinite, monazite-(Ce) uranifère, pyrite, clauthalite, titanite et allanite-(Ce).

Caractéristiques géochimiques

Minéralisation diffuse [ppm]:

- U 224; Th 13; Y 165; Pb 252; V 285; Ce 282; Nd 140; Ba 870; As 15.
SiO₂ 67,62%; Al₂O₃ 16,06%; FeO 3,32%; MgO 1,35%;
CaO 1,12%; Na₂O 2,52%; K₂O 4,37%; H₂O 2,40%; S 0,11%.

2.2.4.4 Mont Oreb, Vallorcine (F)

Localisation

Deux minéralisations uranifères, proches l'une de l'autre, se situent au nord-est de L'Epaule du Mont Oreb, le long de la crête qui sépare le vallon de Bérard du vallon de Tré les Eaux. Les coordonnées sont les suivantes: indice sud 557.750/096.780/1850 m; indice nord 557.770/096.830/1870 m.

Description

L'indice sud est constitué par une série de très fines veines minéralisées, de quelques millimètres sur quelques centimètres de longueur, disséminées dans un niveau d'orthogneiss blastomylonitisé.

La direction des veines uranifères est grossièrement identique à celle de la schistosité principale: N 5°, verticale. Les travaux consistent en un grattage de 2 sur 6 m avec un petit déblai facilement repérable dans la pente herbeuse.

L'indice nord présente un filon carbonaté totalement limonitisé en surface, avec des épontes de quartz jaspé à fines inclusions de pyrite, le tout encaissé dans l'orthogneiss mylonitisé. L'épaisseur du filon est de 12 cm, il se suit sur 2 m, sa direction est N 120° pour un pendage de 60° vers l'est.

Minéralogie

Indice sud:

- uraninite variété pechblende en fines veinules millimétriques sans gangue dans la mylonite, pyrite, «limonite», uranophane- α , billiétite, vandendriesschéite, nováčekite et métanováčekite.

Indice nord:

- calcite, quartz, «limonite» et pyrite.

Radioactivité

7000 cps au maximum dans l'indice sud et 3000 cps dans l'indice nord.

2.2.4.5 Douane du Châtelard, Les Parts du Plane et Rémua (F)

Nous n'avons pas recherché ces indices et nous les citons pour mémoire. Ils se situent le long de la faille de Rémua-Miéville en bordure orientale du granite de Vallorcine. Ces indices, découverts par Minatome S.A., sont très sommairement signalés par SARCIA (1978), BAUCHAU &

SARCIA (1979), BERTHAULT (1979) et VALSARDIEU (1982) mais malheureusement sans localisation et descriptif précis. De ces bribes d'informations, on apprend tout de même que les indices de la douane du Châtelard et Des Parts du Plane (ou Forêt Verte) sont constitués de minces veines d'uraninite partiellement «gummitisés». Ces minéralisations sont contrôlées par des plans de schistosité N 20°, parallèles à la faille de Rémua-Miéville ou par des fractures obliques N 60° disposées en échelons par rapport à la faille (PONCERRY, 1981). La minéralisation Des Parts du Plane a fait l'objet de courts sondages. A Rémua, au NW du col des Montets, un bloc isolé, riche en uraninite a été découvert dans un éboulis.

2.2.5 Les anthracites, paléosols et paléoplacers uranifères du Carbonifère tardif détritique

Sur la rive droite de la vallée du Rhône, le Carbonifère tardif détritique est fortement replissé et atteint une largeur de cinq kilomètres; deux importantes mines d'anthracite y furent exploitées: celle de Collonges sur le flanc NW du demi-graben et celle de La Méreune près d'Alesse sur son flanc SE. Sur la rive gauche de la vallée du Rhône, la série Carbonifère se poursuit le long de la vallée du Trient en direction d'Argentières. Du fait de l'intense érosion au Quaternaire, la série est beaucoup moins épaisse et les dépôts d'anthracite plus rares et plus restreints. Mis à part quelques grattages artisanaux, seule la mine de Vernayaz fut l'objet d'une exploitation importante.

L'uranium se localise essentiellement dans l'anthracite de la mine de La Méreune, dans les paléosols du plateau de Fully et plus exceptionnellement dans les passées détritiques, riches en minéraux lourds parfois uranifères, du torrent du Peseux près du Châtelard. Des mesures de la radioactivité sur des échantillons d'anthracite du massif des Aiguilles Rouges autres que ceux de La Méreune ont été réalisées dans les collections du Musée de géologie de Lausanne; elles se sont révélées négatives. Enfin, en été 1993, nous avons effectué une campagne de prospection scintillométrique dans les dépôts du Carbonifère tardif de la partie occidentale du massif, au SW de la Pointe de Pormenz. Aucune anomalie n'ayant été détectée, cette campagne s'est avérée décevante.

2.2.5.1 Mine de la Méreune (VS)

Localisation

Le gisement est situé à 2 km au NE du village de Dorénaz, à 1578 m d'altitude. Des bâtiments en bon état, ainsi que quelques galeries, sont encore visitables. Les coordonnées du centre de l'exploitation sont 571.080/112.300 / 1560 m.

Historique

Bien que la présence de charbon soit signalée de longue date dans la région – les fameux schistes charbonneux et bitumineux près de La Pissevache décrits par DE SAUSSURE (1796) – l'exploitation du gisement de La Méreune a débuté dans les années 1860, puis de manière épisodique lors des périodes de crises jusqu'en 1953. La production de 1876 à 1887 a été de 2588 t. Celle de 1918 à 1921 a été de 71 881 t et celle de 1940 à 1953 de 87 742 t. Le total de la production

connue d'anhracite est de 162211 t. Ce chiffre représente environ 15,5% de la production totale valaisanne, plaçant La Méreune au 3^{ème} rang parmi les mines de charbon du Valais. Les réserves sont estimées à environ 1,5 mio. t (FEHLMANN 1919, 1947, DUGERDIL 1982).

La radioactivité liée à la présence d'U dans l'anhracite de La Méreune, a été observée par T. Hügi à la fin des années 1950. Deux articles consacrés à ce sujet ont été publiés par JEDWAB (1964) et HÜGI & JEDWAB (1966). Par la suite, dans le cadre des travaux du «Groupe de travail pour la recherche de minéraux et de roches à éléments radioactifs et rares en Suisse», deux campagnes de prospection radiométrique ont été menées dans le Carbonifère de la partie suisse du massif des Aiguilles Rouges (PUSTAZERI & BLANC 1966, LABHART & MÜLLER 1972). Ces travaux ont mis en évidence de nombreuses mais faibles anomalies radiométriques dans des paléosols, principalement sur le Plateau de Fully.

Description

Ce gisement d'anhracite, l'un des plus importants de Suisse, montre localement des enrichissements en uranium. Cette découverte s'étant faite bien après la fin de l'exploitation, des milliers de tonnes de ce combustible ont été brûlées à des fins domestiques et industrielles. Il n'est donc pas à exclure que, localement, l'épandage des cendres ait entraîné des pollutions.

Deux couches métriques d'anhracite, intercalées dans des passées gréséo-pélimitiques, ont été exploitées grâce à cinq galeries, reliées entre-elles par des puits et des descenderies, entre 1525 et 1725 m d'altitude. Les travaux souterrains totalisent environ 5000 m de galeries, ce qui fait de La Méreune la plus importante exploitation minière du massif des Aiguilles Rouges (BADOUX 1971, DUGERDIL 1982).

Minéralogie

A la mine de La Méreune, la teneur en cendres de l'anhracite brut non trié varie entre 22 et 41% et elle se situe généralement entre 29 et 35% (cf. figure 2.13). Son pouvoir calorifique varie entre 4100 et 4900 kcal/kg. Les teneurs en U varient de 50 à 590 ppm et la réflectivité de la vitrinite est égale à 3,3% (HÜGI & JEDWAB 1966). La répartition de l'U dans l'anhracite de La Méreune se visualise par l'autoradiographie et par la mise en évidence d'anomalies optiques sur des surfaces polies.

Le long du chemin menant de La Giète à L'Au d'Alesse, à la hauteur des anciens bâtiments de la mine, affleure un banc gréseux riche en matière carbonneuse et légèrement radioactif. Son examen microscopique montre la présence de minéraux lourds comme le zircon et la barytine (signaux que ce minéral remobilisé est relativement fréquent dans les veines et filons alpins qui lardent les grès du Carbonifère). La teneur en U est de 112 ppm et l'examen microscopique des fragments carbonneux n'a pas montré d'anomalies optiques comme c'est le cas pour l'anhracite uranifère.

Caractéristiques géochimiques

Anthracite uranifère [ppm]:

- U 146; Th 15; Cr 502; V 4264; Ba 219; As 467.
C 64,13%; SiO₂ 28,30%; Al₂O₃ 1,15%; Fe₂O₃ 2,19%; S 2,66%.

Grès carbonneux [ppm]:

- U 112; Zr 165; V 104; Ce 121; Ba 488; S 853; As 32.
SiO₂ 64,55%; Al₂O₃ 18,63%; Fe₂O₃ 6,02%; C 1,40%.

2.2.5.2 Charmex, sentier Dorénaz–Alesse (VS)

Localisation (570.000/110.620/720 m)

Le sentier qui chemine de l'ancienne carrière de conglomérat de Dorénaz (école d'escalade) jusqu'au village d'Alesse recoupe un niveau de paléosol assez radioactif, situé non loin d'une ancienne exploitation d'ardoise.

Description

Il s'agit d'un niveau lenticulaire de paléosol radioactif d'un mètre d'épaisseur sur 3 m de long. Il est intercalé dans des ardoises et des grès peu radioactifs, respectivement 100 et 200 cps, alors que la radioactivité maximale du paléosol est de 1200 cps. La direction du niveau radioactif est N 340° avec un pendage de 80° vers l'est.

Minéralogie

L'examen d'une coupe mince du paléosol montre qu'il est riche en fragments émoussés (<5 mm) de quartz et de feldspaths noyés dans une matrice phyllito-charbonneuse. Le zircon est fréquent.

Caractéristiques géochimiques

Paléosol uranifère [ppm]:

- U 195; Zr 269; Zn 204; V 121; Ba 576; As 29.
SiO₂ 66,25%; Al₂O₃ 18,99%; FeO 1,45%; Fe₂O₃ 1,05; K₂O 4,40%;
C 0,7%.

2.2.5.3 Col du Demècre, Montagne de Fully (VS)

Localisation (572.450/113.550/2360 m)

L'indice se trouve sur le sentier reliant le col du Demècre à l'alpage de Sorgno, Montagne de Fully.

Description

C'est un niveau de paléosol riche en matière organique carbonneuse avec des traces de racines, confiné entre deux passées de grès. L'épaisseur moyenne est de 10 cm et ce niveau radioactif se suit sur près de 200 m. Sa direction est N 55° avec un pendage de 58° vers le NNW.

Minéralogie

La roche présente des cristaux émoussés de quartz, feldspath et mica blanc noyés dans une matrice phylliteuse noire. Certains grains de quartz sont fumés par l'irradiation. Dans les fractures alpines tardives, N 328°/48° vers SSW, qui recoupent le niveau radioactif, on observe un remplissage de quartz vacuolaire contenant un peu de jarosite phosphoreuse orange vif.

Radioactivité

Au maximum 1300 cps.

2.2.5.4 La Maraiche, Montagne de Fully (VS)

Localisation

Une succession d'indices radiométriques affleurent à proximité de l'alpage de La Maraiche, Montagne de Fully. Les coordonnées sont les suivantes: indice principal nord 573.550/113.500/2080 m; indice sud 573.570/113.350/2060 m.

Description

L'indice principal (nord) est constitué par un niveau de paléosol de 30 à 40 cm, charbonneux riche en débris végétaux, très pélitique et qui ne présente pas d'éléments grossiers. 150 m plus au sud, la minéralisation est recoupée par le chemin ce qui permet de lever la coupe suivante sur une trentaine de mètres, du nord au sud: grès clair (10 m) avec une activité de 10 cps/paléosol (0,4 à 1 m) riche en débris végétaux et présentant une radioactivité maximale de 500 cps à sa base/grès conglomératique (20 m) 130 cps/grès pélitiques oxydés faciès «red beds» à 100 cps.

Minéralogie

Seul l'indice principal (nord) qui présente une radioactivité maximale de 1300 cps a été étudié. Du quartz fibreux ainsi que de l'anthracite soulignent quelques plis alpins millimétriques. Quelques veines alpines millimétriques recoupent la couche radioactive, le remplissage étant essentiellement de quartz.

L'altération a produit de la «limonite», de la hyalite en hémisphères vitreuses et de la jarosite phosphoreuse en minuscules agrégats cristallins oranges comme à l'indice du Col du Demècre.

2.2.5.5 Le Peseux près du Châtelard (VS)

Localisation

Sable prélevé directement dans le lit du torrent du Peseux près du Châtelard aux coordonnées suivantes: 562.800/100.600 / 1140 m et 562.920/100.400 / 1330 m.

Historique

C'est dans le cadre du projet Uromine (WOODTLI et al. 1985), et plus particulièrement lors de la campagne de prospection de scheelite dans le massif des Aiguilles Rouges, qu'a été mise en évidence la richesse en W, Sn, Th et U des sables alluvionnaires du torrent du Peseux.

Description

Cette minéralisation est d'un type unique dans le massif des Aiguilles Rouges, il s'agit de sables riches en minéraux lourds transportés par le torrent du Peseux et issus de l'érosion de grès du Carbonifère riches en paléoplacers. Toutefois, un apport partiel de minéraux lourds issus des dépôts quaternaires n'est pas exclu.

Le torrent du Peseux, un petit affluent de l'Eau Noire, est l'un des très rares cours d'eau dans le massif des Aiguilles Rouges qui possède quasiment tout son bassin versant dans le Carbonifère tardif détritique. Autrefois, le petit lac de Catogne, situé à 2206 m près de la Tête de Balme, constituait la principale source du Peseux. Dans le cadre de l'aménagement hydroélectrique d'Emosson, dans les années 1960-1970, un bassin de retenue a été construit aux Esserts à 1516 m, puisant ainsi la moitié supérieure du cours d'eau. Actuellement, la source du Peseux se situe vers 1700 m au NW de la Carraye, dans les grès du Carbonifère. Après une série de cascades dans les barres rocheuses entre 1300 m et 1160 m, le torrent se jette dans l'Eau Noire à 1100 m.

La forte pente du Peseux n'est guère favorable à l'accumulation d'alluvions et le lit du torrent ne montre du sable

en quantités importantes que peu avant la série de cascades (1330 m) et dans le cône alluvionnaire recoupé par la route cantonale au fond de la vallée du Trient (1140 m).

Entre 1300 et 1360 m, les grès du Carbonifère présentent localement de minces passées anormalement radioactives (4 à 5 fois le bruit de fond) attribuées à des accumulations de minéraux lourds de type paléoplacers.

Minéralogie

Les prélèvements montrent que la fraction fine (<0,5 mm) du sable recèle environ 1 à 5% de minéraux lourds. Bien naturellement, c'est l'échantillon récolté à la cote la plus basse qui a montré la plus grande richesse en minéraux lourds. Il a fait l'objet, après séparation au bromoforme, inclusion dans la résine et polissage, d'une étude microscopique détaillée. Le concentré est constitué essentiellement de silicates (zircon, épidote, grenat almandin et tourmaline), pyrite, rutile, hématite et magnétite. Moins de 10% sont des grains de minéraux qui recèlent des métaux lourds et des actinides: scheelite, cassitérite, thorite, uraninite et tourmaline à inclusions probables de fergusonite-(Y).

Caractéristiques géochimiques

Les analyses chimiques par XRF des alluvions non concentrées (fraction débourbée <0,25 mm) réalisées dans le cadre du projet Uromine (WOODTLI et al., 1985) ont montré les teneurs maximales suivantes [ppm]: U 62; Th 122; W 32.

2.2.6 Les veines alpines à minéraux uranifères dans les grès du Carbonifère

Dans l'ensemble de l'édifice alpin, les fissures alpines sont pratiquement dépourvues de minéraux uranifères, l'uraninite y est inconnue et l'U⁴⁺ ne se rencontre associé au Ti que dans les minéraux du groupe de la crichtonite (sénaité et cleusonite) ainsi que dans la brannérite. Dans une moindre mesure, l'U⁴⁺ se trouve en faibles quantités dans les phosphates de terres rares monazite-(Ce) et xénotime-(Y).

Quant aux minéraux d'U⁶⁺ des fissures alpines, essentiellement kasolite, uranophane-β, autunite et torbernite, ils résultent du lessivage des minéraux primaires magmatiques ou métamorphiques de la roche encaissante par les eaux météoritiques (Alplstock et Tiefengletscher, massif de l'Aar) ou sous des conditions de faible hydrothermalisme oxydant (fissures à zéolites et uranophane-β, massif du Bergell).

Dans le massif des Aiguilles Rouges, les fissures alpines lardant les bancs de grès du Carbonifère tardif sont particulièrement riches en minéraux titanifères: anatase, brookite niobifère, rutile et sénaité uranifère. Il existe un lien évident entre la richesse en minéraux lourds synsédimentaires des bancs de grès et le contenu des fissures tardives les affectant. Du reste, les fentes alpines ouvertes dans les niveaux conglomératiques plus pauvres en minéraux lourds ne recèlent que très rarement des minéraux titanifères, alors que l'hématite et l'albite y sont abondantes.

Une autre observation importante concerne l'expression minéralogique des terres rares dans les fentes alpines du massif: dans le Carbonifère tardif détritique, nous ob-

Tableau 2.3: *Minéraux des veines alpines des principaux secteurs de la partie orientale du massif des Aiguilles Rouges.* *****: abondant; ***: fréquent; **: sporadique; *: rare.

Provenance ou secteur	Mine de La Creusaz	La Gueula Emosson	Le Salantin	Tête Noire	Salvan	Dorénaz-Collonges
Roche encaissante	Granite de Vallorcine	Granite de Vallorcine	Para-et orthogneiss	Grès et phyllites du Carbonifère	Grès du Carbonifère	Grès du Carbonifère
Quartz	****	****	****	****	****	****
Orthoclase-adulaire	*	**	*	**	**	
Albite	***	***	***	***		***
Chlorite	***	**	**	***	**	***
Phyllo. Al-Si-O	**					
Barytine						*
Fluorite	**		**			
Hématite		**				***
Ilménite			**	*		*
Todorokite			**			
«Wad» à Mn		*			**	
Calcite	***	***	***	***		**
Pyrite		**	**	*		*
Chalcopyrite	**					*
Galène	**			*		*
Sphalérite	***					
Pyrrhotite			**			
Arsénopyrite	***					
Lillianite	*					
Brookite		**		***	***	*
Anatase		**	**	*		**
Rutile		**			*	*
Coffinite	*					
Aeschnyrite-(Y)			*	*		
Monazite-(Ce)				**		*
Xénotime-(Y)				*		*
Synchysite-(Ce)			**	*		
Chernovite-(Y)						*
Sénaïte						**
Fluorapatite			*	*		*
Cookéite						*
Titanite	*					
Stolzite				*		

servons de manière sporadique la présence des phosphates et arséniate monazite-(Ce), xénotime-(Y) arsenical et chernovite-(Y) légèrement uranifères alors que dans les gneiss, seul un fluorocarbonate, la synchysite-(Ce), est localement abondante. Il existe d'innombrables fissures alpines sur le terrain étudié et dont le contenu minéralogique, en fonction de la roche encaissante, est synthétisé dans le tableau 2.3. A titre d'exemple, nous ne décrivons que celle de Gros Tiu, qui se singularise par sa richesse en sénaïte légèrement uranifère.

2.2.6.1 Gros Tiu près de Plex, Collonges (VS)

Localisation (570.690/113.000 / 1580 m)

Ce site, d'accès difficile, se situe dans une barre rocheuse partiellement couverte par la forêt au-dessus de l'alpage de Plex.

Description

Lentille de quartz subhorizontale, truffée de cavités tapissées de cristaux, d'une puissance maximale d'environ 40 cm

et d'une extension de 6 m. Des fragments de l'encaissant gréseux sont noyés dans le filon, silicifiés et partiellement recouverts de cristaux de quartz. La sénaité se développe uniquement sur la roche minéralisée.

Minéralogie

— Quartz, albite, chlorite, sénaité et anatase.

2.2.7 Les indices radiométriques liés à la paléosurface anté-ladinienne

La découverte au Canada et au Gabon d'énormes gisements d'U liés à des discordances a poussé les prospecteurs dans le massif des Aiguilles Rouges à s'intéresser particulièrement à la discordance séparant le socle cristallin rubéfié des dépôts arkosiques et gréseux du Trias moyen. Ainsi LABHART & MÜLLER (1972) signalent deux anomalies liées à cette discordance au col d'Emaney (562.840/108.160/2290 m) et à La Mèna sur Alesse (572.475/111.150/2124 m). Dans la partie française du massif, VALSARDIEU (1982) rapporte l'existence de cinq anomalies jusqu'à 7000 cps au sommet de l'Aiguille du Belvédère au SW de Vallorcine.

Nos recherches sur le terrain pour retrouver l'anomalie du Col d'Emaney sont restées vaines, l'affleurement était recouvert d'un névé et les anomalies de l'Aiguille du Belvédère sont inaccessibles sans escalade.

L'anomalie de La Mèna présente une activité maximale de 800 cps. Il s'agit d'un gneiss oeilé rubéfié et lardé par des fractures. Celles-ci montrent un remplissage arkosique décimétrique de quartz jaspoidal avec galène, pyrite et jarosite. L'ensemble constitue une sorte de stockwerk affleurant sur quelques m². Une autoradiographie d'un fragment scié et poli, suivie par une étude au MEB par BSE/EDS montrent que la radioactivité est liée à la présence abondante de zircon détritique.

A la Combe de la Golette près de Salanfe, un filon de microgranite proche de la paléosurface présente un très faible enrichissement en U (48 ppm) lié à sa rubéfaction (cf. figure 2.10).

Il apparaît que bien trop d'importance a été donné à ce type de métalotecte dans le massif des Aiguilles Rouges. La rubéfaction du cristallin, la formation de paléosols puis la sédimentation arkosique et gréseuse du Trias moyen se sont produites dans des conditions très oxydantes impropres à la genèse de concentrations uranifères.

2.2.8 Les dépôts stratiformes de barytine dans l'arkose du Trias

Lors de la transgression pelliculaire au Trias moyen à supérieur (Ladinien – Carnien), le socle cristallin a été fortement lessivé et altéré par les eaux salines. Des dépôts d'arkose et de quartzite ont peu à peu recouvert les roches cristallines: c'est la formation d'Emosson, fameuse pour ses empreintes de sauriens (figure 1.5). L'arkose, qui atteint 1 à 3 m d'épaisseur et qui repose stratigraphiquement en discordance sur le socle cristallin, est constituée essentiellement de fragments de gneiss arénisé, de quartz et de feldspath. Le ciment est généralement quartzeux mais très fréquemment il est constitué de barytine, accompagnée par

fois de fluorite. Des concentrations de ces deux minéraux s'observent systématiquement dans les formations détritiques du Trias basal des socles cristallins d'Europe (Morvan, Vosges, Pelvoux, Aar, Mont Blanc) (THIBIÉROZ 1982). Dans le massif des Aiguilles Rouges, les arkoses les plus richement minéralisées s'observent à Malatreux (569.060/117.410/1100 m) près de Morcles où un niveau métrique présente les teneurs suivantes:

— BaSO₄ 4,6%; CaF₂ 4,5%; SiO₂ 80,8%; Al₂O₃ 5,0%; K₂O 2,6%.

2.2.9 Les filons de barytine, fluorite et pyrite dans le socle cristallin sous la paléosurface anté-ladinienne

La barytine, la fluorite et à plus grande profondeur la pyrite (conditions redox obligent!) constituent le remplissage fréquent des failles ayant affecté le socle à proximité de la paléosurface au Trias (figure 1.5). Ce type de filons *per descensum* s'observe parfois à plus de 1000 m sous la paléosurface. Ils sont fréquents dans le verrou de Salanfe (563.700/109.800/1940 m), sur le versant nord du Luisin (563.220/108.500/2290 m), dans la paroi sud des Petits Perons (564.900/108.400/2120 m) ainsi qu'au Mont Oreb (556.850/097.250/2000 m).

Au-dessus du petit lac des Ottans (562.800/108.740/2080 m) près de Salanfe, un de ces filons au sein des gneiss est même partiellement rempli d'éléments détritiques sableux et arkosiques. Enfin, dans la mine de La Creusaz, un filon de pyrite massive présente des liens de parenté évidents avec ce type de minéralisations.

2.2.10 Les filons à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)

Dans le massif des Aiguilles Rouges on distingue deux districts plombifères: celui situé dans la partie orientale, de part et d'autre de la vallée du Rhône, avec les gisements des environs de Dorénaz et d'Evionnaz et celui situé dans la partie occidentale avec les gisements de la rive droite de l'Arve dans les environs des Houches, de Servoz et de Pormenaz. Étonnamment, entre ces deux districts, séparés à vol d'oiseau de 30 km, on ne connaît qu'un seul petit gisement du même type: celui situé dans la face sud du Mont Oreb près de Vallorcine et qui est cité par DE SAUSSURE (1779, p. 476). Enfin, quelques filons, difficiles à retrouver, sont signalés dans les régions de l'Arpille et de Fully. Dans le tableau 2.4 nous synthétisons les principales caractéristiques de ces gisements et indices.

La plupart de ces minéralisations ont un âge alpin. Les filons recoupent le socle cristallin, les grès du Carbonifère ainsi que les arkoses du Trias moyen. La présence de druses à cristaux de quartz habitus Dauphiné sont typiques d'un remplissage alpin (BUGNON 1984, POILLAND & MORITZ 1999). Les gisements du district oriental sont pratiquement dépourvus de Cu et de Sb alors que ceux du district occidental en sont très riches, la bournonite et la tétraédrite formant parfois le minerai principal dans une gangue contenant systématiquement de la barytine. Exceptionnellement dans le faisceau filonien de Pormenaz, à la mine des Baraques, l'activité du Sb a été si forte dans un stade ultime, qu'après avoir «consommé» tout le Pb disponible en le

Tableau 2.4: Gisements et indices de Pb-Zn-Cu-Sb-Ba du massif des Aiguilles Rouges. Gn: galène; sph: sphalérite; py: pyrite; cpy: chalcopryrite; bour: bournonite; td: tétraédrite; st: stibine; nuff: nuffieldite; chst: chalcostibite; qtz: quartz; bary: barytine; cc: calcite; sid: sidérite. Références: 1. CAVALLI et al. (2002); 2. AYRTON et al. (1987); 3. GYSIN & DESBAUMES (1947); 4. MOËLO (1989); 5. BRGM (1977); 6. POLLAND & MORITZ (1999); 7. MARTIN (1992).

Nom	Secteur	Coordonnées	Ori-entation	Encaissant	Minéralogie	Références
Champex	Dorénaz (VS)	570.950/110.740	N 20°	Gneiss leucocrate	sph, ga, py, qtz, Cc	1
La Pareuse	Dorénaz (VS)	571.670/111.200		Gneiss leucocrate	sph, ga, pyr, qtz, Cc	1
Les Sasses	Dorénaz (VS)	569.710/112.290	N 130°	Gneiss chloriteux	ga, sph, qtz	1
La Molare	Dorénaz (VS)	570.870/111.480	N 20°	Grès du Carbonifère sup.	ga, sph, qtz	1
Fourgnion	Dorénaz (VS)	570.210/111.350	N 60°	Grès du Carbonifère sup.	ga, sph, bary, qtz	1
La Gorge	Dorénaz (VS)	570.040/110.900	N 55°	Grès du Carbonifère sup.	ga, bary	1
Buitonne Blanches	Fully (VS)	577.100/111.720		Granodiorite migmatitique	ga, spha, py, qtz	
Randonne	Fully (VS)	577.620/112.720		Granodiorite migmatitique	ga, limonite	1
Epinassey	Evionnaz (VS)	567.000/115.250		Para- & orthogneiss	ga, spha, py, cpy, qtz, bary	1
Plan Verney	Evionnaz (VS)	565.420/113.955	N 40°	Quartzite du Trias	ga, bary, cpy, spha, bour, td, py	1
Cocorier (chalet)	Evionnaz (VS)	566.180/112.675	N 60°	Gneiss	ga, qtz, bary	1
Salantin (Cocorier gorge)	Evionnaz (VS)	566.170/112.170	N 130°	Gneiss	ga, qtz	1
Ravoire	Arpille (VS)			Gneiss	ga, qtz	1
Col de La Forclaz	Arpille (VS)	566.080/100.500	N 40°	Gneiss	ga, py, qtz	
Mont Oreb	Vallorcine (F)	952.100/123.250		Gneiss	ga, bary	2
Ste Marie-du-Fouilly 1 (viaduc)	Les Houches (F)	945.100/109.450	N 160°	Schistes du Carbonifère inf.	bour, ga, td, sph, py, bary, qtz	3; 7
Ste Marie-du-Fouilly 2 (barytine)	Les Houches (F)	945.350/109.440	N 60°	Schistes du Carbonifère inf.	bary, bour, ga, py, qtz	3; 7
Vaudagne	Les Houches (F)	943.400/110.000	N 15°	Schistes du Carbonifère inf.	sph, py, cpy, ga, qtz	3
Les Montées Pélissier	Les Houches (F)	944.000/111.060	N 140°	Granite des Montées Pélissier	cpy, td, ga, nuff, py, qtz, bary, cc	4
Les Trappettes (Saint-Jean)	Servoz (F)	944.000/112.200		Schistes du Carbonifère inf.	bour, ga, qtz	3
Tour Saint Michel (Le Lac)	Servoz (F)	943.600/112.500	N 75°	Marbre, aplite	bour, ga, td, cpy, sph, bary, qtz, sid	3; 5
Mont-Vauthier (Les Labieux)	Servoz (F)	944.000/112.200	N 155°	Gneiss	ga, py, bour, qtz, bary	3; 5
La Diosaz	Servoz (F)	946.400/113.600	N 140°	Gneiss	ga, cpy, qtz	5
Raissy (Réchy)	Pormenaz (F)	945.600/115.650	N 100°	Monzonite de Pormenaz	td, ga, cpy, py, bary, qtz	3; 6
Pormenaz (Les Baraques)	Pormenaz (F)	945.420/115.600	N 100°	Monzonite de Pormenaz	td, bour, ga, cpy, py, st, chst, bary, qtz	3; 6
Les Argentières (La Sourde)	Pormenaz (F)	944.670/116.520	N 110°	Monzonite de Pormenaz	ga, td, bour, cpy, sph, or natif, bary, qtz	3; 6
Le Tarchey	St Gervais-les-Bains (F)	945.000/109.500	N 45°	Dolomie du Trias	ga, py, qtz, cc	5
La Gruvaz	St Gervais-les-Bains (F)	941.800/103.600	N 30°	Schistes du Carbonifère inf.	ga, sph, py, cpy, qtz, cc, sid	5

transformant en sulfosels, le métalloïde s'est déposé sous la forme de stibine.

Les gisements de la partie occidentale du massif ont eu une importance économique et historique non négligeable. Une fonderie fut même édifiée à Servoz vers la fin du 18^{ème} siècle. Sous l'impulsion de C. F. Exchaquet et H. Struve (chimiste et minéralogiste dont les collections

sont à l'origine du Musée de géologie de Lausanne), cette structure industrielle à l'organisation exemplaire peut être considérée comme un exemple de révolution industrielle avant l'heure. La dernière mine en activité dans ce secteur fut celle de Sainte Marie-du-Fouilly près des Houches; elle produisit près de 524 t de barytine de 1920 à 1922 (MARTIN 1992).

2.2.11 Le skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfè

Avec ceux de Sainte Marie-du-Fouilly (Ba, Pb) et de La Creusaz (U), le gisement de Salanfè constitue l'une des plus importantes concentrations métallifères du massif des Aiguilles Rouges.

Localisation

Le gisement avec ses galeries, déblais et bâtiment se situe sur le versant NW du Luisin, à proximité du lac de Salanfè. Plusieurs chantiers d'exploitation ont été ouverts: Confrérie, Robert, Combarossa, Henri, Elise et Marguerite. Le chantier Robert est de loin le plus important: un travers-banc de 150 m ainsi qu'un défilage de 40 m de hauteur y ont été creusés. Les coordonnées du centre principal de l'exploitation sont: 563.060/108.780/2160 m.

Historique

Des échantillons déposés dans les collections du Musée d'histoire naturelle de Berne, attestent que ce gisement était déjà connu à la fin du 18^{ème} siècle (STALDER & WENGER 1988). Les premières mentions dans la littérature apparaissent vers 1890. Le gisement a été exploité pour l'or et l'arsenic par périodes successives jusqu'en 1936 (GONET 1978). Depuis lors, de nombreuses études ont eu lieu sur ce site. Parmi les principales signalons:

- l'étude géologique et minéralogique du site (RICKENBACH & VON KÄNEL 1953);
- le projet Uromine de 1981 à 1984, qui porta ses recherches surtout sur la scheelite, un minerai de tungstène abondant à Salanfè (WOODTLI et al. 1987);
- la prospection par sondages de la société canadienne NAREX en 1986 et 1988;
- l'étude métallogénique du site (CHIARADIA 1993);
- la minéralogie de l'Au, du Bi et du Te dans le minerai (MEISSER & DELLA VALLE 1993).

La production cumulée de la mine de Salanfè est de 53 kg d'or et de 709 tonnes d'arsenic.

Géologie

Le gisement de Salanfè est entièrement localisé dans le socle cristallin à proximité immédiate de la paléosurface anté-ladinienne. La minéralisation, d'un type unique dans le massif des Aiguilles Rouges, est constituée des lentilles d'arsénopyrite aurifère alignées le long du contact séparant un skarn à pyroxène et un niveau de marbre. Les roches situées à proximité immédiate de la minéralisation et du skarn sont des métagrauwackes d'âge probablement Cambrien, un orthogneiss d'âge paléozoïque moyen et un grand filon de microgranite du Carbonifère tardif.

Minéralogie

Minéraux abondants:

- actinolite, magnésio-hornblende, diopside, calcite, quartz, plagioclase, chlorite, scheelite, arsénopyrite, pyrite, hématite et «limonite».

Minéraux sporadiques

- löllingite, borosilicate de fer indéterminé, ilménite, graphite, épидote, sphalérite, galène, chalcopryrite, magnétite, malachite, hydrozincite et pyrrhotite.

Minéraux microscopiques

- titanite, fluorapatite, or natif, acanthite, arsenic natif, bismuth natif, bismuthinite, joséite-B, hedleyite, cuprobismutite(?), tennantite, bornite, covellite et cubanite.

Dans le minerai de Salanfè, l'or constitue des grains microscopiques, invisibles à l'oeil nu, de quelques microns et inclus dans l'arsénopyrite. Le minerai contient jusqu'à 56 g Au/t pour le minerai riche. Les grains d'or recèlent environ 8-10% d'argent (MEISSER & DELLA VALLE 1993, MEISSER 1999c).

Selon WOODTLI et al. (1987), le gisement de Salanfè recèle encore 430 t de minerai contenant 7,8 kg d'Au et 1,4 t de WO₃ à des teneurs moyennes de 18,2 g/t Au, 0,34% WO₃ et 6,1% As.

2.3 Synthèse des observations

2.3.1 Les filons bréchiques uranifères

Ces filons ont une gangue principalement quartzeuse au sein de laquelle des éléments bréchiques de roche encaissante sont noyés. Ils sont périgranitiques, c'est-à-dire essentiellement encaissés dans le socle cristallin gneissique à proximité immédiate du granite de Vallorcine ou des filons de microgranite associés. Lorsqu'ils recoupent les granitoïdes, ces filons sont rarement minéralisés en U. Leur direction varie de N 110 à 160°. Ils s'alignent en épis le long de la bordure NW de la zone mylonitique faillée de Rémua-Miéville. Le principal porteur de l'U est l'uraninite variété pechblende, qui s'associe parfois à des minéraux de Bi, Se, V, Cu, Pb, Zn et As. Le gisement de La Creusaz appartient à ce type de minéralisation.

2.3.2 Les épi-syénites uranifères au sein du granite de Vallorcine

Localement, l'épi-syénitisation du granite de Vallorcine est à l'origine de minéralisations uranifères. C'est le faciès de bordure du granite, enrichi en U, qui est affecté par cette altération hydrothermale qui se traduit par la disparition partielle du quartz et la chloritisation de la biotite. La lame d'épi-syénite de Balayé montre une direction identique à celle des filons bréchiques uranifères. Les deux minéralisations de ce type se localisent à proximité de la bordure NW de la zone mylonitique de Rémua-Miéville. Le principal porteur d'U est l'uranophane- α , l'uraninite et les sulfures sont rares.

2.3.3 L'uraninite accessoire dans le granite de Vallorcine

Pour la première fois, nous avons mis en évidence de l'uraninite accessoire dans le faciès de bordure du granite de Vallorcine. Cette présence traduit une évolution deutérique discrète, concentrant préférentiellement l'U à la périphérie de l'intrusion.

2.3.4 Les fines veinules ou disséminations uranifères dans les mylonites

Trois zones mylonitiques, de direction générale N20°, recèlent des minéralisations uranifères. Ces dernières forment de minces veines d'uraninite ou des imprégnations riches en thorite et monazite-(Ce) uranifère selon la schistosité principale. Les roches mylonitisées sont des ortho- ou des paragneiss.

2.3.5 Les concentrations uranifères dans du Carbonifère détritique supérieur

L'U est localement enrichi dans l'anhracite de la mine de La Méreune ainsi que dans de minces niveaux de paléosols. Ce lien avec la matière organique est l'expression même de la capacité de cette dernière à fixer l'U. Une partie de cet élément est également localisée dans les nombreux zircons détritiques.

L'étude des minéraux lourds charriés par le torrent du Peseux montre une richesse anormale en cassitérite, thorite et scheelite. Comme ce cours d'eau traverse essentiellement les séries gréseuses, ces dernières sont certainement les sources de ces minéraux, préalablement accumulés dans des paléoplacers au Carbonifère tardif.

2.3.6 Les veines alpines uranifères au sein des grès du Carbonifère tardif

Les fentes tardi-alpines lardent l'ensemble des roches du massif. Elles sont particulièrement développées dans les grès du Carbonifère tardif. Les minéraux titanifères sont fréquents et ils s'accompagnent localement d'espèces faiblement uranifères comme la sénéite, la chernovite-(Y) et la monazite-(Ce).

2.3.7 Les indices radiométriques liés à la paléosurface anté-ladinienne

Quelques rares indices radiométriques correspondent à une rubéfaction et localement, à une silicification du socle cristallin. Ces anomalies sont liées à la présence de zircon et à de très faibles enrichissements en U.

2.3.8 Les dépôts stratiformes de barytine dans l'arkose du Trias moyen et les filons de barytine, fluorite et pyrite dans le socle cristallin

Dans l'ensemble du massif, la barytine semble ubiquiste comme ciment des arkoses et des grès formés lors de la transgression du Trias moyen. Au sein du socle et jusqu'à une profondeur parfois kilométrique, des fractures sont remplies d'éléments gréseux, de barytine, de fluorite et de pyrite à plus grande profondeur.

2.3.9 Les filons à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)

Ils se localisent aux extrémités SW et NE du massif. Ces filons sont encaissés indifféremment dans le socle cristallin, le Carbonifère détritique moyen et supérieur ainsi que dans le Trias détritique. Ce sont essentiellement des filons quartzeux, à barytine localement abondante, à galène et à sphalérite. Dans la partie SW du massif, les sulfosels de Pb, Cu et de Sb sont très fréquents. Ces filons sont, dans leur majorité, d'âge alpin.

2.3.10 Le skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfe

Ce type de minéralisation est unique dans le massif. Les lentilles de skarn à amphiboles, diopside, arsénopyrite aurifère et scheelite se localisent au contact de métagrauwackes et d'une bande de marbre. Un métagranite ordovicien ainsi qu'un microgranite du Carbonifère tardif affleurent à proximité.

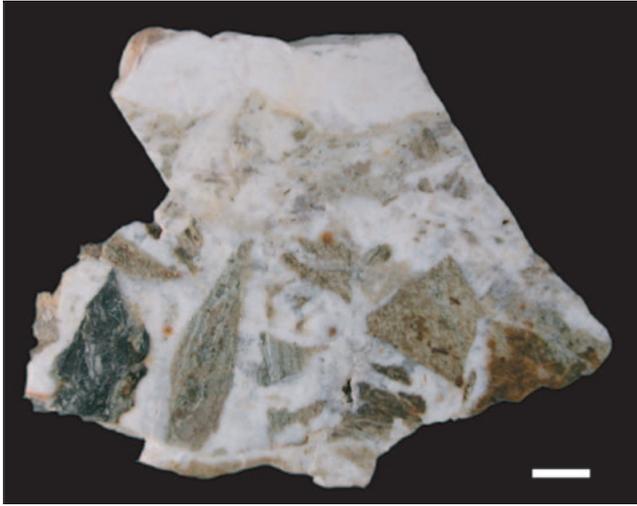


Figure 2.2: Brèche hydrothermale quartzreuse à éléments de paragneiss. Galerie 121, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58045. Echelle: 1 cm.



Figure 2.3: Fente alpine à épidote et quartz ouverte dans une brèche hydrothermale ancienne. Indice de Van d'en Bas, Salvan (VS). MGL58325. Echelle: 1 cm.



Figure 2.4: Remplissage hydrothermal tardif à calcite riche en pyrobitume noir. Indice des Boitses, Morcles (VD). MGL58326. Echelle: 1 cm.



Figure 2.5: Placage d'uranophane- α daté à ~140 000 ans (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th). Travaux de surface Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58012. Echelle: 1 cm.

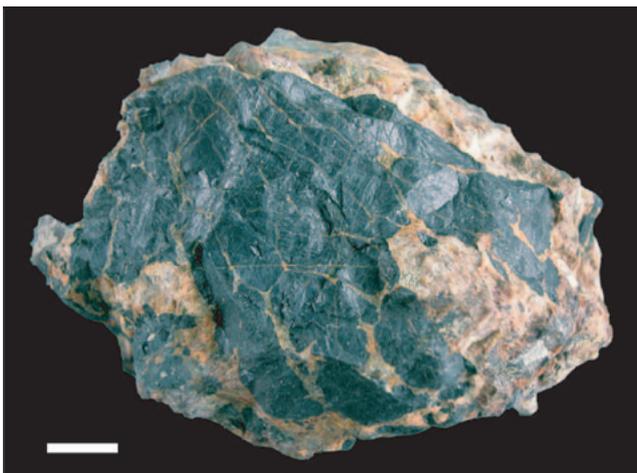


Figure 2.6: Minerai riche à uraninite massive variété pechblende. Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58109. Echelle: 1 cm.

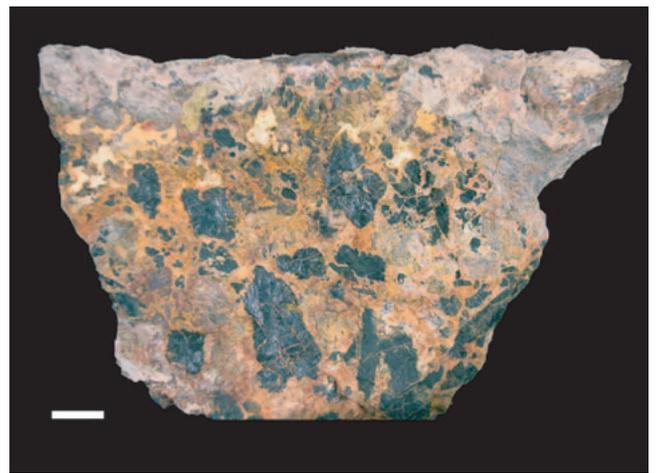


Figure 2.7: Brèche hydrothermale à fragments d'uraninite partiellement altérée en vandendriesschéite (orange) et uranophane- α (jaune). Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58175. Echelle: 1 cm.



Figure 2.8: Leptynite encaissant les brèches uranifères. Travaux de surface Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58328. Echelle: 1 cm.



Figure 2.9: Paragneiss mylonitisé encaissant les brèches uranifères. Galerie 11, quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58329. Echelle: 1 cm.



Figure 2.10: Microgranite rubéfié à phénocrystal d'orthoclase. Combe de la Golette, Salanfe (VS). MGL58143. Echelle: 1 cm.



Figure 2.11: Rhyolite recoupée par une brèche hydrothermale quartzeuse et uranifère. Indice de Gré Delley, Morcles (VD). MGL58096. Echelle: 1 cm.

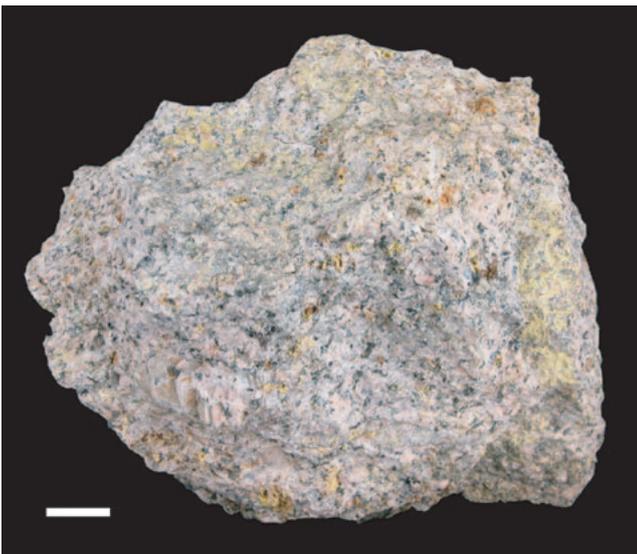


Figure 2.12: Granite de Vallorcine épiyéénitisé et minéralisé en uranophane- α (jaune). Indice de Balayé, route Finhaut - Emosson (VS). MGL58327. Echelle: 1 cm.



Figure 2.13: Anthracite uranifère fortement laminée. Galerie I du niveau 1585 m, mine de La Méreune, Dorénaz (VS). MGL58058. Echelle: 1 cm.

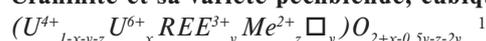
3. Les minéraux primaires (hypogènes)

3.1 Introduction

Les minéraux primaires ou hypogènes résultent d'un cycle minéralogique endogène. Ils se forment dans des conditions réductrices de profondeur propres aux phénomènes magmatiques, métamorphiques et hydrothermaux. Dans le cas des minéraux d'uranium, cet élément se trouve dans un état de valence tétravalent U^{4+} et constitue des minéraux généralement noirs.

3.2 Oxydes à uranium tétravalent

3.2.1 Uraninite et sa variété pechblende, cubique



Le faciès de bordure du granite de Vallorcine qui affleure à la carrière de la Gueula près du barrage d'Emosson recèle un peu d'uraninite et les concentrés de minéraux lourds montrent quelques rares grains de ce minéral. On peut y distinguer deux habitus:

- grains xénomorphes d'environ $100 \mu\text{m}$, arrondis avec un mauvais poli et un aspect fibreux, recelant des traces de Fe, Si, P ou Y;
- cubo-octaèdres d'environ $70 \mu\text{m}$, avec $\{111\}$ peu développés, altérés et fracturés selon le clivage $\{100\}$ (figure 3.1).

Les concentrés de minéraux lourds du torrent du Peseux contiennent quelques rares grains d'uraninite d'environ $30 \mu\text{m}$. Leur faciès et leur composition chimique sont identiques aux cristaux provenant de la carrière de la Gueula, il n'est donc pas exclu qu'ils soient issus du granite de Vallorcine lors de son érosion partielle au Carbonifère tardif. Ces grains, transportés sur de faibles distances (cristaux automorphes et absence d'oxydation), se seraient alors concentrés dans des paléoplacers au sein des grès du Carbonifère, puis finalement démantelés actuellement formant d'autres placers dans les alluvions du Peseux.

Les granitoïdes varisques des Alpes centrales sont quasiment dépourvus d'uraninite comme l'ont montré les études de BAIJO et al. (1983). Lors de nos recherches, nous n'avons pas observé d'uraninite dans les concentrés de minéraux lourds du granite du Mont Blanc, par contre, c'est un minéral accessoire assez fréquent dans le granite du Mont Rose. Du reste, nous l'avons observée dans les alluvions du Tälliboden, au fond du Saastal (VS) (MEISSER & ANSERMET 1993).

¹ \square = site vacant



Figure 3.1: Cristal d'uraninite altéré du faciès de bordure du granite de Vallorcine. Carrière de La Gueula, Emosson (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: $50 \mu\text{m}$.

Le faciès de bordure du granite de Vallorcine recèle de l'U exprimé sous forme d'uraninite. Cette présence est certainement à l'origine des teneurs élevées, entre 9 et 17 ppm U mesurées par LABHART & RYBACH (1972, 1974) et par NEGGA (1984). L'U contenu dans l'uraninite magmatique est très facilement mobilisable en conditions hydrothermales et son rôle éventuel comme source des minéralisations filoniennes uranifères liées à la bordure du granite n'est pas à exclure.

La variété pechblende de l'uraninite est le minéral primaire d'U le plus abondant dans les minéralisations que nous avons étudiées. Cette variété collomorphe d'uraninite se forme à une température inférieure à 300°C . Elle se présente habituellement sous la forme de sphérules et d'agrégats mamelonnés botryoïdaux.

Les plus beaux échantillons de pechblende de notre terrain d'étude ont été récoltés dans l'indice de Creusier: sphéroïdes isolés ou groupés en grappes, noyés dans une gangue de calcite et dont le diamètre peut atteindre 8mm (figure 3.2). La pechblende de Creusier montre un faciès si typique qu'elle a servi à illustrer le «Dictionnaire minéralogique de la Suisse» de STALDER et al. (1998, p. 419).

À La Creusaz, le faciès sphérolitique est beaucoup plus rare. On l'observe surtout dans le quartier Juillard de la mine (figures 3.3 et 4.20). Les sphéroïdes sont souvent craquelés, avec des fissures radiales ou concentriques comme des pelures d'oignon. Ces fissures de retrait se forment lors de la maturation du colloïde uranique: les vides ainsi créés sont remplis par des minéraux plus tardifs comme le quartz, la chalcopryrite et les séléniosels wittite et weibullite riches en Pb radiogénique.

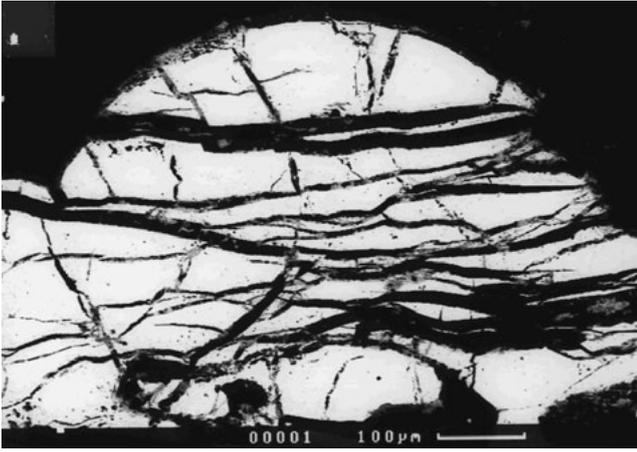


Figure 3.2: Uraninite variété pechblende fracturée, dans une matrice de calcite (noire) et remplissage tardif de coffinite (gris). Indice de Creusier sur La Creusaz (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 600 μm .

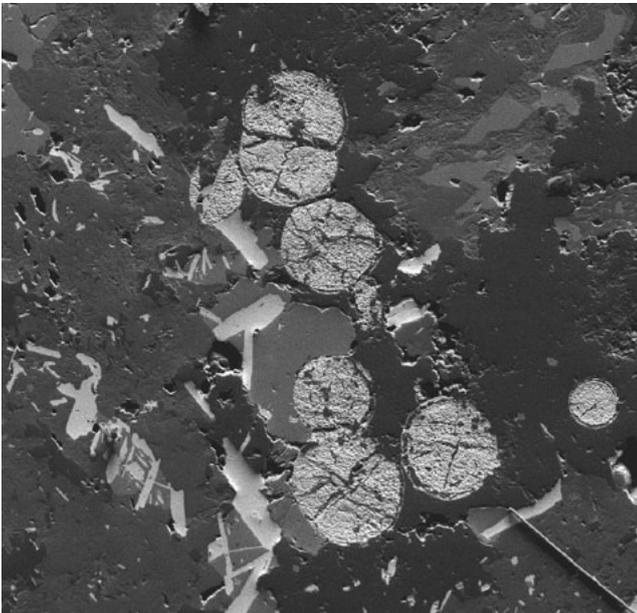


Figure 3.3: Uraninite variété pechblende en sphéroïdes associée à de la laïtakarite lamellaire et à de la chalcopryrite (gris clair) dans une matrice de sidérite (gris foncé) et de quartz (noir). Quartier Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 1 mm.

Généralement, la pechblende apparaît sous la forme de masses xénomorphes, avec de rares débris de sphéroïdes, noyées dans une gangue de quartz ou, plus rarement, de chlorite (La Creusaz, Van d'En Bas) ainsi qu'en fines veinules lardant le gneiss (La Reffe, Mont Oreb). Cette morphologie résulte du bris des sphéroïdes primaires à la suite de bréchifications tardives des filons quartzeux minéralisés (figures 2.6 et 2.7) ou de la mylonitisation de fines veinules.

À l'alpin, les filons uranifères anciens ont été affectés par des réouvertures partielles, comme à Van d'en Bas, avec bréchification de la pechblende préexistante sans mobilisation chimique de l'U. Très localement, dans le quartier Juillard de La Creusaz, certains sphéroïdes sont parfois coupés en deux par de minces fentes alpines remplies de quartz,

albite et chlorite. Les cristaux de quartz sont fumés au contact de la pechblende brisée. Dans le quartier Gisiger de la mine, des failles très tardives recoupent les brèches uranifères anciennes, formant ainsi des gouges, miroirs ou crochons de failles constitués d'une purée de calcite, chlorite et pechblende.

La pechblende est beaucoup plus rare dans les gîtes uranifères liés au granite de Vallorcine épi-syéénitisé. A Balayé, le seul échantillon récolté montre une succession de petites masses informes assez altérées et dans la gorge des Esserts, la pechblende, également altérée, présente quelques sphéroïdes millimétriques se fragmentant en «pelures d'oignon».

3.2.1.1 *Cristallographie et chimisme des uraninites*

Nous avons mesuré le paramètre de maille a_0 de 51 uraninites (21 de La Creusaz; 9 provenant d'autres gîtes du massif des Aiguilles Rouges; 10 de divers gîtes des Alpes centrales et 11 de gisements étrangers). Les analyses chimiques de 8 uraninites issues de 4 gîtes caractéristiques du massif des Aiguilles Rouges ont également été effectuées.

Distribution du paramètre de maille a_0 (tableau 3.1 et figure 3.4)

L'étude de la distribution des valeurs du paramètre de maille des uraninites du massif des Aiguilles Rouges montre que a_0 se situe généralement entre 5,420 Å et 5,440 Å. Selon FRONDEL (1958) et CATHELINEAU et al. (1982), ces valeurs de a_0 correspondent typiquement à des uraninites d'âge varisque à Mésozoïque précoce. En analysant 48 uraninites, CATHELINEAU et al. (1982) ont observé une nette répartition des valeurs de a_0 en fonction de l'âge des gisements: Protérozoïque ($a_0 > 5,44$ Å), varisque ($5,38 < a_0 < 5,44$ Å), Tertiaire ($a_0 < 5,38$ Å). Dans notre étude, nous observons également la même répartition: les uraninites analysées et issues de gîtes d'âge varisque à Mésozoïque précoce (Saxe, Bohême, Moravie, Vosges, Limousin et Alpes centrales) ont des valeurs a_0 tout à fait comparables à celles des uraninites variété pechblende des Aiguilles Rouges (figure 3.4 C). Il n'y a pas de différence entre les valeurs de a_0 mesurées sur des uraninites fraîches avec un bel éclat noir de poix et celles qui sont oxydées, pulvérulentes et olivâtres (figure 3.4 B).

Variation du paramètre de maille a_0 selon la composition chimique (tableau 3.2)

Le phénomène de dilatation du paramètre de maille des uraninites en fonction de l'âge résulte de l'augmentation du Pb radiogénique issu de l'U. Selon LEONOVA (1959), la dilatation régulière du réseau est égale à 0,0042 Å par % de Pb radiogénique, soit environ 3% de Pb pour une uraninite varisque. Dans le cas des uraninites thorifères, accessoires des granitoïdes ou des pegmatites, c'est la substitution de U^{4+} par Th^{4+} qui provoque une variation de a_0 passant de 5,470 Å pour $\text{UO}_{2,00}$ à 5,587 Å pour ThO_2 pur (CATHELINEAU et al. 1982). De ce fait, nous avons exclu les uraninites thorifères des diagrammes de distribution présentés dans la figure 3.4.

Tableau 3.1: Paramètre de maille a_0 des uraninites étudiées ($n=51$). Mesure et calcul de a_0 par XRPD sur les diffractions (111), (200), (220) et (311). Standard interne: quartz. Caméra Gandolfi 114,6 mm, CuK α .

N° XRD	Faciès	Aspect	Provenance	Domaine tectonique	a_0 [Å]
1708	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4105(6)
1718	Collomorphe	Frais	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4213(6)
1705	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 121, Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4228(7)
1698	Collomorphe	Oxydé	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,426(1)
1701	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,427(1)
1700	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,427(2)
1712	Collomorphe	Oxydé	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4287(8)
1699	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4289(1)
1704	Collomorphe	Oxydé	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,430(1)
1713	Collomorphe	Oxydé	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4333(8)
1711	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4334(1)
2886	Collomorphe	Frais	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,434(1)
1709	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4349(9)
1714	Collomorphe	Frais	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,435(1)
1707	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,436(2)
2885	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 1213, Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4362(4)
1717	Collomorphe	Frais	Creusaz, surface Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,438(1)
1710	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4382(9)
2887	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4404(5)
2457	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 121, Juillard, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,443(1)
2421	Collomorphe	Frais	Creusaz, gal. 111, Gisiger, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,444(3)
2319	Collomorphe	Frais	Boitsets, Lavey-les-Bains, VD, Suisse	Aiguilles Rouges	5,398(1)
1722	Collomorphe	Oxydé	Reffe, Emosson, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4130(9)
1721	Collomorphe	Frais	Creusier sur La Creusaz, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4188(8)
1726	Collomorphe	Oxydé	Van d'en Bas, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,4200(8)
945	Aciculaire	Oxydé	Van d'en Bas, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,426(3)
1725	Collomorphe	Oxydé	Creusier sur La Creusaz, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,432(2)
1737	Collomorphe	Frais	Gorge des Esserts, Giétroz, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,437(1)
2575	Collomorphe	Frais	Van d'en Bas, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,441(1)
1731	Collomorphe	Oxydé	Balayé, Finhaut, VS, Suisse	Aiguilles Rouges	5,450(5)
2739	Collomorphe	Frais	Midnite, Spokane, WA, USA	Montagnes Rocheuses	5,377(1)
1776	Collomorphe	Frais	Slavkovice, Moravie, CZ	Moravie	5,402 (1)
1758	Collomorphe	Frais	Schneeberg, Saxe, RFA	Saxe	5,405(1)
1763	Collomorphe	Frais	Příbram, Bohême, CZ	Bohême	5,411(1)
1777	Collomorphe	Frais	Crouzille, Henriette, Hte-Vienne, France	Limousin	5,4132(4)
1762	Collomorphe	Frais	Johangeorgstadt, Saxe, RFA	Saxe	5,414(2)
1759	Collomorphe	Oxydé	Bergen, Voigtland, RFA	Saxe	5,419(7)
1756	Cubo-octaèdre	Frais	Château-Lambert, Hte-Saône, France	Vosges	5,426(1)
1757	Collomorphe	Oxydé	Kruth, Ht-Rhin, France	Vosges	5,4355(6)
1751	Cube	Frais	Shinkolobwé, RDC	Katanga	5,4479(6)
1765	Collomorphe	Frais	Příbram, mine 21, Bohême, CZ	Bohême	5,450(1)
1747	Collomorphe	Frais	Col des Mines, Verbier, VS, Suisse	Pennique	5,439(1)
1739	Collomorphe	Oxydé	Schweinbielen, Naters, VS, Suisse	Aar	5,443(2)
1740	Collomorphe	Frais	Le Fou, indice 40, Iséables, VS, Suisse	Pennique	5,445(2)
2241	Collomorphe	Frais	Grand Alou, Nendaz, VS, Suisse	Pennique	5,4467(4)
2055	Collomorphe	Frais	Grand Alou, Nendaz, VS, Suisse	Pennique	5,450(1)
2240	Collomorphe	Frais	Grand Alou, Nendaz, VS, Suisse	Pennique	5,459(1)
1748	Collomorphe	Frais	Trun, Galerie Dalisch, Grisons, Suisse	Tavetsch	5,466(1)
1750	Octaèdre	Frais	Mondei, Antrona, Italie	Sud Alpin	5,469(3)
1830	Cubo-octaèdre	Frais	Tanno, Chiavenna, Italie	Sud Alpin	5,476 (2)
717	Cubo-octaèdre	Frais	Tälliboden, Saastal, VS, Suisse	Pennique	5,488(2)

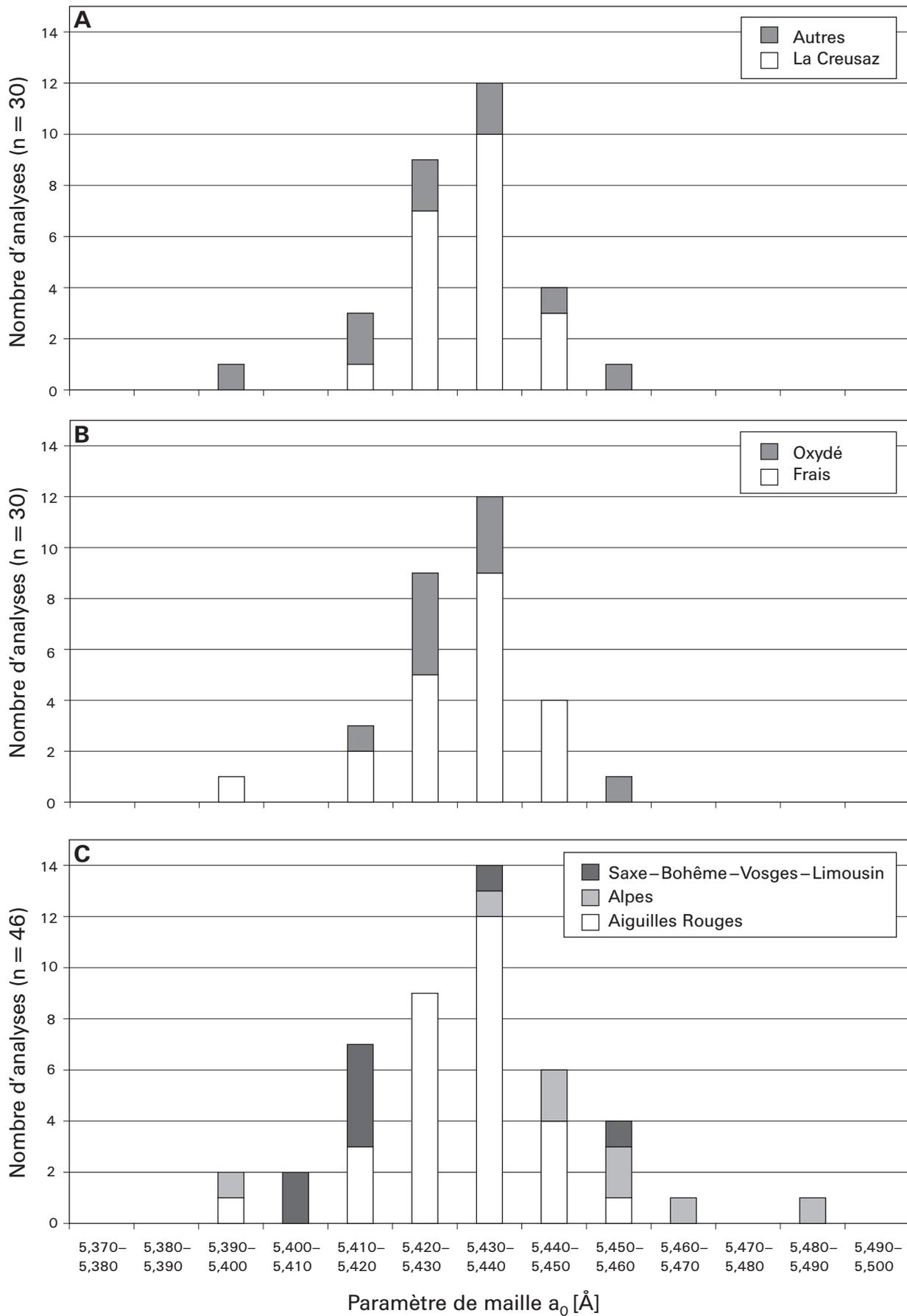
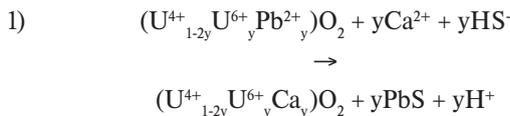


Figure 3.4: Distribution des valeurs des paramètres de maille a_0 des uraninites étudiées en fonction: A, de leur provenance, B, de leur altération (massif des Aiguilles Rouges) et C, de leur âge tardi-varisque (massif des Aiguilles Rouges, Alpes et massifs varisques européens).

L'oxydation de l'U⁴⁺ en U⁶⁺ provoque une contraction du paramètre de maille. Ainsi, la valeur de a₀ passe de 5,4682 Å pour UO_{2,03} à 5,440 Å pour UO_{2,25} (SMITH 1984).

Dans le tableau 3.2, nous constatons que la valeur de a₀ est indépendante de la teneur en Pb élémentaire qui est, sauf à Creusier, très basse (0,14–0,95% à La Creusaz: 2,82–3,68% à Creusier, 0,54% à Van d'en Bas et 0,86% à la gorge des Esserts). En considérant, par les simples relations géologiques et minéralogiques que nos uraninites possèdent un âge paléozoïque supérieur à mésozoïque inférieur, la perte massive de Pb radiogénique se serait produite lors du maximum du métamorphisme mésoalpin, vers 30 Ma. Ce laps de temps, de l'ordre de 200 Ma, est bien suffisant pour produire 2 à 3% de Pb et dilater la maille en lui conférant des valeurs typiques d'uraninites d'âge varisque à mésozoïque inférieur. A l'alpin, le Pb aurait été extrait du réseau, certainement par sulfuration. Cette perte de Pb dans les conditions du métamorphisme de degré schiste vert bas aurait provoqué immanquablement une recristallisation et la valeur de a₀ aurait été inférieure à 5,38 Å. Or nous n'observons rien de tout cela. Les valeurs de a₀ sont élevées, alors que les teneurs en Pb sont très basses. Par contre les teneurs en Ca sont hautes et c'est probablement là que réside la solution, à savoir une préservation de la «mémoire cristalline» de l'uraninite selon le mécanisme de substitution de Pb²⁺ par Ca²⁺ lors d'une sulfuration, proposé par FINCH & MURAKAMI (1999):



En faveur de ce mécanisme: le métamorphisme alpin qui a provoqué une mobilisation du S et du Pb, la galène des veines alpines de La Creusaz étant enrichie en Pb radiogénique (cf. chapitre 5). Enfin, d'autres événements thermiques de moindre ampleur se sont également produits au mésozoïque inférieur. Ils ne doivent pas être négligés dans les interprétations et sont peut-être à l'origine du Pb radiogénique des séléniosels intimement associés à l'uraninite de La Creusaz.

Etats d'oxydation de l'U et du Pb dans une uraninite de la Creusaz

L'U⁴⁺ s'oxyde facilement en U⁶⁺ et de ce fait l'uraninite s'altère facilement. C'est sous l'action de l'eau et de l'oxygène dissous que se produit cette altération, c'est-à-dire dans des conditions géologiques de surface ou du moins très proches. Il existe un autre processus d'oxydation qui n'est pas à négliger: il s'agit de l'«auto-oxydation» décrite par FRONDEL (1958). Ce phénomène singulier se base sur le principe que, dans l'uraninite, l'U se trouve essentiellement sous la forme de U⁴⁺. Après un temps donné, son produit de désintégration sera du Pb⁴⁺ (en ignorant les différents états d'oxydation des nucléides intermédiaires: Th, Ra, Rn, Po, Bi et Tl). Or Pb⁴⁺ est une espèce ionique très fortement oxydante et instable en présence de U⁴⁺; ainsi U⁴⁺ s'oxyde en U⁶⁺ et Pb⁴⁺ se réduit en Pb²⁺. Ce phénomène d'«auto-oxydation» sera donc particulièrement marqué

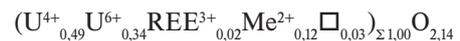
pour les uraninites très anciennes, comme pour celles du gisement d'âge protérozoïque de Cigar Lake, Saskatchewan, Canada, où le rapport U⁶⁺/U⁴⁺ varie de 0.02 à 0.75 (SUNDER et al. 1996).

Il est toujours très difficile d'obtenir de bonnes analyses chimiques d'uraninite variété pechblende avec une somme avoisinant les 100%. Il y a deux explications à cela:

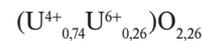
- l'uraninite variété pechblende résulte de la cristallisation d'un gel collomorphe à basse température. Ainsi, les nombreux éléments caractéristiques du milieu se trouvent dès lors piégés dans sa structure et ces derniers sont rarement tous analysés:
- à cause de l'«auto-oxydation», une part souvent importante de l'U se présente sous la forme U⁶⁺. Or le dosage des différentes valences de l'U est rarement réalisé, principalement en raison du fait qu'il est très difficile de l'effectuer in situ à l'échelle microscopique.

Nous avons eu l'opportunité d'avoir accès à un spectromètre XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et de pouvoir ainsi étudier deux uraninites variété pechblende de La Creusaz. Cette méthode analytique, appliquée aux oxydes d'U, est décrite par HANCHAR (1999).

La première analyse XPS a été effectuée sur un sphéroïde frais, récolté dans la galerie 12 du quartier Juillard (a₀=5,4228[7] Å). Cet échantillon avait été préalablement analysé par EMP et la somme moyenne des 7 analyses est de 86,2% (MGL 58262: tableau 3.2). Le dosage des différents états d'oxydation de U et de Pb a permis de ramener de manière spectaculaire cette somme à 99,3%, montrant par là l'importance du dosage de l'état d'oxydation de l'U dans l'uraninite variété pechblende. Les rapports U⁶⁺/U⁴⁺ et Pb⁴⁺/Pb²⁺ sont respectivement de 0,69 et 0,39. Les résultats des analyses EMP et XPS conduisent à établir la formule suivante:



La seconde analyse s'est portée sur un fragment bréchique d'uraninite spongieuse, noir à olivâtre, récoltée dans les travaux de surface Juillard (a₀=5,426[1] Å). De par son mauvais poli, il n'a pas été possible de faire une analyse préliminaire par EMP. L'étude XPS a donné un rapport U⁶⁺/U⁴⁺ de 0,36. Les états d'oxydation du Pb n'ont pas pu être déterminés. En se basant uniquement sur l'analyse XPS, on peut établir sommairement la formule suivante:

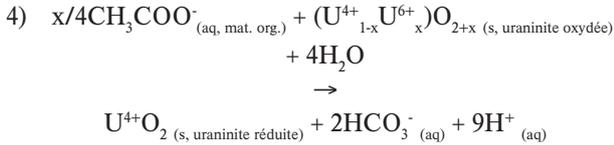
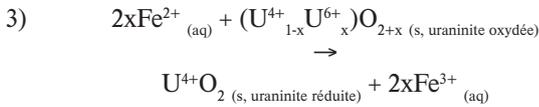
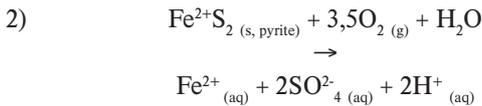


Il ressort une première constatation contradictoire de cette étude par XPS: l'uraninite fraîche récoltée en galerie est étonnamment plus oxydée que celle, spongieuse et altérée, issue d'un affleurement de surface. Il est difficile d'expliquer une telle observation. Néanmoins il n'est pas impossible que des conditions réductrices très localisées aient lieu lors des processus d'altération. La réduction partielle de U⁶⁺ en U⁴⁺ aurait alors pu se faire par le biais du Fe²⁺ issu de l'oxydation de la pyrite, très fréquente dans les filons de La Creusaz et/ou par les acides organiques issus de la mince couche de sol humique.

Tableau 3.2: Analyses chimiques à la microsonde électronique et paramètres a_0 de la maille cubique de quelques uraninites variété pechblende du massif des Aiguilles Rouges. Légendes: n.a. = non analysé; * = dosage de l'état d'oxydation de U et Pb par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy).

Provenance	La Creusaz, surface Juillard	La Creusaz, galerie 111 Gisiger	La Creusaz, galerie 111 Gisiger	La Creusaz, Galerie 12 Juillard	Creusier sur La Creusaz	Creusier sur La Creusaz	Van d'en Bas	Gorge des Esserts, Giétroz
N° MGL	58019	NM 1699	58007	58262	58038Ligne 1	58038Ligne 2		50079
a_0 [Å]	5,434(1)	5,4289(1)	5,4404(5)	5,4228(7)	5,4188(8)		5,4200(8)	5,437(1)
n	1	13	10	7	20	9	8	11
UO ₂ + UO ₃	85,92	88,54	90,53		82,75	83,16	82,00	79,58
UO ₂ *	n.a	n.a	n.a	54,32	n.a	n.a	n.a	n.a
UO ₃ *	n.a	n.a	n.a	40,07	n.a	n.a	n.a	n.a
TiO ₂	<0,01	<0,01	<0,01	n.a	<0,01	<0,01	0,05	n.a
PbO + PbO ₂	1,28	1,02	0,72		3,97	3,03	0,59	0,92
PbO*	n.a	n.a	n.a	0,11	n.a	n.a	n.a	n.a
PbO ₂ *	n.a	n.a	n.a	0,05	n.a	n.a	n.a	n.a
CaO	n.a	n.a	n.a	2,23	7,10	6,97	n.a	0,99
SrO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
FeO	0,45	0,44	1,15	0,84	0,56	0,77	0,87	0,24
MnO	0,08	0,09	0,08	n.a	0,17	0,17	0,16	n.a
ZnO	0,02	0,03	0,03	n.a	0,27	0,31	0,03	n.a
CuO	n.a	n.a	n.a	<0,01	n.a	n.a	n.a	<0,01
Al ₂ O ₃	0,09	0,17	0,35	0,20	0,17	0,54	0,22	0,12
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,01	n.a	<0,01	0,01	0,01	n.a
Y ₂ O ₃	0,04	1,06	0,44	0,77	0,37	0,32	2,06	1,34
La ₂ O ₃	n.a	n.a	n.a	0,10	n.a	n.a	n.a	0,23
Ce ₂ O ₃	n.a	n.a	n.a	0,36	n.a	n.a	n.a	1,16
Nd ₂ O ₃	n.a	n.a	n.a	0,26	n.a	n.a	n.a	1,09
P ₂ O ₅	n.a	n.a	n.a	0,05	n.a	n.a	n.a	0,06
As ₂ O ₅	n.a	n.a	n.a	<0,01	n.a	n.a	n.a	0,18
V ₂ O ₅	<0,01	0,04	0,03	n.a	0,23	0,20	0,18	n.a
Somme [%]	87,91	91,40	93,34	99,36	95,59	95,48	86,17	85,91
U total	95,44	92,86	91,74		67,78	66,79	88,01	85,00
U ⁴⁺	n.a	n.a	n.a	48,79	n.a	n.a	n.a	n.a
U ⁶⁺	n.a	n.a	n.a	33,97	n.a	n.a	n.a	n.a
Ti ⁴⁺	0,01	0,01	0,01	n.a	0,01	0,01	0,19	n.a
Pb total	1,73	1,29	0,87		3,94	2,96	0,76	1,05
Pb ²⁺	n.a	n.a	n.a	0,11	n.a	n.a	n.a	n.a
Pb ⁴⁺	n.a	n.a	n.a	0,05	n.a	n.a	n.a	n.a
Ca ²⁺	n.a	n.a	n.a	9,63	23,45	23,60	n.a	4,50
Sr ²⁺	0,01	0,01	0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01	<0,01
Fe ²⁺	1,68	1,57	3,93	2,81	1,55	2,09	3,14	0,87
Mn ²⁺	0,34	0,38	0,32	n.a	0,54	0,52	0,65	n.a
Zn ²⁺	0,06	0,12	0,09	n.a	0,72	0,79	0,10	n.a
Cu ²⁺	n.a	n.a	n.a	0,01	n.a	n.a	n.a	<0,01
Al ³⁺	0,54	0,93	1,86	1,75	0,72	2,12	1,24	1,14
Cr ³⁺	0,09	0,04	0,03	n.a	0,01	0,02	0,04	n.a
Y ³⁺	0,10	2,65	1,06	1,66	0,73	0,61	5,30	3,01
La ³⁺	n.a	n.a	n.a	0,14	n.a	n.a	n.a	0,36
Ce ³⁺	n.a	n.a	n.a	0,53	n.a	n.a	n.a	1,80
Nd ³⁺	n.a	n.a	n.a	0,38	n.a	n.a	n.a	1,65
Pb ²⁺	n.a	n.a	n.a	0,17	n.a	n.a	n.a	0,23
As ⁵⁺	n.a	n.a	n.a	<0,01	n.a	n.a	n.a	0,39
V ⁵⁺	<0,01	0,14	0,08	n.a	0,54	0,48	0,56	n.a
Somme At. %	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Les équations d'oxydo-réduction suivantes peuvent alors être invoquées:



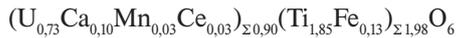
Ces réactions peuvent même être conjointes dans des processus enzymatiques microbiens (LOVELY et al. 1991). Enfin l'aspect spongieux de l'uraninite offre ainsi une grande surface de réaction facilitant ainsi sa réduction.

Le second résultat contradictoire est pour l'instant inexplicable: la présence d'un peu de Pb^{4+} dans l'uraninite. Ce puissant oxydant ne devrait théoriquement pas exister en présence de U^{4+} , du reste SUNDER et al. (1996) ne l'avaient pas observé dans l'uraninite de Cigar Lake.

3.2.2 Brannérite, monoclinique

$(\text{U}, \text{Ca}, \text{Y}, \text{Ce})(\text{Ti}, \text{Fe})_2\text{O}_6$

C'est un minéral accessoire discret de l'épisyénite uranifère de Balayé près de Finhaut. La brannérite y apparaît sous la forme d'inclusions prismatiques dans la chlorite avec anatase et ilménite. NEGGA (1984) a effectué quatre analyses de la brannérite de Balayé, conduisant à la formule moyenne suivante:



De la brannérite est à l'origine de la radioactivité anormale des blocs de paragneiss veinées de quartz et de brèche à éléments de paragneiss récoltés dans les éboulis au pied des Petits Perrons, au-dessus de La Creusaz (cf. tableau 5.12, analyses XRF n° 65 et 66). La brannérite en cristaux automorphes isolés, de l'ordre de 10 μm , est particulièrement concentrée dans la bordure de réaction entre les éléments de paragneiss et le ciment à calcite, dolomite, quartz et barytine de la brèche. Cette bordure est constituée essentiellement de chlorite issue de la déstabilisation de la biotite primaire légèrement titanifère. Cette altération libère du Fe^{2+} et un colloïde de formule hypothétique $[\text{Ti}^{4+}(\text{OH})_4]_n$ présentant une forte affinité vis à vis l'U des solutions hydrothermales. Il en résulte la formation de brannérite consécutive à la réduction de l' U^{6+} par le Fe^{2+} puis à sa fixation par $[\text{Ti}^{4+}(\text{OH})_4]_n$ suite aux réactions suivantes:

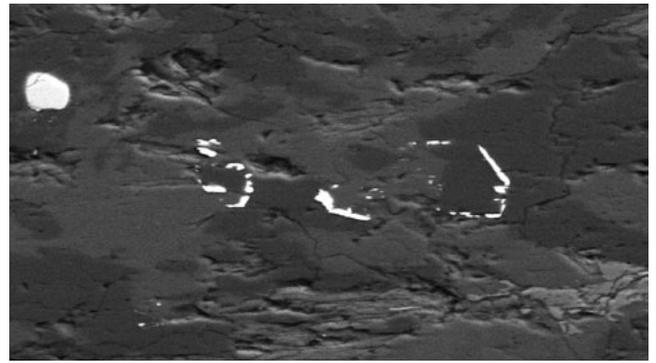
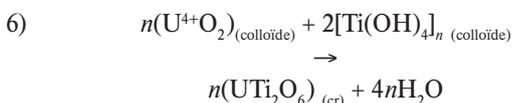
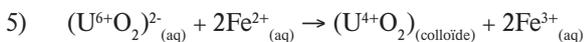


Figure 3.5: Brannérite (blanc) moulant des cristaux fantômes de rutile. Grain de zircon (gris clair) et matrice gneissique de quartz, feldspath et chlorite (divers tons de gris). Eboulis SE des Petits Perrons sur La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 500 μm .

La brannérite ainsi produite se caractérise par la présence d'un peu de Fe dans sa composition, ce qui est le cas aux Petits Perrons. Plus exceptionnellement, ce minéral constitue des couronnes autour d'anciens grains fantômes de rutile, originellement inclus dans la biotite, puis libérés lors de sa chloritisation (figure 3.5).

Que ce soit à Balayé ou aux Petits Perrons, le dépôt de brannérite est intimement lié à la chloritisation de la biotite. Ce mécanisme, qui affecte le granite de Vallorcine dans les épisyénites, est donc postérieur à la mise en place de celui-ci.

Dans le massif voisin du Mont Blanc, nous avons mis en évidence la brannérite en inclusions dans des cristaux de quartz au sein des fentes tardi-alpines (10 Ma) à scheelite, fluorite, pyrite, or natif qui lardent le porphyre quartzifère de la Tête des Econduits au Mont Chemin (MEISSER 1998 b, c, 1999 a).

3.2.3 Sénaïte, rhomboédrique

$\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Mn})_{21}\text{O}_{38}$

C'est une espèce du groupe de la crichtonite qui est accessoire dans les veines alpines à quartz, chlorite et albite recoupant les grès du Carbonifère tardif de la région de Collonges - Dorénaz. La sénaïte peut se confondre facilement avec des cristaux trapus d'hématite, toutefois il semble que ces deux espèces ne coexistent pas dans les fissures que nous avons étudiées.

La première mention de sénaïte dans la région de Collonges remonte à 1978. STALDER & BÜHLER (1987) décrivent les cristaux de cette découverte et en font une analyse chimique. Pour de nombreux cristalliers c'est une espèce exotique qui reste néanmoins très rare dans la région. Pourtant, dans les années 1980 et 1990, le cristallier B. Veigel découvre plusieurs fissures particulièrement riches en sénaïte dont l'association comporte en outre: quartz, chlorite, albite, anatase et exceptionnellement chernovite-(Y) et xénotime-(Y) arsenical.

Les cristaux que nous avons étudiés proviennent de la fissure du Gros Tiu près de Plex au-dessus de Collonges. La sénaïte y constitue de minuscules cristaux, pourtant très nombreux. Ils se sont développés de manière singulière,

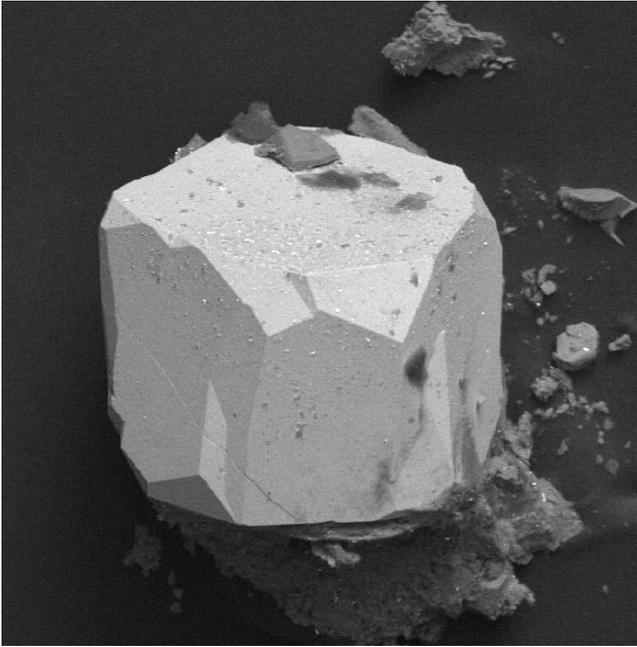
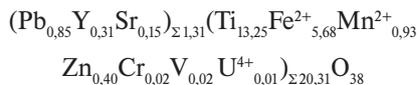


Figure 3.6: Sénéite. Plex, Collonges (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 800 μm .

uniquement sur la roche encaissante déminéralisée et jamais sur les cristaux de quartz. La sénéite possède un éclat submétallique très vif et les cristaux noir intense, mais très brillants, atteignent 0,2 à 1 mm. On observe un fort développement du pinacoïde {00.1}, qui constitue une face subhexagonale. Sur le plan équatorial, de nombreuses facettes ainsi que des angles rentrants caractérisent également les cristaux.

Les analyses chimiques de la sénéite de Plex, ainsi que celles des autres minéraux titanifères des fissures alpines examinées sont présentées dans le tableau 3.3. La sénéite se caractérise par la présence significative de Mn, Zn et Y. L'U est systématiquement présent dans les analyses, mais à une teneur inférieure à 0,3%. La formule calculée est ($n=10$):



A ce jour, la sénéite n'a été découverte que dans la partie orientale du massif. Elle est inconnue dans les grandes fissures alpines de la région de Salvan ou de Tête Noire.

La sénéite est sporadique dans les Alpes, comme à Disentis (GR), au Grimsel (BE) et au Cherbadung (VS) pour ne citer que les localités fournissant des cristaux spectaculaires (STALDER & BÜHLER 1987). Nous l'avons analysée dans les veines alpines du porphyre quartzifère de la Tête des Econduits au Mont Chemin (VS), massif du Mont Blanc (MEISSER, 1998 b, c, 1999 a) ainsi qu'à Pierre Château en Savoie (F) dans le massif de Belledonne qui constitue le prolongement géologique sud occidental du massif des Aiguilles Rouges (DE ASCENÇÃO GUEDES & MEISSER 2002). La nouvelle espèce cleusonite, qui est le terme uranifère de la sénéite (Y et Sr sont substitués par l'U), a été découverte au lac de Cleuson près de Nendaz (VS) (WÜLSER et al. 2005).

3.2.4 Fergusonite-(Y), tétragonal YNbO_4

C'est dans un grain de schörl (tourmaline commune) du torrent du Peseux que nous avons observé ce minéral. Recoupée par une fine veinule d'uraninite, l'inclusion xénomorphe de fergusonite-(Y) mesure $45 \times 70 \mu\text{m}$, son analyse EDS montre essentiellement Nb, Y et O accompagnés d'un peu de Si, Th, U, Ca, Ti, Nd, Ce, Dy, Er et Gd. Basée uniquement sur cette analyse, l'identification reste toutefois incertaine.

D'autres espèces minérales comme la samarskite-(Y), l'yttrocolumbite-(Y) et l'yttropyrochlore-(Y) possèdent la même composition chimique qualitative. Une analyse de la minuscule veine d'uraninite, de $10 \times 30 \mu\text{m}$ au sein de la fergusonite-(Y) montre la présence massive de U, Y et O et d'un peu de Pb.

La fergusonite-(Y) est un minéral accessoire des granites alcalins comme ceux d'Evisa en Corse (PARFENOFF et al. 1973). En Suisse, c'est un constituant mineur du méta-granite calédonien de Thyon (BUSSY et al. 1996). D'autre part, la fergusonite-(Y) est parfois commune dans les pegmatites granitiques et c'est peut-être dans ce type de roche filonienne, parfois fréquente dans l'Arpille et dans la bordure du granite de Vallorcine, qu'il faut voir l'origine du grain découvert dans le torrent du Peseux.

3.3 Silicates à uranium tétravalent

3.3.1 Coffinite, tétragonal $\text{USiO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

La coffinite est le principal porteur d'uranium dans les indices situés sur la rive droite de la vallée du Rhône (Plex, Les Boitsets, Eslés). Elle apparaît systématiquement sous la forme d'une myriade de minuscules cristaux aciculaires de quelques microns souvent groupés en agrégats nébuleux noirs et inclus dans le quartz (figure 3.7).

Aux Boitsets, son analyse chimique qualitative par EDS montre, outre la présence massive de U, Si et O, un peu de Pb, Fe et P ou Y (indiscernables entre eux par cette méthode). Le diagramme de poudre, même après 60 h d'exposition ne présente que la ligne principale de diffraction à 3,48 Å. Il est possible que ce minéral soit partiellement métamicté (LUMPKIN & CHAKOUMAKOS 1988).

La coffinite constitue des inclusions globulaires de l'ordre de $3 \mu\text{m}$, très rares, au sein de la pyrite oxydée de l'indice de Gré Delley. C'est le seul porteur d'U dans l'indice de Plex, où les minuscules cristaux aciculaires se groupent au sein du quartz pour constituer des agrégats nébuleux noirs et millimétriques.

A Creusier, la coffinite est fréquente. Elle remplace partiellement les sphéroïdes d'uraninite ou remplit les fissures affectant cette dernière (figure 3.2). De la coffinite très tardive, certainement alpine, constitue des remplissages entre les clivages de la calcite (figure 3.8).

La coffinite est plus discrète à La Creusaz, où elle apparaît en minuscules cristaux aciculaires dispersés dans le quartz et associés à l'uraninite et aux sulfures. Elle remplace partiellement des sphéroïdes d'uraninite recoupés par des veines tardi-alpines à quartz, chlorite et albite. Dans ce dernier cas, la coffinite est riche en Ca et Fe. C'est également

Tableau 3.3: Analyses chimiques à la microsonde électronique de quelques minéraux titanifères des fissures alpines du massif des Aiguilles Rouges (n.a.=non analysé).

Minéral	Sénaïte		Aeschynite-(Y)	Anatase	Brookite
Provenance	Gros Tiu, Plex sur Collonges (VS)		Miéville (VS)	Salvan (VS)	Salvan (VS)
N° MGL	58848		58500	65882	65879
n	10	Variabilité (min.–max.)	1	1	1
Al ₂ O ₃	0,13	(0,08–0,15)			
TiO ₂	54,71	(54,02–56,26)	38,31	98,86	99,22
V ₂ O ₃	0,11	(0,01–0,36)	<0,01	<0,01	<0,01
Cr ₂ O ₃	0,08	(0,03–0,13)	<0,01	0,01	0,02
MnO	3,41	(3,11–3,57)	<0,01	<0,01	<0,01
FeO	23,44	(21,66–24,21)	0,04	0,05	0,16
ZnO	1,69	(1,56–1,82)	n.a.	n.a.	n.a.
SrO	0,78	(0,65–0,83)	n.a.	n.a.	n.a.
Y ₂ O ₃	1,80	(1,61–2,33)	n.a.	n.a.	n.a.
PbO	9,78	(9,11–10,15)	n.a.	n.a.	n.a.
UO ₂	0,16	(0,01–0,34)	n.a.	n.a.	n.a.
Nb ₂ O ₅	0,30	(<0,01–0,31)	8,43	0,16	0,19
Ta ₂ O ₅	n.a.		1,98	0,03	0,08
Somme%	96,91		–	99,11	99,67
	A. p. f. u. sur 38 atomes d'oxygène			At. %	At. %
Al ³⁺	0,05				
Ti ⁴⁺	13,25			99,82	99,66
V ³⁺	0,02			<0,01	<0,01
Cr ³⁺	0,02			0,01	0,02
Mn ²⁺	0,93			<0,01	<0,01
Fe ²⁺	5,68			0,06	0,18
Zn ²⁺	0,40				
Sr ²⁺	0,15				
Y ³⁺	0,31				
Pb ²⁺	0,85				
U ⁴⁺	0,01				
Nb ⁵⁺	0,03			0,10	0,11
Ta ⁵⁺	<0,01			0,01	0,03

un constituant mineur des rares veines alpines à remplissage de chamosite et de calcite.

Des cristaux aciculaires millimétriques, noirs et pulvérulents, noyés dans du quartz ont été exceptionnellement observés à Van d'en Bas. L'analyse par XRD a montré qu'il s'agit d'uraninite très oxydée (lignes très larges) épigénisant partiellement de la coffinite. Le diagramme de poudre obtenu présente une faible ligne à 3,48 Å, correspondant à la diffraction la plus intense de la coffinite.

Dans l'orthogneiss mylonitisé de l'indice du Vieux Emosson, la coffinite apparaît en agrégats nébuleux constitués de minuscules cristaux aciculaires (1–2 µm) inclus dans le plagioclase.

3.3.1.1 Un isograde métamorphique basé sur le couple coffinite-uraninite ?

Les études expérimentales montrent que la réaction



n'est possible qu'en dessous de 360 °C. Au-delà, la coffinite se décompose (CUNNEY et al. 1992).

Sur notre terrain d'étude, la coffinite est particulièrement abondante dans les gîtes situés dans les parties les plus externes du massif des Aiguilles Rouges, c'est-à-dire dans les zones où le métamorphisme alpin fut moins marqué. C'est le cas des indices des Boitses et de Plex, où la

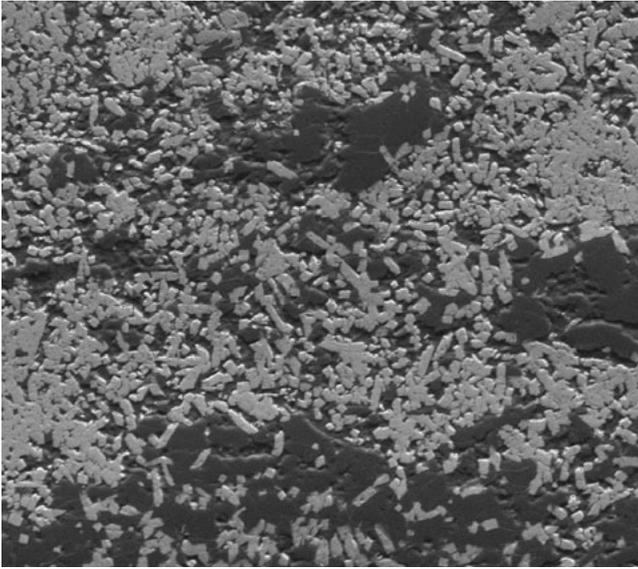


Figure 3.7: Coffinite (gris clair) dans quartz (noir). Les Boitses, Lavey-les-Bains (VD). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 900 μm .

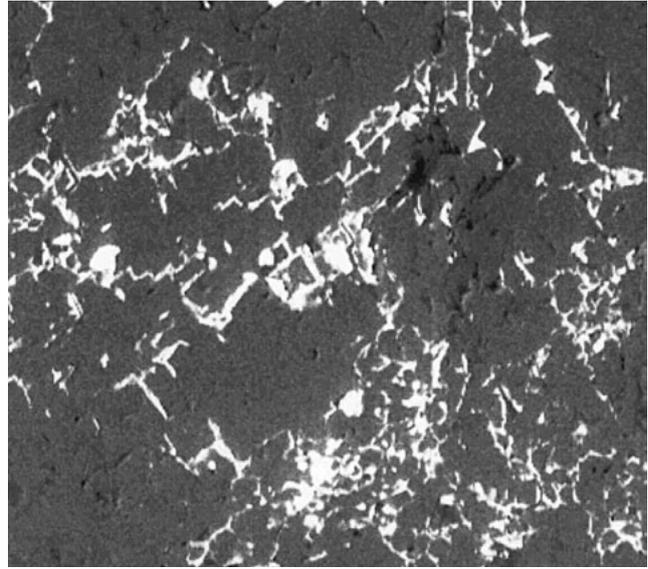


Figure 3.8: Coffinite (blanc) moulant des clivages de calcite (noir). Indice de Creusier sur La Creusaz (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 400 μm .

coffinite est même le seul porteur d' U^{4+} , exception faite d'un minuscule grain d'uraninite aux Boitses. A La Creusaz, dans le gisement le plus interne, la coffinite est plutôt rare et c'est l'uraninite qui domine nettement. Dans les gîtes étudiés, le quartz est toujours abondant.

Comme nous l'avons déjà vu dans le chapitre 1.4, les conditions du métamorphisme mésoalpin dans le massif des Aiguilles Rouges sont de l'ordre de $\sim 275^\circ\text{C}$ dans la partie externe et $\sim 320^\circ\text{C}/2\text{ kbar}$ la zone la plus interne. Ces conditions thermiques restent toujours favorables à la formation de coffinite à partir de l'uraninite et du quartz.

Malgré tout, on observe dans le massif une certaine zonation avec abondance de coffinite dans les gîtes externes et raréfaction dans les gîtes internes. A l'appui de l'existence de cet isograde, relevons que la coffinite n'a jamais été observée dans les gisements d'U du Pennique valaisan et qui ont subi un métamorphisme de faciès schiste vert moyen à élevé, nettement supérieur à la limite de stabilité du minéral (HÜGI et al. 1967, DE QUERVAIN 1973, FELDMANN 1986, EIKENBERG & KÖPPEL, 1995).

Comme le montrent nos observations, la possibilité d'utiliser la disparition de la coffinite comme isograde dans le métamorphisme régional est bien réelle.

Pour l'instant ces observations ne concernent que les gîtes des Aiguilles Rouges et le Pennique valaisan. Il serait intéressant de rechercher la coffinite, un minéral discret souvent difficile à distinguer de l'uraninite, dans les indices d'U du Permien détritique au NE de la Suisse. Ces derniers sont localisés dans des conglomérats ou des volcanites évoluant du faciès zéolite-prehnite à Mürtschenalp (SG) jusqu'au faciès schiste vert moyen à Affeier (GR). Toutefois, il semble que la présence de polymorphes de TiO_2 (rutile et anatase), particulièrement abondants dans ces séries, constitue un obstacle: la réaction de formation de la brannérite,



se faisant avant celle de la coffinite et consommant ainsi toute l'uraninite disponible. Or les études minéralogiques sur ces gîtes ont justement montré une grande abondance de brannérite (BÄCHTIGER 1963, BURKHARD et al. 1985, STAUB 1983).

3.3.2 Thorite, tétragonal $(\text{Th}, \text{U})\text{SiO}_4$

Bien que la thorite ne soit pas à proprement parler un minéral uranifère, la présence d'un peu d'U en substitution du Th dans sa structure (variété «uraniothorite») place sa description dans ce chapitre. Sur le terrain étudié, nous avons mis en évidence la thorite dans quatre gîtes:

- dans les alluvions du torrent du Peseux, en cristaux automorphes de 10 à 30 μm , de faciès tétragonal (isotype du zircon), souvent fortement fracturés et de couleur grisâtre à brunâtre à cause de la métamictisation. L'analyse chimique par EDS montre la présence massive de Th, Si et O avec des traces d'U;
- au Vieux Emosson, l'indice d'U recèle des quantités appréciables de thorite uranifère en minuscules cristaux automorphes de l'ordre de 20 μm , parfois inclus dans la titanite et associés à la monazite-(Ce) uranifère (figure 3.9). L'analyse chimique qualitative par EDS montre la présence massive de Th, U, Si et O avec un peu de P, Ca, Ti et V;
- à la carrière de La Gueula, observée une seule fois sous la forme de minuscules inclusions (1 à 4 μm) xénomorphes dans la monazite-(Ce) du granite de Vallorcine. Cette thorite contient un peu de P;
- à la mine de La Creusaz, comme exsolutions microscopiques automorphes issues de la destabilisation de la monazite-(Ce) en allanite-(Ce) et en fluorapatite au sein d'un paragneiss à passées leucocrates (cf. figure 3.21).

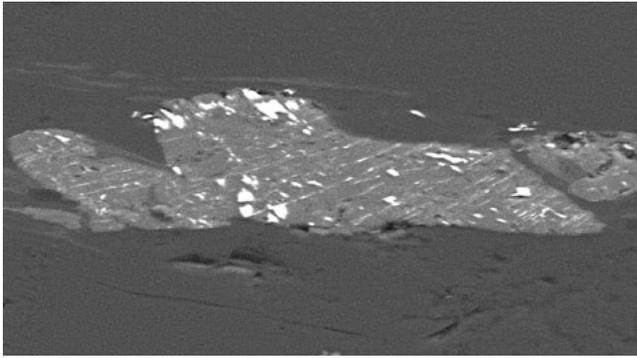


Figure 3.9: Thorite uranifère (blanc) en inclusions orientées dans la titanite (gris) et martice de quartz (noir). Indice du Vieux Emosson (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 300 µm.

Nous avons également observé de la thorite dans le granite central et le porphyre quartzifère de la partie suisse du massif du Mont Blanc (MEISSER & ANSERMET 1993). Les sources primaires de ce minéral ne manquent donc pas dans la région et il serait hasardeux d'en définir une pour la thorite détritique présente dans le torrent du Peseux.

La thorite est un minéral accessoire fréquent des granitoïdes des Alpes centrales. Aux côtés de la monazite-(Ce) et de l'allanite-(Ce), c'est le principal porteur du Th (BAJO et al. 1983).

3.4 Phosphates et arséniate à uranium tétravalent

3.4.1 Xénotime-(Y) et chernovite-(Y), tétragonal (Y, U, Ca, REE)(P, As, V)O₄

3.4.1.1 Dans le filon bréchiue uranifère de Gré Delley (VD)

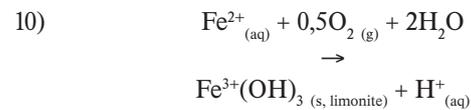
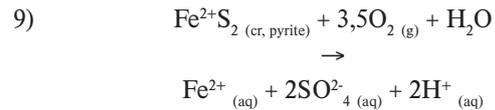
Le xénotime-(Y) uranifère est le porteur principal de la radioactivité dans l'indice d'U de Gré Delley.

L'analyse chimique qualitative par EDS montre la présence de Y, P, As, Si, U, Ca et O avec des traces de V, Nd et Fe.

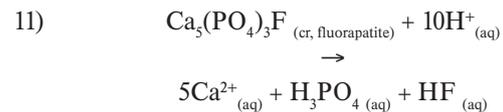
A Gré Delley, le xénotime est nettement tardif par rapport aux autres minéraux primaires, comme le démontrent les observations suivantes: il remplace partiellement la pyrite automorphe, remplit les fractures du filon broyé et se présente en agrégats strictement xénomorphes ce qui est contraire à sa forte tendance à former des cristaux isolés et bien individualisés (cas des granitoïdes et des veines alpines).

Parmi les autres minéraux de terres rares et d'U associés, on note la présence de kaïnosite-(Y) en cristaux automorphes primaires ainsi que des reliques de coffinite. La pyrite est presque totalement limonitisée et la fluorapatite est un minéral accessoire fréquent des épontes de rhyolite ou de microgranite du filon. Dès lors, il est possible de proposer la succession de réactions et de substitutions suivantes aboutissant à la néoformation du xénotime-(Y) uranifère:

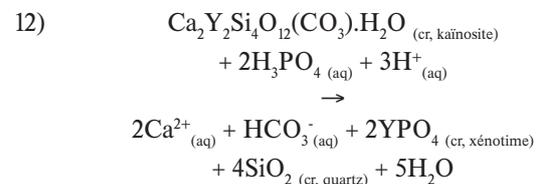
Oxydation de la pyrite par un fluide oxygéné (météorique):



Protonation de la fluorapatite:



Protonation et phosphatation de la kaïnosite-(Y):



Lors de la cristallisation du xénotime-(Y), l'incorporation de U, Ca et Si peut se faire selon les règles de substitutions suivantes (FÖRSTER 1998):



Dans le cas du xénotime-(Y), la substitution partielle ou totale de P⁵⁺ par As⁵⁺ et V⁵⁺ conduit aux pôles arséniate, chernovite-(Y) (GRAESER et al. 1973) et vanadate, wakefieldite-(Y) (HOGART & MILES 1969). Ces trois minéraux tétragonaux sont isotypes I₄/amd.

Dans le cas de la néoformation du xénotime-(Y) uranifère de l'indice de Gré Delley, le centre de réaction est constitué par les cristaux de pyrite en cours d'oxydation car il s'agit de la seule espèce de l'association minérale qui puisse donner des H⁺ lors de son oxydation.

3.4.1.2 Dans les veines alpines au sein des grès du Carbonifère de Dorénaz et de Tête Noire (VS)

De la chernovite-(Y) ainsi que du xénotime-(Y) arsenical ont été découverts dans des fissures alpines au sein des grès du Carbonifère tardif. Les gîtes se situent dans le secteur de Plex-Saleudan entre Collonges et Dorénaz. La chernovite-(Y) se présente en prismes tétragonaux trapus {100} terminés par des pyramides {101}. Le prisme est très souvent courbé, la section à la base du cristal étant plus petite que celle du prisme terminal (figure 3.10). Les cristaux, inférieurs au millimètre, s'accolent et forment des agrégats mamelonnés pouvant atteindre 1 cm², où seules les pyramides émergent. La couleur est rose très pâle à beige. Quant au xénotime-(Y) arsenical il montre des prismes tétragonaux terminés par une pyramide, par contre les cristaux ne

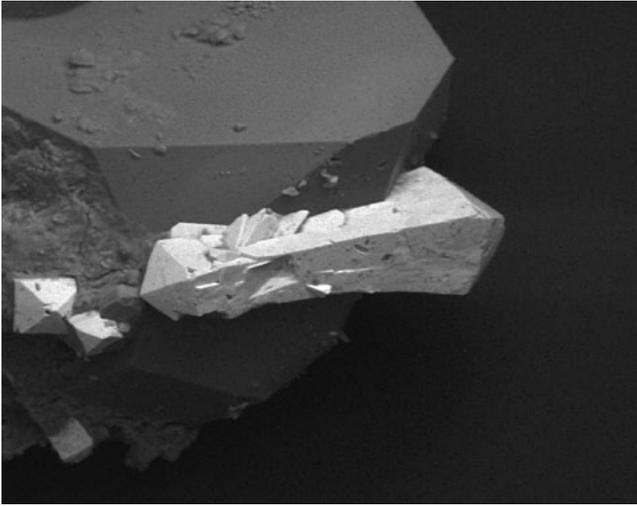


Figure 3.10: Chernovite-(Y) sur quartz. Plex-Saleudan, Collonges (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 800 μm .

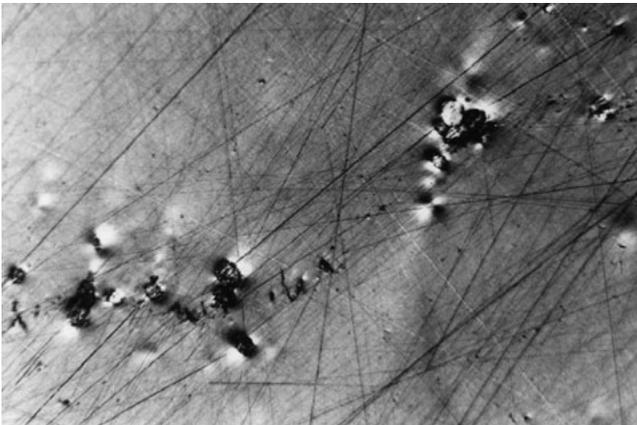


Figure 3.11: Halos et ellipses fortement anisotropes dans l'anthracite uranifère de La Méreune, Dorénaz (VS). Cliché en lumière réfléchie polarisée et immersion d'huile. Longueur réelle de l'image: 200 μm .

sont pas courbés et la couleur est jaune pâle. L'association comporte en outre les espèces suivantes: quartz, albite, hématite, clinocllore, anatase et sénéaïte. Dans cette association, la chernovite-(Y) et le xénotime-(Y) arsenical recouvrent les autres minéraux: leur apparition est donc tardive. La présence de ces minéraux arsenicaux dans des veines alpines corrobore les nombreuses observations faites dans l'ensemble du domaine alpin sur une mobilisation et un dépôt tardif d'As lors des phénomènes de rétro-morphose tardi-alpins.

Les caractéristiques chimiques et cristallographiques de la chernovite-(Y) et du xénotime-(Y) arsenical de Dorénaz sont présentées dans le tableau 3.4. On constate que la zonation des cristaux traduit une variabilité de la teneur en mol. % de YAsO_4 . Les volumes de la maille élémentaire sont évidemment intermédiaires entre ceux des deux pôles. La teneur en U est faible: la même constatation peut être faite avec la sénéaïte et la monazite-(Ce) des fissures alpines lardant les grès du Carbonifère de la région étudiée. Ceci démontre que l'U a été très peu mobilisé lors de la formation et du remplissage tardi-alpin de ces fissures.

Signalons à titre anecdotique la présence exceptionnelle (deux cristaux décrits) de xénotime-(Y) en cristaux aciculaires grisâtres dans les veines alpines de Tête Noire (FREY 1974).

Rappelons que la chernovite-(Y) est une espèce très rare, découverte à ce jour uniquement dans six autres localités à l'échelle mondiale. On la connaît dans les gisements de Fe et Mn de Fianel (GR), de Ligurie (Italie) et dans l'orthogneiss du Gischhorn et du Wannigletscher, Binn (VS). Dans ces quatre localités, la chernovite-(Y) se localise dans des fentes et fissures alpines tardives. C'est également un constituant accessoire des grès du Cénomaniens du gisement d'U d'Hamr en Bohême du nord (République Tchèque) et des schistes métamorphiques de la localité-type de Maldyhyrd dans l'Oural polaire (Russie).

3.5 Matière organique uranifère

3.5.1 Anthracite uranifère

Bien que l'anthracite ne soit pas un minéral, le fait qu'il recèle un peu d'U le place naturellement dans ce chapitre. Le seul échantillon d'anthracite radioactif que nous avons étudié de manière exhaustive, a été récolté à quelques dizaines de mètres de l'entrée de la galerie du niveau I de la mine de La Méreune (niveau 1585 m); il recèle 146 ppm d'U (cf. figure 2.13).

Une tranche sciée a été placée pendant 14 jours sur un film sensible et l'autoradiographie obtenue a permis de constater que la distribution de la radioactivité est concordante à la sédimentation, mais sécante à la schistosité alpine. La partie la plus radioactive a servi à la confection d'une surface polie. Son examen, sous le microscope métallographique en lumière polarisée et sous immersion d'huile, montre une multitude d'halos et d'ellipses fortement anisotropes (figure 3.11). Plus rarement, des fractures de retrait s'observent autour de ces anomalies. Ces phénomènes optiques singuliers correspondent aux concentrations microscopiques d'U: sous l'effet des radiations, la matière organique en cours d'évolution subit une maturation rapide un «radiométamorphisme», la polymérisation et la décarboxylation des substances organiques s'effectuant plus rapidement que lors de la diagenèse.

L'augmentation du pouvoir réflecteur et l'anisotropie optique de l'anthracite de La Méreune rappellent immédiatement une graphitisation locale. Nous l'avons vérifié: un fragment finement pulvérisé, déminéralisé grâce à un traitement par $\text{HF} + \text{H}_2\text{SO}_4$ le purifiant ainsi à 95,1% de C (dosage au coulomat), a été analysé par XRPD (caméra Guinier-Hagg). Aucune diffraction n'a été observée, cet anthracite étant amorphe malgré son irradiation. Un examen attentif au SEM réalisé en mode BSE, dans l'espoir de mettre en évidence d'éventuels minéraux porteurs d'U, s'est révélé décevant: aucun minéral uranifère n'a été décelé, seules quelques inclusions de pyrite framboïdale et des passages phylliteux ont été observés.

L'examen microscopique de trois sections polies d'anthracite pur des mines de Collonges (MGL8152) et de Vernayaz (MGL8154) ainsi que du Plateau de Fully

Tableau 3.4: *Caractéristiques chimiques et cristallographiques de la chernovite-(Y) et du xénotime-(Y) arsenical de Dorénaz (VS).*

	Chernovite-(Y) Dorénaz (VS) MGL 65921	As-Xénotime-(Y) Dorénaz (VS) MGL 65877	YAsO ₄ Synthétique PDF 13-429	YPO ₄ Synthétique PDF 9-377
YAsO ₄ , mol. % (min.–max.)	56–68 (n=6)	28–38 (n=13)	100	0
U [wt. %]	0,25 (n=6)	0,11 (n=13)		
a [Å]	7,031(7)		7,039	6,885
c [Å]	6,223 (6)		6,292	5,982
V [Å ³]	307,63		311,75	283,56

(MGL 58018) n'a pas mis en évidence d'anomalies optiques liées à des radiations.

Citons à ce sujet que dans l'industrie des polymères, la radioactivité intense favorise les processus de vulcanisation et de polymérisation de certaines substances organiques. Comme autre exemple de polymérisation activée par le rayonnement, nous rappellerons que la première substance photosensible expérimentée par Niepce était une solution de «bitume de Judée» déposée sur une plaque. Le développement de l'image s'effectuait grâce à la solubilité moins grande dans de l'essence des parties illuminées. On retrouve cette propriété dans les matières irradiées naturellement lors des processus géologiques. Les charbons, bitumes et asphaltes en cours de maturation se comportent donc comme de véritables films, témoins d'événements géochimiques qui mettent en jeux des éléments radioactifs.

3.5.1.1 Recherche des fullerènes dans l'anthracite de Dorénaz

Rappelons qu'un fullerène est une molécule composée de carbone et dont la forme la plus habituelles est celle d'une sphère, plus rarement d'un ellipsoïde, d'un tube ou d'un anneau. D'aspect macroscopique similaire au graphite, les fullerènes sont contrairement à ce dernier solubles dans certains solvants organiques. Le fullerène le plus fréquent est une molécule sphérique constitué de 60 atomes de carbone (C₆₀). La synthèse naturelle des fullerènes n'est possible que dans des conditions très énergétiques: incendies de forêts, chutes de météorites, impacts de foudre et métamorphisme de haut degré thermique (BUSECK et al. 1992, BECKER et al. 1994, HEYMANN et al. 1994).

Il paraît évident que de tels composés peuvent également résulter d'une longue irradiation de la matière carbonneuse. Afin de mettre en évidence l'éventuelle présence de fullerènes à La Méreune, deux échantillons d'anthracite uranifère (MGL 58058) et non-uranifère (MGL 58287), ont été analysés.

Anthracite non uranifère MGL 58287

Sur le spectre ¹³C RMN de la figure 3.12 on observe clairement le signal des solvants (toluène et C₆D₆). Deux signaux à 135,3 et 144,9 ppm ne peuvent être attribués aux solvants et résultent de l'échantillon. Leur déplacement chimique ne correspond pas à celui du fullerène C₆₀ et de plus, les deux pics relativement larges (entre 19 et 23 Hz) laissent deviner

la présence de multiplets, signe d'un couplage avec un proton ¹H⁺, c'est à dire une liaison C–H, ce qui est incompatible avec un fullerène non substitué.

Anthracite uranifère MGL 58058

Le solvant d'extraction a pu être presque totalement éliminé par évaporation et substitution par C₆D₆. Dans ce cas on peut voir six multiplets entre 136 et 143 ppm (figure 3.13). La multiplicité de ces signaux indique qu'ils proviennent de composés riches en protons ¹H⁺ ce qui est incompatible avec les fullerènes recherchés.

Enfin, l'extrait obtenu avec le TCB a fourni un spectre avec de nombreux signaux à proximité du signal du C₆D₆ (figure 3.14). Ils sont attribués aux résidus de TCB, à des produits de décomposition éventuels de ce dernier et à des composés naturels extraits de l'échantillon. Le domaine dans lequel on s'attend à observer les signaux d'éventuels fullerènes, ne présente aucun pic se démarquant clairement du bruit de fond.

Discussion

Selon PARRTHASARATHY et al. (1998), les fullerènes C₆₀ et C₇₀ présentent des gammes de déplacement chimique comprises entre 142 et 144 ppm ainsi qu'entre 143 et 151 ppm. Dans les deux anthracites analysés, aucun signal remplissant ces critères n'a été identifié. Ceci malgré un nombre d'analyses («scans») supérieur à 10000 ce qui correspond à une durée d'acquisition de plus de 80 heures.

Au vu de ces considérations, il est raisonnable d'affirmer que s'il y a réellement des fullerènes dans ces échantillons leur concentration est trop faible pour être détectée par la méthode que nous avons utilisée.

3.6 Eléments, sulfures, sélénures et sulfosels primaires

3.6.1 Bismuth natif, rhomboédrique (hexagonal) Bi

Toujours microscopique, le bismuth natif a été observé en association intime avec la galène et la laïtakarite à La Creusaz. Il constitue des plages exsolvées, xénomorphes ou lamellaires, orientées selon l'axe principal des sulfosels. L'aspect chagriné dû à son mauvais poli et sa forte réflectivité sont caractéristiques. Les paramètres de maille, calculés

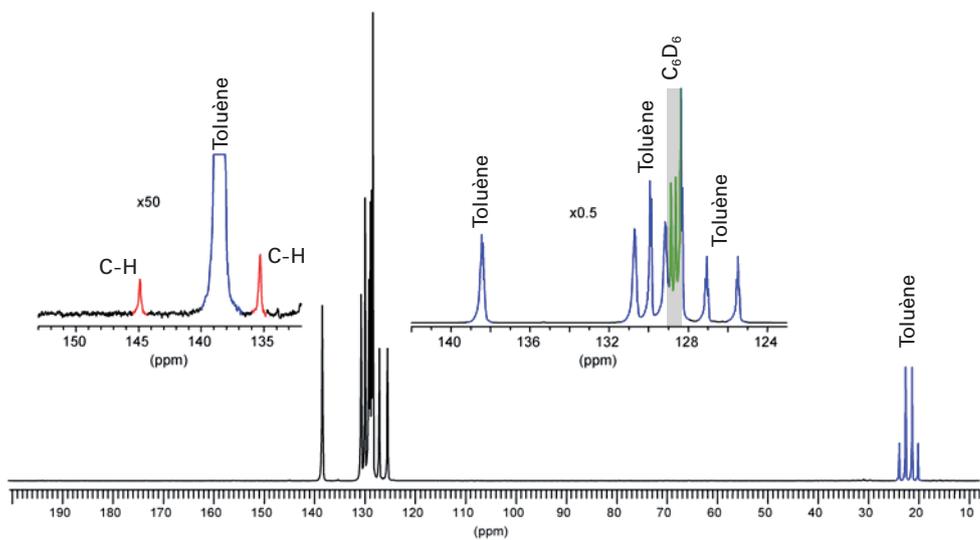


Figure 3.12: Spectre ^{13}C RMN de l'extrait toluénique de l'anthracite MGL58287. Toluène; C_6D_6 ; C-H.

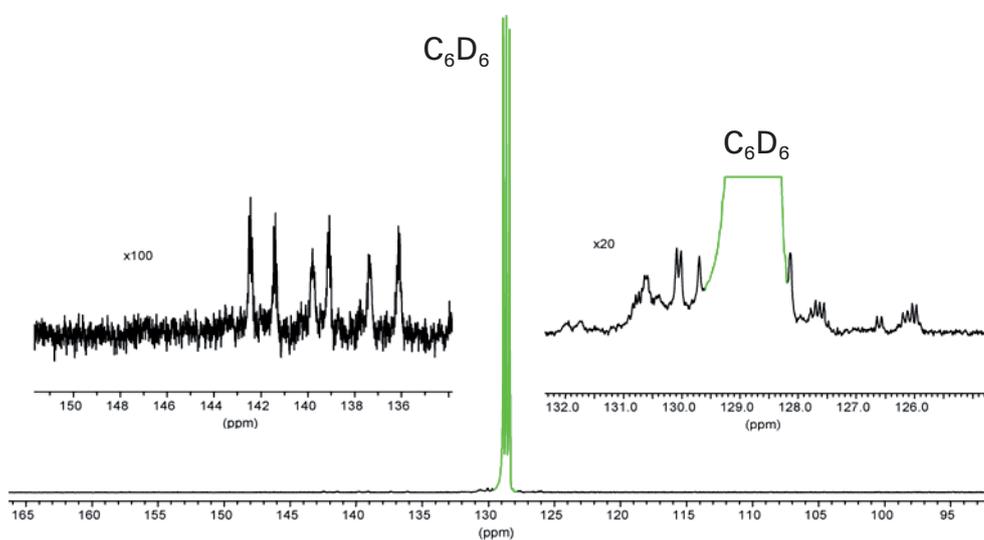


Figure 3.13: Spectre ^{13}C RMN de l'extrait toluénique de l'anthracite uranifère MGL58058. C_6D_6 .

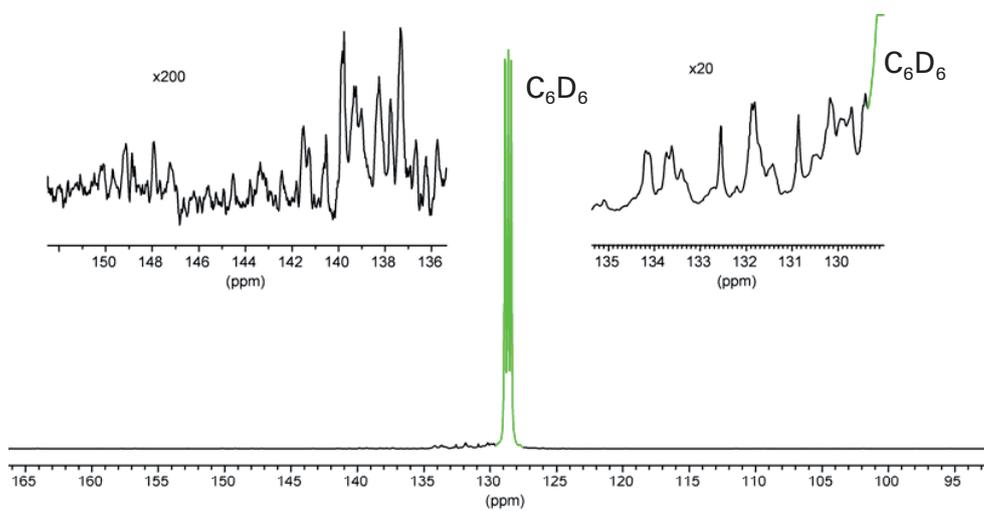


Figure 3.14: Spectre ^{13}C RMN de l'extrait au TCB de l'anthracite uranifère MGL58058. C_6D_6 .

Tableau 3.5: Paramètres de maille du bismuth natif de La Creusaz comparés à ceux du Bi synthétique.

XRD NM	Localisation	Association	a [Å]	c[Å]	c/a
880	Stock gal. 111	Galène	4,550(4)	11,87(1)	2,60
879	Stock gal. 111	Galène	4,550(4)	11,83(1)	2,60
877	Inters. gal. 12/124	Galène	4,553(3)	11,864(9)	2,605
878	Galerie 121	Galène	4,554(3)	11,859(8)	2,604
PDF 5-516: Bi synthétique			4,546	11,860	2,6089

à partir du diagramme de poudre, sont très proches de ceux du composé synthétique (tableau 3.5).

Dans l'indice de Plex, le bismuth natif est associé aux sulfosels de Bi et Pb. Il constitue également de fines veinules au sein du quartz. A ce sujet, rappelons que la température de fusion du Bi est de 271,5°C; elle diminue de 7,6°C par kbar (KLEMENT et al. 1963). Le fait d'observer ce métalloïde comme remplissage tardif lié au métamorphisme alpin permet d'affirmer que sa température de dépôt a été supérieure à 270°C. Chimiquement, le bismuth natif de Plex est très pur, il ne contient pas d'autres métalloïdes (S, Se, Te, As, Sb) en quantités détectables à la microsonde électronique.

3.6.2 Or natif, cubique Au

Lors de la recherche systématique des porteurs de l'U dans le granite de Vallorcine et dans son cortège filonien, c'est avec étonnement que nous avons découvert que l'or natif est un constituant accessoire de la rhyolite de la carrière de La Gueula à Emosson. 75 particules d'or natif, avec un diamètre moyen de 100 µm, ont été observées dans le concentré de minéraux lourds, obtenu après séparation au bromoforme de 5 kg de roche broyée.

L'analyse EDS montre la présence massive d'Au avec des quantités variables d'Ag et de Cu. L'or natif s'associe à la pyrite et à l'arsénopyrite. Cette présence dans une rhyolite rappelle celle de la Tête des Econduits, au Mont Chemin, à l'extrémité méridionale du massif du Mont Blanc (MARSHALL et al. 1998, ANSERMET 2001, ANSERMET & MEISSER 2002).

De l'or natif alluvionnaire se rencontre également dans les alluvions du Trient. Nous avons analysé une petite pépite millimétrique, sa composition est: Au 88%, Ag 12%, Cu 0,02%, ce qui correspond à un alliage de formule (Au_{0,79}Ag_{0,20}Cu_{0,01}) (MEISSER & BRUGGER 2000).

3.6.3 Sulfures simples

3.6.3.1 Arsénopyrite, monoclinique FeAsS

Dans les minéralisations uranifères étudiées, l'arsénopyrite n'est fréquente qu'à La Creusaz et plus particulièrement dans le quartier Juillard. Présente uniquement dans les veines alpines recoupant les filons bréchiques uranifères, elle s'associe aux espèces suivantes: clinocllore, spha-

lérite, galène non sélénifère, chalcopyrite, pyrite et pyrrhotite. Toujours automorphes avec une section losangique caractéristique, les cristaux d'arsénopyrite dépassent rarement le millimètre en taille. Les analyses à la microsonde électronique montrent un peu de Co (0,04%) et de Ni (0,02%) à la limite de détection. La formule est (n=8):



Géothermométrie de l'arsénopyrite

Selon KRETSCHMAR & SCOTT (1976), la teneur en As dans l'arsénopyrite, ayant cristallisé en présence de pyrite ou de pyrrhotite, augmente avec la température. *A fortiori*, et contrairement à de nombreux sulfures, l'arsénopyrite est réfractaire, ne se rééquilibrant pas ou très peu lors de son refroidissement. SHARP et al. (1985) réexaminent ce géothermomètre et prouvent sa validité dans le cas des gîtes minéraux mésothermaux, formés dans les conditions du métamorphisme de faciès schiste vert à amphibolite inférieure. En plus de l'arsénopyrite des veines alpines de La Creusaz, nous avons également analysé (tableau 3.6):

- des cristaux d'arsénopyrite automorphes, associés à la pyrrhotite, la pyrite et la galène dans des veines alpines à calcite localisées dans un orthogneiss de la gorge du St-Barthélemy près de La Rasse;
- des cristaux d'arsénopyrite, en macles étoilées spectaculaires, isolés dans le marbre du skarn de Salanfe (figure 3.15);
- de l'arsénopyrite massive associée à la pyrrhotite dans une veine alpine à grands cristaux de quartz localisée dans un orthogneiss du massif du Mont Blanc au Brocard près de Martigny.

Discussion

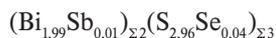
Une température de formation de 350°C est obtenue pour les arsénopyrites des veines alpines de La Creusaz et de St-Barthélemy. Par contre, dans le cas de l'arsénopyrite de Salanfe, la température de 430°C est trop élevée pour correspondre à l'épisode métamorphique alpin. Si cette valeur est cohérente dans le cas d'un skarn, l'arsénopyrite analysée ici provient d'un niveau de marbre ayant recristallisé à l'alpin. L'absence de minéraux tampons du S (pyrite et pyrrhotite) associés à l'arsénopyrite analysée est à l'origine de ce déséquilibre. Quant à l'arsénopyrite d'une fissure alpine du Brocard, sa température de formation à 390°C est cohérente, correspondant bien à la situation plus interne du gîte.

Tableau 3.6: Analyses à la microsonde électronique et températures de formation selon KRETSCHMAR & SCOTT (1976) de quelques arsénopyrites des massifs des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc.

Provenance	Galerie 121 La Creusaz	St-Barthélemy La Rasse	Mine Robert Salanfe	Le Lavanchy Le Brocard
N° MGL	58054	58188	58192	58538
n	10	3	2	2
S	20,98	21,03	19,63	20,42
Fe	35,29	35,28	34,86	35,19
Co	0,04	0,05	0,03	0,05
Ni	0,02	0,04	0,01	0,03
Cu	0,06	0,03	0,06	0,09
As	41,69	41,66	46,07	42,26
Au	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Somme [%]	98,08	98,09	100,66	98,04
S	35,47	35,53	33,76	34,73
Fe	34,26	34,24	34,44	34,37
Co	0,04	0,05	0,03	0,04
Ni	0,02	0,04	0,01	0,02
Cu	0,05	0,02	0,05	0,08
As	30,16	30,12	31,71	30,76
Au	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Somme [at. %]	100,00	100,00	100,00	100,00
T°C FeAsS	350	350	430	390

3.6.3.2 Bismuthinite, orthorhombique Bi_2S_3

Très fréquente dans l'indice de Plex, où elle constitue des remplissages, sans formes cristallines propres, entre les cristaux de quartz. Sa teneur maximale en Se est de 0,6% et en Sb de 0,3% soit environ 1 mol.% de Bi_2S_3 (solution solide Bi_2S_3 - Bi_2Se_3 , bismuthinite-guanajuatite). Calculée à partir des analyses du tableau 3.8, sa formule est (n=7):



La bismuthinite n'a été observée qu'une seule fois à La Creusaz, sous la forme d'un remplissage microscopique d'une fissure de retrait affectant un sphéroïde d'uraninite.

3.6.3.3 Chalcopyrite, tétragonal $CuFeS_2$

Accompagnatrice discrète et millimétrique de la pyrite dans la plupart des filons bréchiques uranifères, la chalcopyrite n'est bien exprimée que dans les travaux souterrains du gisement de La Creusaz. Intimement associée à la pyrite, la sphalérite, l'uraninite et aux séléniures de Bi et Pb, la chalcopyrite de première génération forme des plages xénomorphes millimétriques. Uniquement localisée dans les veines alpines, quartzo-chloriteuses, recoupant et remobilisant partiellement les brèches uranifères, la chalcopyrite de seconde génération forme des masses parfois centimétriques très souvent associées à l'arsénopyrite. Comme pour la pyrite, ces deux générations se distinguent aisément par leur rapport isotopique du S (cf. 5.5).

3.6.3.4 Galène, cubique PbS

Dans les gîtes étudiés, il est important de différencier deux types de galène:

- la galène sélénifère, contenant au maximum 10 mol.% de PbSe, et dont la présence discrète est typique des minéralisations uranifères bréchiques;
- la galène non sélénifère, souvent en grosses masses, caractéristique des filons ou des veines alpines et pouvant receler parfois un peu de Bi et d'Ag.

Discrète, car microscopique, la galène sélénifère s'observe dans les indices de Plex, des Boitses, de Gré Delley et de Creusier. A Plex, la galène est toujours argentifère, sélénifère et bismuthifère avec des teneurs maximales de 0,6% Ag, 3,3% Se et de 5,7% Bi (n=15). La galène la plus sélénifère analysée contient environ 10 mol.% de PbSe (tableau 3.8).

A Creusier, les plages de galène sélénifère sont étrangement bordées de clinocllore vanadifère, le tout étant noyé dans la calcite.

A La Creusaz, la galène sélénifère est associée à la laïtakarite et au quartz avec lesquels elle forme des myrmékites, traduisant ainsi une cristallisation synchrone. Découvert la première fois dans la mine de cuivre de Falun en Suède, ce mélange très intime de galène et de laïtakarite a été décrit par FLINK (1910) comme un minéral à part entière sous le nom de platynite. Ce n'est que récemment que cette espèce a été discréditée par HOLSTAM & SÖDERHJELM

Tableau 3.7: Paramètres de maille de la galène sélénifère de La Creusaz comparés à ceux du PbS et du PbSe synthétiques.

XRD NM	Localisation	Association	a [Å]
881	Stock gal. 111		5,933(2)
706	Stock gal. 111	Laitakarite	5,948(4)
878	Gal. 121	Bismuth natif	5,951(5)
877	Inters. gal. 12/124	Bismuth natif	5,951(1)
880	Stock gal. 111	Bismuth natif	5,953(3)
879	Stock gal. 111	Bismuth natif	5,955(5)
819	Inters. gal. 12/122	Laitakarite – pyrrhotite	5,955(1)
873	Stock gal. 111	Laitakarite	5,984(2)
PDF5-592: PbS synthétique			5,9362
PDF6-354: PbSe synthétique			6,124

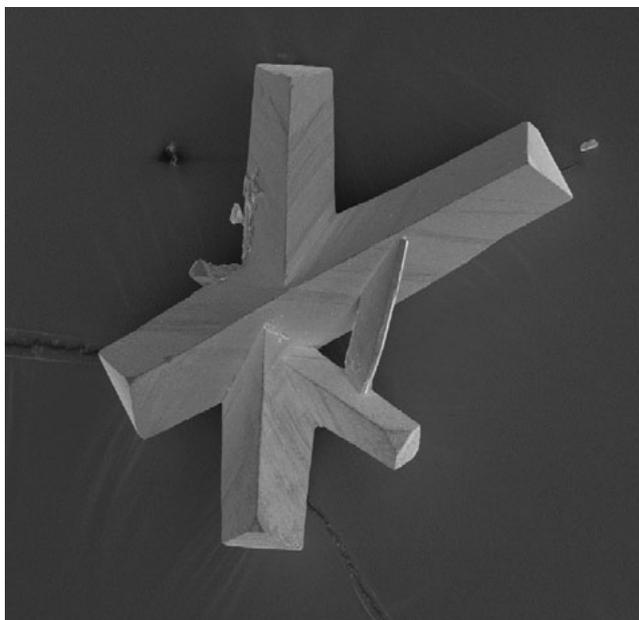


Figure 3.15: Arsénopyrite superbement maclée. Mine Robert, Salanfe (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 3 mm.

(1999). A La Creusaz, cette association intime rend difficile l'analyse quantitative à la microsonde électronique. L'analyse présentée dans le tableau 3.10 montre une teneur en Se de 3,2%, étrangement identique à celle de la galène de Plex. Huit mesures du paramètre de maille a_0 de la galène sélénifère de La Creusaz sont présentées dans le tableau 3.7. On constate que ces valeurs a_0 se situent entre celle du PbS et du PbSe synthétiques.

Dans les gîtes uranifères étudiés, la galène non sélénifère n'est fréquente que dans l'indice des Boitses où elle forme des mouchetures dans une grosse veine de quartz dépourvue d'U et d'âge alpin. Plus rare à La Creusaz, la galène non sélénifère constitue de petites masses au sein de veines alpines à quartz et chlorite. Enfin dans l'indice des Cantines de Barberine à Emosson, la galène apparaît en minuscules inclusions au sein de la pyrite.

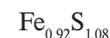
3.6.3.5 Pyrite, cubique FeS_2

Par excellence, c'est le sulfure ubiquiste rencontré quasiment dans tous les gîtes étudiés. Elle reste néanmoins assez rare dans les fissures alpines.

A La Creusaz, la pyrite de première génération est abondante. Finement grenue, partiellement automorphe, c'est un constituant majeur des filons bréchiques uranifères. Exceptionnellement, elle s'individualise en cristaux cubo-octaédriques, groupés en agrégats réniformes millimétriques. Ceux-ci apparaissent au sein des géodes du filon recoupé par la galerie 1213 dans le quartier Juillard. La pyrite de seconde génération, fraîchement cassée et très sensible à l'altération, présente un éclat métallique moins doré que celui de la pyrite de première génération et qui rappelle celui de la marcasite. Elle constitue l'essentiel du remplissage d'un filon décimétrique massif, non uranifère, dans la galerie 112 du quartier Gisiger. Les deux générations de pyrite sont aisément discernables par leur rapport isotopique du S (cf. 5.5).

3.6.3.6 Pyrrhotite, hexagonal FeS

En petits grains xénomorphes, la pyrrhotite est un constituant accessoire des paragneiss. Elle s'observe très rarement dans les minéralisations uranifères étudiées, l'importante activité du S ayant favorisé le dépôt de pyrite. A Plex, la pyrrhotite est disséminée dans le filon à coffinite et à sulfosels de Bi et Pb alors qu'à La Creusaz, nous ne l'avons observée que dans les veines alpines recoupant les filons bréchiques uranifères. La formule de la pyrrhotite alpine de La Creusaz est la suivante (n=2):



3.6.3.7 Sphalérite, cubique ZnS

C'est une espèce sporadique des filons bréchiques uranifères. Dans les indices d'Eslés, des Boitses, de Plex, de Creusier et de Tré les Eaux, elle est présente en petits agrégats millimétriques, xénomorphes, brun sombre et noyés dans le quartz. A Plex, la sphalérite recèle jusqu'à 6,6% de Fe et 1,1% de Cd (n=3).

Tableau 3.8: Analyses à la microsonde électronique des sulfures et sulfosels de l'indice de Plex sur Collonges.

Minéral	Cosalite	Lillianite	Lillianite	Lillianite	Bismuthinite	Se-galène	Aschamalmite
N° MGL	58037-n2	58037-l1	58037-l2	58037-l3	58037-c2	58037-n6	58037-npt3
Ag	0,05	0,50	0,60	0,45	<0,01	0,13	<0,01
Cu	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd	0,07	0,30	0,54	0,38	<0,01	<0,01	0,02
Fe	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn	0,05	0,04	0,10	<0,01	<0,01	<0,01	0,07
Pb	41,27	47,95	48,09	46,60	<0,01	80,09	61,47
Bi	42,78	34,88	34,73	35,04	79,47	5,73	21,20
Sb	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,32	<0,01	<0,01
S	14,89	14,49	14,55	14,53	18,11	11,40	12,96
Se	1,79	2,56	2,55	2,58	0,58	3,26	2,61
Te	<0,01	0,07	0,06	0,07	<0,01	<0,01	0,05
Somme [%]	100,90	100,81	101,24	99,65	98,48	100,61	98,38

Calcul des formules moléculaires

	Base Σ at.=9	Base Σ at.=11	Base Σ at.=11	Base Σ at.=11	Base Σ at.=5	Base Σ at.=2	Base Σ at.=17
Ag ⁺	<0,01	0,06	0,07	0,05	<0,01	<0,01	<0,01
Cu ⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Cd ²⁺	0,01	0,03	0,06	0,04	<0,01	<0,01	<0,01
Fe ²⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Zn ²⁺	0,01	0,01	0,02	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Pb ²⁺	2,01	2,86	2,85	2,79	<0,01	0,95	6,02
Bi ³⁺	2,06	2,06	2,04	2,08	1,99	0,07	2,06
Sb ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01
S ²⁻	4,68	5,58	5,56	5,62	2,96	0,88	8,21
Se ²⁻	0,23	0,40	0,40	0,41	0,04	0,10	0,68
Te ²⁻	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01
Somme [At.]	9,00	11,00	11,00	11,00	5,00	2,00	17,00

La sphalérite peut être localement très fréquente à La Creusaz, en particulier dans le quartier souterrain Juillard. Une première génération est discrètement associée à la chalcopryrite et à la pyrite, l'ensemble étant grossièrement équigranulaire. Recelée par les veines alpines recoupant la minéralisation uranifère primaire, la seconde génération de sphalérite forme des veines et des masses parfois centimétriques associées à la chalcopryrite, l'arsénopyrite et la chlorite. Sa teneur en Fe atteint 12%.

3.6.4 Sulfosels

3.6.4.1 Aschamalmite, monoclinique (identification incertaine) $Pb_6Bi_2S_9$

Dans l'indice de Plex, un cristal fibreux d'un sulfosel microscopique, isolé dans le quartz présente une composition chimique riche en Pb, identique à celle de l'aschamalmite (tableau 3.8). La formule calculée sur une somme de 17 atomes est la suivante (n=1):



En l'absence d'analyses complémentaires, plus particulièrement par XRD, nous considérons cette identification comme incertaine. Il pourrait également s'agir d'heyrovskýite $AgPb_{10}Bi_5S_{18}$, dont la composition chimique est semblable, voire même d'un mélange extrêmement intime de cosalite, de lillianite et de galène, indiscernable microscopiquement. Cette association est semblable à celle de la localité type de l'aschamalmite dans l'Untersulzbach en Autriche (MUMME et al. 1983).

3.6.4.2 Cosalite, monoclinique $Pb_2Bi_2S_5$

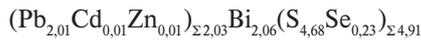
C'est une espèce rare dans l'indice de Plex où nous l'avons observée qu'une seule fois en section polie. La cosalite apparaît comme un minéral relique: des anciens cristaux aciculaires, probablement d'aschamalmite, mesurant $100 \times 30 \mu m$ et noyés dans le quartz massif, ont été déstabilisés et décomposés en un mélange de cosalite, bismuth natif, bismuthinite et galène bismuthifère.

L'identification de la cosalite est difficile, particulièrement à Plex à cause de sa coexistence avec la lillianite. Le diagramme par XRPD de la cosalite est très proche de celui

Tableau 3.9: Paramètres de la lillianite de La Creusaz comparés à ceux de la lillianite type d'Orjarvi en Finlande (VORMA, 1960).

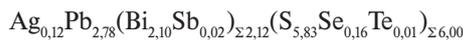
XRD NM	Localisation	Association	a [Å]	c[Å]	c/a
688	Stock gal. 111		4,199(7)	40,02(7)	9,53
706	Stock gal. 111	Galène	4,20(1)	39,8(1)	9,4
1279	Stock gal. 111		4,20(1)	40,52(9)	9,64
871	Stock gal. 111		4,200(3)	39,81(3)	9,47
874	Stock gal. 111		4,209(4)	40,03(4)	9,51
872	Stock gal. 111		4,210(6)	40,01(6)	9,50
873	Stock gal. 111	Galène	4,228(4)	40,02(4)	9,46
820	Trav. surf. Juillard		4,231(6)	40,12(6)	9,48
868	Stock gal. 111	Wittite	4,24(1)	39,7(1)	9,36
819	Inters. gal. 12/122	Galène	4,30(2)	39,4(2)	9,1
PDF 14-220	Orjarvi, Finlande		4,225	39,93	9,450

de la lillianite mais l'analyse chimique quantitative permet de lever le doute, la cosalite possédant un rapport Pb/Bi de 0,97 contre 0,74 pour la lillianite. La formule de la cosalite de Plex est (n=1):

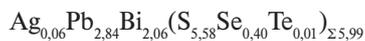


3.6.4.3 Lillianite, monoclinique $\text{Ag}_x\text{Pb}_{3-x}\text{Bi}_{2+x}\text{S}_6$

Nous l'avons observée dans des fragments de veine alpine issus des travaux souterrains de La Creusaz. La lillianite constitue des cristaux millimétriques prismatiques, gris de plomb, striés selon leur allongement et toujours inclus dans la chamosite. L'association comprend également du quartz, un peu d'uraninite et de la bassetite-vochtenite. Calculée d'après l'analyse chimique présentée dans le tableau 3.10, la formule moyenne est (n=3):



Sporadique à Plex où elle forme des cristaux aciculaires mesurant jusqu'à 2,5 mm, la lillianite est incluse dans le quartz et partiellement décomposée en bismuth natif, bismuthinite et galène sélénifère. Basée sur les analyses chimiques présentées dans le tableau 3.8, la formule de la lillianite de Plex est (n=3):



Ces compositions chimiques, ainsi que les valeurs du diagramme XRPD, correspondent avec une variété de lillianite déficiente en Ag, anciennement considérée comme une espèce à part entière: la bursaïte et que nous avons déjà rencontré et décrite dans les Alpes à Vazzeda, Bergell, Grisons (MAURIZIO & MEISSER 1993).

3.6.5 Sélénures et séléniosels

Les sélénures et séléniosels de Bi sont localement fréquents à La Creusaz contrastant avec leur grande rareté à

l'échelle mondiale. De plus, si l'association U-Se-Pb-Cu est classique, ce n'est pas le cas de l'association Se-Bi-U.

Parmi les gîtes filoniens à U et Se, on distingue deux grands types d'associations:

- Les minéralisations à gangue généralement carbonatée recelant l'association U-Se-Pb-Cu-Fe-Ag-Sb-(Au-Tl-Pd) avec comme espèces sélénifères dominantes: la clausthalite PbSe, la berzelianite Cu_2Se , l'eskebornite CuFeSe_2 , l'athabascaïte Cu_5Se_4 et la naumannite Ag_2Se . Cette association est très bien exprimée dans les gîtes suivants: Předbořice en Bohême et les nombreux gisements moraves (Bukov, Slavkovice, Petrovice, Habři, Jelen, Zálesi, etc.) en République Tchèque (JOHAN 1989), Chaméane, Puy-de-Dôme, France (JOHAN et al. 1982) et Martin Lake, Saskatchewan, Canada (HARRIS et al. 1970).
- Les minéralisations à gangue carbonatée ou quartzuse recelant l'association U-Se-Bi-Pb (Cu, Te) avec comme espèces essentielles: la clausthalite, la bohdanowiczite AgBiSe_2 , la poubaïte $\text{PbBi}_2(\text{Se},\text{Te},\text{S})_4$, la součekite $\text{PbCuBi}(\text{S},\text{Se})_3$, la skippenite $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, la watkinsonite $\text{Cu}_2\text{PbBi}_4(\text{Se},\text{S})_8$ et la paraguanaïte $\text{Bi}_2(\text{Se},\text{S})_3$. Ce type d'association est très rare et généralement unique du point de vue des espèces minérales sélénifères. Les quelques gisements décrits sont les suivantes: Kletno, Silésie, Pologne (BANAS et al. 1979) Oldřichov, Bohême (ČECH & VAVŘIN, 1978) Liauzun-en-Olloix, Puy-de-Dôme, France (AGRINIER et al. 1966, 1967), Le Retail, Vendée, France (RUHLMANN et al. 1980), Otish Mountains, Québec (JOHAN et al. 1987), Mazenod Lake, Northwest Territories (MILLER 1981) et Cluff Lake, Saskatchewan (RUHLMANN 1985).

En décembre 1985, nous avons récolté à La Creusaz les premiers échantillons de minéraux sélénifères dans le stock de minerai de la galerie 111. Ces minéraux gris métallique avec un fort clivage ressemblent fortement à de la bismuthinite. Du reste, ils ont été confondus avec cette dernière espèce par MOIX (1981) et VON PECHMANN (1985). Les tests micro-

Tableau 3.10: Analyses à la microsonde électronique des séléniures, sulfures et sulfosels de La Creusaz et de la wittite et laïtakarite de Falun, Suède.

Minéral	Wittite	Wittite	Se-weibullite	Laïtakarite	Laïtakarite	Laïtakarite	Laïtakarite	Lillianite	Galène
	La Creusaz	Falun, Suède	La Creusaz	La Creusaz	La Creusaz	La Creusaz	Falun, Suède	La Creusaz	La Creusaz
N° MGL	58008	35053	58006	58008	58035	58006	35053	58034	58033
XRD NM	707	474, 579	Synchrotron	707	820	688		818	819
n	2	1	3	1	3	1	2	3	2
Ag	0,81	0,34	0,48	0,03	<0,01	<0,01	<0,01	0,93	1,31
Pb	31,92	34,85	28,08	5,16	4,63	5,33	3,52	45,48	80,30
Bi	44,01	44,96	46,24	73,84	74,99	74,08	78,97	34,76	3,02
Sb	0,13	<0,01	0,13	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,13	<0,01
S	10,46	12,51	7,20	2,96	3,33	1,57	3,96	14,91	12,00
Se	11,74	7,63	19,38	16,24	15,62	20,13	14,20	1,01	3,20
Te	0,05	<0,01	0,04	0,81	0,85	<0,01	0,05	0,09	0,11
Somme [%]	99,08	100,29	101,53	99,04	99,41	101,11	100,69	97,30	99,93

Calcul des formules moléculaires

	Charges = 0	Charges = 0	Σ at. = 31	Σ at. = 7	Σ at. = 11	Σ at. = 2			
Ag ⁺	0,15	0,06	0,16	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,12	0,03
Pb ²⁺	2,96	3,07	5,05	0,25	0,23	0,26	0,17	2,78	0,94
Bi ³⁺	4,05	3,93	8,24	3,62	3,64	3,63	3,79	2,10	0,04
Sb ³⁺	0,02	<0,01	0,04	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	<0,01
S ²⁻	6,27	7,13	8,36	0,95	1,05	0,50	1,24	5,83	0,91
Se ²⁻	2,85	1,76	9,14	2,11	2,01	2,61	1,80	0,16	0,10
Te ²⁻	0,01	<0,01	0,01	0,07	0,07	<0,01	0,01	0,01	<0,01
Total	16,29	15,95	31,00	7,00	7,00	7,00	7,00	11,02	2,00
Se/(S+Se)*100	31,3	19,8	52,2	69,0	65,7	83,9	59,2	2,7	9,9
Bi/(Pb+Bi)*100	57,8	56,1	62,0	93,3	94,1	93,3	95,7	43,0	4,1

chimiques à la thiourée et à la codéine (SCHMIDT 1914) montrent la présence massive de Se dans les minéraux de La Creusaz et dès 1986, une première analyse par XRPD (NM 19) permet d'identifier la weibullite. En 1992, ces minéraux séléniifères sont récoltés *in situ* dans les filons recoupés par les galeries 12 et 121 et font l'objet d'une courte note (MEISSER 1994).

3.6.5.1 Clausthalite, cubique PbSe

En minuscules inclusions automorphes, de l'ordre de 5 µm, dans la pyrite de l'orthogneiss mylonitisé et uranifère de l'indice du Vieux Emosson.

3.6.5.2 Naumannite, orthorhombique Ag₂Se

C'est le seul porteur de Se identifié dans l'indice de Van d'en Bas. La naumannite forme de minuscules inclusions métalliques de 5 × 8 µm au sein des sphéroïdes d'uraninite. L'analyse chimique par EDS montre la présence unique d'Ag et de Se.

3.6.5.3 Laïtakarite, rhomboédrique (hexagonale) Bi₄Se₂S

C'est le séléniure le plus fréquemment rencontré dans le gisement de La Creusaz, que ce soit dans les travaux souterrains ou dans l'indice de surface Juillard. La laïtakarite est finement disséminée dans le minerai où elle forme de petits agrégats de l'ordre de 1 mm, gris métallique et présentant un fort clivage.

L'examen microscopique montre que ces agrégats sont constitués de cristaux prismatiques imbriqués entre eux. Les cristaux aciculaires automorphes forment des inclusions dans le quartz, la chalcoppyrite, la weibullite et la wittite (figure 3.3). Plus rarement elle remplit les fractures de retrait de l'uraninite. Ces observations texturales sont importantes: la laïtakarite est antérieure à la wittite et à la weibullite mais est contemporaine voire légèrement plus tardive que l'uraninite.

Les paramètres de la maille, calculés à partir des clichés XRPD, sont présentés dans le tableau 3.9. Il sont en bon accord avec la laïtakarite type d'Orjarvi en Finlande (VORMA 1960).

Tableau 3.11: Paramètres de maille de la Se-weibullite de La Creusaz comparés à ceux de la weibullite de la localité type de Falun, Suède.

	Se-weibullite La Creusaz, Valais, Suisse MGL58006 (cette étude)	Weibullite Falun, Suède (MUMME 1980)	Weibullite Falun, Suède (JOHAN & PICOT 1976)
a [Å]	54,353(9)	53,68(9)	53,8(5)
b [Å]	4,1234(6)	4,11(1)	4,068(4)
c [Å]	15,063(3)	15,40(2)	15,39(2)
V [Å ³]	3501,29	3397,62	3368
Groupe d'espace	Pnma	Pnma	Pcmm
Rwp	0,0758		

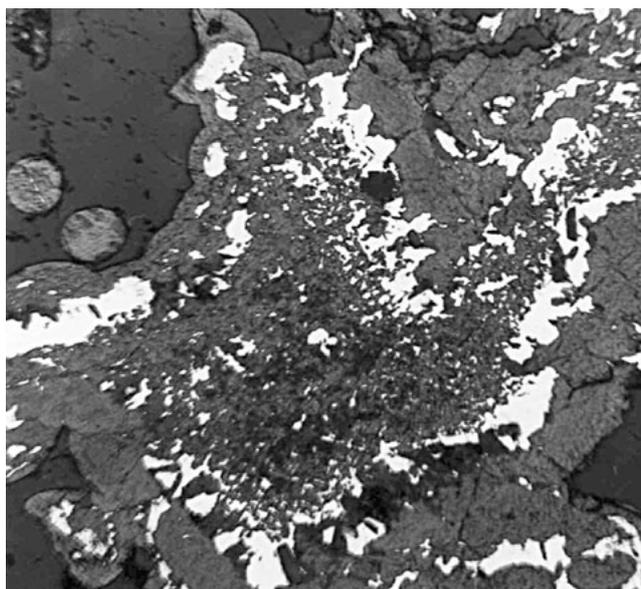
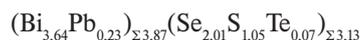


Figure 3.16: Se-weibullite (blanc) remplaçant partiellement l'uraninite (gris) dans une matrice de quartz (noir). Quartier Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché en lumière réfléchie et immersion d'huile. Longueur réelle de l'image: 300 µm.

Les analyses chimiques à la microsonde électronique sont présentées dans le tableau 3.10. Elles montrent que le minéral est plombifère (maximum 5,33% Pb) ce qui le rend très attractif pour l'étude isotopique de cet élément (cf. chapitre 5.6). La formule calculée pour l'échantillon MGL58035 et provenant des travaux de surface Juillard est (n=3):



La laïtakarite appartient au groupe structural de la tétrady-mite, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, qui comprend également l'arsenic, le bismuth et l'antimoine. Tous les minéraux de ce groupe se caractérisent par l'existence d'un clivage basal {001} très marqué.

A titre anecdotique, signalons que nous avons mis en évidence pour la première fois en Suisse l'équivalent telluré de la laïtakarite, la joséite-B ($\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{S}$) et cela dans le skarn de Salanfe, situé seulement à 2 km à vol d'oiseau de La Creusaz (MEISSER & DELLA VALLE 1993).

3.6.5.4 Weibullite, orthorhombique $\text{Pb}_3\text{Bi}_8(\text{S}, \text{Se})_{17}$

La Creusaz est la troisième localité mondiale recelant ce très rare sulfosel après la localité-type de Falun en Suède (FLINK 1910, MUMME 1980) et Nevskoe en Russie (MOZGOVA et al. 1992). Chimiquement la weibullite de La Creusaz se singularise par sa richesse en Se qui en fait une nouvelle espèce: la «sélénioweibullite». Nous l'avons observée sur trois échantillons, tous récoltés dans les travaux souterrains.

La weibullite de La Creusaz forme des petites masses constituées de cristaux lamellaires de couleur gris de plomb impossibles à différencier visuellement de la wittite et de la laïtakarite associées. Certains agrégats peuvent atteindre exceptionnellement 15×10 mm, ils sont inclus dans du quartz et accompagnés de chalcopryrite, de pyrite et d'uraninite. Sous le microscope, l'étude texturale des échantillons richement minéralisés montre que la weibullite remplace partiellement les sphéroïdes d'uraninite ou remplit les fissures de retrait de cette dernière (figure 3.16).

Le spectre XRPD de la weibullite de La Creusaz diffère sensiblement de celui de la weibullite de Falun (JOHAN & PICOT 1974, MUMME 1980). Un diagramme de poudre à haute résolution a été effectué en 1996 à l'aide d'un rayonnement-X synchrotronique à l'ESRF de Grenoble (tableau 3.12). Parallèlement, une étude sur monocristal a été réalisée. Les paramètres de la maille élémentaire, présentés dans le tableau 3.11, ont été affinés à l'aide de ces deux méthodes. On constate que les constantes de réseau de la weibullite de La Creusaz sont plus grandes que celles de la weibullite type de Falun. Cette variabilité est à l'origine des différences observées entre les diagrammes XRPD de La Creusaz et de Falun. Une analyse chimique moyenne de la weibullite est présentée dans le tableau 3.10, elle correspond à la formule suivante (n=3):



Le rayon ionique de Se^{2-} est de 1,98 Å contre 1,84 Å pour S^{2-} et le rayon de la liaison covalente diffère du même ordre: 1,17 Å pour Se^{2-} et 1,04 pour S^{2-} (PAULING 1960).

L'augmentation du volume de la maille élémentaire s'explique de ce fait par l'incorporation plus grande de Se en remplacement du S dans la weibullite de La Creusaz: $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})=52,2$ par rapport à celles de Falun et de Nevskoe: $\text{Se}/(\text{Se}+\text{S})=31$ à 39 (figure 3.17).

Tableau 3.12: Diagramme de poudre de diffraction-X de la Se-weibullite de La Creusaz (MGL n° 58006). Rayonnement-X synchrotronique $\lambda = 1,09816(1) \text{ \AA}$.

d obs.	I/I ₀	d calc.	I calc.	h	k	l	Impuretés	d obs.	I/I ₀	d calc.	I calc.	h	k	l	Impuretés		
15,004	7	17,965	2	3	0	0				3,515	14	4	1	2			
		14,892	5	1	0	1				3,479	1	7	0	4			
		13,503	0	4	0	0			3,471	15	3,470	24	14	0	2		
		13,445	1	2	0	1					3,450	3	5	1	2	Laitakarite	
10,276	3	10,816	0	5	0	0		3,435	12	3,433	19	8	1	1			
		10,198	2	4	0	1			3,411	7	3,410	12	12	0	3		
		9,021	1	6	0	0				3,400	5	9	1	0			
		7,805	8	6	0	1			3,392	4	3,392	4	16	0	0		
7,791	25	7,771	20	0	0	2		3,379	18	3,377	6	8	0	4			
		7,737	2	7	0	0			3,343	69					Quartz		
7,708	3	7,694	2	1	0	2			3,376	24	6	1	2				
7,487	2	7,471	2	2	0	2		3,321	17	3,322	39	9	1	1	Laitakarite		
		7,141	1	3	0	2				3,314	7	16	0	1			
6,699	1						Laitakarite	3,295	31	3,295	46	7	1	2			
		6,773	1	8	0	0			3,283	36	3,281	22	15	0	2		
		6,319	>1	5	0	2				3,280	22	10	1	0			
		6,211	>1	8	0	1				3,271	7	9	0	4			
5,623	1	6,023	>1	9	0	0		3,257	5	3,254	3	13	0	3			
		5,895	>1	6	0	2				3,226	4	0	1	3			
		5,617	1	9	0	1			3,224	9	3,220	5	1	1	3		
		5,489	1	7	0	2				3,210	1	10	1	1			
5,498	1	5,187	>1	0	0	3			3,207	3	8	1	2				
		5,169	25	5,164	27	1	0	3		3,205	14	3,203	14	2	1	3	
5,101	11	5,121	1	10	0	1				3,193	>1	17	0	0			
		5,111	1	8	0	2				3,176	1	3	1	3			
		5,095	11	2	0	3				3,164	>1	10	0	4			
		4,851	3	4,846	3	4	0	3			3,161	>1	11	1	0		
4,771	1	4,765	2	9	0	2		3,139	15	3,139	20	4	1	3			
		4,700	>1	11	0	1				3,128	3	17	0	1			
		4,681	1	5	0	3				3,116	9	9	1	2			
		4,520	2	12	0	0				3,116	1	0	0	5			
4,455	5	4,500	2	6	0	3				3,110	6	1	0	5			
		4,450	9	10	0	2	Laitakarite	3,109	40	3,110	16	16	0	2			
		4,344	6	4,341	8	12	0	1			3,107	35	14	0	3		
		4,316	2	4,312	4	7	0	3			3,098	8	11	1	1		
4,255	12						Quartz			3,095	7	2	0	5			
		4,173	>1	13	0	0		3,090	48						Laitakarite		
		4,168	2	4,166	2	11	0	2			3,092	53	5	1	3		
		4,104	2	4,103	1	1	1	0			3,070	18	3	0	5		
3,983	16	4,031	>1	13	0	1				3,057	3	11	0	4			
		4,013	>1	3	1	0				3,045	35	12	1	0			
		3,979	20	0	1	1		3,042	74	3,039	79	6	1	3			
		3,968	1	1	1	1				3,037	23	4	0	5			
3,938	1	3,938	>1	4	1	0				3,023	5	10	1	2			
		3,937	>1	2	1	1				3,016	>1	18	0	0			
		3,934	>1	9	0	3				2,995	1	5	0	5			
		3,910	5	12	0	2				2,988	8	12	1	1			
3,887	100	3,893	7	0	0	4		2,980	46	2,979	71	7	1	3			
		3,886	100	3	1	1				2,969	13	15	0	3			
		3,883	28	1	0	4				2,961	3	18	0	1			
		3,876	24	14	0	0			2,956	12	2,954	5	17	0	2		
3,855	35	3,854	20	2	0	4				2,951	6	12	0	4			
		3,848	19	5	1	0				2,946	4	6	0	5			
		3,818	>1	4	1	1				2,932	1	13	1	0			
		3,807	4	3,806	4	3	0	4			2,929	2	11	1	2		
3,762	24	3,761	25	14	0	1		2,915	21	2,914	35	8	1	3			
		3,751	8	10	0	3				2,891	3	7	0	5			
		3,746	13	3,746	2	6	1	0		2,883	48	2,881	75	13	1	1	
		3,742	4	4	0	4				2,857	1	19	0	0			
3,680	29	3,736	5	5	1	1				2,848	1	13	0	4			
		3,679	39	13	0	2				2,845	13	9	1	3			
		3,665	7	5	0	4			2,840	31	2,840	16	16	0	3		
		3,642	1	6	1	1					2,836	27	12	1	2		
3,634	27	3,639	2	0	1	2				2,832	6	8	0	5			
		3,635	7	7	1	0				2,830	2	0	1	4			
		3,631	29	1	1	2				2,826	7	1	1	4			
		3,618	2	15	0	0			2,824	23	2,823	21	14	1	0		
3,576	9	3,607	12	2	1	2				2,814	6	2	1	4			
		3,576	5	6	0	4	Laitakarite			2,812	2	18	0	2			
		3,576	6	11	0	3				2,810	1	19	0	1			
		3,568	8	3	1	2				2,778	>1	14	1	1			
3,542	9	3,540	11	7	1	1				2,774	>1	10	1	3			
		3,522	35	3,524	14	15	0	1		2,772	2	2,770	1	4	1	4	
		3,519	24	8	1	0				2,768	>1	9	0	5			

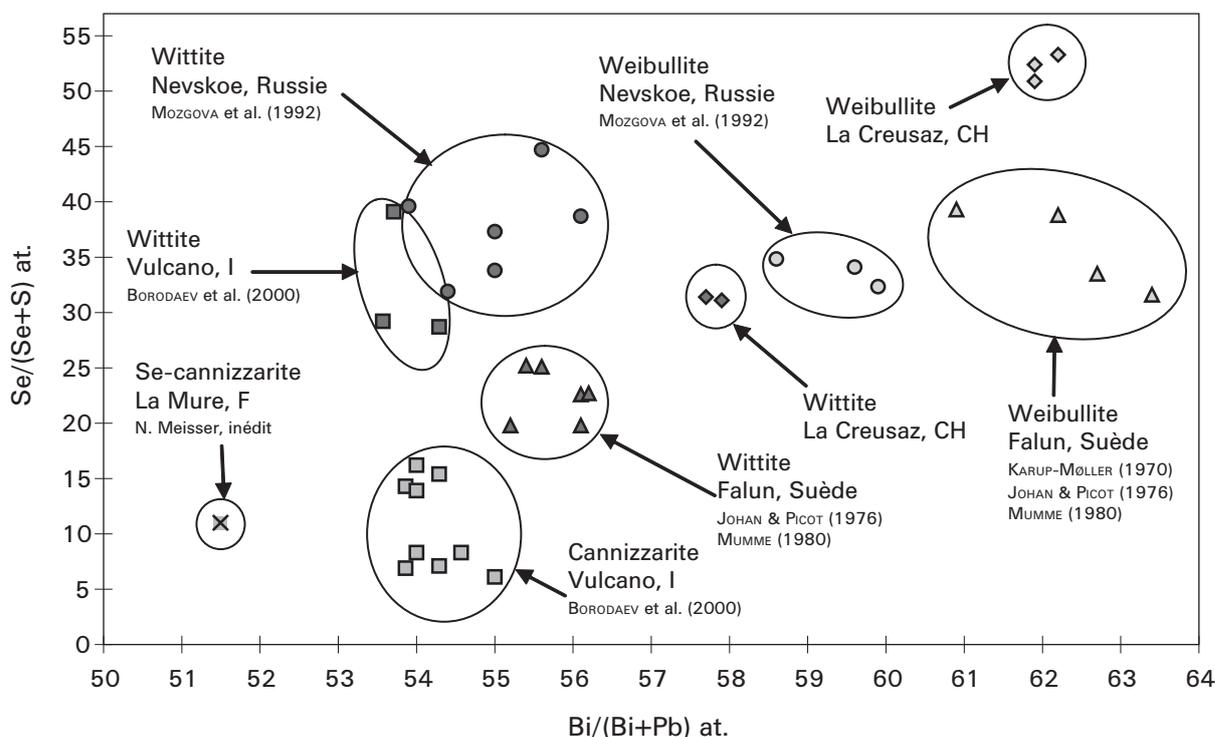
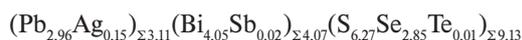


Figure 3.17: Analyses de la wittite, cannizzarite et weibullite dans le diagramme Se/(Se+S) versus Bi/(Bi+Pb).

3.6.5.5 Wittite, monoclinique $Pb_3Bi_4(S,Se)_9$

A La Creusaz, ce sulfosel est généralement microscopique et intimement associé à la Se-weibullite et à la laïtakarite. A ce jour, seuls deux échantillons nous ont livré des agrégats cristallins macroscopiques atteignant 10 mm, à l'éclat métallique blanc d'étain et présentant un fort clivage en esquilles (cf. figure 4.21).

Son diagramme de poudre est identique à celui de la cannizzarite. La wittite est une espèce problématique: toutes les wittites connues correspondent à des cannizzarites sélénifères, de formule $Pb_3Bi_4(S,Se)_9$. Une cannizzarite dans laquelle le rapport Se/(Se+S) dépasse 50, n'a jamais été observée à ce jour dans la nature (figure 3.17). Si c'était le cas il s'agirait alors de la wittite «vraie» de formule $Pb_3Bi_4(Se,S)_9$. A La Creusaz, la wittite présente un rapport Se/(Se+S) de 31,3 intermédiaire entre celui des wittites de Nevskoe et de Falun et son rapport Bi/(Bi+Pb) est le plus élevé connu pour cette espèce. L'analyse chimique est présentée dans le tableau 3.10, elle conduit à la formule suivante (n=2):



3.7 Minéraux des gangues

Ici, nous décrivons les oxydes, halogénures, carbonates, sulfate, phosphate, tungstate, silicates de même que la matière organique d'origine hypogène. Ceux-ci sont associés aux minéraux uranifères ou métalliques dans les gîtes étudiés. Si les deux principales espèces formant les gangues,

quartz et calcite, sont communes aux minéralisations filoniennes de ce type, ce n'est pas le cas des minéraux vanadi-fères, roscoélite, V-clinocllore, V-épidote et nolanite qui sont parfois abondants dans certains de ces gîtes.

Quant aux minéraux hypogènes de terres rares, bien que rarement millimétriques, ils sont discrets mais assez répandus sur notre terrain de recherche.

3.7.1 Oxydes

3.7.1.1 Aeschnite-(Y), orthorhombique $(Y,Ca,Fe)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$

Découverte dans une fissure alpine au sein d'un gneiss à mica blanc récolté à Miéville, l'aeschnite-(Y) se présente en petites lattes très caractéristiques et possédant une couleur brun rougeâtre. Leur taille n'excède pas 1 mm. Le reste de l'association comprend: quartz, albite, ilménite, anatase et pyrrhotite. Une analyse chimique incomplète (Y et Ca n'étant pas dosés) est présentée dans le tableau 3.3. A Tête Noire, l'aeschnite-(Y) a été exceptionnellement observée par FREY (1974) en petits cristaux tabulaires bien développés, bruns et parfois zonés.

3.7.1.2 Anatase, tétragonal TiO_2

C'est une espèce discrète de par sa taille mais localement très abondante dans les fissures alpines et plus particulièrement dans celles qui lardent les grès du Carbonifère (Collonges, Dorénav, Salvan, Litro, Tête Noire). La forme habituelle est la bipyramide tétragonale {101} avec des faces souvent striées perpendiculairement à l'axe d'allongement [001]. Les principales formes qui tronquent le sommet des

bipyramides sont {001} et {105} ou {107}. Quant aux arêtes, elles sont modifiées par les faces de la forme {112}.

A Tête Noire, des cristaux tabulaires, voire squelettiques, ont été observés (FREY 1974). La couleur est bleu très foncé presque noir à gris bleu, parfois avec des nuances verdâtres, brunâtres ou des zones incolores. La taille maximale atteint 2 mm à Tête Noire. L'analyse chimique d'une anatase bleue de Salvan est présentée dans le tableau 3.3. Tout comme la brookite de la même localité, l'anatase contient des traces de Cr, Fe, Nb et Ta. Le mécanisme de substitution suivant est proposé:



3.7.1.3 Brookite, orthorhombique TiO_2

La brookite du massif des Aiguilles Rouges est mondialement réputée pour la qualité et les dimensions exceptionnelles de ses cristaux. Sporadiquement, elle fait même l'objet d'une petite exploitation à Salvan par les cristalliers.

Les fissures alpines au sein du Carbonifère de Tête Noire, entre les villages de Trient et de Finhaut, sont déjà mentionnées par KENNGOTT (1866) pour leur brookite. Plus tard, LACROIX (1901) décrit la découverte: «*La brookite a été rencontrée en 1827 par F. Soret au-dessous de la Tête Noire*». Les minéralogistes français ont souvent confondu le gîte de Tête Noire en Valais avec La Tête Noire, son homonyme situé sur territoire français, près du Fayet dans la vallée de Chamonix. Quant aux fissures alpines à brookite des environs de Salvan, leur découverte est plus récente et c'est AUBERT DE LA RÛE (1960) qui décrit pour la première fois leur présence dans ce secteur.

Les cristaux sont lamellaires avec {100} dominant et allongés selon [001]. Les formes de bordure {010}, {110}, {041}, {121}, {132} sont fréquentes alors que {102}, {101} et le pinacoïde {001} sont plus rares. La teinte des cristaux varie du brun miel nébuleux à Salvan, au brun orangé à Tête Noire, voire même au noir brillant pour les minuscules cristaux de La Giettaz en face de Salvan. A Tête Noire, les cristaux peuvent mesurer près de 2 cm mais c'est une exception, ce qui n'est pas le cas à Salvan où les cristaux sont pratiquement tous centimétriques et accolés entre eux. La brookite est également connue en cristaux rarement millimétriques dans les veines alpines lardant le Carbonifère de Dorénaz et le granite de Vallorcine de la carrière de la Gueula près d'Emosson. La brookite de Salvan contient des traces de Cr, Fe, Nb et Ta (tableau 3.3).

3.7.1.4 Cassitérite, tétragonal SnO_2

Nous avons mis en évidence cette espèce pour la première fois dans le faciès de bordure du granite de Vallorcine. La cassitérite apparaît fréquemment sous la forme de grains subautomorphes noirs, de l'ordre de 100 à 300 μm , dans les concentrés de minéraux lourds du granite de la carrière de la Gueula à Emosson.

Sa composition chimique vérifiée par EDS montre uniquement Sn et O. La cassitérite est également fréquente parmi les minéraux lourds du torrent du Peseux, son faciès et ses dimensions sont similaires aux grains issus du granite de Vallorcine. Cependant nous avons parfois constaté à

l'analyse la présence mineure de Nb et Fe qui s'explique aisément par la règle de substitutions suivante:



La présence de Sn dans le granite de Vallorcine a été découverte lors du projet Uromine (WOODTLI et al. 1985). Jamais cependant le porteur minéralogique du Sn n'avait été clairement identifié. BRÄNDLEIN (1989) signale la présence de topaze, un minéral indicateur d'une phase riche en F et favorable à la mobilisation de Sn, et met en évidence une évolution deutérique, avec un enrichissement en Li et Be dans le faciès de bordure du granite. Ces observations permettent d'attribuer la présence de cassitérite à une évolution discrète vers un greisen. Cette découverte est singulière: c'est la première fois que ce minéral est observé dans un granite des Alpes centrales. Se confondant facilement avec le rutile, la cassitérite est assez fréquente dans le cortège des minéraux lourds de la Molasse et des dépôts quaternaires rhodaniens du Moyen-Pays (STALDER et al. 1998, MEISSER & BRUGGER 2000).

3.7.1.5 Nolanite, hexagonal $(\text{V}^{+3}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3}, \text{Ti})_{10}\text{O}_{14}(\text{OH})_2$

Cette espèce rare se rencontre dans l'indice des Boitses. La nolanite y apparaît en grains xénomorphes rarement millimétriques, noir de jais avec un reflet verdâtre et inclus dans de la calcite brune.

Le diagramme par XRPD est caractéristique et l'analyse chimique par EDS révèle la présence de V, Fe et O accompagnés de traces de Mn et Ti.

La nolanite est un accompagnateur de l'U dans le gisement filonien de Beaverlodge, Saskatchewan, Canada où elle y a été décrite pour la première fois par ROBINSON et al. (1957).

3.7.1.6 Quartz, rhomboédrique SiO_2

C'est le constituant principal des filons bréchiqes uranifères.

Aux Boitses, on distingue deux générations de quartz. La première, très développée, est formée de quartz gris sombre, microgrenu, rappelant la variété calcédoine et recelant les minéraux primaires à U, V et Zn. Les éléments bréchiqes de l'encaissant gneissique sont presque totalement silicifiés et de ce fait estompés. La seconde génération, d'âge alpin, est constituée de quartz laiteux, grossièrement grenu, présentant localement des petites fentes tapissées de cristaux à l'habitus du Dauphiné ou de Muzo.

A La Creusaz et à Van d'en Bas, les différentes générations de quartz se présentent souvent en cristaux palissadés. Les rares cavités, en forme de cocardes étirées, ne montrent que les pyramides terminales des cristaux.

Les cristaux de quartz des fissures alpines sont bien plus spectaculaires. Ils sont connus de longue date et font l'objet de recherches principalement dans les secteurs de Dorénaz, Tête Noire et Vallorcine. Dans le massif des Aiguilles Rouges, le quartz alpin présente des habitus variés (figure 3.18) traduisant des conditions de croissance également différentes, on distingue ainsi (MEISSER et al. 1997, BASTIE et al. 2004):

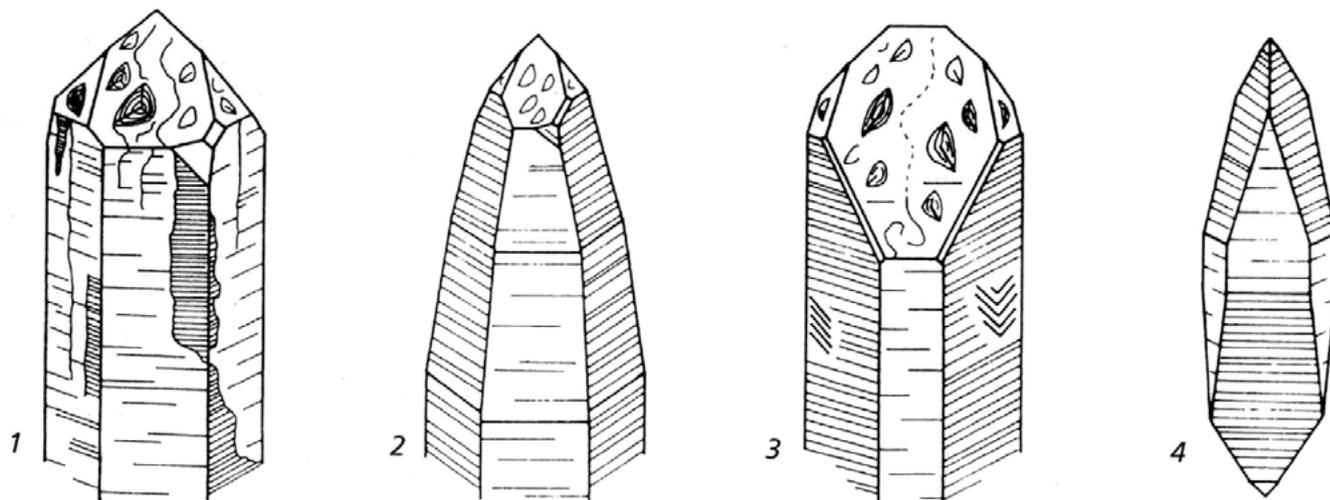


Figure 3.18: Les principaux habitus des cristaux de quartz alpins: normal prismatique (1), tessinois (2), du Dauphiné (3) et à rhomboédres aigus (4). (D'après MULLIS 1991).

- *l'habitus normal prismatique*, typique des quartz mosaïques issus des massifs cristallins externes: le prisme m est dominant et la surface des faces sommitales r et z est relativement équilibrée. C'est l'habitus le plus fréquemment rencontré dans la partie la plus interne du massif. En 1926, lors des travaux de l'aménagement hydroélectrique du Châtelard, une fissure recoupée par une galerie à proximité du Taque non loin de Tête Noire, a livré de gros cristaux décimétriques possédant cet habitus (PARKER 1973);
- *l'habitus du Dauphiné* (de Vättis ou des Windgällen en Suisse alémanique) caractérise les quartz lamellaires présentant un développement exagéré de l'une des faces du rhomboédre positif r . Le cristal prend alors la forme assez caractéristique d'un burin coupé en biais. Cet habitus est répandu partout dans le massif mais il prédomine nettement sur l'habitus normal prismatique dans les fissures de la zone externe du massif: région de Morcles, glacier de Tré les Eaux et Pormenaz par exemples;
- *l'habitus de Muzo*, du nom d'une localité colombienne célèbre pour ses émeraudes, se caractérise par une alternance régulière de faces m et z sous les faces du rhomboédre négatif z du sommet. Par contre au-dessous des faces du rhomboédre positif r , les faces du prisme m sont continues. De très beaux exemplaires centimétriques ont été récoltés dans le Carbonifère de Litroz près de Tête Noire. Nous l'avons observé sporadiquement dans de minces veines au sein du granite de Vallorcine à Emosson et à La Creusaz ainsi que dans le microgranite des Boitses.

La macle dite de la Gardette ou du Japon a été observée une seule fois à Tête Noire. Au glacier de Tré les Eaux, près de Vallorcine, l'exploitation d'une fissure, facilitée par la fonte de la glace lors de la dernière décennie, a permis de récolter, lors de l'été 2005, de magnifiques macles centimétriques.

Selon MULLIS et al. (1994), les cristaux de quartz des fissures des Alpes centrales se sont formés lors la remontée

des massifs cristallins externes à partir de 20 Ma et à des profondeurs de 6 à 12 km. Sur la base de l'étude des inclusions fluides, ces auteurs ont déterminé des températures de cristallisation de l'ordre de 100 à 350°C pour l'habitus du Dauphiné et de 300 à 450°C pour l'habitus normal prismatique.

3.7.1.7 Rutile, tétragonal TiO_2

C'est une espèce rare dans les fentes alpines du massif des Aiguilles Rouges. Le rutile se présente toujours sous la forme de cristaux aciculaires allongés selon [001], sans faces sommitales visibles et striés. Nous l'avons mis en évidence en minuscules cristaux dorés dans de minces veines alpines au sein du granite de Vallorcine à la carrière de La Gueula.

De manière plus sporadique, le rutile forme de très fines inclusions aciculaires, conférant ainsi une teinte bleu-tée à certains quartz de la grande fissure alpine recoupant le grès Carbonifère près de la patinoire de Salvan. Le rutile se rencontre dans les mêmes conditions aux Sasses près de Dorénaz. Fait singulier, dans ces trois gisements, le rutile est toujours associé à la brookite et à l'anatase. Dans l'indice uranifère de Gré Delley, de minces veines alpines au sein de la rhyolite recèlent de minuscules cristaux de rutile noir à l'éclat submétallique.

Dans le paragneiss à brannérite disséminée des Petits Perrons, de rares cristaux reliques de rutile microscopique sont entourés d'une couronne de brannérite.

3.7.2 Halogénure

3.7.2.1 Fluorite, cubique CaF_2

La fluorite violette presque noire, variété anthozonite, est fréquente dans les indices d'Eslés et des Monts de Colonges. C'est un minéral d'apparition très tardive. A La Creusaz, nous l'avons observée uniquement dans une veine alpine à quartz et chlorite recoupant un filon bréchique uranifère dans le couloir de l'Inverse.

De petits cristaux octaédriques incolores à légèrement violacés et très souvent corrodés s'observent dans les

minces fissures alpines à synchysite-(Ce) et à barytine du Salantin. Le long de la route menant à l'Au d'Arbignon (115.300/570.100/1440 m), nous avons découvert un filon alpin, dont le remplissage est à fluorite, quartz et calcite seuls.

Là où la route menant de Salvan au vallon de Van passe dans une série de tunnels, peu avant d'arriver à Van d'en Bas, le granite de Vallorcine renferme de la fluorite violette. Cette dernière apparaît sous la forme d'octaèdres ou de cubo-octaèdres parfois centimétriques dans le granite fortement vacuolaire. De la pyrite limonitisée, en cubes, ainsi que de la jarosite complètent l'association. Ce type de minéralisation est très similaire à celle de la Tête des Econduits, Mont Chemin, massif du Mont Blanc et d'âge tardi-alpin (MARSHALL et al. 1998). Un lien génétique est peut être à rechercher dans la présence de grandes linéations tectoniques réactivées à l'Alpin (Faille de Rémuat-Miéville dans le cas de Van d'en Bas et faille du Midi dans le cas de la Tête des Econduits). Enfin, des octaèdres de fluorite rose, atteignant jusqu'à 1 cm, ont été découverts en 1970 dans une fissure alpine au sein du granite de Vallorcine à la carrière de Miéville (SZABO 1974).

La fluorite est l'accompagnatrice discrète mais fréquente de la barytine dans les arkoses et filons liés à la couverture triasique du massif. A Malatreux, au bord de la route menant à Morcles, la fluorite constitue près de 4,5% du ciment de l'arkose. Incolore et discrète, elle est néanmoins fréquente dans les filons de barytine rose du Luisin et des Petits Perrons. La fluorite violette accompagne la barytine et l'hématite dans de minces veines du microgranite rubéfié de la combe de la Golette à Salanfe.

3.7.3 Carbonates

3.7.3.1 Calcite, rhomboédrique $CaCO_3$

La calcite blanche est présente en petites quantités dans pratiquement toutes les minéralisations étudiées. Les analyses chimiques montrent qu'elle est très pure.

En plus de l'indice de Creusier, où la calcite constitue la gangue principale de la minéralisation uranifère, ce minéral est localement très abondant dans l'indice des Boitses où il se localise au cœur du filon. Au Boitses, on peut regrouper sous trois faciès principaux la vingtaine de générations successives:

- calcite brune, légèrement ferrifère et manganésifère, de première génération qui est liée au dépôt d'U, Se, V et de rares gouttes de pyrobitume;
- calcite feuilletée en grands cristaux lamellaires centimétriques, incolores à brun, stérile;
- calcite en festons centimétriques formés par des petits cristaux palissadés, de teinte noire intense caractéristique à cause de sa richesse en pyrobitume et qui constitue le dépôt ultime au cœur du filon (cf. figure 2.4).

Ubiquiste dans les fissures alpines, la calcite est souvent corrodée et les cristaux sont rares. Un scalénoèdre de 5 cm a été découvert à Tête Noire. Exposé aux rayons UV courts, ce cristal émet une fluorescence dans des teintes rouge à orangé. Les fissures alpines recoupant le granite de Vallor-

cine à la carrière de la Gueula à Emosson recèlent localement de la calcite rose légèrement manganésifère.

3.7.3.2 Sidérite, rhomboédrique $FeCO_3$

Présente uniquement dans les filons bréchiques uranifères de La Creusaz, la sidérite constitue des agrégats xénomorphes ou des pseudomorphoses de sphéroïdes d'uraninite. Brun miel et rarement millimétrique, la sidérite se confond aisément avec la sphalérite associée.

Cette venue carbonatée tardive à sidérite seule est très étrange voire unique dans ce type de gisement. C'est généralement de la calcite ou de la dolomite qui clôturent le stade de déposition de l'uraninite, des sulfures et séléniures de Cu, Pb, Zn et Bi. La coexistence d'uraninite et de sidérite est exceptionnelle à notre connaissance, elle n'a été décrite que dans le grand gisement métamorphique d'Olympic Dam, Victoria, Australie (HAYNES et al. 1995).

Dans un milieu hydrothermal, la sidérite peut se déposer qu'à des températures supérieures à 200°C, sauf si l'activité du CO_2 dans le fluide est très élevée (GOLDSMITH 1983). Cependant, cette forte activité du CO_2 est incompatible avec la présence d'uraninite: cette dernière a tendance à se solubiliser. A La Creusaz, on peut attribuer à l'augmentation de l'activité du CO_2 la pseudomorphose de sphéroïdes d'uraninite par la sidérite.

3.7.3.3 Synchysite-(Ce), hexagonal $Ca(Ce,La,Nd)(CO_3)_2F$

C'est un des minéraux de terres rares les plus fréquents dans les fissures alpines du Bas-Valais. Dans le massif des Aiguilles Rouges, on connaît la synchysite-(Ce) dans le secteur de la Dent du Salantin et exceptionnellement à Tête Noire. Dans le massif du Mont Blanc, elle est décrite dans plusieurs gisements du Mont Chemin mais également dans les cavités du granite épisyénitisé du glacier de l'A Neuve dans le Val Ferret (MEISSER 1999a).

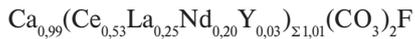
La synchysite-(Ce) se rencontre localement en abondance dans les minces fentes alpines lardant le paragneiss du flanc NE de la Dent du Salantin. Les cristaux en tonnelets hexagonaux fortement striés orange à rosé sont typiques, ils atteignent exceptionnellement 3 mm. La taille et la fraîcheur des cristaux découverts à la Dent du Salantin, font de cette localité une des meilleures connues pour cette espèce dans les Alpes. L'association minérale a été décrite par FREY (1977), elle comprend: quartz, albite, chlorite, fluorapatite, barytine, fluorite, calcite, galène et orthoclase variétés adulaire.

Les analyses chimiques par EMP de la synchysite-(Ce) de la Dent du Salantin, permettent d'établir la formule suivante (n=5):

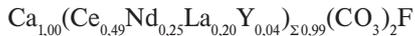


A titre comparatif, nous avons également analysé des synchysites-(Ce) du glacier de l'A Neuve (massif du Mont Blanc) et des fissures alpines lardant l'orthogneiss du Fleschsee près de Binn (nappe du Monte Leone, Pennique). Les formules moléculaires moyennes sont les suivantes:

Glacier de l'A Neuve, Val Ferret (n=6):



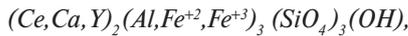
Fleischsee, Binn (n=2):



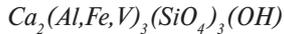
Il est intéressant de relever que, dans les analyses des synchysites-(Ce) issues des trois localités étudiées, le Ce représente toujours près de 50% du remplissage du site cristallographique des terres rares.

3.7.4 Silicates

3.7.4.1 Allanite-(Ce), monoclinique



Epidote, monoclinique

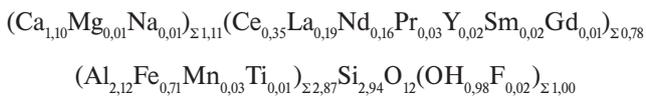


Ces espèces du même groupe se rencontrent sporadiquement dans les minéralisations étudiées. Le tableau 3.13 présente les analyses quantitatives obtenues sur des allanites-(Ce) et des épidotes issues des collections du Musée de géologie de Lausanne et provenant de divers gîtes des massifs cristallins externes des Aiguilles Rouges, Mont Blanc et Aar. L'article de WEISS et al. (2002), présente un inventaire et un descriptif exhaustif des gîtes recelant de l'allanite-(Ce) dans les Alpes.

L'allanite-(Ce) microscopique est fréquente dans les para- et orthogneiss du massif des Aiguilles Rouges. Elle résulte en grande partie de la déstabilisation de la monazite-(Ce) avec libération d'U (cf. figure 3.21).

Dans l'indice uranifère de Plex, l'allanite-(Ce) constitue des cristaux, en forme de baguettes roses noyées dans la calcite. Les analyses (n=10) à la microsonde électronique montrent de faibles teneurs, à la limite de détection, en UO_2 : 0,03% et en ThO_2 : 0,04% (tableau 3.13). C'est un minéral qui apparaît tardivement dans les veines alpines recoupant la minéralisation. La couleur rose est singulière: l'allanite-(Ce) étant généralement noire, vert très foncé ou brune. Parmi les minéraux du groupe de l'épidote, seules la clinozoisite et la variété thulite de la zoisite sont roses à cause d'une faible teneur en Mn. Les résultats des analyses chimiques de l'allanite-(Ce) de Plex ne permettent pas d'attribuer cette teinte rose à la seule présence de Mn, la teneur en Mn_2O_3 étant très faible (0,42%). Par contre l'élément chromophore pourrait être le Nd, sa teneur étant élevée: 4,73% de Nd_2O_3 , or Nd^{3+} est typiquement rose violacé. L'allanite de Plex est chimiquement fortement zonée (figure 3.19).

La formule de l'allanite-(Ce) de Plex est (n=10):



Ses paramètres de maille mesurés à partir du diagramme de poudre: $a = 8,88(4) \text{ \AA}$; $b = 5,69(2) \text{ \AA}$; $c = 10,17(5) \text{ \AA}$; $\beta = 116,0(2)^\circ$.

Pour mémoire, non loin de l'indice de Plex, dans une paroi formant le flanc droit du torrent de l'Aboyeux, on ob-

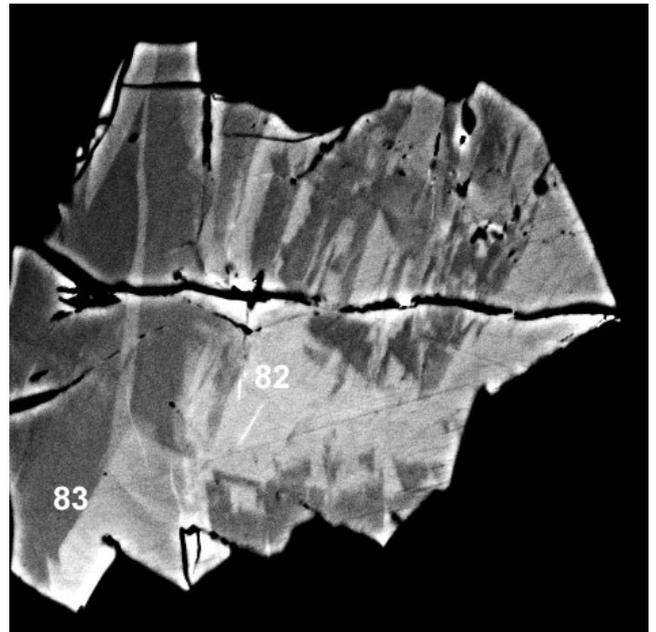
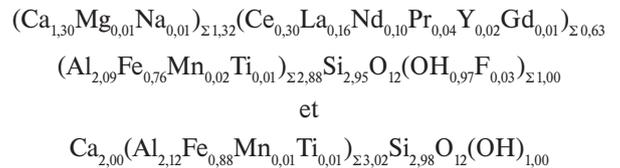


Figure 3.19: Allanite-(Ce) chimiquement zonée. Indice de Plex, Colonges (VS). Les parties claires (analyse 82) sont pauvres en Y_2O_3 : 0,25% et en Mn_2O_3 : 0,25% alors que les parties sombres (analyse 83) sont enrichies en Y_2O_3 : 0,88% et en Mn_2O_3 : 0,57%. Cliché EMP/BSE. Longueur réelle de l'image: 350 μm .

serve un beau filon alpin dans les paragneiss avec un remplissage de calcite et d'épidote verte abondante.

Dans l'indice uranifère de Van d'en Bas, les cristaux d'épidote et d'allanite-(Ce) tapissent une fissure ouverte dans un filon bréchié à noyaux d'uraninite. L'allanite-(Ce), en agrégats millimétriques palmés constitués de cristaux prismatiques bruns clairs, semble plus tardive que l'épidote en grands prismes centimétriques vert bouteille. Les analyses chimiques de l'allanite-(Ce) de Van d'en Bas sont particulièrement intéressantes de par le fait que des éléments comme U et Y, qui sont les constituants de l'uraninite du filon (jusqu'à 2% d' Y_2O_3), ne sont pas (<0,01% UO_2) ou très peu (0,03% Y_2O_3) mobilisés et inclus dans la structure de l'allanite-(Ce) lors de sa cristallisation à l'alpin. Cette observation démontre une fois de plus la mobilité négligeable de l'U dans les filons et veines tardi-alpines.

Les formules de l'allanite-(Ce) (n=3) et de l'épidote (n=4) de Van d'en Bas sont:



Dans les environs du hameau de La Creusaz, signalons pour mémoire la présence d'épidote dans deux sites:

- en beaux cristaux vert bouteille centimétriques dans un bloc de quartz massif récolté dans un éboulis à proximité immédiate de l'indice uranifère de Creusier;
- en prismes vert clair rarement centimétriques, mais très bien formés, souvent inclus dans des cristaux de quartz

Tableau 3.13: *Analyses à la microsonde électronique de quelques épidotes et allanites-(Ce) issues de veines alpines et de filons minéralisés des massifs des Aiguilles Rouges, Mont Blanc et Aar. *: H₂O par différence.*

Minéral	Epidote	Epidote	Epidote	Epidote	Allanite-(Ce)	Allanite-(Ce)	Allanite-(Ce)	Allanite-(Ce)
Mode d'occurrence	Veine alpine dans amphibolite	Veine alpine	Veine alpine dans amphibolite	Veine alpine dans filon à U	Filon à fluorite, Pb et Zn.	Veine alpine dans filon à U	Intragranitique, faciès de bordure	Filon à U
Provenance	Fontaine du Caillet, Chamonix (F)	Argentières, Chamonix (F)	Guttannen (BE)	Van d'en Bas, Salvan (VS)	Trappistes, Sembrancher (VS)	Van d'en Bas, Salvan (VS)	Mine du Châtelet, Miage (I)	Plex, Collonges (VS)
Massif	Mont Blanc	Mont Blanc	Aar	Aig. Rouges	Mont Blanc	Aig. Rouges	Mont Blanc	Aig. Rouges
N° MGL:	37138	65029	37139	73042	65028	73043	73045	58010
n	5	4	4	4	4	3	3	10
SiO ₂	37,81	37,23	38,07	36,87	31,66	32,41	30,66	32,05
TiO ₂	0,12	0,08	0,24	0,06	0,07	0,11	0,18	0,21
ThO ₂	0,04	0,03	0,05	0,01	<0,01	<0,01	0,39	0,04
UO ₂	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,03
Al ₂ O ₃	26,52	22,42	27,71	22,24	18,33	19,48	17,81	19,62
Fe ₂ O ₃	8,96	14,39	7,10	14,53	12,12	11,05	8,25	10,26
Mn ₂ O ₃	0,35	0,36	0,28	0,11	0,63	0,31	0,39	0,42
MgO	<0,01	0,01	0,03	0,01	0,05	0,07	1,45	0,08
CaO	23,52	23,29	23,82	23,09	11,97	13,32	10,89	11,22
Na ₂ O	<0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,03	0,07	0,05
Y ₂ O ₃	0,02	0,01	<0,01	0,01	0,94	0,51	0,31	0,45
La ₂ O ₃	0,01	<0,01	0,01	0,02	4,28	4,79	6,19	5,53
Ce ₂ O ₃	0,02	0,01	0,09	0,04	9,44	8,95	12,99	10,51
Pr ₂ O ₃	0,04	0,02	0,03	0,02	1,32	1,12	1,45	0,96
Nd ₂ O ₃	0,06	0,06	0,08	0,01	3,96	3,17	3,26	4,73
Sm ₂ O ₃	0,02	0,03	0,01	0,07	0,02	0,12	<0,01	0,62
Gd ₂ O ₃	0,02	0,08	0,01	0,02	0,65	0,37	0,50	0,31
Dy ₂ O ₃	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	0,29	0,07	0,06	0,13
Er ₂ O ₃	0,04	<0,01	0,09	0,12	0,03	0,10	0,16	0,03
Yb ₂ O ₃	0,03	0,07	0,06	0,03	0,06	0,11	<0,01	0,03
H ₂ O*	1,89	1,86	1,90	1,85	1,58	1,60	1,49	1,61
F	0,02	0,03	0,02	0,01	0,08	0,10	0,16	0,05
Somme	99,50	99,95	99,60	99,10	97,47	97,81	96,65	98,97

Calcul des formules moléculaires sur la base de 12 atomes d'oxygène:

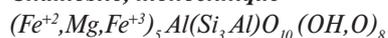
Si ⁴⁺	2,98	2,98	2,98	2,98	2,94	2,95	2,93	2,94
Ti ⁴⁺	0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01
Th ⁴⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01
U ⁴⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Al ³⁺	2,46	2,12	2,56	2,12	2,00	2,09	2,01	2,12
Fe ³⁺	0,53	0,87	0,42	0,88	0,85	0,76	0,60	0,71
Mn ³⁺	0,02	0,02	0,02	0,01	0,04	0,02	0,03	0,03
Mg ²⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,20	0,01
Ca ²⁺	1,99	2,00	2,00	2,00	1,19	1,30	1,12	1,10
Na ⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	0,01	0,01
Y ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,05	0,02	0,02	0,02
La ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,15	0,16	0,22	0,19
Ce ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,32	0,30	0,46	0,35
Pr ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,04	0,04	0,05	0,03
Nd ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,13	0,10	0,11	0,16
Sm ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02
Gd ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,02	0,01	0,02	0,01
Dy ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Er ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Yb ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
OH ⁻	1,00	0,99	0,99	1,00	0,98	0,97	0,95	0,98
F ⁻	<0,01	0,01	0,01	<0,01	0,02	0,03	0,05	0,02
Somme	9,00	9,00	9,00	9,01	8,75	8,79	8,80	8,72

et récoltés dans une veine alpine en place, le long du chemin menant de La Creusaz au Luisin, un peu en dessous de l'indice uranifère des Fleuriers.

Observée uniquement dans l'indice uranifère de Creusier, l'épidote vanadifère y apparaît en cristaux prismatiques, atteignant au maximum 1 sur 0,1 mm. Ils sont inclus dans la calcite et partiellement transformés en clinocllore vanadifère brun. En plus des éléments constitutifs, l'analyse chimique par EDS montre la présence de traces de La et de Ce.

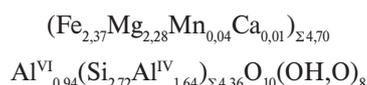
Dans les éboulis du flanc sud du Mont Oreb (557.540/096.100 / 1 720 m), il est fréquent de récolter des échantillons de barytine. Dans l'un d'eux, nous avons observé un minéral du groupe de l'épidote en petits prismes brun sombre. L'analyse chimique qualitative par EDS montre les éléments suivants: Si, Al, Ca, Fe, O avec un peu de Ce et de La. Il s'agit d'une épidote enrichie en terres rares. L'habitus de la barytine: blanc immaculé et cristaux en grandes lamelles est typique d'une remobilisation alpine.

3.7.4.2 Chamosite, monoclinique



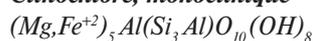
C'est une espèce localement très abondante dans les veines alpines épaisses recoupant les filons uranifères bréchiques de La Creusaz.

Elle constitue l'essentiel du remplissage de veines compactes, centimétriques, au sein desquelles sont noyés de petits fragments brisés de calcite et de brèche uranifère primaire à quartz et uraninite. Cette chlorite est formée de minuscules cristaux micacés à l'éclat argenté et qui constituent des masses de teinte noire à gris souris très sombre. La couleur foncée de la chamosite résulte des dommages structuraux causés par la radioactivité. L'analyse chimique quantitative à la microsonde électronique conduit à la formule suivante (n=29):



En utilisant le géothermomètre de CATHELINÉAU (1988), basé sur l'augmentation du taux d'occupation du site tétraédrique par Al^{IV} dans la structure de la chlorite en fonction de la température, nous obtenons une température de cristallisation de l'ordre de 350 °C.

3.7.4.3 Clinocllore, monoclinique



Le clinocllore, d'apparition tardive, est fréquent dans les veines alpines affectant localement toutes les roches du socle. Il présente un habitus commun aux fentes alpines: agrégats terreux ou vermiculés, vert sapin, composés de minuscules cristaux pseudo-hexagonaux souvent inclus dans les derniers stades de croissance des cristaux de quartz. Le clinocllore des fissures alpines de la région de Collonges-Dorénaz, est riche en Fe d'où sa couleur vert foncé très particulière.

Dans les filons bréchiques uranifères, le clinocllore se caractérise chimiquement par la présence de V. Sa couleur

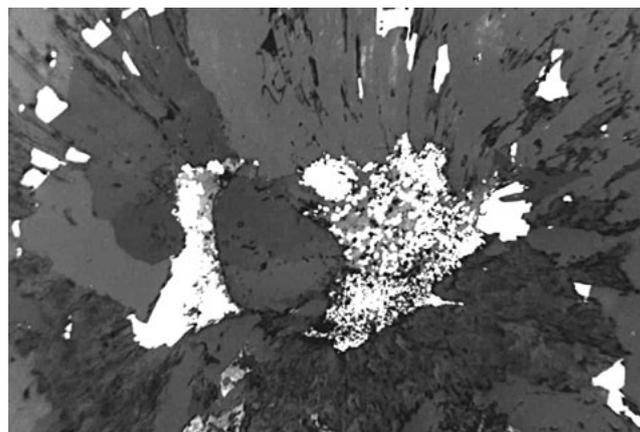
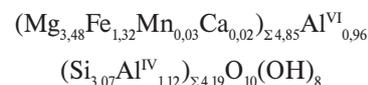


Figure 3.20: Clinocllore vanadifère en cristaux radiés (différents tons de gris), galène sélénifère et pyrite (blanc). Indice de Creusier sur La Creusaz (VS). Cliché en lumière réfléchie et immersion d'huile. Longueur réelle de l'image: 450 µm.

est alors brune avec un reflet bronze. Le clinocllore vanadifère est fréquent dans l'indice des Boitses sous la forme de petites passées millimétriques dans le quartz riche en coffinite. Il forme de petits agrégats sphériques, lamello-radiés, dans les indices de Creusier et des Fleuriers près de La Creusaz (figure 3.20). Dans l'indice de Creusier, le clinocllore vanadifère s'est développé au détriment de l'épidote vanadifère.

L'analyse chimique à la microsonde électronique du clinocllore de Creusier conduit à l'établissement de la formule suivante (n=16):



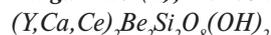
A l'application du géothermomètre de CATHELINÉAU (1988), une température de cristallisation de l'ordre de 235 °C est obtenue. Ce résultat est discutable car le V n'a pas été dosé, or comme V^{3+} se substitue à Al^{3+} , le calcul de la teneur Al^{IV} , et donc de la température, peut s'en trouver modifié.

3.7.4.4 Cookéite, monoclinique $LiAl_4(Si_3 Al)O_{10} (OH)_8$

Pour mémoire, nous avons observé une fois cette espèce sous la forme de petits agrégats vermiculés blanc nacré à jaune pâle, dans une fissure alpine à quartz, albite et hématite du Carbonifère, non loin de l'ancienne mine d'antracite de Collonges.

Cette chlorite lithinifère a déjà été signalée dans des filons alpins au sein du Carbonifère du dôme externe de La Mure en Isère (FISCHER et al. 1989). Sa présence dans les veines alpines traduit la forte mobilisation du Li dans les événements tardi-métamorphiques.

3.7.4.5 Hingannite-(Y), monoclinique



A Plex, l'hingannite-(Y) apparaît en agrégats de cristaux prismatiques radiés de l'ordre de 100 µm inclus dans le quartz et associés aux sulfosels et aux amas nébuleux

Tableau 3.14: *Caractéristiques cristallographiques de l'hingannite-(Y) de l'indice uranifère de Plex.*

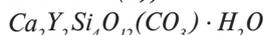
	Hingannite-(Y) Plex (VS) NM 1887	Hingannite-(Y) Synthétique PDF 26-812	Hingannite-(Yb) Kola, Russie PDF 35-705	Gadolinite-(Y) Synthétique PDF 26-1134
a [Å]	9,869(7)	9,861	9,888	9,920
b [Å]	7,641(5)	7,605	7,607	7,484
c [Å]	4,761(3)	4,720	4,740	4,747
β [°]	89,66(4)	89,65	90,45	89,60

sombres de coffinite. Ce minéral rare fait partie du groupe de la gadolinite-datolite. L'indice uranifère de Plex constitue la troisième localité alpine recelant ce minéral après Glogstafelberg dans le Val Formazza, Baveno et Cuasso al Monte dans la Région des Lacs en Italie. Quant à la gadolinite *s.s.*, caractérisée par une teneur élevée en fer, $(Y,Ca,Ce)_2FeBe_2Si_2O_8O_2$, elle est déjà signalée dans une dizaine de localités alpines (PEZZOTA et al. 1999, DEMARTIN et al. 1993).

L'analyse chimique qualitative par EDS de l'hingannite-(Y) de Plex montre qu'elle recèle: Si, Y, Ca et O ainsi que des traces de Fe et de Ce. Son diagramme par XRPD est caractéristique et les paramètres de la maille élémentaire sont proches de ceux de l'hingannite-(Y) et -(Yb) mais différent sensiblement de ceux de la gadolinite-(Y) (tableau 3.14).

A Plex, l'hingannite-(Y) est nettement un minéral relique: les cristaux sont fracturés et corrodés. Il est donc très probable que ce minéral primaire soit en partie la source des terres rares contenues dans l'allanite-(Ce) rose et rencontrée dans les fissures tardives affectant la minéralisation.

3.7.4.6 *Kaïnosite-(Y), orthorhombique*



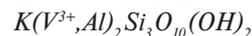
Au côtés du xénotime-(Y) arsenical, la kaïnosite-(Y) est le second minéral primaire porteur de terres rares identifié dans l'indice de Gré Delley près de Morcles. Dans le filon, le minéral se localise aux épontes dans la zone de contact limitant le quartz de la rhyolite.

La kaïnosite-(Y) apparaît sous la forme de fragments reliques constitués de cristaux automorphes et brisés, de l'ordre de 40 μ m en taille. L'analyse chimique par EDS montre la présence de Si, Y, O, Ca et C ainsi que des traces de Fe, Ce et Nd. A Gré Delley, la kaïnosite-(Y) est d'apparition très précoce et son altération ultérieure a conduit à la formation du xénotime-(Y) arsenical.

Dans l'indice uranifère des Cantines de Barberine près d'Emosson, nous avons observé un minéral dont l'analyse chimique qualitative par EDS montre les éléments suivants: Si, Y, Ca, Fe, Nd, O et C. Une telle composition correspond à celle de la kaïnosite-(Y), mais en l'absence d'analyse par XRD, il n'est pas possible d'affirmer indubitablement qu'il s'agit de cette espèce. Ce minéral forme des remplissages allongés, de l'ordre de 90 \times 10 μ m, moulant les clivages de la chlorite.

Dans les massifs cristallins externes, signalons que nous avons rencontré la kaïnosite-(Y) associée au xénotime-(Y) comme minéral accessoire primaire, localement fréquent, dans le filon de fluorite de la Crettaz, au Mont Chemin dans l'extrémité septentrionale du massif du Mont Blanc (ANSERMET & MEISSER 1996, MEISSER 1999a). C'est une espèce assez discrète dans les fissures alpines où elle est connue dans les massifs cristallins du Mont Blanc, de l'Aar (en cristaux jusqu'à 2 cm!) et du Gothard (STALDER et al. 1998).

3.7.4.7 *Roscoélite - muscovite vanadifère, monoclinique*



Un mica vanadifère, de composition intermédiaire entre la roscoélite et la muscovite, constitue localement l'essentiel de la gangue de l'indice des Monts de Collonges. Le mica vanadifère, en masses noires centimétriques au toucher savonneux, forme des symplectiques avec le quartz. Le diffractogramme par XRPD montre des pics de diffraction larges traduisant une mauvaise cristallinité liée à une métamictisation partielle de la structure: la largeur à mi-hauteur du pic de la diffraction (001) est de 0,7° $2\theta_{Cu}$. Les diffractions caractérisant le polytypisme $2M_1$ des micas ne sont pas observées, il s'agit probablement du polytype $1M$, typique de la roscoélite. La présence de la diffraction (060) vers 1,516 Å et un rapport des intensités (001)/(002) de l'ordre de 10, confirment qu'il s'agit d'un mica trioctaédrique. L'analyse chimique qualitative par EDS montre la présence de Si, Al, K, V et O accompagnés de traces de Fe et de Mg.

Un mica vanadifère, en masses centimétriques brun clair et sans cristaux ou clivages visibles, est fréquent dans l'indice de Gré Delley. Son analyse EDS est identique à celle du mica vanadifère des Monts de Collonges.

3.7.5 *Sulfate, phosphate et tungstate*

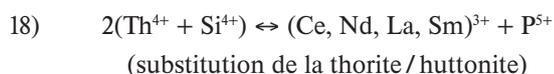
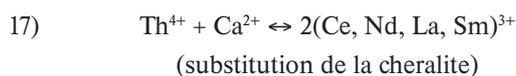
3.7.5.1 *Barytine, orthorhombique BaSO₄*

Souvent abondante dans les grès et arkoses du Trias moyen, elle constitue près de 4,6% du ciment de l'arkose de Malatreux près de Morcles. La barytine est exceptionnelle dans les filons bréchiques uranifères. Nous l'avons rencontrée qu'une seule fois à La Creusaz sous la forme d'un cristal automorphe de 100 μ m inclus dans le quartz. De petites inclusions de barytine s'observent au sein de la dolomite et

de la calcite formant le ciment d'une brèche à éléments de paragneiss à brannérite aux Petits Perrons. Des cristaux de barytine jaune (colorée par l'U?) en forme de lattes constituent des placages dans la schistosité de la mylonite uranifère de l'indice sud des Cantines de Barberine à Emosson. Un peu de barytine plombifère a été observée aux Boitses, il s'agit probablement de barytine supergène (solution solide barytine-anglésite).

3.7.5.2 Monazite-(Ce), monoclinique (Ce, La, Th)PO₄

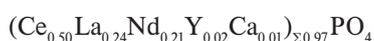
C'est le porteur principal du Th et de l'U dans le granite de Vallorcine. Toujours xénomorphes, les cristaux de monazite-(Ce) magmatiques sont incolores à jaunâtres et de petite taille (<100 µm). Souvent inclus dans la fluorapatite, ils peuvent également receler de minuscules inclusions de thorite ou d'huttonite phosphoreuse (Th,U)(Si,P)O₄, ex-solvées lors de la cristallisation. L'excellente datation du granite de Vallorcine à 308±2 Ma (BUSSY et al., 2001) a été réalisée sur des grains de monazite-(Ce) issus de la mine de La Creusaz. Chimiquement, la monazite-(Ce) du granite de Vallorcine se caractérise par la présence constante de Th, U, La et Ca en quantités suffisamment significatives pour être détectées lors des analyses par EDS. La présence de ces éléments répond aux mécanismes de substitution suivants (ROSE 1980):



L'orthogneiss mylonitisé de l'indice du Vieux Emosson contient un peu de monazite-(Ce) associée à la thorite uranifère. L'analyse EDS de cette monazite-(Ce) montre qu'elle diffère nettement de celle du granite de Vallorcine par l'absence de La: par contre U, Th et Ca sont présents. Nous n'avons observé qu'une seule fois de la monazite-(Ce) dans un filon uranifère bréchiq.

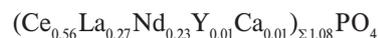
Aux Boitses, ce minéral constitue de minuscules et rares cristaux automorphes, de 20 × 8 µm, intimement associés à la coffinite. L'analyse EDS présente du Ce, La, Nd, P, O ainsi que des traces de Si; Th et Ca sont absents.

Les cristaux de monazite-(Ce) des fissures alpines lardant les grès du Carbonifère de Tête Noire sont particulièrement bien développés. Ils constituent des cristaux individuels très brillants, de couleur rose à rouge-brun, et dont la taille peut atteindre 4 mm. L'habitus est prismatique avec le développement important de {001} et {101} selon l'allongement [010]. La confusion avec la titanite est facile. Dans certaines fissures, la présence de monazite-(Ce) se corrèle avec l'abondance de l'anatase. Les analyses quantitatives par EMP présentent une teneur maximale de 0,2% d'U. La formule d'un cristal de monazite-(Ce) est (n=7, échantillon A. Frey):



Dans le Carbonifère du secteur de La Méreune sur Doré-naz, la monazite-(Ce) est associée à: quartz, albite, brookite,

anatase, rutile et ilménite. Son habitus et sa couleur sont identiques à la monazite-(Ce) de Tête Noire. L'analyse chimique n'a pas montré la présence d'U et la formule est (n=1):



A titre comparatif nous avons également analysé une monazite-(Ce) récoltée dans une veine alpine dans l'orthogneiss de la nappe du Monte Leone, au Fleschsee près de Binn (VS). Sa formule est (n=3):



Comme pour la synchysite-(Ce), on constate que ces trois monazites-(Ce) issues de fissures alpines différentes, le Ce représente près de 50% du contenu du site (M³⁺+M²⁺).

En résumé on notera qu'il existe deux types de monazite-(Ce) dans les roches et les minéralisations étudiées:

- magmatique (granite de Vallorcine et orthogneiss du Vieux Emosson), riche en Th, U et Ca, avec La en quantités variables;
- hydrothermale (filon bréchiq. uranifère des Boitses et fentes alpines), dépourvue de Th et de Ca.

La déstabilisation de la monazite-(Ce) comme source d'U?

Dans les massifs externes des Alpes, NEGGA (1984) observe de la monazite-(Ce) partiellement ou totalement épigénisée en allanite-(Ce) et en fluorapatite. Il lie ce phénomène à une rétro-morphose tardi-varisque. Cette altération peu visible dans les granitoïdes, est très développée dans les para- et orthogneiss, plus particulièrement le long d'anciens plans de cisaillement. La réaction monazite-(Ce) → allanite-(Ce) + fluorapatite serait dès lors responsable de la libération d'importantes quantités d'U certainement à l'origine de minéralisations. Cette observation est également valable pour les gneiss du secteur de La Creusaz (cf. figure 3.21) où, en plus de l'allanite-(Ce) et la fluorapatite comme minéraux issus de la déstabilisation de la monazite-(Ce), on observe également de la thorite démontrant ainsi l'incompatibilité de la présence de Th en fortes proportions dans les allanites formées à de faibles températures.

Si l'on applique cette réaction aux minéraux accessoires des paragneiss de La Creusaz: monazite-(Ce) (~500 ppm U), allanite-(Ce) (~180 ppm U) et fluorapatite (~60 ppm U), cette déstabilisation libérerait dans le fluide ~260 mg d'U par mole d'allanite-(Ce) produite. En prenant un pourcentage volumique dans la roche de 0,48% de monazite-(Ce) complètement altérée, la quantité d'U élémentaire ainsi libéré serait de 8138 t par km³ de paragneiss pour une densité ρ=2,13.

3.7.5.3 Scheelite, tétragonal CaWO₄

Ce minéral est localement fréquent à la mine de La Creusaz, en particulier dans le secteur Gisiger, au fond de la galerie 11 ainsi que dans les travaux de surface du même nom. L'association et le dépôt de scheelite est totalement indépendant de la phase minéralisée uranifère qui est plus tardive. La scheelite constitue des grains millimétriques in-

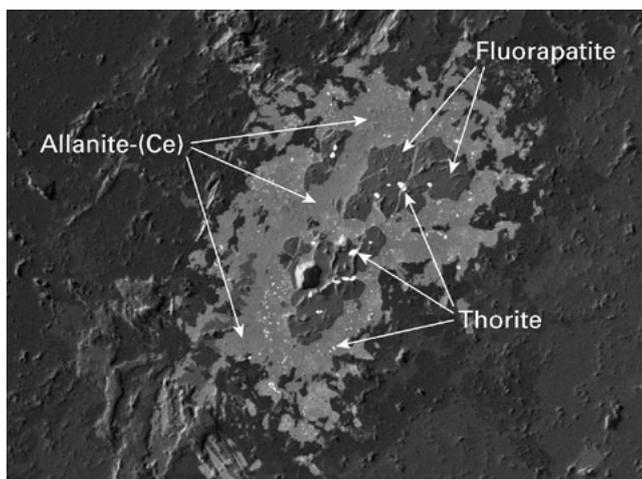


Figure 3.21: Masse de monazite-(Ce) épigénisée en allanite-(Ce), fluo-
rapatite et thorite dans une matrice de quartz et feldspath d'un paragneiss
leucocrate. Travaux Gisiger, La Creusaz (VS). Cliché SEM/BSE. Long-
ueur réelle de l'image: 500 µm. MGL 58168.

colores à l'éclat gras, fluorescents en blanc bleuté sous les
UV courts et dispersés au sein de niveaux décimétriques
d'amphibolite à grenat et à calcite. Cette présence, comme
constituant accessoire d'amphibolites, est connue ailleurs
dans la région, en particulier dans des blocs éboulés du
cirque du Luisin et dans un niveau d'amphibolite jouxtant
l'indice uranifère de Creusier. La scheelite est également
fréquente dans les concentrés de minéraux lourds du tor-
rent du Peseux où elle apparaît en grains xénomorphes de
l'ordre de 200 µm mais qui se singularisent par une fluo-
rescence légèrement jaunâtre sous les rayons UV courts, tra-
duisant ainsi une substitution partielle de W^{3+} par Mo^{3+} (so-
lution solide vers la powellite).

De la scheelite aurait été observée dans le faciès de bor-
dure du granite de Vallorcine aux Montuires, dans le vallon
d'Emaney et c'est un constituant majeur du skarn à Fe-As-
(Au) de Salanfè (WOODTLI et al. 1987, CHIARADIA 1993).

Analyse des traces par LA-ICP-MS de la scheelite du torrent du Peseux et du Luisin

Nous avons essayé de retrouver la source primaire de la
scheelite rencontrée dans les concentrés radioactifs de mi-
néraux lourds du torrent du Peseux.

A cet effet, une série d'analyses des terres rares par LA-
ICP-MS (J. Brugger, Monash Univ. Melbourne) a été effec-
tuée sur sept grains de scheelite alluvionnaire du Peseux et
sur quatre issus d'un fragment d'amphibolite du cirque du
Luisin au-dessus de La Creusaz. 28 éléments ont été dosés,
incluant les terres rares (tableau 3.15).

Les spectres de terres rares normalisés aux chondrites
(figure 3.22) ont été comparés avec ceux d'USPENSKI et al.
(1998) réalisés sur d'autres gisements des Alpes.

La scheelite alluvionnaire du Peseux se caractérise
par une teneur élevée en Mo (21 à 8914 ppm), en Y (113 à
3128 ppm) et en Nb (21 à 1907 ppm). Les terres rares sont
fortement enrichies: Nd (29 à 1785 ppm), Sm (19 à 1470 ppm),
Gd (22 à 1553 ppm), Dy (17 à 1279 ppm).

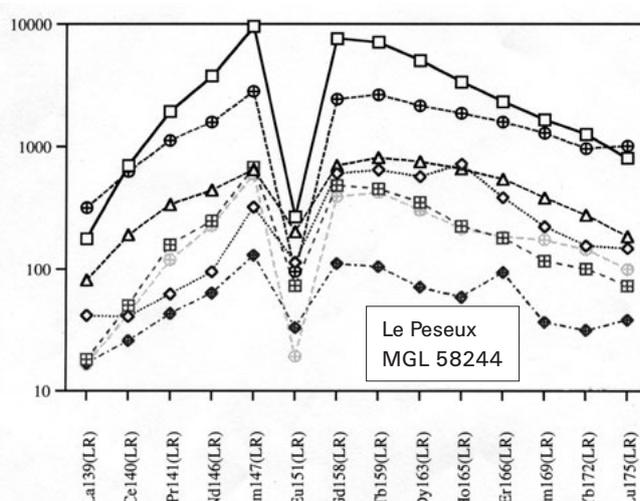
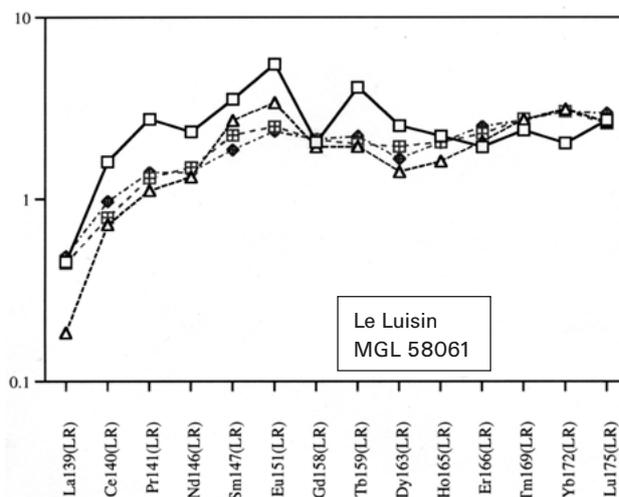


Figure 3.22: Courbes de normalisation par rapport aux chondrites des
scheelites du Luisin et du torrent du Peseux.

La scheelite des amphibolites du Luisin présente quant
à elle, une signature chimique très différente, la teneur en
Mo n'excédant pas 29 ppm et les terres rares sont en quan-
tités inférieures à 1 ppm.

Quant à la scheelite du skarn à Fe-As-W-(Au) de Sa-
lanfè, les analyses d'USPENSKI et al. (1998) montrent qu'elle
se caractérise également par de faibles teneurs en terres
rares, avec un maximum de 56 ppm pour le Dy.

Discussion

La scheelite alluvionnaire du torrent du Peseux possède une
signature chimique très singulière qui ne peut en aucun cas
se rattacher à celles des scheelites des amphibolites du
Luisin et du skarn de Salanfè.

Selon USPENSKI et al. (1998), une telle composition la
place dans le champ des scheelites liées à des filons apli-
tiques à molybdénite du même type que ceux connus en
bordure des granitoïdes du massif de l'Aar. Si les filons
d'aprites sont abondants en bordure du granite de Vallor-
cine, ils sont dépourvus de scheelite et de molybdénite, par
contre de la scheelite est signalée par WOODTLI et al. (1983)

Tableau 3.15: Analyses LA-ICP-MS de la scheelite alluvionnaire du torrent du Pesoux (MGL58244) et du Luisin (MGL58061). Les valeurs sont en ppm et les analyses normalisées à 139222 ppm (13,9222 %) de Ca correspondant à la teneur stoechiométrique parfaite du CaWO₄.

	Luisin	Pesoux	Pesoux	Pesoux	Pesoux	Pesoux	Pesoux										
MGL58061.1	MGL58061.2	MGL58061.3	MGL58061.4	MGL58061.5	MGL58061.6	MGL58061.7	MGL58244.2	MGL58244.3	MGL58244.4	MGL58244.5	MGL58244.6	MGL58244.7					
Ca	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222	139222
Mn	35	42	35	44	43	41	48	34	117	117	19	53					
Fe	2112	1737	1442	2017	1975	1615	1595	119	1642	805	372	439					
As	<d.l.	<d.l.	0,30	<d.l.	<d.l.	<d.l.	5,22	1,63	27,39	21,06	19,23	9,39					
Sr	125	98	128	119	124	161	143	168	56	195	172	187					
Y	2,52	2,11	2,92	2,27	2,37	2,73	3128,77	733,27	2511,75	225,58	113,12	215,62					
Zr	0,56	0,79	0,74	0,94	0,84	0,80	0,32	0,16	3,34	0,91	0,83	1,47					
Nb	2,19	3,11	3,38	2,99	2,44	2,92	1425,92	238,26	1907,07	92,36	21,27	87,64					
Mo	26,79	24,85	25,97	23,48	25,12	29,40	8914,96	21,89	20100	634,97	139,48	475,88					
Ba	0,42	0,57	0,63	0,30	0,45	1,75	5,24	1,09	5,03	6,05	2,18	1,94					
La	0,11	0,05	0,05	0,05	0,11	0,12	43,24	19,70	77,30	4,42	4,09	4,03					
Ce	1,02	0,40	0,31	0,46	0,51	0,62	446,96	121,19	400,35	32,00	16,43	27,19					
Pr	0,26	0,07	0,11	0,10	0,12	0,13	181,49	31,59	105,14	14,79	4,03	11,11					
Nd	1,11	0,31	0,51	0,63	0,71	0,66	1785,04	209,08	749,78	117,00	29,90	107,39					
Sm	0,54	<d.l.	0,28	0,42	0,35	0,29	1470,07	99,78	434,13	104,20	19,90	91,39					
Eu	0,320	0,116	0,114	0,197	0,146	0,137	15,539	11,777	5,533	4,220	1,921	1,117					
Gd	0,419	0,444	0,003	0,396	0,433	0,435	1553,303	143,274	498,144	99,009	22,610	79,804					
Tb	0,154	0,028	0,054	0,073	0,075	0,083	266,113	30,461	99,174	16,985	3,891	15,800					
Dy	0,645	0,360	0,318	0,359	0,494	0,422	1279,325	191,554	547,351	88,844	17,924	76,531					
Ho	0,126	0,049	0,086	0,091	0,117	0,116	190,749	37,390	105,819	12,728	3,329	12,156					
Er	0,322	0,233	0,455	0,343	0,379	0,416	384,960	90,405	263,659	29,864	15,512	30,448					
Tm	0,061	0,060	0,060	0,070	0,071	0,070	42,337	9,754	33,112	2,981	0,937	4,433					
Yb	0,335	0,266	0,557	0,516	0,502	0,500	207,842	45,412	159,324	16,514	5,191	23,726					
Lu	0,069	0,071	0,090	0,067	0,066	0,075	20,394	4,672	25,717	1,837	0,969	2,521					
Hf	0,788	0,673	0,809	0,708	0,933	0,810	0,962	0,810	1,215	1,427	0,663	1,284					
Ta	1,267	1,204	1,156	1,098	1,231	1,162	117,309	6,442	104,433	6,285	1,891	5,106					
Pb	18,12	6,41	6,69	7,40	9,35	11,54	34,71	35,09	269,75	91,31	108,93	204,73					
Th	0,52	0,41	0,45	0,41	0,16	0,07	1,20	0,90	23,12	1,30	1,30	5,45					
U	0,166	0,488	0,045	0,070	0,061	0,098	0,794	1,757	108,333	61,908	125,146	39,266					

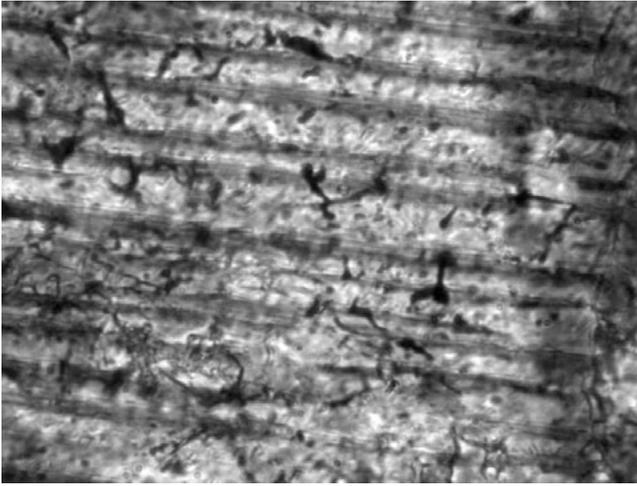


Figure 3.23: Pyrobitume noir inclus dans de la calcite aux clivages bien marqués. La structure du pyrobitume rappelle celle des filaments bactériens. Les Boitses, Lavey-les-Bains (VD). Cliché en lumière transmise. Longueur réelle de l'image: 100 μm .

dans le faciès de bordure du granite de Vallorcine. Les aplites à molybdénite sont fréquentes dans la bordure du granite du Mont Blanc mais la scheelite y est inconnue (MEISSER 1999a).

En l'absence d'analyses supplémentaires, il est difficile de pouvoir identifier clairement la source primaire de la scheelite du torrent du Peseux. Sa signature est toutefois nettement celle d'une scheelite liée à un granitoïde. Il n'est donc pas à exclure que l'érosion du granite de Vallorcine ait alimenté en scheelite, cassitérite et uraninite les grès à minéraux lourds du Carbonifère tardif ou les dépôts morainiques locaux, l'érosion actuelle les relâchant peu à peu dans le cours d'eau.

3.7.6 Matière organique

3.7.6.1 Pyrobitume

Ce terme désigne les gouttelettes et micelles d'huile durcies par des phénomènes thermiques ou radioactifs d'origine géologique. De petits sphéroïdes de matière organique sont associés au dépôt de l'U dans les indices des Boitses et de Plex.

Aux Boitses, le pyrobitume s'observe très sporadiquement, en compagnie de la nolanite et de la coffinite dans la calcite ferrifère brune de première génération.

Le diagramme par XRPD montre un état amorphe et ce pyrobitume présente du C, S, Ca et O dans son analyse EDS. La calcite noire de dernière génération doit sa teinte à de minuscules fragments de pyrobitume noir de quelques μm (figure 3.23). Certains présentent de curieuses structures biogéniques, rappelant des filaments bactériens ou des mycéliums, similaires à celles décrites par HOFMANN (1988) dans le gisement uranifère de Krunkelbach-Menzschwand en Allemagne.

A Plex, les sphérules de pyrobitume noir de jais, rarement millimétriques, sont incluses dans le quartz de la gangue. Étonnamment, ce pyrobitume montre un cliché par

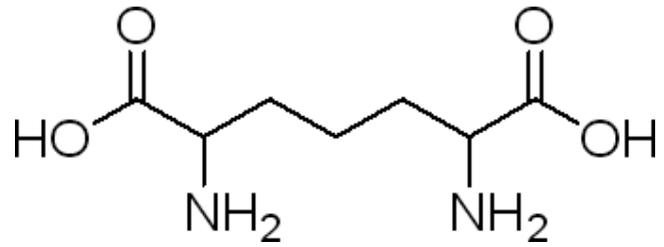


Figure 3.24: Formule topologique de l'acide diamino-pimélique (DAP).

XRPD correspondant à un minéral cubique et identique à celui de la galène. Toutefois, l'analyse chimique par EDS ne présente que du C avec une trace de S mais pas de Pb.

Dosage et signification de la présence de DAP dans le pyrobitume des Boitses

Le peptidoglycane est le principal polypeptide formant les parois bactériennes. Certains acides aminés constitutifs du peptidoglycane sont utilisables comme des signatures bactériennes, c'est notamment le cas de l'acide diamino-pimélique ou DAP (figure 3.24). De ce fait, sa mise en évidence dans des roches traduit une présence biologique fossile ... ou une contamination actuelle!

Afin de parer à toute contamination, des fragments millimétriques de calcite à pyrobitume ont été traités à l'eau de brome ($\text{H}_2\text{O}-\text{Br}_2-\text{HBrO}$). Ce puissant oxydant détruit le DAP des microorganismes actuels qui pourrait contaminer les fractures et clivages ouverts de la calcite. Le DAP de l'échantillon a ensuite été dosé à l'Institut de génétique et de biologie microbienne de l'UNIL par chromatographie liquide à haute pression (HPLC) selon la méthode développée et décrite par BORRUAT et al. (2001).

Les résultats sont calculés sous la forme d'équivalents cellulaires en prenant comme référence la quantité de DAP contenue dans un seul spécimen d'une bactérie commune, l'*Escherichia coli* (*E. coli*). Un gramme de calcite à inclusions de pyrobitume des Boitses contient $61,1 \times 10^6$ éq. *E. coli*.

L'origine biologique, et bactérienne en particulier, du pyrobitume des Boitses est ainsi démontrée. Près de 30% du DAP analysé est constitué par l'isomère optique L,L- (*levo, levo*-). Ce pourcentage élevé résulte d'une longue racémisation. Il caractérise un DAP ancien et exclut une contamination actuelle (BORRUAT 2000).

3.8 Synthèse des principales observations

3.8.1 Les minéraux et l'anthracite à uranium tétravalent

3.8.1.1 Uraninite

Les résultats des études cristallographiques et chimiques de l'uraninite des brèches uranifères sont apparemment contradictoires.

Les dimensions du paramètre de maille a_0 des uraninites du massif des Aiguilles Rouges sont identiques à celles

d'uraninites riches en Pb radiogénique et dont l'âge est Paléozoïque tardif à Mésozoïque précoce.

A contrario, les analyses chimiques montrent des teneurs en Pb très faibles, bien inférieures aux 2 à 3 % de Pb radiogénique produit en 200 ou 300 Ma. Les uraninites des brèches uranifères des Aiguilles Rouges ont perdu du Pb lors d'un épisode thermique et/ou hydrothermal. La sauvegarde de la «mémoire cristallographique» des uraninites, à savoir la préservation d'un paramètre a_0 ancien, résulte probablement d'une substitution par le Ca du Pb radiogénique perdu.

3.8.1.2 Coffinite

Ce minéral montre une zonation métamorphique assez marquée: la coffinite est dominante dans les gîtes de la partie externe du massif alors qu'elle est rare, voire inexistante, dans les gîtes situés en position plus interne.

L'existence d'un isograde métamorphique vers 360°C basé sur la réaction $UO_2 + SiO_2 \leftrightarrow USiO_4$ est fortement soupçonnée.

3.8.1.3 Xénotime-(Y)

L'indice de Gré Delley recèle du xénotime-(Y) uranifère néoformé. Ce minéral se serait développé au détriment de la kaïnosite-(Y), de la fluorapatite et de la coffinite primaires suite à une série de réactions en cascade, initiées par l'oxydation de la pyrite.

3.8.1.4 Chernovite-(Y)

Cet arséniate d'yttrium se rencontre sporadiquement dans les fissures alpines de la région de Collonges-Doré-naz. Son apparition tardive par rapport aux autres minéraux est le reflet d'une mobilisation tardive de l'As à la fin de l'événement métamorphique alpin.

3.8.1.5 Anthracite uranifère

La présence d'uranium s'exprime à une échelle microscopique par des halos montrant une forte réflectivité. Ils résultent de l'action des radiations sur la matière organique en cours de maturation («radiométamorphisme»). Chez les charbons, l'augmentation de la réflectivité de même que la présence d'anisotropies optiques, traduisent une maturation élevée pouvant aboutir à la formation de composés cristallins. Les recherches de telles substances, comme le graphite et les fullerènes, se sont avérées infructueuses.

3.8.2 Les minéraux métalliques

3.8.2.1 Bismuth natif

Dans l'indice de Plex, le bismuth natif remplit de fines fractures alpines: c'est l'expression d'une température de mise en place supérieure à celle de son point de fusion, soit 270°C.

3.8.2.2 Arsénopyrite

Dans les veines alpines isolées ou recoupant les brèches uranifères de La Creusaz, l'utilisation de ce minéral comme

géothermomètre permet de déterminer une température de cristallisation de ~350°C.

3.8.2.3 Les minéraux sélénifères

Le Se est toujours présent dans les brèches uranifères où il s'exprime généralement sous la forme de galène sélénifère. Ce métalloïde se substitue au S dans les sulfosels de l'indice de Plex. L'association U-Bi-Se de La Creusaz, comprenant la laïtakarite, la weibullite et la wittite est exceptionnelle à l'échelle mondiale.

La laïtakarite est le principal porteur du sélénium dans les brèches uranifères de La Creusaz. Son apparition est très précoce, synchrone ou légèrement plus tardive que l'uraninite. Par contre, la weibullite et la wittite sont plus tardives que la laïtakarite et l'uraninite qu'elles remplacent partiellement.

La weibullite de La Creusaz est riche en Se, une richesse qui se traduit par une nette augmentation du volume de la maille élémentaire. Ces caractéristiques en font une nouvelle espèce minérale: la «sélioweibullite».

Ayant pourtant cristallisé dans un milieu riche en Se, la wittite de La Creusaz présente un rapport atomique Se/(Se+S) inférieur à 50, comme du reste toutes les wittites décrites à l'échelle mondiale. De ce fait, le nom de «cannizarite sélénifère» devrait s'appliquer pour la wittite et cette dernière espèce devrait être discréditée.

3.8.3 Les minéraux des gangues

3.8.3.1 Quartz

Selon leurs situations dans le massif, les fentes alpines offrent des cristaux de quartz dont l'habitus est variable. Ainsi l'habitus du Dauphiné (100 à 350°C) est plus fréquent dans les parties externes du massif, alors que l'habitus normal prismatique (300 à 450°C) prédomine dans les parties internes.

3.8.3.2 Les minéraux de vanadium

Discret, car substitué à l'Al dans les micas, chlorites et épidotes, le V est un élément caractéristique des brèches uranifères. Aux Boitses, il s'exprime exceptionnellement sous la forme d'un oxyde: la nolanite.

3.8.3.3 Les oxydes titanifères

Ces minéraux sont localement très fréquents dans les veines alpines au sein des grès du Carbonifère tardif. Cette présence marquée, fonction de la lithologie, laisse présumer l'existence de niveaux détritiques enrichis en minéraux lourds titanifères («paléoplacers»).

3.8.3.4 Les minéraux de terres rares

Malgré leurs petites dimensions, ils sont sporadiques voire même fréquents dans pratiquement toutes les minéralisations étudiées.

Les quelques analyses chimiques réalisées sur des synchysites-(Ce) et des monazites-(Ce) issues de veines alpines des massifs des Aiguilles Rouges, du Mont Blanc et de la

nappe du Monte Leone, montrent étrangement que le Ce occupe systématiquement près de la moitié du site cristallographique des terres rares.

Les monazites-(Ce) magmatiques sont riches en Th, U et Ca alors que les monazites-(Ce) hydrothermales en sont pratiquement dépourvues.

A Plex et à Van d'en Bas, l'allanite-(Ce) s'observe dans les veines alpines recoupant les brèches uranifères. Les analyses chimiques ne montrent pas d'enrichissements en U et en Y, deux éléments pourtant présents dans l'uraninite et la coffinite des brèches.

3.8.3.5 Chamosite

Cette chlorite constitue localement l'essentiel du remplissage des veines alpines affectant les brèches uranifères de La Creusaz.

Ce minéral est un géothermomètre. La température de formation ainsi obtenue est de $\sim 350^{\circ}\text{C}$, identique à celle de l'arsénopyrite des même veines.

3.8.3.6 Scheelite

Des analyses chimiques des éléments en traces ont été réalisées sur la scheelite alluvionnaire du torrent du Peseux. L'objectif étant de déterminer l'origine de sa source lithologique et par là, celle des autres minéraux lourds associés: cassitérite et thorite. La scheelite du Peseux n'est pas issue du démantèlement d'amphibolites, porteuses classiques de ce minéral dans le massif. Sa signature chimique indique une origine granitique.

3.8.3.7 Pyrobitume

La calcite déposée tardivement dans le filon bréchiue uranifère des Boitses doit sa couleur noire à la présence de pyrobitume. Un examen microscopique attentif permet de mettre en évidence des structures singulières, filamenteuses, évoquant des formes organogéniques. La recherche d'un marqueur biochimique propre aux bactéries, l'acide diaminopimélique, s'est avérée positive.

4. Les minéraux secondaires (supergènes)

4.1 Introduction

Les minéraux secondaires ou supergènes, résultent d'un cycle minéralogique exogène. Ces espèces minérales se forment dans des conditions oxydantes de basse température, propres à la surface du globe terrestre. Les minéraux secondaires résultent dans la majorité des cas de l'altération de minéraux primaires. Dans les minéraux d'uranium supergènes, cet élément présente un état de valence hexavalent U^{6+} . L'uranium hexavalent se lie à deux atomes d'oxygène pour former l'ion uranyle ($U^{6+}O_2$)²⁻. Les minéraux d'uranyle se caractérisent par des teintes jaunes à orangées très vives. De plus, l'ion uranyle exhibe très souvent une vive fluorescence.

4.2 Les minéraux secondaires à uranium hexavalent

Ces minéraux se forment par altération météoritique des minéraux primaires d' U^{4+} à des températures et pressions basses. L' U^{6+} ainsi produit se trouve généralement sous la forme du groupe cationique uranyle ($U^{6+}O_2$)²⁺ qui réagit facilement avec des groupes anioniques comme OH^- , SO_4^{2-} , $(As,V,P)O_4^{3-}$, CO_3^{2-} , etc. pour former des minéraux plus ou moins solubles aux couleurs très vives. L'ion uranyle aqueux est jaune et de plus, il est très fortement fluorescent en jaune verdâtre sous le rayonnement UV.

Parmi les minéraux d'uranyle, on peut distinguer deux groupes:

- les minéraux secondaires, peu solubles, se formant probablement en quelques dizaines ou centaines d'années, sans action anthropogénique. Exemples: oxy-hydroxydes d'uranyle, uranophane, autunite et carnotite.
- les minéraux secondaires néoformés, assez solubles, se formant en quelques mois ou années, grâce à une déstabilisation brutale du milieu, elle-même provoquée par une action anthropogénique comme le creusement d'une galerie ou l'ouverture d'une carrière. Exemples: uranopilite, zippéite, schroeckingerite.

La distinction entre ces espèces n'est pas toujours aisée de par leur appartenance quasi-systématique à un groupe structural (becquerelite, autunite, méta-autunite, carnotite, uranophane, etc.). De ce fait, l'analyse par XRD est systématiquement complétée par une analyse chimique par EDS voire même par EMP dans le cas des oxy-hydroxydes d'uranyle.

Depuis une dizaine d'années, l'étude des minéraux d'uranyle a pris un essor considérable. L'uraninite peut être

considérée comme l'équivalent naturel de l' UO_2 utilisé comme combustible nucléaire. De ce fait, l'étude des mécanismes de son altération, des minéraux qui en résultent et de sa solubilisation peut potentiellement s'appliquer aux dépôts de combustible nucléaire usagé, soumis à une altération en milieu naturel. Ces études minéralogiques intéressent particulièrement les Etats Unis d'Amérique. Dans ce pays, la filière nucléaire ne retire pas le combustible nucléaire des centrales civiles contrairement à celui de l'Europe, de la Russie et du Japon, mais devrait être stocké tel quel à l'avenir, dans des dépôts souterrains comme celui de Yucca Mountain au Nevada (WRONKIEWICZ & BUCK 1999).

Lors de notre travail, nous avons mis en évidence une quarantaine de minéraux d'uranyle dans le massif des Aiguilles Rouges; ils sont présentés dans le tableau 4.1. Certaines espèces sont très rares voire nouvelles, décrites ou encore en cours de description.

4.3 Oxy-hydroxydes d'uranyle

Ces minéraux résultent de l'altération et de la corrosion directe de l'uraninite par de l'eau peu minéralisée et chargée d'oxygène. Ils sont généralement en contact direct avec l'uraninite, l'épigénisant partiellement ou totalement («gummitisation») voire aussi la lardant de fines veinules (cf. figure 4.20). Sous l'action d'eau chargée en divers anions, ces minéraux s'altèrent facilement en silicates, phosphates, arséniate et carbonates d'uranyle. Dans les gîtes étudiés, seuls ceux recelant de l'uraninite ont montré des oxy-hydroxydes d'uranyle. La vandendriesschéite et la billiéite sont les espèces les plus fréquentes. L'indice de la Reffe nous a livré les rares minéraux potassiques de ce groupe: la compreignacite et la rameauite.

4.3.1 Oxy-hydroxydes d'uranyle, sans autres métaux

4.3.1.1 Schoepite-métaschoepite, orthorhombique (UO_2)₈O₂(OH)₁₂(H₂O)_m, (12 > m > 10)

Basée seulement sur des analyses par XRPD, la distinction entre ces deux minéraux est ardue. Il existe toutefois quelques lignes diagnoses mais de faible intensité, présentes dans le diagramme de la schoepite mais absentes dans celui de la métaschoepite (FINCH et al. 1997, 1998).

La métaschoepite résulte de la déshydratation de la schoepite à température ambiante. Soumises à un échauffement, une contrainte mécanique ou à un taux d'humidité proche de zéro, la schoepite ($P2_{ca}$) et la métaschoepite ($Pbna$) se déshydratent de manière irréversible en

Tablaeu 4.1: Les minéraux d'uranyle des gîtes uranifères du massif des Aiguilles Rouges.

	(UO ₂) ²⁺ seul	H ⁺ / K ⁺ / Na ⁺ /Al ³⁺ / Y ³⁺ / TR ³⁺	Ca ²⁺ / Mg ²⁺ / Ba ²⁺	Fe ²⁺ / Cu ²⁺ /Zn ²⁺	Pb ²⁺ / Bi ³⁺
oxydes	métaschoepite, schoepite, studtite	compreignacite, rameauite	becquerelite, billiérite		fourmariérite, masuyite, vandendriesschéite, wölsendorfite, uranosphaérite
carbonates	rutherfordine	kamotoïte-(Y)	schröckingerite	znucalite	widenmannite, UO ₃ -PbO-CO ₃ (nouveau)
sulfates	jáchymovite, uranopilite	natrozippeïte, zippeïte	magnésiozippeïte, marécottite, «pseudorabejacite», rabejacite, UO ₃ -CaO-SO ₄ (nouveau)	Al-coconinoïte, johannite, pseudojohannite	
selénites				marthozite	pb-guilleminite
phosphates		françoisite-(Ce), françoisite-(Nd), phosphuranylite, phuralumite (?), uranospathite, yingjiangite	méta-autunite	bassetite, métatorbernite, torbernite, vochtenite	dewindtite
arséniates		arsenuranospathite	uranospinite, nováčekite, métanováčekite	zeunérite, métazeunérite, métakahlerite	walpurkite
vanadates					carnotite, métatyuyamunite, tyuyamunite
silicates			uranophane- α , uranophane- β		kasolite

UO₃ × 0,8H₂O (CHRIST & CLARK 1960, VOCHTEN & BLATON 1999) ou (UO₂)_{0,25-x}O₂(OH)_{1,5+2x} (0 ≤ x ≤ 0,15) ou même plus simplement en UO₂(OH)₂, la «dehydrated schoepite» (*Abcm*?) de FINCH et al. (1992, 1998). Cette nouvelle espèce minérale se caractérise par un diagramme XRPD très différent de ceux de la schoepite et de la métaschoepite, entre autre par la présence de deux diffractions intenses à 5,11 Å (200) et 3,43 Å (111). Parmi les schoepites que nous avons analysées par cette méthode et provenant du massif des Aiguilles Rouges, de Shinkolobwé et Musonoï en RDC, de Kletno en Pologne et d'Arkaroola en Australie du Sud, seules celles d'Australie ont montré qu'elles étaient constituées d'un mélange de métaschoepite et d'UO₂(OH)₂, voire même d'UO₂(OH)₂ pur. Les conditions désertiques régnant en Australie du Sud expliquent certainement cette extrême déshydratation. Suite à nos travaux sur le matériel australien, cette nouvelle espèce a été finalement approuvée par la CNMNC en août 2008, sous le nom de paulscherrerite en l'honneur de P. Scherrer (1890–1969), éminent physicien suisse et co-inventeur de la méthode d'analyse cristallographique sur poudres «Debye-Scherrer» largement utilisée dans ce travail (BRUGGER et al. 2010).

A Van d'en Bas, la métaschoepite forme des placages millimétriques orange sur l'uraninite. Ils sont constitués par de minuscules cristaux d'habitus rhomboédrique de l'ordre de 5 µm d'arêtes. Leur analyse par EDS montre uniquement la présence d'U et d'O.

Dans la mine de La Creusaz, la schoepite a été rencontrée dans le quartier Gisiger. Elle forme soit des agrégats

pulvérulents jaune sale composés de minuscules cristaux subhexagonaux au clivage prononcé (figure 4.1), soit des pseudomorphoses millimétriques jaune soufre de cristaux fibroradiés d'uranopilite. Dans les deux cas, en plus d'U et d'O, la schoepite contient un peu de S. Lorsque ces échantillons sont extraits de leur milieu et stockés à l'entrée de la galerie, ils se déshydratent partiellement en métaschoepite et cela en moins d'une année.

Un fait important est à relever à La Creusaz: la schoepite n'est pas issue directement de l'altération de l'uraninite, comme c'est généralement le cas, mais de l'hydrolyse de sulfates d'uranyle néoformés, en particulier l'uranopilite, d'où la présence de S résiduel dans les analyses. Il est connu de longue date que les solutions diluées de nombreux sels d'uranyle s'hydrolysent partiellement en précipitant de la schoepite. Dans le système O₂-H₂O-SO₄²⁻ et CO₃²⁻, mais avec des activités du SO₄²⁻ et du CO₃²⁻ faibles, le domaine de stabilité de la schoepite est très restreint, entre pH 5,5 et 5,7 (figure 4.14). Même l'augmentation de l'activité de ces deux espèces anioniques ne provoque guère d'extension du domaine de stabilité, de l'ordre de 1,3 pH tout au plus. Comme nous le verrons dans le chapitre 4.9 consacré aux sulfates d'uranyle, ces conditions de pH ne sont pas celles des eaux de la mine. Elles sont localement très acides (pH ~3) à cause de l'oxydation de la pyrite ou encore basiques (pH ~8) ce qui est une caractéristique des eaux d'un massif granito-gneissique. Ainsi, l'hydrolyse d'un sulfate d'uranyle, qui était stable dans un milieu aqueux acide, s'est produite grâce à une neutralisation progressive du milieu

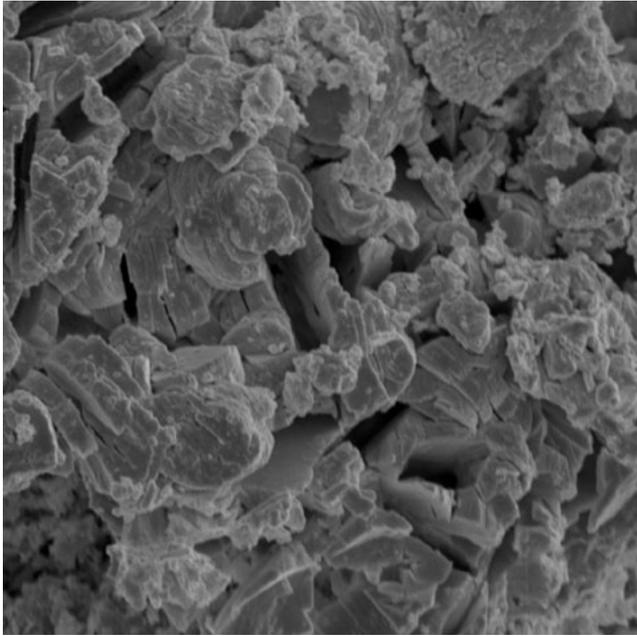


Figure 4.1: Schoepite en agrégats de cristaux pseudo-hexagonaux au clivage {001} prononcé. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 190 μm .

par mélange, formant ainsi la schoepite. Cette élévation du pH peut se faire soit par:

- neutralisation avec l'eau granito-gneissique basique percolant dans la mine, ou,
- dilution avec de l'eau déminéralisée issue de la condensation de l'humidité de l'air sur le sol et les parois des galeries.

L'hydrolyse d'une suspension aqueuse de zippéite conduit à la formation de compreignacite (FRONDEL et al. 1976, BRINDLEY & BASTANOV 1982). A Jáchymov en Bohême, ONDRUŠ et al. (1997a, b, c), décrivent de la métaschoepite dans une association de sulfates d'uranyle. Sur un échantillon d'uraninite, récolté en 1996 à Kletno en Silésie polonaise, nous avons également analysé une schoepite recelant du S et dérivant aussi de l'hydrolyse d'un sulfate.

Cette réaction d'hydrolyse des sulfates doubles d'uranyle peut conduire à la formation de nouveaux minéraux de formule générale hypothétique $M_n(\text{UO}_2)_6\text{O}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_m$, avec $M=\text{Na, Mg, Cu}$; $n=1$ ou 2 et $m=6$ à 8 . Conscients de cette possibilité, nous avons recherché, sans succès, ces nouvelles espèces probables sur les échantillons de sulfates hydrolysés.

4.3.1.2 Studtite, monoclinique $\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

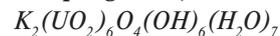
Ce peroxyde d'uranium a été observé sur un seul échantillon récolté lors des travaux sur le filon de surface Juillard à La Creusaz en octobre 2008. La studtite y apparaît sous l'aspect de boules de l'ordre de 0,2 mm, jaune très pâle caractéristique et constituées de cristaux prismatiques enchevêtrés, d'environ 30 microns reposant sur de la vandendrieschélite exceptionnellement aciculaire. La studtite, ainsi que sa forme déshydratée, la métastudtite, sont les deux seules espèces minérales connues à ce jour qui recèlent un groupe-

ment peroxyde, $(\text{O}_2)^{2-}$ dans leurs structures. Cette particularité cristallographique s'explique très probablement par la radiolyse, sous l'action du rayonnement alpha, de solutions d'altération chargées en ions uranyle. Le peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 , ainsi formé *in situ* précipitant la studtite.

4.3.2 Oxy-hydroxydes d'uranyle, de métaux alcalins et alcalino-terreux

Souvent beaucoup plus rares que leurs congénères, les oxy-hydroxydes d'uranyle et de plomb, ces minéraux se forment par action directe de solutions riches K, Ca et en Ba sur la schoepite formée à partir de l'uraninite. VOCHTEN & BLATON (1999) proposent une simple réaction d'échange entre K^+ et la schoepite conduisant à la formation de la compreignacite. Les termes à Na, Mg, Ni et Mn ont été synthétisés (VOCHTEN et al. 1991, VOCHTEN & BLATON 1999). A l'exception du gisement de Shinkolobwé au Katanga (DELIENS et al. 1981) ces espèces s'observent souvent lorsque l'uraninite est finement divisée dans des roches granito-gneissiques. Lors des phénomènes d'altération, K, Ca et Ba sont beaucoup plus abondants dans les eaux de percolation que le Pb radiogénique issu de l'uraninite. *A contrario*, lorsque de grosses masses d'uraninite sont altérées, c'est avant tout le Pb radiogénique, immédiatement disponible qui réagit et forme des oxy-hydroxydes d'uranyle et de Pb.

4.3.2.1 Compreignacite, orthorhombique



C'est une espèce très rare signalée dans très peu de localités: Compreignac, Limousin, France (PROTAS 1964, BURNS 1998 a), St. Just, Cornwall, UK (ELTON et al. 1994) et Jáchymov, Bohême, République Tchèque (ONDRUŠ et al. 1997a). En 2002, nous l'avons également identifiée sous la forme de minuscules cristaux jaunes sur l'uraninite d'Uritorco, Cordoba, Argentine.

La compreignacite avait déjà été signalée à La Creusaz par FREY & VON RAUMER (1977) en aiguilles inférieures à 0,1 mm sur l'uraninite, mais cette découverte était restée peu connue. Intrigués par la rareté de l'espèce et par le fait que le faciès aciculaire n'a jamais été décrit chez la compreignacite, nous avons réétudié l'échantillon décrit en 1977 et avons confirmé qu'il s'agit bel et bien de compreignacite légèrement plombifère. C'est le seul échantillon connu à La Creusaz et il provient des travaux de surface du quartier Juillard.

Contrairement à La Creusaz, le petit indice de la Reffe près d'Emosson nous a livré fréquemment de la compreignacite, souvent mélangée à de la masuyite. Elle constitue des agrégats de l'ordre du millimètre, formés par de minuscules cristaux micacés jaune vif généralement développés dans les cavités d'uraninite altérée olivâtre. Plus rarement, de très petits cristaux tabulaires pseudo-hexagonaux isolés, jaune ambre, ont également été observés.

Sporadique, en tapissages millimétriques de minuscules cristaux globulaires ambrés, associés directement à l'uraninite altérée, à l'uranophane- α et à la znuçalite, dans l'épisyénite de la gorge des Esserts près de Giétroz.

L'analyse chimique par EDS de la compreignacite demande une certaine vigilance: comme le pic d'énergie Ka

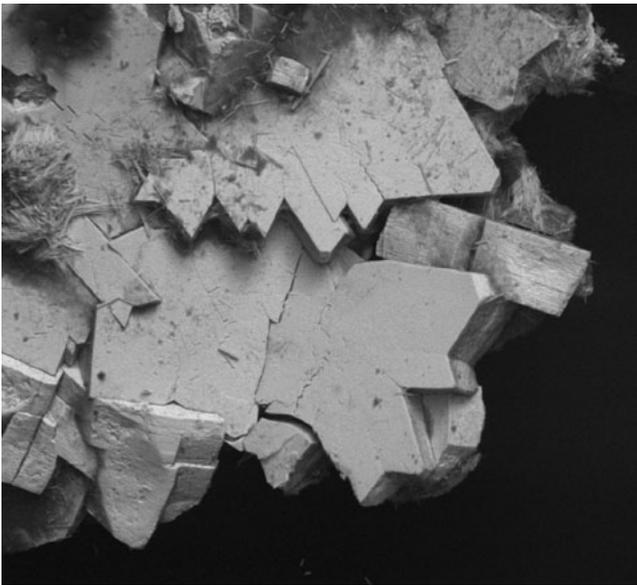


Figure 4.2: Cristaux de billiérite maclés en étoiles. Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 1,5 mm.

du K est superposé à celui du $M\beta$ de l'U, la mise en évidence de la présence de K dans un minéral uranifère se fait en observant une augmentation anormale de l'intensité du pic $M\beta$ de l'U. La diffraction à $3,71 \text{ \AA}$ (400) à $48^\circ 2\theta_{Cu}$ est diagnostique du diagramme par XRPD de la compreignacite.

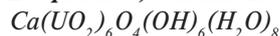
4.3.2.2 Rameauite, monoclinique



L'indice de la Reffe constitue la troisième localité mondiale certifiée recelant cette espèce après Margnac, Limousin, France et Rhyolite Ridge, Nevada, USA (CESBRON et al. 1972). La rameauite de la Reffe constitue des petites masses millimétriques, cryptocristallines, de teinte jaune de Naples et qui remplacent l'uraninite altérée. Elle est associée à la masuyite, à la vandendriesschéite et à l'uranophane- α . Le diagramme par XRPD est caractéristique et l'analyse par EDS montre U, O, Ca et K.

Un bloc isolé riche en uraninite altérée et récolté dans l'éboulis en contrebas de l'indice de Creusier montre de petites masses jaune pâle dont le diagramme par XRPD correspond à un mélange d'uranophane- α et de rameauite probable.

4.3.2.3 Becquerelite, orthorhombique

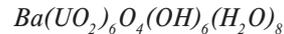


C'est une espèce discrète qui n'a été observée que dans deux gîtes comme remplissage de fractures, sans cristaux isolés.

Dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz, la becquerelite est associée à la billiérite. Elle constitue des placages millimétriques lamello-radiés, jaune ambre à noirâtre avec un clivage $\{001\}$ parfait. La becquerelite apparaît en minces placages de cristaux lamellaires ambrés, associés à la kamotoïte-(Y) et à l'uranophane- α , dans l'épisyénite à uraninite de la gorge des Esserts près de Giétroz.

Dans ces deux gîtes, les analyses par EDS montrent de la becquerelite très pure à U, Ca et O uniquement et sans traces de Pb et Ba.

4.3.2.4 Billiérite, orthorhombique



Après la vandendriesschéite, la billiérite est l'oxy-hydroxyde d'uranyle le plus fréquemment rencontré dans les gîtes étudiés.

La billiérite est assez fréquente dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz. Généralement elle apparaît sous la forme de cristaux inférieurs au millimètre, tabulaires pseudo-hexagonaux ou globulaires. Nous avons même récolté un échantillon montrant de nombreux cristaux parfaitement développés, pratiquement tous maclés et développés sur un fond d'uranophane- α (cf. figure 4.23). Les formes principales sont: $\{010\}$, $\{110\}$, $\{011\}$ et $\{101\}$. La macle en étoile selon $\{110\}$ comprend trois individus (figure 4.2). La couleur varie de l'orange brunâtre au centre des cristaux à l'orange vif en bordure. En plus de U, Ba et O, les analyses par EDS montrent souvent un peu de Pb et de Fe.

Après Kruth dans les Vosges (GEFFROY et al. 1960, MEISSER 1998a) et Shinkolobwé au Katanga (DELIENS et al. 1977b), La Creusaz compte certainement parmi les meilleures localités mondiales pour la qualité des cristaux de billiérite maclés.

L'indice des Fleuriers sur l'arête SE du Luisin nous a livré des masses terreuses jaune sale constituées essentiellement d'uranophane- α et dans lesquelles sont dispersés de petits cristaux granulaires de billiérite jaune à l'éclat gras.

A Van d'en Bas, la billiérite forme de minuscules placages orangés associés à la métaschoepite sur de l'uraninite. L'analyse chimique par EDS montre une forte proportion de Pb (solution solide vers un terme plombifère indéterminé).

Dans l'indice du Mont Oreb, la billiérite constitue de petites masses grenues jaune orangé au sein de l'uraninite altérée à l'aspect spongiforme.

4.3.3 Oxy-hydroxydes d'uranyle de plomb ou de bismuth

Ces minéraux structurellement apparentés possèdent des diagrammes par XRPD très semblables et seule une lecture fine et attentive permet de les différencier. Ils sont souvent en mélange et forment les «gummites» orangées à rougeâtre. L'analyse par XRPD renforcée par une analyse chimique du rapport Pb/U permet de faciliter grandement la diagnose.

Pour les oxy-hydroxydes d'uranyle et de Pb, mis en évidence sur notre terrain d'étude, les rapports Pb/U sont les suivants selon DELIENS & PIRET (1996): vandendriesschéite 0,14; fourmariérite 0,25; masuyite «cannelée» 0,33; masuyite «type» 0,44 et wölsendorfite 0,5.

Les analyses montrent que ces minéraux sont fréquemment mélangés entre eux. Cette association résulte de l'altération du premier minéral à se former: la vandendriesschéite qui est pauvre en Pb. Ainsi, le lessivage progressif de l'U par de l'eau peu minéralisée conduit

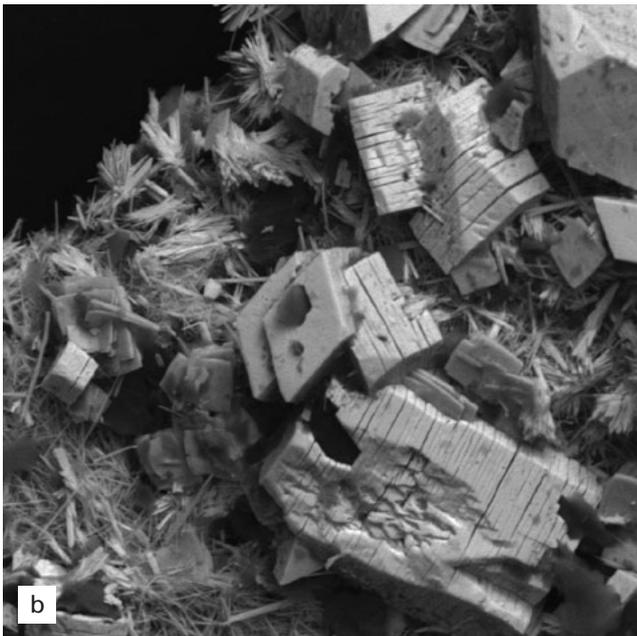
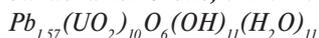


Figure 4.3 (a et b): Vandendriesschélite en tablettes et uranophane- α en cristaux aciculaires. Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle des images: 400 et 370 μm .

à une augmentation de la teneur en Pb (figure 4.4). Ce phénomène est généralement rapidement stoppée par la présence de Si et de Ca dans l'eau. Il y a alors formation de silicates d'uranyle comme la kasolite et surtout l'uranophane- α . Toujours sous l'action d'eau peu minéralisée, le lessivage sélectif de l'uranium peut conduire à la formation d'espèces très plombifères comme la curite et la spriggite (BRUGGER et al. 2002, 2004). Ce phénomène de lessivage progressif de l'U est décrit à Shinkolobwé, Katanga, par DELIENS et al. (1981) et FINCH & EWING (1992a).

4.3.3.1 Vandendriesschélite, orthorhombique



C'est certainement l'oxy-hydroxyde d'uranyle et de Pb le plus répandu, toutefois les localités offrant des cristaux bien formés sont rares. La Creusaz fait partie de celles-ci:

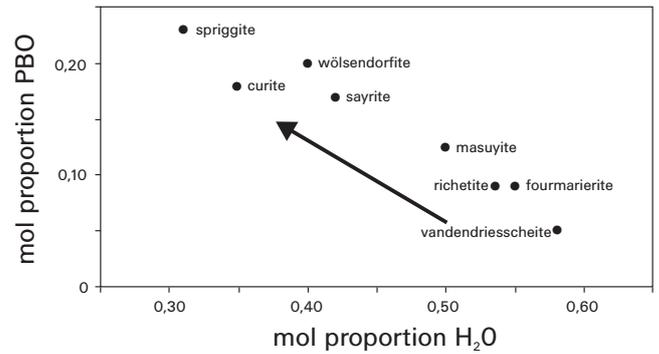
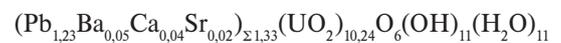


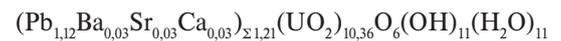
Figure 4.4: Diagramme des proportions moléculaires de PbO et d'eau dans les oxy-hydroxydes d'uranyle et de Pb (modifié d'après FINCH & EWING 1992a). La flèche indique l'altération croissante de ces minéraux par perte d'U.

l'uraninite partiellement altérée du filon de surface Juillard est recoupée de fines veinules orange (cf. figure 4.20). Parfois ouvertes, ces veines sont tapissées sur plusieurs cm^2 de magnifiques cristaux de vandendriesschélite orange ambré et transparents (MEISSER 1996, STALDER et al. 1998, p. 424). La vandendriesschélite est systématiquement associée à l'uranophane- α , plus précoce et partiellement incluse. Les cristaux en tablettes épaisses, rarement millimétriques, présentent les formes suivantes: $\{010\}$ et $\{001\}$ dominantes et $\{110\}$; il existe deux clivages sur $\{010\}$ et $\{001\}$ (figure 4.3 a et b). Deux analyses chimiques quantitatives ont été effectuées sur la vandendriesschélite de La Creusaz, elles conduisent aux formules suivantes (tableau 4.2):

Vandendriesschélite associée à l'uranophane- α (illustrée sur la figure 4.3 a et b)



Vandendriesschélite associée à la kasolite



Toujours à La Creusaz mais dans l'indice de surface Gisiger, la vandendriesschélite constitue des veines centimétriques jaune terreux à orangées, anastomosées au sein de masses d'uraninite très oxydée, verdâtre et pulvérulente.

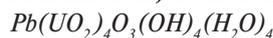
Dans l'indice de la Reffe, de la vandendriesschélite est intimement associée à la masuyite et à l'uranophane- α . Seul un examen microscopique en lumière réfléchie permet de différencier ce mélange, la masuyite étant plus réfléchissante. Le mélange constitue des petites masses millimétriques orange rougeâtre remplaçant l'uraninite altérée. Une analyse chimique quantitative par EMP conduit à la formule suivante (tableau 4.2):



Egalement présente dans l'indice de Van d'en Bas sous la forme de très minces placages jaune orangé, translucides sur l'uraninite. En plus de U, Pb et O, l'analyse EDS montre la présence d'un peu de Ba.

La vandendriesschélite constitue de fines veinules orange vif, sans cristaux visibles, au contact de l'uraninite altérée de l'indice du Mont Oreb.

4.3.3.2 *Fourmariérite, orthorhombique*



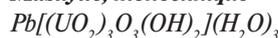
Cette espèce a été signalée la première fois à La Creusaz par FREY & VON RAUMER (1977), associée à la vandendriesschéite. Nous l'avons observée en mélange avec la masuyite sous la forme d'un placage botryoïdal de 4 × 5 mm, microcristallin, de couleur orange melon sur de l'uraninite très oxydée des travaux de surface Juillard.

Un autre échantillon nous a livré de magnifiques sphérules constituées de minuscules cristaux radiés en forme de lattes ambrées et associés à la vandendriesschéite.

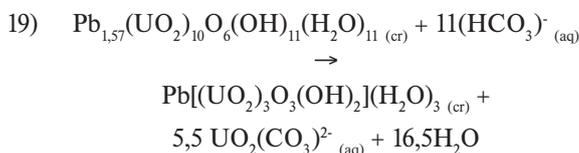
Enfin, sur un échantillon altéré provenant de la galerie 1213 du quartier Juillard, une mince veinule orange de 30 × 1 mm s'est avérée être constituée de fourmariérite à l'aspect micacé. L'association comporte en outre: uraninite, uranophane- α , uranospinite, nováčekite et métanováčekite.

La distinction entre fourmariérite et vandendriesschéite sur la base des diagrammes par XRPD est difficile, il existe toutefois une ligne de diffraction caractéristique de la vandendriesschéite à 2,72 Å (65,8° 2 θ_{Cu}) et qui ne se retrouve pas chez la fourmariérite (DELIENS 1977 a).

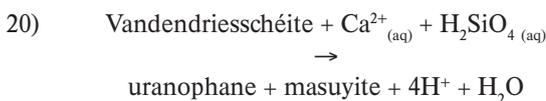
4.3.3.3 *Masuyite, monoclinique*



Longtemps considérée comme une grande rareté, FINCH & EWING (1992a) ont montré que la masuyite est en réalité assez fréquente. Elle est généralement intimement mélangée à la vandendriesschéite dont elle résulte par action de l'eau chargée en CO₂ selon la réaction suivante (FINCH & EWING 1992 a, b):



Sous l'action d'eau riche en Ca²⁺ et en silice, la vandendriesschéite s'altère en uranophane et en masuyite:



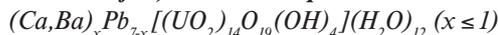
Ces deux réactions expliquent très bien les associations observées sur notre terrain:

- A Creusier, la masuyite est intimement mêlée à de l'uranophane- α , ce mélange formant de minces placages cryptocristallins orange clair de plusieurs cm² dans les fractures du gneiss. La formation d'uranophane- α est favorisée par la présence de calcite qui est le minéral principal de la gangue des veinules d'uraninite.
- A La Creusaz, la masuyite est intimement mélangée à la fourmariérite en placages orange.
- Dans l'indice de La Reffe, la masuyite constitue l'essentiel des «gummites» oranges rougeâtre. Les cristaux sont toujours très petits et pseudo-hexagonaux avec un clivage très marqué. La masuyite forme des mélanges avec la vandendriesschéite et la compreignacite associés à la kasolite et à l'uranophane- α .

Une analyse chimique par EMP conduit à la formule suivante (tableau 4.2):



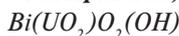
4.3.3.4 *Wölsendorfite, orthorhombique*



Nous l'avons observée dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz sous la forme de masses ou placages millimétriques d'un rouge orangé intense rappelant les teintes de la curite, de même qu'en magnifiques cristaux pseudo-hexagonaux transparents, orange vif, associés à la fourmariérite et à l'uranophane- α et pouvant atteindre 1 mm. Le diagramme par XRD des masses rouges a montré qu'il s'agit d'un mélange de wölsendorfite et d'uranophane- α . La diffraction à 6,02 Å (120) est diagnostique de la wölsendorfite. Une analyse chimique quantitative donne la formule suivante (tableau 4.2):

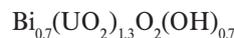


4.3.3.5 *Uranosphaerite, monoclinique*



Analysée à ce jour que sur un seul échantillon issu des travaux de surface Juillard à La Creusaz. L'uranosphaerite y apparaît sous la forme de minuscules (~50 μ m) sphérules rouge brunâtre sur un tapis de cristaux de vandendriesschéite.

L'analyse quantitative à l'EDS conduit à la formule suivante:



En outre l'analyse montre également la présence massive de Mn exprimé sous la forme d'une fine pellicule d'oxyde recouvrant les sphérules du minéral uranifère. La grande rareté de l'uranosphaerite à La Creusaz contraste avec la richesse en bismuth de cette minéralisation.

4.4 Carbonates d'uranyle

Les carbonates d'uranyle sont rares dans les gîtes que nous avons étudiés. Seule la schröckingerite, un fluoro-carbonate-sulfate d'uranyle hydraté, est localement abondante dans les travaux souterrains de La Creusaz. Comme il s'agit d'un minéral de formation très récente voire actuelle, sa description est donnée dans la partie consacrée aux sulfates d'uranyle.

Nous avons mis en évidence trois carbonates singuliers, exceptionnels par leur rareté à l'échelle mondiale: la kamotoïte-(Y), la widenmannite, la znucalite de même qu'une nouvelle espèce minérale qui est un carbonate d'uranyle et de Pb. La rareté des carbonates d'uranyle dans les gîtes étudiés peut s'expliquer par l'abondance de silice dissoute dans les eaux de percolation, favorisant la formation d'uranophane- α , ainsi que par la maigre épaisseur de la couverture végétale et du sol humique peu propice à la production de CO₂ dissous dans les eaux.

Tableau 4.2: Analyses chimiques à la microsonde électronique de quelques minéraux d'uranyle des gîtes de La Creusaz près des Marécottes et de La Reffe près d'Emosson, Valais. n. a. = non analysé.

Minéral	Kasolite	Kasolite calcique	Kasolite	Uranophane- α	Uranophane- α	Vandendriescheite	Vandendriescheite	Vandendriescheite	Wölsendorffite	Masuyite
Provenance	La Creusaz	La Reffe	La Reffe	La Creusaz	La Creusaz	La Creusaz	La Creusaz	La Reffe	La Creusaz	La Reffe
N° MGL	NM1538-19B	A pt 1	A pt 3	58012	NM1538-19B	58175	NM1538-19A	B pt 2	NM 2243	C pt 2
n	2	2	1	3	1	5	6	2	3	2
SiO ₂	9,60	11,72	10,20	13,89	14,58	<0,01	<0,01	0,82	0,03	0,07
CaO	0,12	1,46	0,35	5,49	5,11	0,04	0,04	0,48	0,01	0,09
SrO	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,06	0,08	<0,01	<0,01	<0,01
BaO	0,06	0,06	<0,01	0,02	0,06	0,20	0,12	0,11	0,14	0,15
PbO	32,82	13,46	26,15	0,02	0,13	7,98	7,15	9,95	24,63	20,59
UO ₃	47,57	54,78	53,19	71,18	67,48	85,32	84,54	81,35	69,57	72,69
Somme %	91,74	85,55	90,70	90,84	90,10	93,85	92,19	93,81	94,77	93,86
Si ⁴⁺	1,01	1,21	1,06	1,87	2,00					
Ca ²⁺	0,02	0,23	0,05	1,11	1,05	0,04	0,03	0,41	0,01	0,03
Sr ²⁺						0,02	0,03	<0,01	<0,01	<0,01
Ba ²⁺						0,05	0,03	0,03	0,05	0,01
Pb ²⁺	0,93	0,37	0,73	<0,01	<0,01	1,23	1,12	1,51	6,54	1,06
U ⁶⁺	1,05	1,19	1,16	2,02	1,94	10,24	10,36	9,63	14,40	2,91
Somme apfu Me	3,00	3,00	3,00	5,00	5,00	11,57	11,57	11,57	21,00	4,00
Somme Me ²⁺	0,95	0,60	0,78	1,11	1,06	1,33	1,21	1,94	6,60	1,09
Pb+Ca+Ba/U	0,91	0,51	0,68	0,55	0,54	0,13	0,11	0,20	0,46	0,38
Pb/U	0,89	0,31	0,63	<0,01	<0,01	0,12	0,11	0,16	0,45	0,36
Si/U	0,96	1,02	0,91	0,93	1,03	<0,01	<0,01	0,05	<0,01	<0,01

4.4.1 Rutherfordine, orthorhombique UO_2CO_3

C'est à La Creusaz que nous avons observé, une unique fois sur notre terrain d'étude, ce minéral pourtant si fréquent dans certains gisements d'U. Un échantillon de brèche uranifère, prélevé dans le stock de minerai de la galerie 111, présente des petites cavités géodiques. Dans celles-ci, la rutherfordine apparaît en petits hémisphères jaune vitreux, développés directement sur la pyrite et l'uraninite altérée. Le diagramme par XRPD est caractéristique et il présente quelques lignes supplémentaires attribuées à du gypse. A La Creusaz, la rutherfordine est une espèce de formation très récente, probablement depuis la fin des travaux. Son aspect en hémisphères et sa couleur sont inhabituels pour l'espèce, la rutherfordine étant généralement beige jaunâtre à grisâtre.

Semblables visuellement à de la rutherfordine, les quelques épigénies d'uraninite en un produit beige jaunâtre, récoltées dans les indices de Creusier, Les Fleuriers, La Reffe et Mont Oreb, se sont avérées être, après analyses, de la banale uranophane- α salie par de l'uraninite résiduelle.

4.4.2 Kamotoïte-(Y), monoclinique $Y_2(UO_2)_4O_4(CO_3)_3(H_2O)_{14}$

L'indice de la gorge des Esserts près de Giétroz, est la troisième localité mondiale à receler ce minéral après la localité type de Kamoto, Katanga, RDC (PIRET & DELIENS 1986) et Jáchymov, Bohême, CZ (ONDRUŠ et al. 1997a). La kamotoïte-(Y) de Giétroz se présente sous la forme de placages cryptocristallins jaune soufre formant un liseré de 3 sur 40 mm dans une fracture de l'épisyénite uranifère altérée. Une rythmicité s'observe dans le dépôt des minéraux secondaires au sein de cette fracture. Ainsi, de la zone réduite au cœur de l'échantillon à la zone oxydée en périphérie, on observe la séquence suivante: uraninite altérée et pyrite-jarosite \pm «limonite» orange brunâtre-hyalite gris verdâtre - kamotoïte-(Y) jaune vif - oxydes de Mn noir cendré. L'imagerie au microscope électronique permet de visualiser les cristaux de kamotoïte-(Y): lattes groupées en éventails de l'ordre de 10 μ m montrant parfois des macles en genoux dans (001). L'analyse chimique qualitative par EDS ne montre pas la présence de terres rares aux côtés de Y, contrairement à la kamotoïte-(Y) de la localité type (PIRET & DELIENS 1986). Les paramètres de la maille calcu-

Tableau 4.3: Diagrammes de poudre et paramètres de maille de la kamotoïte-(Y) de la gorge des Esserts, Giétroz (VS), et de celle du gisement type de Kamoto, Katanga, RDC (PIRET & DELIENS 1986).

Kamotoïte-(Y) Gorge des Esserts, Giétroz, VS (cette étude)		Kamotoïte-(Y) Kamoto, Zaïre PIRET & DELIENS (1986)		
a = 21,19(3) Å b = 12,89(2) Å c = 12,41(2) Å β = 115,45(6)°		a = 21,22(1) Å b = 12,93(1) Å c = 12,39(1) Å β = 115,3(1)°		
<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>h k l</i>
9,56	5	9,52	10	200
8,51	80	8,49	80	011
7,76	10	7,67	15	210
6,94	<5			
6,49	100	6,48	100	020
6,22	70	6,14	20	120
5,64	30	5,62	30b	002
5,32	<5	5,34	5	220
5,11	<5	5,10	5	31-2
4,93	10	4,90	15	41-1
4,80	10			
4,20	5	4,19	10	022
4,13	10	4,12	15	202
4,03	<5	4,03	15	031
3,93	50	3,93	35	212
3,71	10	3,84	5	420
3,66	5	3,67	10	411
3,49	60	3,49	40	222
3,363	40	3,371	30	61-1
3,314	5			
3,226	20	3,235	25	040
3,192	20	3,189	25	140
3,116	20	3,119	20	14-1
3,058	70	3,054	60	402
2,983	50	2,972	30	412
2,867	10	2,860	8	620
2,755	50	2,762	40	422
2,710	5	2,710	5	63-1
2,652	10	2,649	8	80-2
		2,569	10	630
2,532	<5	2,532	10	54-2
2,495	<5			
2,433	10			
2,386	20	2,384	15	214
2,312	<5	2,315	5	423
2,268	<5	2,279	5	640
2,214	20	2,218	15	442
2,132	40	2,132	40b	811
		2,083	5	65-1
1,963	10			
1,895	30	1,899	25	10.1.01
1,841	20	1,843	30	633
1,765	20	1,769	10	10.0.1
1,746	50	1,749	40	614

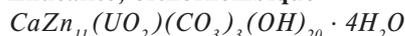
lés à partir du diagramme de poudre de diffraction-X, ainsi que ce dernier sont présentés dans le tableau 4.3. Ils sont très proches des valeurs du matériel type de PIRET & DELIENS (1986).

Il est difficile d'expliquer la relative abondance de kamotoïte-(Y) parmi les minéraux d'altération de l'épisyénite uranifère de Giétroz. Cependant, il faut relever que l'uraninite est assez riche en Y_2O_3 (1,34 %, n=11). La formation de la kamotoïte-(Y) résulterait de l'altération et du lessivage par de l'eau abondante, riche en CO_2 mais pauvre en SiO_2 , empêchant ainsi le dépôt d'uranophane- α commune.

4.4.3 Widenmannite, orthorhombique $Pb_2UO_2(CO_3)_3$

L'indice de Plex, est la quatrième localité mondiale certifiée à receler ce minéral après la localité type de la mine Michael, Weiler-Lahr, Schwarzwald, D (WALENTA 1976), Loe Warren, St. Just, Cornwall, UK (ELTON & HOOPER 1995) et Jáchymov, Bohême, CZ (ONDRUŠ et al. 1997a). A Plex, la widenmannite constitue le remplissage de minuscules interstices entre des cristaux de quartz. Les cristaux en lattes ne dépassent pas 100 μm en taille et leur couleur est jaune de Naples. Un peu de kasolite s'associe à la widenmannite et ces deux espèces résultent de l'altération de l'association minérale primaire riche en sulfosels de Pb et Bi et de coffinite. En plus de Pb, U, C et O, l'analyse chimique par EDS montre une trace de Cu.

4.4.4 Znucalite, orthorhombique



Sporadique à l'état de placages cryptocristallins jaune très pâle, presque blanc crème, jusqu'à 1 cm^2 sur l'épisyénite uranifère altérée et riche en sphalérite de la gorge des Esserts près de Giétroz. Elle s'associe à l'hyalite, aux oxydes de manganèse noirs vernissés, à l'uranophane- α et à la compreignacite. A ce jour, l'indice de la gorge des Esserts est la sixième localité mondiale à receler ce minéral. Contrairement aux observations d'ONDRUŠ et al. (1990) et de CHIAPERRO & SARP (1993) sur les znucalites de Bohême et de l'Hérault, celle de la gorge des Esserts n'est pas fluorescente.

4.4.5 Nouveau carbonate d'uranyle et de Pb

Nous avons mis en évidence cette nouvelle espèce *in situ*, dans un filon à U, Cu, Bi très oxydé de la galerie 121 du quartier Juillard à la mine de La Creusaz. Le minéral forme des placages en rosettes de cristaux micacés translucides, aux contours mal définis, et de couleur jaune paille à beige (figure 4.5). Ces agrégats couvrent quelques mm^2 . L'association comporte: quartz, chlorite, chalcopryrite, uraninite pulvérulente, bismutite, kasolite, devilline, mixite, anglésite et cérusite. L'analyse chimique par EDS du nouveau minéral présente une forte abondance de Pb aux côtés d'un peu d'U, C et O ainsi que des traces de Fe et Cu.

Le diagramme par XRPD, présenté dans le tableau 4.4, se caractérise par des lignes de diffraction bien nettes. Les recherches comparatives avec la base de données PDF de

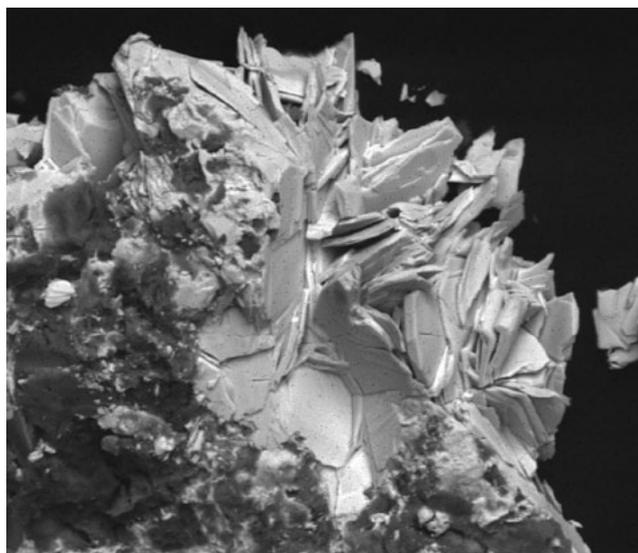


Figure 4.5: Cristaux micacés d'un nouveau carbonate de plomb et d'uranyle (NM2573). Quartier Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 480 μm .

1998 n'ont pas abouti. Il existe toutefois une certaine ressemblance avec l'hydrocérusite, $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ - rhomboédrique, quant à la rythmicité et l'intensité des diffractions.

ELTON & HOOPER (1995) signalent la présence d'un carbonate basique d'uranyle et de Pb associé à la widenmannite de Loe Warren, St. Just, Cornwall, UK et constituant des cristaux hexagonaux transparents à translucides jusqu'à 100 μm . Selon ces auteurs, une analyse chimique semi-quantitative par EDS donne un rapport approximatif U : Pb $\sim 1 : 4$.

4.5 Arséniates et phosphates d'uranyle

Habituellement très répandus dans les zones d'altération des gisements d'U, ces minéraux sont peu communs et de petite taille dans les gîtes du massif des Aiguilles Rouges ainsi que ceux des Alpes en général. En voilà deux raisons:

- les zones d'altérations des gîtes d'U dans les Alpes, et celles des autres métaux également, sont de petites dimensions de par le fait de l'intense érosion liée aux récentes glaciations. Rarement ces modestes zones d'oxydation s'enracinent à moins de 50 m de profondeur;
- les précipitations sont importantes, lessivant ainsi les anions $(PO_4)^{3-}$ et $(AsO_4)^{3-}$, alors que $(SiO_4)^{4-}$ est dominant. De ce fait, ce sont plutôt des silicates d'uranyle, essentiellement uranophane et kasolite, qui abondent dans les gîtes des Alpes.

Comme le montrent les résultats des datations des minéraux d'uranyle par la méthode des déséquilibres (cf. chapitre 5.8), les minéraux d'uranyle des Alpes sont beaucoup plus jeunes en comparaison avec ceux des autres gisements situés dans des régions au relief peu marqué. Cette observa-

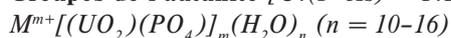
Tableau 4.4: Diagramme de poudre du minéral Pb-UO₂-CO₃ inconnu. Galerie I21, quartier Juillard, mine de La Creusaz.

Pb-UO ₂ -CO ₃ inconnu (NM 2573)			
<i>d obs.</i>	<i>l vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>l vis.</i>
4,41	10	2,58	90
4,22	30	2,196	60
3,67	100	2,110	60
3,38	80	2,074	10
3,06	10	1,998	10
3,02	10	1,967	5
2,96	10	1,914	60
2,88	5	1,864	5
2,86	5	1,817	10
2,61	5	1,675	20

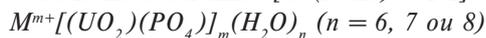
tion corrobore la première: dans les régions montagneuses l'intense érosion ne facilite pas les concentrations locales d'U⁶⁺ et le temps «de maturation» nécessaire à la formation de grands cristaux de phosphates et d'arséniates d'uranyle est insuffisant.

Parmi les gîtes uranifères du massif des Aiguilles Rouges, c'est celui de La Creusaz qui présente la plus grande richesse en phosphates et arséniates d'uranyle. Les phosphates sont plutôt rares comparativement aux arséniates. Cette relative abondance s'explique par l'oxydation de l'arsénopyrite qui est fréquente dans la minéralisation primaire, les teneurs en As pouvant atteindre près de 400 ppm. Les phosphates sont issus de l'altération de la fluorapatite des gneiss et du granite encaissants, dont les teneurs en P₂O₅ sont respectivement de 0,36% (n=11) et 0,27% (n=6). L'ion (PO₄)³⁻ est libéré de la fluorapatite par H⁺ issu de l'oxydation des sulfures primaires, plus particulièrement de la pyrite.

4.5.1 Groupes de l'autunite [U:(P+As) = 1:1]



et de la méta-autunite [U:(P+As) = 1:1]



Le groupe de l'autunite comporte 10 espèces, en majorité tétraogonales (I4/mmm ou P4₂/n). La plupart se déshydratent facilement, soit dans des conditions naturelles ou lors de leur conservation en collection, donnant ainsi naissance à de nouvelles phases. Ce sont alors des membres du groupe de la méta-autunite, qui comprend 21 espèces en majorité tétraogonales (P4/n). Ces deux groupes se caractérisent par des cristaux généralement lamellaires avec un clivage micacé parfait d'où le terme naturaliste «mica uranifère», appliqué à ces minéraux en l'absence d'un diagnostic précis.

4.5.1.1 Torbernite, tétraogonal

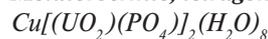


La torbernite est exceptionnelle dans le massif des Aiguilles Rouges, nous ne l'avons observée que dans le modeste indice d'uraninite altérée des Fleuriers, le long de l'arête sud du Luisin. La torbernite se présente en minces tablettes carrées de l'ordre de 0,2 mm d'arête avec {001} dominant, d'un beau vert prairie lumineux et déposées dans les fractures d'un mélange terreux d'uranophane-α, kasolite et billiétite.

Le diagramme par XRPD de la torbernite des Fleuriers est totalement exempt de lignes de métatorbernite. Parmi tous les diagrammes que nous avons effectués sur des minéraux de ce groupe dans d'autres gisements du monde entier, c'est le seul qui correspond à de la torbernite pure non déshydratée. L'analyse EDS présente uniquement U, Cu, P et O.

Pourquoi une telle rareté alors que dans les autres gîtes du massif, c'est toujours sa forme déshydratée, la métatorbernite qui est présente ? Il apparaît que le couple torbernite (12H₂O) – métatorbernite (8H₂O) est un véritable hygromètre naturel, mais irréversible, contrairement au couple tyuyamunite (5-8H₂O) – métatyuyamunite (3H₂O) dont l'hydratation est réversible. Situé à 2200 m d'altitude, l'indice des Fleuriers est le site le plus élevé que nous ayons étudié; les précipitations y sont plus abondantes et la température plus basse, deux paramètres qui favorisent la cristallisation de torbernite très hydratée. Une observation identique a été faite par BURGT & CUCHET (2000) qui décrivent de la torbernite au Gischgletscher près de Binn en Valais, à près de 2840 m d'altitude. Bien entendu il serait abusif d'en conclure que la torbernite ne se forme et ne survit que dans les conditions climatiques propres à la haute montagne. Ce minéral est parfois très abondant dans les gisements des régions de basse altitude et de faible relief (Forez, Tarn, Katanga, etc.). Or, dans ces sites, les minéraux d'uranyle sont presque toujours imbibés par l'eau de la nappe phréatique et se trouvent ainsi conservés de la déshydratation. Dans les régions de fort relief, la nappe phréatique est quasiment inexistante puisque drainée en permanence par la pente. De ce fait, une période climatique sèche induira rapidement une chute drastique de l'humidité du sol et des roches de surface, favorisant ainsi la déshydratation des minéraux d'altération. Dans l'environnement alpin, nous avons déjà eu l'occasion de montrer le rôle spectaculaire des conditions météorologiques dans la formation de minéraux plus ou moins hydratés en fonction des saisons, que ce soit pour les sulfates de Fe et Zn aux Valettes près de Martigny (PERROUD et al. 1987) ou encore pour les sulfates de Ni de Riffelalp près de Zermatt (MEISSER 1990).

4.5.1.2 Métatorbernite, tétraogonal



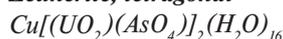
Observée une seule fois dans l'indice des Boitses où elle constitue des cristaux micacés vert émeraude translucides, inférieurs à 1 mm. Elle accompagne la bassetite et la jarosite dans les cavités du quartz, carié par la dissolution de pyrite, d'une mince veine uranifère au sein du microgranite.

L'analyse chimique par EDS présente: U, Cu, Fe, P, As et O. A La Creusaz, dans les indices de surface Gisiger et Juillard ainsi que dans la galerie 121 et l'intersection des galeries 122 et 12 du quartier Juillard, la métatorbernite est souvent seule dans les fractures de la roche, associée à l'uranophane- α ou, plus rarement, à la méta-autunite et à la françoisite-(Ce). Elle apparaît tardivement dans la chronologie de la genèse des minéraux d'uranyle du gisement. La métatorbernite constitue des placages de l'ordre du cm^2 formés de cristaux tabulaires de 0,1 mm avec une couleur vert Véronèse caractéristique. Les cristaux micacés sont généralement tabulaires, au contour carré, avec [001] dominant, ils évoluent rarement vers un faciès pseudocubique selon [001]. Certains cristaux souvent accolés, présentent un contour octogonal par développement des formes [100], [110], [010], [103] et [111]. Dans les galeries, nous avons observé de la métatorbernite cryptocristalline remplissant des fractures d'un filon riche en pyrite, chalcopyrite et uraninite. Les analyses chimiques par EDS ($n=12$) montrent la présence massive de U, Cu, P et O. Parfois, un peu de Ca (solution solide vers la méta-autunite) et d'As (solution solide vers la métazeunérite) s'observent également.

Selon A. Frey (comm. personnelle, 1995), de l'uranocircite en cristaux tabulaires verts avait été déterminée en 1979 à La Creusaz. Nous avons analysé un échantillon du découvreur mais il s'est avéré qu'il s'agissait de métatorbernite. Du reste, lors de nos multiples analyses chimiques qualitatives par EDS, nous n'avons jamais observé de Ba dans les minéraux des groupes de l'autunite et de la méta-autunite du massif des Aiguilles Rouges.

Dans les cavités de l'épisyénite de Balayé près de Finhaut, la métatorbernite constitue de minuscules cristaux vert émeraude développés tardivement sur l'uranophane- α . Bien que de petite taille, cette association est particulièrement esthétique.

4.5.1.3 Zeunérite, tétragonal



C'est une espèce fréquente dans les travaux souterrains de la mine de La Creusaz où la richesse en U, Cu et As du minerai ainsi que la forte humidité favorise sa formation et sa conservation. Nous l'avons récoltée dans le stock de minerai de la galerie 111 et en place dans la galerie 13 du quartier Gisiger ainsi que dans les filons partiellement oxydés des galeries 121 et 1213 du quartier Juillard. La zeunérite diffère de la métazeunérite, fréquente dans les zones de surface du gisement, par des groupements de cristaux en rosettes, voire même en agrégats botryoïdaux et surtout par une teinte verte beaucoup moins soutenue, passant parfois même au blanc légèrement verdâtre pour les cristaux très fins. Les formes observées sont les mêmes que dans le cas de la métatorbernite, mais les lamelles restent toujours très minces sans développement selon [001]. Les analyses chimiques par EDS montrent la présence sporadique d'un peu de P, Bi ou S, Pb et Fe en plus des constituants majeurs U, Cu, As et O. La zeunérite s'associe à l'arsenuranospathite, à l'uranophane- α , la bismutite, la brochantite, le gypse et à la malachite. C'est la première découverte de cette espèce en Suisse.

4.5.1.4 Métazeunérite, tétragonal



Avec l'arsenuranospathite, c'est l'espèce du groupe de la méta-autunite la plus fréquemment rencontrée à La Creusaz et déjà en 1982, SCHMUTZ et al. en signalent l'existence. Elle apparaît dans les travaux de surface Gisiger et Juillard et plus rarement, dans les travaux souterrains, en particulier dans le filon oxydé de la galerie 121 du quartier Juillard, l'humidité des galeries favorisant plutôt la formation de son homologue hydratée, la zeunérite. Le faciès et l'aspect général des cristaux sont très similaires à ceux de la métatorbernite rendant toute identification visuelle incertaine. Les cristaux tabulaires vert émeraude à jaune verdâtre, voire même violacés ne dépassent guère plus de 0.5 mm. Souvent, ils se groupent en placages couvrant quelques cm^2 . Les formes rencontrées sont les mêmes que celles de la métatorbernite: cristaux tabulaires carrés ou octogonaux, souvent accolés.

Les analyses chimiques qualitatives par EDS montrent parfois, en plus de U, Cu, As et O, un peu de P fréquent (solution solide vers la métatorbernite) et de Fe plus rare. Les cristaux ferrifères présentent alors une teinte jaunâtre très marquée.

Dans un unique cas, un diagramme par XRPD effectué sur des cristaux violacés disposés sur de l'uraninite a montré que ces derniers sont constitués d'un mélange de métazeunérite, bassetite ou vochtenite. Une solution solide étant exclue, compte tenu des structures différentes de ces minéraux, il s'agit plutôt d'une intercroissance simultanée de ces espèces. Enfin, certains diagrammes présentent quelques faibles lignes de diffraction de la zeunérite, traduisant ainsi une déshydratation incomplète. La métazeunérite de La Creusaz s'associe à l'uranophane- α , à la françoisite-(Ce), à l'arsenuranospathite, à l'uranospathite et à la nováčekite - métanováčekite.

4.5.1.5 Méta-autunite, tétragonal



Cette espèce est, avec l'uranophane- α , le minéral d'uranyle le plus commun des zones d'altération des gisements uranifères, à l'exception toutefois des fameux gîtes du Kantanga (DELIENS et al. 1981). La méta-autunite est rare dans le massif des Aiguilles Rouges, pourtant sa vive fluorescence rend très aisée sa mise en évidence par prospection nocturne ou en galeries. Nous ne l'avons observée que dans deux gîtes:

Aux Boitses, la méta-autunite est microscopique, en association avec la bassetite et la jarosite, elle constitue le remplissage d'une très mince fracture au sein d'une veine uranifère, encaissée dans le microgranite et riche en coffinite, pyrite et chlorapatite. L'analyse chimique par EDS montre la présence d'un peu de Zn et de Fe en plus des constituants principaux U, Ca, P et O.

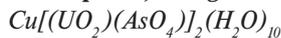
A La Creusaz, la méta-autunite se rencontre de manière très sporadique dans les travaux de surface du filon Juillard et également dans les galeries 121 et 1213. La prospection avec une lampe UV ne montre pas de concentrations locales importantes mais toujours des paillettes dispersées. Les cristaux de section carrée sont toujours très minces et sou-

Tableau 4.5: Proportions relatives de nováčekite et métanováčekite dans des cristaux mixtes de différents gisements mondiaux selon les intensités relatives des lignes de diffraction du diagramme obtenu par XRPD.

N° analyse XRD NM	Gisement	Nováčekite Intensité relative de la ligne à 10 Å (002)	Métanováčekite Intensité relative de la ligne à 8,5 Å (001)
1275	Mine de La Creusaz, galerie 1213, Valais, Suisse	**	**
2957	Mine de La Creusaz, travaux de surface Gisiger, Valais, Suisse	***	*
2800	Mont Oreb, Vallorcine, Haute-Savoie, France	**	**
2801	Mont Oreb, Vallorcine, Haute-Savoie, France		****
2250	Saint Martin-de-Belleville, Vanoise, Savoie, France	****	
2408	Mine de Kruth, massif des Ballons, Haut-Rhin, France	****	
1693	Mine de Rabejac, Lodève, Hérault, France	****	
2860	Mine Weisser Hirsch, Schneeberg, Saxe, Allemagne (localité type)	*	***
2918	Carrière de Tamdroust, Bou-Azzer, Anti-Atlas, Maroc	***	*

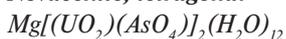
vent groupés en rosettes. Les formes {001}, {010} et {013} sont dominantes, {111} rare, {100} et {110} incertaines. La couleur est jaune soufre verdâtre, exceptionnellement certains cristaux sont totalement transparents. Les cavités du filon recoupé par la galerie 1213 ont livré quelques cristaux translucides mesurant jusqu'à 2 mm d'arête.

4.5.1.6 Uranospinite, tétragonal



Rare à La Creusaz où elle apparaît dans les cavités géodiques du filon minéralisé de la galerie 1213 du quartier Juillard. L'uranospinite forme des tablettes au contour octogonal, de l'ordre de 0,5 mm, jaune citron opaque et implantées sur des cristaux de quartz ou d'uranophane- α . L'analyse par EDS démontre la pureté des cristaux de La Creusaz avec uniquement U, Ca, As et O. L'association minérale comporte également: jarosite, uranopilite, schoepite, fourmariérite, métazeunérite, nováčekite et métanováčekite. C'est la première découverte d'uranospinite en Suisse.

4.5.1.7 Nováčekite, tétragonal



Métanováčekite, tétragonal



Nous les décrivons ensemble car tous les cristaux que nous avons examinés se sont avérés être constitués d'un mélange de ces deux espèces.

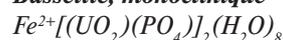
A La Creusaz, la nováčekite - métanováčekite constitue des placages millimétriques de cristaux lamellaires sans formes distinctes avec un fort éclat nacré et une couleur jaune paille à jaune verdâtre. Elle s'associe à la françoisite-(Ce) et à l'arsenuranospathite dans les travaux de surface Gisiger. Dans la galerie 1213, un fin placage de nováčekite-

métanováčekite a été observé accompagnant: jarosite, uranopilite, schoepite, fourmariérite et métazeunérite.

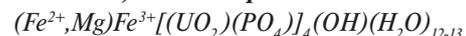
Dans l'indice du Mont Oreb près de Vallorcine, de petites cavités d'uranophane- α ont livré quelques rares et minuscules cristaux octogonaux ou en lattes de nováčekite - métanováčekite d'une belle couleur jaune. L'analyse chimique par EDS a montré, en plus des éléments constitutifs, la présence singulière de Nd dominant avec un peu de Ce. A notre connaissance, jamais des éléments des terres rares ont été détectés dans les minéraux des groupes de l'autunite et de la méta-autunite. Nous avons alors pensé qu'il s'agissait d'un mélange de nováčekite - métanováčekite avec une nouvelle phase du groupe de la phosphuranylite, correspondant à l'équivalent arsenical de la françoisite-(Nd), (Nd, Ce)[(UO₂)₃O(OH)(AsO₄)₂](H₂O)₆. Cependant, l'examen attentif des diagrammes obtenus par XRPD n'a pas montré les lignes de diffraction caractéristiques des minéraux de ce groupe.

Le diagramme de poudre de la nováčekite se caractérise par la présence d'une diffraction à 10 Å (002) absente chez la métanováčekite, cette dernière présentant une diffraction caractéristique à 8,5 Å (001). Ces lignes étant les plus intenses du diagramme, il est possible de les utiliser afin de déterminer les teneurs relatives de ces deux phases. Les résultats des analyses sont présentés dans le tableau 4.5.

4.5.1.8 Bassetite, monoclinique



Vochtenite, monoclinique



Dans ces deux espèces, le Fe²⁺ peut s'oxyder partiellement en Fe³⁺ avec apport de (OH)⁻ pour équilibrer les charges. Cette oxydation provoque une modification des

paramètres de maille et par conséquent des diagrammes de poudres (VOCHTEN et al. 1984, ZWAAN et al. 1989). De par la grande variabilité des propriétés physiques, l'identification certaine de la bassetite ou de la vochtenite reste très difficile.

Dans l'indice des Boitses, un phosphate de U, Fe, Ca et Zn a été observé au microscope électronique. Il forme des agrégats xénomorphes $100 \times 300 \mu\text{m}$ remplissant une mince fracture au sein d'une veine de quartz à coffinite localisée dans un microgranite. L'association, à l'échelle millimétrique, comporte également de l'autunite, de la pyrite en voie de transformation en jarosite et de la chlorapatite. En l'absence d'analyses par XRPD, il est n'est pas possible de certifier clairement la présence de bassetite ou de vochtenite aux Boitses, l'identification se basant uniquement sur une analyse chimique qualitative.

Cette association minérale, qui constitue une véritable réaction chimique figée, permet aisément d'envisager le mode de formation suivant pour ce minéral:

1. Oxydation de la pyrite et de la sphalérite par les eaux météoriques et l'air sous l'influence de bactéries. Diminution du pH et libération d'ions SO_4^{2-} , Zn^{2+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} .
2. Attaque de la chlorapatite, des feldspaths du microgranite et de la coffinite par l'eau intergranulaire acide. Oxydation de U^{4+} en U^{6+} , libération de PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Na^+ et K^+ .
3. Réaction entre les ions de l'eau intergranulaire et précipitation du phosphate de Fe, Ca et Zn, de l'autunite et de la jarosite sodique.

La bassetite est le minéral d'uranyle le plus fréquent de l'indice de Plex. Toutefois, son aspect n'attire pas l'attention au premier abord: agrégats millimétriques de minuscules cristaux lamellaires, d'aspect feutré avec une couleur jaune très pâle tirant sur le vert. La ressemblance visuelle avec un phyllosilicate du groupe de la kaolinite est très grande. La bassetite constitue des remplissages et des placages de minces fractures au sein de la veine de quartz gris riche en coffinite et en pyrite en voie d'altération. Du gypse en fins cristaux aciculaires incolore lui est systématiquement associé. L'analyse chimique montre la présence de U, P et O comme éléments majeurs aux côtés de traces d'As (solutions solide vers la kahlerite), de Ni et de Cu (solution solide vers la zeunérite). Le diagramme par XRPD (tableau 4.6) présente à la fois les lignes de la bassetite mais également quelques lignes caractéristiques (mais pas toutes!) de la vochtenite à $6,60 \text{ \AA}$ et $4,81 \text{ \AA}$.

A La Creusaz, de la vochtenite probable a été observée sur un échantillon des déblais du filon de surface Juillard en association à de la dewindtite jaune soufre. Le minéral se présente sous la forme de cristaux lamellaires de l'ordre de 2 mm, de teinte brune avec un éclat bronze. Cette couleur est caractéristique de la vochtenite (ZWAAN et al. 1989) alors que la bassetite est jaune verdâtre. Comme dans le cas de la bassetite de Plex, le diagramme par XRPD (tableau 4.6) présente à la fois les lignes de la bassetite oxydée et de la vochtenite.

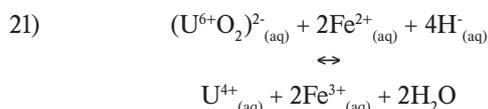
Dans les Alpes, nous avons également mis en évidence ces minéraux peu communs dans les fractures de l'uraninite

issus des pegmatites granitiques du Val del Ponte à Brissago au Tessin ainsi que dans les phyllites sombres de l'indice uranifère de Tsalevey - Valsorey, Val d'Entremont, Valais.

4.5.1.9 Stabilité et formation des phosphates et arséniates d'uranyle et de fer ferreux

Un aspect remarquable propre à ces espèces minérales (bassetite oxydée ou non, vochtenite mais aussi leurs équivalents arséniés: kahlerite et métakahlerite) est leur stabilité précaire dans un milieu oxydant naturel. Cette instabilité résulte de l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} d'où le faciès «rouillé» et la teinte brune à rouge (Fe^{3+}) classique de ces espèces. Cette oxydation partielle ou totale explique la mauvaise correspondance entre les diagrammes par XRPD des minéraux naturels et ceux de synthèse.

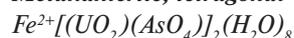
Quant à leur formation naturelle, il faut relever que dans un milieu acide le Fe^{2+} réduit (U^{6+}O_2)²⁻ en U^{4+} selon la réaction d'oxydo-réduction classique suivante:



La formation de minéraux contenant à la fois de l' U^{6+} et du Fe^{2+} est donc très difficilement envisageable dans un milieu naturel oxydant.

Toutefois, VOCHTEN et al. (1984) ont réussi cette synthèse directe en laboratoire mais dans des conditions strictes, guère imaginables dans un milieu naturel oxydant: présence d'un agent organique réducteur (de l'acide ascorbique, plus communément appelé «vitamine C») et atmosphère inerte d'azote pur. Dans la nature, ces minéraux résultent plus vraisemblablement de réactions d'échanges cationiques à partir d'un minéral du groupe de l'autunite préexistant. A l'appui de cette hypothèse, relevons que VOCHTEN et al. (1984) ont effectué en laboratoire la transformation complète de l'autunite, $\text{Ca}[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_{10-12}$ et de la chernikovite, $(\text{H}_3\text{O})[(\text{UO}_2)(\text{PO}_4)]_2(\text{H}_2\text{O})_8$ en bassetite et ceci en agitant une suspension de ces minéraux dans une solution aqueuse de $\text{Fe}^{2+}\text{SO}_4$, dans des conditions légèrement réductrices et sous une atmosphère inerte. Il est évident que les conditions propices à ces échanges cationiques sont exceptionnellement rencontrées dans le milieu naturel, ce qui explique la grande rareté des minéraux des groupes de l'autunite et de la méta-autunite qui recèlent à la fois de l' U^{6+} et du Fe^{2+} . Signalons enfin, en faveur de ce mode de formation par échange ionique, la mise en évidence d'autunite ferrifère à La Creusaz par NEGGA (1984). Cet auteur en donne une analyse chimique par EMP: FeO 3,41%; CaO 3,63%; UO_3 61,51%; P_2O_5 15,67% et H_2O 15,78% (par différence).

4.5.1.10 Métakahlerite, tétragonal



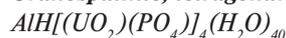
C'est un minéral très rare, moins d'une dizaine de localités recelant de la métakahlerite étant connues. A La Creusaz, c'est un minéral parfois fréquent dans le quartier Juillard de la mine, où on le trouve associé à la chlorite, l'uranophane- α et à l'arsenuranospathite. De beaux échan-

Tableau 4.6: Comparaison des diagramme de diffraction-X des bassetites-vochtenites étudiées avec ceux des bassetites et vochtenite naturelles des localités types ou synthétiques. *==diffractions diagnostiques de la vochtenite par rapport à la bassetite selon ZWAAN et al. (1989).

Bassetite et vochtenite		Bassetite	Bassetite		Bassetite synthétique		Bassetite synthétique		Bassetite type	Vochtenite type	
XRD-NM 1439	XRD-NM 2921	XRD-NM 2845		XRD-NM 2845		XRD-NM 2845		XRD-NM 2845		XRD-NM 2845	
La Creusaz (VS)		Brissago (TI)		Wheal Basset, Cornwall, UK		Wheal Basset, Cornwall, UK		Wheal Basset, Cornwall, UK		Wheal Basset, Cornwall, UK	
Cristaux bruns oxydés U-Fe-P-O (Cette étude)	Lattes jaunes verdâtre U-P-O-(As-Cu-Ni) (Cette étude)	Lattes beiges U-Fe-P-O (Cette étude)	Non oxydée (Fe ²⁺) Monoclinique P21/m VOCHTEN et al. (1984)	Complètement oxydée (Fe ³⁺) Monoclinique Groupe d'espace indéterminé VOCHTEN et al. (1984)	Monoclinique; P21/m PDF 7-288	Monoclinique Groupe d'espace indéterminé ZWAAN et al. (1989)					
<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I mes.</i>
<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>	<i>hkl</i>
10,40	5	9,99	100	10,359	85	002		9,998*	100	020	
8,80	70	7,38	5	8,616	100	020		8,733*	10	011	
8,01	50	6,61	20								
6,41	5	5,89	10	5,8679	23	-102		6,573*	20	111	
5,47	70	5,47	70	4,9422	90	013					
4,94	100	4,97	60	4,9611	70	-101		4,89	100	101	
		4,83	30					4,66	5	111	
4,33	20	4,46	40	4,4578	36	-112		4,24	30	[040]	
		4,27	10					4,05	30	?	
3,94	30d			4,3106	8	-121					
		3,79	5								
3,69	10										
3,50	80	3,51	90	3,5992	23	-114		3,46	100	012	
		3,34	50	3,4818	76	-200		3,475	70	311	
								3,32	5	?	
3,24	100	3,27	30	3,3133	57	-202		3,333	50	060	
3,14	70										
3,09	10	3,09	10	2,8503	8	-213		3,10	10	-112	
2,95	20										
2,88	20	2,92	5	2,9479	50	-122		2,96	30	-112	
		2,85	5					2,85	20	060	
2,530	10										
2,471	30	2,485	10	2,5363	14	-142		2,72	5	231	
		2,430	5	2,4697	46	-161		2,55	5	-142	
								2,46	20	-212	
2,377				2,3937	31	-222		2,34	5	003	
								2,26	5	232	
2,214	60	2,214	20	2,2162	96	-301		2,20	60	301	
		2,176	20					2,205	40	24-4	
								2,152	45	52-3	

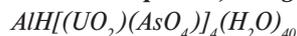
tillons avec des cristaux en lattes jusqu'à 5 mm, peut-être les plus grands connus, ont été récoltés dans le filon de surface Juillard. Les cristaux sont semblables à ceux de l'arsenuranospathite, souvent groupés en éventails ou formant des placages en treillis. La couleur est rouge lie de vin à rouge cuivré très caractéristique, traduisant ainsi une oxydation partielle. Les formes cristallines ne sont pas nettes et les cristaux en lattes ont des extrémités fibreuses. Aux côtés de la présence massive de U, Fe et As, l'analyse EDS montre un peu de P, Cu et Zn. Le diagramme par XRPD diffère sensiblement de celui de la métakahlerite type, comme dans le cas de la bassetite, l'explication est à rechercher dans l'oxydation partielle de Fe²⁺. C'est la première découverte de cette espèce en Suisse.

4.5.1.11 Uranospathite, tétragonal



C'est dans les travaux de surface Gisiger à La Creusaz que nous avons observé une unique fois cette espèce. L'uranospathite constitue des placages cristallins micacés, millimétriques à l'aspect nacré blanc à légèrement verdâtre. La fracture du filon oxydé recelant l'uranospathite montre également de la métatorbernite en tonnelets de section octogonale, de la jarosite abondante en croûtes globulaires et un peu de françoisite-(Ce) terreuse jaune pâle. En plus des principaux constituants, U, Al, P et O, l'analyse chimique par EDS montre un peu d'As, Ca, Fe et Cu: il s'agit d'une composition intermédiaire entre l'uranospathite et l'arsenuranospathite. Cette espèce est nouvelle pour la Suisse.

4.5.1.12 Arsenuranospathite, tétragonal



Nous l'avons identifiée uniquement à La Creusaz où elle est localement abondante. Compte tenu de la rareté de cette espèce à l'échelle mondiale – moins d'une dizaine de gîtes recensés – c'est sans conteste l'espèce du groupe de l'autunite marquante de ce gisement. Elle se rencontre surtout dans les travaux de surface Gisiger où elle accompagne la françoisite-(Ce), la métazeunérite, l'uranospathite, la nováčekite-métanováčekite et la jarosite. Dans les travaux souterrains, elle est sporadique dans le stock de minerai de la galerie 111 et dans le filon recoupé par la galerie 1213 où elle s'associe à la métakahlerite et à l'uranophane- α . L'association avec les veines alpines à chlorite et arsénopyrite est constante, ces minéraux étant les sources de l'Al et de l'As.

Les cristaux isolés d'arsenuranospathite sont très caractéristiques: lattes très fines allongées selon [010] (voir figure 4.6). Les formes rencontrées sont {001}, {100}, {010} et {110}. Le clivage {001} est parfait. Les groupes de cristaux se développent souvent selon des directions perpendiculaires conférant aux groupes un aspect cruciforme (cf. figure 4.25). La couleur est jaune pâle avec souvent une légère touche verdâtre. Les cristaux isolés sont transparents et parfois millimétriques alors que les placages épais et écailleux ont un éclat nacré très prononcé: ils recouvrent souvent des surfaces centimétriques. Les analyses chimiques par EDS montrent (n=6): U, Al, As, O et un peu de Fe, Cu, P et Ca. C'est la première découverte de cette espèce en Suisse.

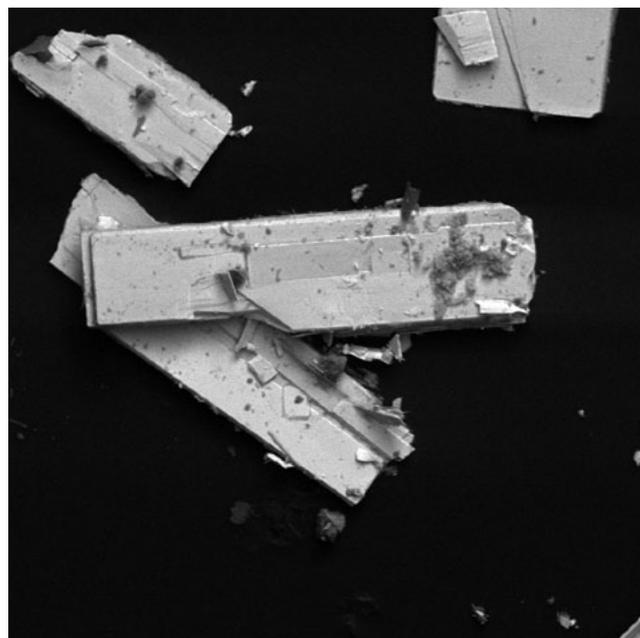
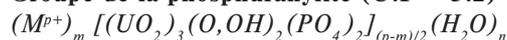


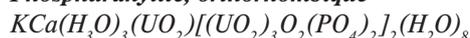
Figure 4.6: Lattes d'arsenuranospathite. Quartier Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 1,7 mm.

4.5.2 Groupe de la phosphuranylite (U:P = 3:2)

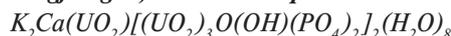


Ce groupe comprend 15 espèces reconnues, cristallisant pour la plupart dans le système orthorhombique. Ces minéraux sont généralement discrets: enduits pulvérulents microcristallins ou bons cristaux mais facilement confondus avec des minéraux des groupes de l'autunite et de la méta-autunite.

4.5.2.1 Phosphuranylite, orthorhombique



Yingjiangite, orthorhombique



La phosphuranylite appartient au même groupe structural que la dumontite $Pb_2(UO_2)_3(OH)_4(PO_4)_2(H_2O)_3$ et la dewindtite $Pb(UO_2)_3(OH)_2(PO_4)_2(H_2O)_3$, ce qui rend son identification délicate par XRPD. Selon PIRET et al. (1990), la distinction avec la dewindtite (ex-renardite) réside dans la présence d'une première ligne de diffraction caractéristique dans le diagramme de poudre de la phosphuranylite à $d=10,4 \text{ \AA}$ au lieu de $d=8,0 \text{ \AA}$ pour la dewindtite. Par contre, un autre risque de confusion beaucoup plus important existe avec la yingjiangite, dont les propriétés physiques sont très similaires à celles de la phosphuranylite. La yingjiangite se formerait au dépens de la phosphuranylite par échange $K \leftrightarrow H_2O$ (CHEN et al. 1990). La confusion aisée entre ces deux espèces est un problème déjà relevé par ONDRUŠ et al. (1997a) à Jáchymov en Bohême.

Dans l'indice des Boitses, de rares placages poudreux millimétriques jaune citron recouvrent partiellement une fine veinule de coffinite altérée. L'analyse chimique montre la présence massive de U, K, P et O ainsi que des traces de Mg, Fe, Cu et Nd. Le Ca et le Pb étant absents, tout laisse

Tableau 4.7: Diagrammes de poudre de diffraction-X comparatifs des françoisites-(Ce) et -(Nd) de La Creusaz (Suisse), d'Arkaroola (Australie du Sud) et de Kamoto-Est, Katanga, RDC.

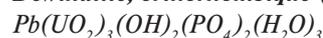
Françoisite-(Ce)		Françoisite-(Ce)		Françoisite-(Nd)		
Travaux de surface Gisiger La Creusaz, Valais, Suisse		Number 2 Workings Arkaroola, South Australia		Kamoto-Est Katanga, RDC		
XRD NM 2572, MGL58321		XRD AS 23, MGL79288		Holotype		
Oursins de cristaux jaunes (Cette étude).		Copeaux jaune cadmium (Cette étude).		PIRET et al. (1988)		
<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>I vis.</i>	<i>h k l</i>
		9,94	10	9,81	5	011
8,67	10	8,63	20	8,59	50	100
7,76	100	7,76	100	7,79	7	020
6,37	5	6,35	20	6,30	7	002
5,75	60	5,77	60	5,76	40	120
		4,94	10	4,93	40	12-2
		4,80	10	4,81	50 b	031
4,42	30	4,45	20	4,44	20	21-1
4,37	30	4,40	20	4,33	5	102
3,87	70	3,88	70	3,88	50	040
3,43	70	3,44	50	3,43	5	10-4
3,32	10	3,31	10	3,31	40	042
3,14	80	3,15	60	3,13	40	12-4
3,06	10	3,06	10	3,038	1	202
2,87	30	2,87	30	2,874	5	32-2
2,85	30	2,85	30	2,840	5	222
				2,635	1	33-1
2,56	20			2,565	1	14-4
				2,416	1	16-2
2,398	10			2,394	1	242
				2,220		260
				2,180		144
2,065	40			2,059		420

supposer que le minéral des Boites correspond au terme potassique du groupe de la phosphuranylite, de composition proche d'une yingjiangite dépourvue de Ca. Le diagramme par XRPD ne présente pas la diffraction à 10,4 Å, caractéristique de la phosphuranylite, de plus, il est légèrement différent de celui de la yingjiangite. Nous avons également analysé un minéral identique, pauvre en Ca, dans la pegmatite potassique à uraninite et phosphates primaires du Val del Ponte à Brissago au Tessin.

De la phosphuranylite plombifère est une rareté observée une seule fois dans les travaux de surface Gisiger du gisement de La Creusaz. Elle constitue un remplissage finement cristallin jaune soufre englobant des cristaux de vochtenite probable de couleur brune. Sous le microscope, les cristaux de phosphuranylite plombifère présentent un faciès aciculaire marqué. L'analyse chimique par EDS présente: U, Pb, Ca, P et O ainsi que des traces de Fe. Le diagramme par XRPD montre la diffraction à 10,4 Å caractérisant la phosphuranylite. Un peu de yingjiangite s'associe sporadiquement aux françoisites-(Ce) et -(Nd) dans les travaux

de surface Gisiger à La Creusaz. Les analyses chimiques montrent des teneurs notables en Ce, La, Nd et Pr.

4.5.2.2 Dewindtite, orthorhombique (ex-renardite)



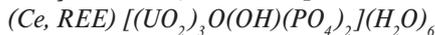
C'est une espèce sporadique dans les cavités de l'épisyénite de Balayé près de Finhaut. Elle se confond facilement avec l'uranophane- α qui lui est associée. La dewindtite de Balayé constitue soit des enduits pulvérulents de quelques mm², soit de minuscules cristaux allongés, en forme d'étamines poudreuses avec une couleur jaune d'œuf cuit et déposés sur des cristaux d'uranophane- α ou β . Le diagramme par XRPD est caractéristique de l'espèce, en particulier par l'absence de diffraction à 10,4 Å et la présence d'une diffraction à 8,0 Å, la plus intense du diagramme. L'analyse EDS montre: U, Pb, P, O et un peu de Ca. A Balayé, la dewindtite apparaît tardivement dans la succession des minéraux d'uranyle, elle est contemporaine de la métatorbernite mais plus jeune que l'uranophane- α



Figure 4.7: Cristaux de Françoisite-(Ce). Travaux de surface Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 200 µm.

et β. Elle se distingue de ces dernières espèces, également jaunes, par une teinte plus claire et surtout par son aspect pulvérulent. C'est la première découverte de cette espèce sur le territoire helvétique.

4.5.2.3 Françoisite-(Ce), monoclinique



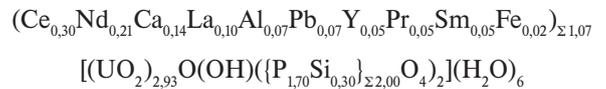
Il s'agit d'une nouvelle espèce minérale approuvée suite au vote de la Commission des nouveaux minéraux et des noms de minéraux de l'Association internationale de minéralogie (Vote IMA 2004-029; MEISSER et al. 2010). Nous l'avons mise en évidence le 2 septembre 1999 en croyant analyser de prime abord une banale uranophane-α récoltée en 1981 (!). Issu du gisement de La Creusaz, l'échantillon avait été découvert dans les travaux de surface de l'indice Gisiger. Près d'une vingtaine d'années plus tard, un examen attentif du site a permis de récolter à nouveau cette espèce en automne 1999 puis en été 2002. Auparavant, seule la Françoisite-(Nd) a été décrite par PIRET et al. (1988) à Kamoto Est au Katanga. JANEKZEK & EWING (1996) décrivent de la Françoisite-(Nd) riche en Ce dans le réacteur nucléaire naturel de Bangombé au Gabon. Enfin, au printemps 2002, nous avons retrouvé de la Françoisite-(Ce) sur des échantillons de la mine Number 2, Arkaroola, Australie du Sud récoltés par S. Ansermet et J. Brugger au printemps 2001.

La Françoisite-(Ce) de La Creusaz se présente soit sous la forme de placages cristallins de plusieurs cm² montrant exceptionnellement des oursins de cristaux, ou soit en petites masses ou placages microcristallins (figure 4.7). Ces cristaux en oursins remplissent les cavités entre les cristaux de quartz d'une veine alpine recoupant une brèche richement minéralisée en uraninite variété pechblende alors que les placages cristallins recouvrent partiellement des fragments de brèche quartzreuse uranifère limonitisée. La couleur est jaune d'or, légèrement plus pâle que l'uranophane-α qui lui est systématiquement associée. Les indices de réfraction sont (24,5°C, ligne NaD): $n_{min} = 1,74$; $n_{max} = 1,75$; $n_{calc} = 1,745$.

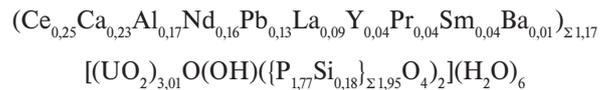
Le diagramme par XRPD de la Françoisite-(Ce), comparé à celui de la Françoisite-(Nd) type de Kamoto est présenté dans le tableau 4.7. La concordance est très bonne.

L'analyse chimique quantitative à la microsonde électronique est présentée dans le tableau 4.8. Le diagramme triangulaire de la figure 4.8 montre la répartition en atomes par unité de formule de Ce, Nd et La. Il s'agit clairement du pôle à Ce dominant. Les analyses de la Françoisite-(Ce) d'Australie du Sud sont contaminées par la présence de fines inclusions d'un minéral du groupe de la kaolinite. Notons également la richesse en La dans la Françoisite-(Ce) d'Australie du Sud, alors que, comparativement, celle de La Creusaz est plus riche en Nd. Des analyses de terres rares dans les minéraux primaires (uraninite, monazite-(Ce)?), dont l'altération a conduit à la formation de Françoisite-(Ce), permettraient de mieux expliquer ces tendances. Pour la Françoisite-(Ce) de La Creusaz, les analyses conduisent aux formules suivantes:

Cristaux groupés en forme d'aiguille (figure 4.7):

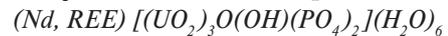


Placages microcristallins:



A La Creusaz, la Françoisite-(Ce) résulte certainement de l'altération simultanée d'allanite-(Ce) et de fluorapatite particulièrement fréquentes dans le paragneiss encaissant (sources de terres rares et de P) et de la minéralisation uranifère primaire (source de l'U et de H⁺ par oxydation des sulfures). Les Françoisites-(REE) sont des espèces probablement assez répandues. Cependant, étant donné que leur aspect jaune microcristallin et leurs diagrammes par XRPD sont si proches de celui de la phosphuranylite, le risque de confusion est très élevé. Une analyse chimique qualitative (recherche des terres rares) doit alors impérativement compléter la diagnose.

4.5.2.4 Françoisite-(Nd), monoclinique



Certains cristaux de Françoisite-(Ce) présentent une zonation chimique avec un rapport Ce/Nd variable pouvant atteindre 1 (cf. figure 4.8), voire même dans certains cas être inférieur à 1. Dans ce cas les analyses correspondent à de la Françoisite-(Nd), qui dans le cas de La Creusaz est visuellement et cristallographiquement indifférentiable de la Françoisite-(Ce). Ce fractionnement des terres rares, avec un appauvrissement relatif en Ce s'explique par l'immobilisation de ce lanthanide sous la forme de Ce⁴⁺ très peu soluble lors des phénomènes d'altération. La figure 4.8 présente le léger fractionnement de la Françoisite-(Ce) par rapport à l'allanite-(Ce) et au gneiss encaissant, sources des terres rares du nouveau minéral. Un mode identique de formation est proposé pour le cas de la calcaoancylite-(Nd) présente dans les cavités de l'épisyénite altérée de Balayé près de Finhaut et décrite ci-après.

Tableau 4.8: Analyses chimiques à la microsonde électronique des françoisites-(Ce) de La Creusaz (Suisse), de Number 2 Mine, Arkaroola (Australie du Sud) et de Bangombé (Gabon).

Provenance	La Creusaz, travaux de surface Gisiger	La Creusaz, travaux de surface Gisiger	Number 2 Mine, Arkaroola, Australie du Sud	Bangombé, Oklo, Gabon
N°MGL	58321	58321	79288	
	Oursins de cristaux (Cette étude)	Placage cristallin (Cette étude)	(Cette étude)	JANECZEK & EWING (1996)
n	5	9	8	1
P ₂ O ₅	9,74	10,03	9,16	10,54
SiO ₂	1,94	1,09	3,57	
Al ₂ O ₃	1,50	1,01	3,75	0,21
UO ₃	67,63	68,76	60,41	68,96
CaO	0,66	0,88	0,93	
FeO	0,16	0,08	0,18	
PbO	1,18	1,83	0,25	2,55
MnO	<0,01	<0,01	<0,01	
SrO	<0,01	<0,01	<0,01	
BaO	0,05	0,09	0,25	
Na ₂ O	<0,01	<0,01	0,02	
Y ₂ O ₃	0,50	0,41	0,08	
La ₂ O ₃	1,35	1,21	3,08	0,99
Ce ₂ O ₃	3,95	3,52	4,63	3,52
Pr ₂ O ₃	0,61	0,56	0,61	1,04
Nd ₂ O ₃	2,83	2,43	1,60	3,61
Sm ₂ O ₃	0,67	0,60	0,24	0,72
Dy ₂ O ₃	0,05	0,05	0,03	
H ₂ O	9,54	9,38	9,70	9,08
Somme [%]	102,35	101,95	98,51	101,22

Calcul de la formule moléculaire sur la base de 15,5 atomes d'oxygène:

P ⁵⁺	1,70	1,77	1,56	1,92
Si ⁴⁺	0,30	0,18	0,60	
Al ³⁺	0,07	0,17	0,88	0,05
U ⁶⁺	2,93	3,01	2,56	3,11
Ca ²⁺	0,14	0,23	0,20	
Fe ²⁺	0,02	0,01	0,03	
Pb ²⁺	0,07	0,13	0,01	0,15
Ba ²⁺	<0,01	0,01	0,02	
Y ³⁺	0,05	0,04	0,01	
La ³⁺	0,10	0,09	0,23	0,08
Ce ³⁺	0,30	0,25	0,34	0,28
Pr ³⁺	0,05	0,04	0,04	0,08
Nd ³⁺	0,21	0,16	0,12	0,28
Sm ³⁺	0,05	0,04	0,02	0,05
Dy ³⁺	<0,01	<0,01	<0,01	
Somme REE ³⁺ + Al ³⁺ + Me ²⁺	1,07	1,17	1,91	0,97
Somme P ⁵⁺ + Si ⁴⁺	2,00	1,95	2,16	1,92

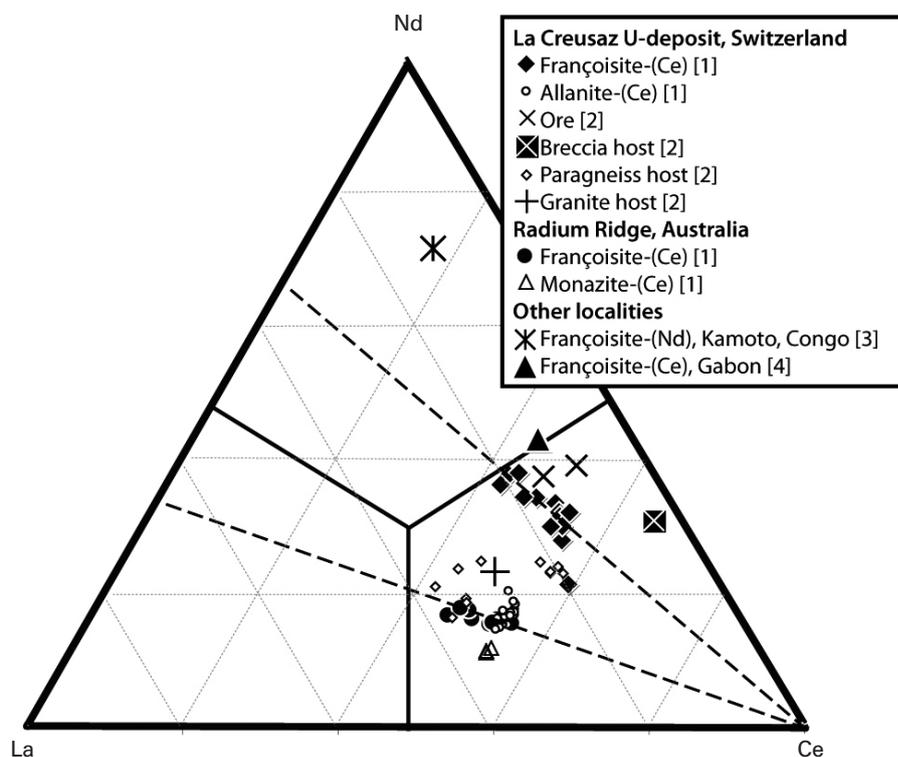


Figure 4.8: Le diagramme de répartition en atomes de Ce, Nd et La (rapport molaire) dans les françoisites-(Ce), les roches associées et les minéraux primaires de terres rares de La Creusaz (Suisse), de Number2 Mine, Arkaroola (Australie du Sud), de Kamoton (RDC) et de Bangombé (Gabon). Sources des données: [1] et [2]: ce travail; [3] PIRET et al. (1988); [4] JENSEN et al. (2002).

4.5.2.5 Phuralumite, monoclinique

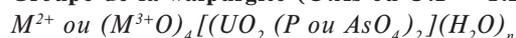


Cette rare espèce est signalée à La Creusaz par NEGGA (1984) malheureusement sans précision du lieu exact de récolte. Malgré nos nombreuses analyses, nous ne l'avons jamais observée. L'identification de la phuralumite par NEGGA (1984) se base uniquement sur une analyse chimique à la microsonde électronique: Al_2O_3 5,10%; UO_3 66,64%; P_2O_5 10,21% et H_2O 18,05% (par différence). Cette analyse présente un déficit de 2,5% d'Al par rapport à la composition théorique de la phuralumite. A partir de cette analyse, nous avons calculé la formule suivante, assez éloignée de la formule idéale:



En l'absence d'un complément d'identification indispensable par le biais d'une étude par XRD, il serait osé de conclure à l'existence de cette rare espèce sur notre terrain d'étude. Les phosphates d'uranyle et d'Al, mundite et upalite, présentent également une composition chimique qualitative assez semblable au minéral de NEGGA (1984).

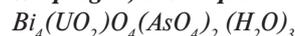
4.5.3 Groupe de la walpurgite (U:As ou U:P = 1:2)



Ce groupe comprend six espèces reconnues, cristallisant dans les systèmes orthorhombiques, monocliniques ou tricliniques. Ces minéraux sont généralement rares mais

bien cristallisés et, pour certains d'entre-eux, comme la walpurgite et la parsonsite, facilement reconnaissables de par leur éclat adamantin à gras reflétant la présence d'éléments lourds comme le Bi et le Pb.

4.5.3.1 Walpurgite, triclinique



Découverte en octobre 2008 dans les nouveaux travaux de prospection réalisés par la société Auro Vallis sur l'indice de surface de Juillard à La Creusaz. La walpurgite constitue des cristaux lamellaires gemmes allongés selon [001], sub-parallèles ou groupés en éventails, de teinte jaune cireux avec un éclat adamantin caractéristique. Les agrégats cristallins atteignent exceptionnellement le mm. Ils s'associent à deux générations de zeunérite dans les cavités de quartz carié avec des reliques de pyrite. L'échantillon comprend également de l'uraninite, de la sphalérite, de la wittite, du sélénium natif, du soufre natif, un sulfate de Bi indéterminé ainsi que l'équivalent plombifère de la guilleminite.

4.6 Vanadates d'uranyle

Comme nous l'avons vu lors de la description des gîtes étudiés dans le chapitre 2, le V est particulièrement bien exprimé dans certains sites. Rappelons que le V est un élément rencontré de manière quasi ubiquiste en association

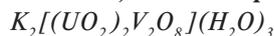
avec l'U dans les gîtes sédimentaires liés aux grès, calcrètes ainsi que dans les taches de réduction (plateau du Colorado, Argentine, Gabon, Australie, etc.). Par contre, sa présence est plus discrète dans les gîtes hydrothermaux uranifères. La présence de V passe facilement inaperçue du fait de sa concentration dans des minéraux primaires (mica blanc, chlorites, oxydes noirs) souvent insuffisamment étudiés dans ces gisements, bien que des vanadates secondaires soient parfois décrits dans les zones oxydées.

Dans les gîtes que nous avons étudiés, les minéraux primaires porteurs du V sont: la roscoélite (mica blanc à vanadium), la muscovite vanadifère, le clinochlore et exceptionnellement l'épidote-allanite et la nolanite.

Dans les eaux naturelles salines ou calciques, les ions vanadate (VO_4^{3-}) et uranyle mis en présence précipitent des vanadates comme la carnotite ou la tyuyamunite. De tous les minéraux d'uranyle connus, ce sont les plus insolubles. De surcroît, ces espèces sont très stables envers l'altération météoritique, le champ de stabilité de la carnotite se situant entre un pH de 4 et de 10,5 (LANGMUIR 1978).

Les vanadates d'uranyle observés sur notre terrain d'étude appartiennent tous au groupe de la carnotite, ($\text{U}:\text{V}=1:1$) $\text{M}^{\text{P}+}_m[(\text{UO}_2)_2(\text{V}_2\text{O}_8)](\text{OH})_{\text{pm}-2}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($1 < n < 8$), comportant onze espèces monocliniques ou orthorhombiques (FINCH & MURAKAMI 1999). C'est la première fois que des vanadates d'uranyle sont signalés en Suisse.

4.6.1 Carnotite, monoclinique

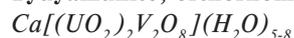


Aux Boitses, cette espèce forme des placages terreux, cryptocristallins, pouvant dépasser le cm^2 . La teinte est jaune cadmium sale nettement plus pâle que celle de la tyuyamunite qui lui est associée. Les cristaux tabulaires sont visibles sous un très fort grossissement (figure 4.9).

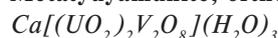
L'analyse EDS montre la présence de U, K, V, Ca, O et d'un peu de Cu. La carnotite semble être issue de l'altération de la tyuyamunite sous l'action d'eau riche en Ca provenant de la gangue carbonatée. Du reste, la substitution réversible $\text{K} \leftrightarrow \text{Ca}$ dans ces minéraux est déjà signalée par STERN et al. (1956).

La carnotite se différencie facilement de la tyuyamunite par son diagramme par XRPD. La carnotite est le principal minéral supergène d'U dans l'indice des Monts de Collonges où elle se présente en placages jaune canari, en petites rosettes de cristaux lamellaires jaune citron ou comme pseudomorphose fréquente des sphéroïdes d'uraninite. Comme aux Boitses, l'analyse chimique montre systématiquement la présence de Ca.

4.6.2 Tyuyamunite, orthorhombique



Métatyuyamunite, orthorhombique



La tyuyamunite est localement abondante dans l'indice des Boitses où elle forme de beaux placages microcristallins pulvérulents jaune canari à jaune verdâtre dans les fractures du filon à calcite brune, clinochlore vanadifère et nolanite.

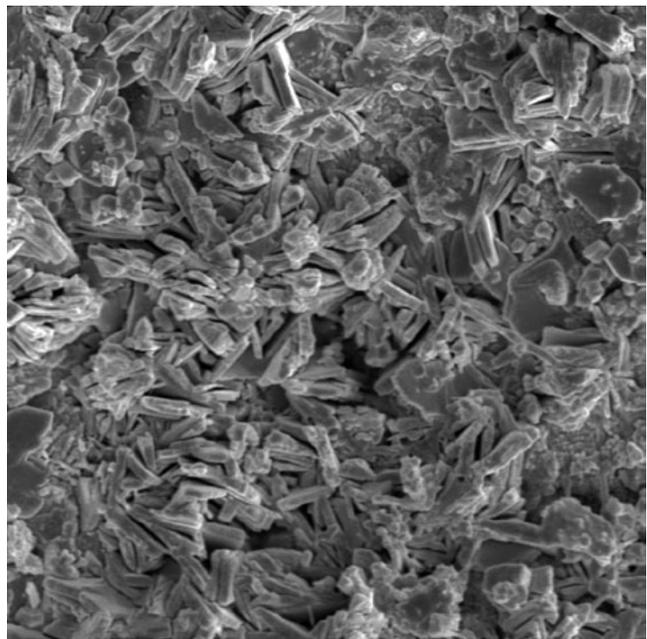


Figure 4.9: Carnotite en cristaux tabulaires. Indice des Boitses, Lavey-Bains (VD). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 200 μm .

Les cristaux de tyuyamunite sont constitués de fines lamelles groupées en éventails ce qui confère un aspect feutré aux placages (figure 4.10). L'analyse EDS montre la présence de U, V, Ca et K ce qui laisse soupçonner une substitution partielle $\text{Ca} \leftrightarrow \text{K}$. L'association avec la carnotite étant constante et comme ces minéraux sont macroscopiquement semblables, une analyse par XRPD est indispensable. Le diagramme par XRPD de la tyuyamunite des Boitses diffère de celui de son produit de déshydratation, la métatyuyamunite ($3\text{H}_2\text{O}$) en particulier par la valeur de $d_{002}=10,2\text{\AA}$ contre $8,5\text{\AA}$ pour la métatyuyamunite (STERN et al. 1956). Ce même diagramme se caractérise par des lignes larges et de faible intensité, traduisant ainsi une mauvaise cristallinité. Cette propriété peut résulter d'une vitesse de formation rapide par précipitation directe, ou plus vraisemblablement, d'un échange cationique au détriment de la carnotite abondante. La mauvaise qualité des clichés de diffraction-X de la tyuyamunite a du reste déjà été relevée par ONDRUŠ et al. (1997a) à Jáchymov en Bohême.

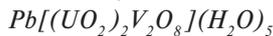
Dans l'indice des Monts de Collonges, la tyuyamunite apparaît rarement comme pseudomorphose des sphéroïdes d'uraninite.

Dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz, un placage de quelques mm^2 formé de cristaux lamellaires groupés en éventails radiés et de couleur orange ambre, s'est avéré être constitué de tyuyamunite partiellement déshydratée en métatyuyamunite. L'analyse chimique par EDS présente, en plus de U, Ca, V et O, une proportion importante de Pb, laissant supposer l'existence d'une solution solide entre la tyuyamunite et la curiénite, $\text{Pb}[(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8](\text{H}_2\text{O})_5$, du même groupe structural. Toujours à La Creusaz, KOESTLER (1978) signale la présence du rare vanadate de calcium simplotite, $\text{CaV}^{4+}_2\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, monoclinique, une espèce que nous n'avons pas retrouvée.



Figure 4.10: Cristaux de tyuyamunite en rosettes. Indice des Boitses, Lavey-les-Bains (VD). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 170 μm .

4.6.3 Curiénite, orthorhombique



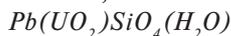
Dans l'indice des Monts de Collonges, un vanadate de plomb, probablement de la curiénite, pseudomorphose exceptionnellement de minuscules sphéroïdes d'uraninite. L'analyse chimique montre la présence de U, Pb, V et O accompagnés d'un peu de Fe, Na et K.

4.7 Silicates d'uranyle

L'uranophane- α et - β ainsi que la kasolite sont les seuls silicates d'uranyle observés sur notre terrain d'étude, ces trois espèces appartiennent au groupe structural de l'uranophane, $\text{M}^{m+}[(\text{UO}_2)(\text{SiO}_3\text{OH})]_m(\text{H}_2\text{O})$, monoclinique.

De la sklodowskite, le terme magnésien du groupe de l'uranophane, a été signalée par FREY & VON RAUMER (1977) à La Creusaz. Intrigués par la présence éventuelle de cette espèce particulièrement rare, nous avons réétudié les échantillons de ces auteurs. Il s'est avéré s'agir d'uranophane- α et non de sklodowskite. Il est vrai que les diagrammes par XRPD sont assez proches et une analyse chimique qualitative est nécessaire afin de lever toute ambiguïté dans la diagnose.

4.7.1 Kasolite, monoclinique



C'est un minéral presque toujours présent dans les gîtes étudiés, quoique très discret. De par son aspect massif, en placages ou en mélange intime avec d'autres minéraux comme l'uranophane- α et les oxy-hydroxydes d'uranyle et de Pb, l'identification visuelle de la kasolite est difficile,

voire impossible. Au laboratoire, la diagnose est aisée grâce à son diagramme par XRPD très caractéristique. C'est actuellement le seul silicate de Pb et d'uranyle naturel connu.

La kasolite constitue de rares masses cristallines jaunes mais, inférieures au millimètre et incluses dans le quartz minéralisé en coffinite ou en uraninite des indices des Boitses, de Plex et de Van d'en Bas.

Dans l'indice de Creusier, elle est plus fréquente sous la forme de veines terreuses jaune sale et semble toujours mélangée à l'uranophane- α .

Sporadique à La Creusaz, la kasolite se rencontre essentiellement dans le filon oxydé, riche en séléniures de Bi et de Pb, de la galerie 121 du quartier Juillard. Elle constitue des cristaux aciculaires radiés ou groupés en palissades et formant des festons millimétriques dans les fractures du quartz. Plus rarement, elle apparaît en minuscules agrégats hémisphériques avec des pointements cristallins développés dans les veines de la chlorite. La couleur varie du jaune paille au jaune fauve, voire rougeâtre si les cristaux sont recouverts d'une mince pellicule de «limonite». L'éclat gras est caractéristique. L'association secondaire comporte en outre: bismutite, anglésite, beudantite-hidalgoïte, cérusite, zeunérite, mixite et langite.

La kasolite s'associe à l'uranophane- α , à la vandendriesschéite et à la masuyite dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz et dans l'indice de La Reffe près d'Emosson. Elle résulte probablement de l'altération, par des eaux chargées en silice, des oxy-hydroxydes d'uranyle et de Pb. Les analyses chimiques quantitatives à la microsonde électronique de la kasolite de ces deux sites sont présentées dans le tableau 4.2, elles conduisent à l'établissement des formules suivantes:

La Creusaz, travaux de surface Juillard:



La Reffe près d'Emosson:



On constate la présence notable de Ca dans une analyse de La Reffe. Pour des raisons cristallographiques, l'existence d'une solution solide entre la kasolite et l'uranophane n'est pas envisageable. Il est très probable que de minuscules inclusions d'uranophane dans la kasolite soient responsables de cette teneur inhabituelle en Ca.

Ailleurs dans les Alpes, la kasolite est assez fréquente. Nous l'avons mise en évidence dans le gisement de Cu-Pb-U-As de Höchmattli-Mürtschenalp, Saint-Gall ainsi que dans les fissures alpines à galène du Tiefengletscher, Uri (MEISSER 1999 b).

4.7.2 Uranophane- α , monoclinique P2₁



C'est par excellence le minéral d'uranyle ubiquiste des gîtes étudiés et qui recèlent de la coffinite ou de l'uraninite. Comme nous le verrons dans le chapitre 5, l'uranophane- α joue un rôle de première importance pour la datation des zones d'altérations des minéralisations que nous avons étudiées.

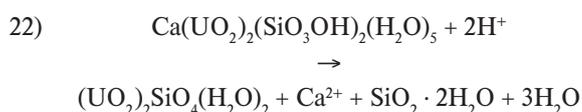
L'uranophane- α forme des placages souvent décimétriques dans les fractures tardives des minéralisations ou épigénise les minéraux primaires d'U. Sa couleur est assez variable, généralement jaune paille, elle peut être d'un jaune très pâle presque blanc à grisâtre pour les agrégats finement fibreux, voire même jaune citron pour les cristaux épais. Massive, elle épigénise parfois l'uraninite en gummites orangées à grisâtres à l'éclat gras. Même examinés au MEB, les cristaux aciculaires ne présentent pas de formes clairement définissables contrairement à l'uranophane- β . Rarement millimétriques, ils se groupent en oursins ou en feutrages du plus bel aspect comme à La Creusaz (cf. figure 4.22).

Les plus beaux échantillons sont récoltés dans les travaux de surface de la mine de La Creusaz. Les travaux Gisiger livrent des placages d'uranophane- α couvrant plusieurs cm², dont l'épaisseur peut avoisiner un centimètre et qui remplissent les fractures du gneiss à proximité immédiate des filons bréchiques à uraninite (cf. figure 2.5). Dans les travaux Juillard, elle est également abondante et constitue de belles veines, souvent ouvertes, lardant la brèche riche en uraninite (figure 4.11). Moins abondante dans les travaux souterrains, elle constitue néanmoins le minéral d'uranyle le plus fréquemment rencontré dans les petites druses du filon recoupé par la galerie 1213. L'uranophane- α y apparaît en houppettes millimétriques formées de cristaux aciculaires fibroradiés, jaune paille très pâle et associés à l'uranophane- β et à la zeunérite.

L'uranophane- α est le principal porteur d'U de l'épisyénite de Balayé près de Finhaut. Ses fins cristaux aciculaires jaune pâle remplissent les cavités de corrosion ainsi que les minces fractures du granite.

Pour parer à tout risque de confusion avec la sklodovskite, chaque analyse par XRPD a été suivie d'une analyse chimique qualitative par EDS. En plus des éléments constitutifs principaux, des traces de K, Fe, Cu, Mg, Al, Ce, Nd et P ont été notées. Deux analyses chimiques quantitatives ont été réalisées sur l'uranophane- α de l'indice de surface Juillard de La Creusaz (tableau 4.2). Elles correspondent très bien à la composition théorique et aucune substitution du Ca par d'autres métaux dosés (Pb, Ba, Sr) n'a été observée.

Certains placages d'uranophane- α des travaux de surface Gisiger à La Creusaz semblent altérés. Ils présentent une teinte grise à beige chair et sont associés à de la hyalite, SiO₂·nH₂O, un gel de silice amorphe. Compte tenu que nous avons utilisé l'uranophane- α issue de cet affleurement pour des datations radiométriques, nous avons cherché à évaluer quel était l'étendue de cette altération. Sous l'influence d'eau météoritique très peu minéralisée et légèrement acide, l'uranophane- α se décompose en soddyite, (UO₂)₂SiO₄(H₂O)₂ et en hyalite avec départ de Ca (DELIENS 1977b), selon la réaction suivante:



Or la hyalite est présente dans l'affleurement et les précipitations sont importantes à cette altitude: tout concourt à l'existence de soddyite à La Creusaz. Pourtant il n'en est

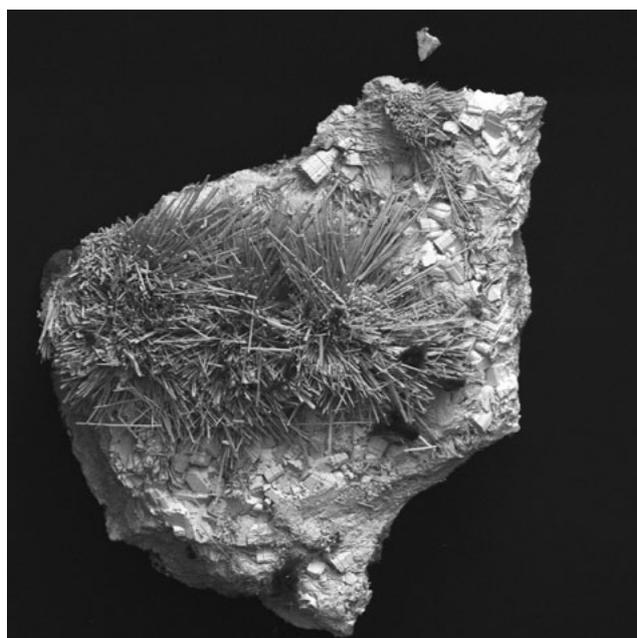


Figure 4.11: Oursins de cristaux d'uranophane- α en cristaux sur vanderrieschite. Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 3 mm.

rien: les diagrammes par XRPD des placages à l'aspect altéré montrent qu'il s'agit d'uranophane- α très bien cristallisé – les lignes étant fines – et associée à aucune autre phase minérale.

4.7.3 Uranophane- β , monoclinique P2₁/a Ca(UO₂)₂(SiO₃OH)₂(H₂O)₅

L'uranophane- β est un beau minéral qui diffère de l'uranophane- α par un élément de symétrie supplémentaire dans son groupe d'espace et, pratiquement, par la présence d'une ligne de diffraction-X supplémentaire et assez intense à 6,15 Å (110) dans son diagramme par XRPD. Dans la nature, ce polymorphe de l'uranophane- α est bien plus rare. L'uranophane- β est inconnue dans les grandes zones d'altérations des gisements d'U du Katanga (DELIENS et al. 1981) et est exceptionnelle à Jáchymov en Bohême (ONDRUŠ et al. 1997a). *A contrario*, elle est très abondante à Rössing (Namibie), Margnac, Lachaux et Rabéjac (France) et Nopal I (Mexique) (CESBRON et al. 1993). Dans les Alpes, on la trouve sporadiquement en beaux cristaux développés dans des veines de zéolites issues de la rétro-morphose de la granodiorite du Bergell (Grisons) (MAURIZIO & MEISSER 1993).

Les conditions chimiques régissant la formation de l'un ou l'autre polymorphe de Ca(UO₂)₂(SiO₃OH)₂(H₂O)₅ ne sont pas connues. Les synthèses aboutissant systématiquement à la formation d'uranophane- α (CESBRON et al. 1993). Toutefois, en étudiant sommairement la répartition de l'uranophane- β , il apparaît qu'elle semble se former préférentiellement dans des gisements liés à des granitoïdes: granites s.s. à Margnac, Lachaux, Bergell et à Balayé; tufs rhyolitiques à Nopal I et alaskites à Rössing.

Sur notre terrain d'étude, l'indice de Balayé près d'Emosson recèle de petits mais beaux échantillons d'épisyénite



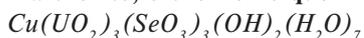
Figure 4.12: Uranophane-β en lattes et uraniumophane-α en aiguilles. Indice de Balayé, Finhaut-Emosson (VS). Cliché SEM/BSE. Longueur réelle de l'image: 2,2 mm.

minéralisée en uraniumophane-β. Elle y est un peu moins répandue que l'uranophane-α avec laquelle elle s'associe intimement (figure 4.12). Certaines cavités millimétriques de l'épisyénite sont complètement remplies de cristaux d'uranophane-β. L'examen à la loupe binoculaire permet aisément de différencier ces deux espèces dans ce site: l'uranophane-β possède une couleur jaune tirant nettement sur l'orange et les cristaux prismatiques allongés selon [100] sont plus gros (jusqu'à 1 mm), mieux individualisés et ils possèdent une section losangique caractéristique. Les formes observées à Balayé sont les suivantes: prisme {001} et {010}, pinacoïde {100} et pyramide {110} très peu développée. Les cristaux sont souvent maclés sur {010}. L'uranophane-β est rare à La Creusaz. Nous ne l'avons observée que dans les cavités du filon de la galerie 1213. Elle constitue des agrégats hémisphériques, mesurant jusqu'à un millimètre et constitués de prismes radés jaune ambré souvent recouverts de «limonite». Les formes sont identiques à celles des cristaux de Balayé avec en plus la pyramide {201} parfois bien développée. Elle s'associe à l'uranophane-α jaune pâle et à la zeunérite.

Enfin, dans l'indice des Boitses, un placage millimétrique jaune foncé à l'éclat gras s'est avéré être de l'uranophane-β à l'analyse.

4.8 Sélénites d'uranyle

4.8.1 Marthozite, orthorhombique



C'est une espèce extrêmement rare décrite à Musonoï, Katanga, RDC (CESBRON et al. 1969). A l'échelle mondiale, La Creusaz constituerait le second gisement rece-

lant cette espèce. De la marthozite a été également signalée dans le Weisstental, Saint-Gall, Suisse, mais son identification, basée uniquement sur un diagramme par XRPD, reste incertaine (BURKHARD 1982, BURKHARD et al. 1985).

A La Creusaz, nous avons rencontré la marthozite sur un seul échantillon issu du quartier souterrain Juillard et stocké dans la galerie 111. Il s'agit d'un fragment de brèche quartzifère, riche en aiguilles de laïtakarite, en petites masses de chalcoppyrite et en uraninite. La marthozite forme un placage de 1 sur 2 mm constitué par de minuscules agrégats feuilletés de teinte vert pistache jaunâtre. Sous le microscope électronique, les cristaux sont mal formés, de l'ordre de 5 μm, avec un aspect feuilleté écaillé. Plus rarement, des formes triangulaires caractéristiques de l'espèce sont visibles.

L'analyse chimique par EDS montre U, Cu, Se et O comme éléments dominants accompagnés d'un peu de Ca et de Pb. Les minéraux d'altération associés sont la bismutite, la sillénite, la malachite et la zippéite. Tout comme la marthozite, la bismutite résulte également de l'altération des sélénures de Bi primaires, or ces deux minéraux, ici associés, se ressemblent fortement: placages terreux et couleur identique, rendant ainsi la simple identification visuelle impossible.

4.8.2 Pb-guilleminite, orthorhombique



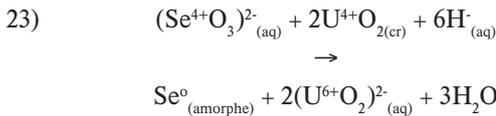
Il s'agit d'une nouvelle espèce minérale, l'équivalent plombifère de la guilleminite, $\text{Ba}(\text{UO}_2)_3(\text{SeO}_3)_2\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_3$. Elle constitue de minces placages cryptocristallins de l'ordre du mm, de couleur jaune verdâtre, à la surface d'un bloc de minerai altéré riche en pyrite, uraninite, wittite, sélénium natif et walpurgite. Ce fragment de minerai a été récolté en octobre 2008 dans les travaux de surface de l'indice Juillard à La Creusaz.

L'analyse quantitative par EDS conduit à la formule suivante, calculée sur la base de 6 atomes par formule unitaire: $(\text{Pb}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{Cu}_{0,1}\text{U}_{1,1})(\text{UO}_2)_{3,1}(\text{SeO}_3)_{1,9}\text{O}_{2,3} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La substitution du Ba par le Pb dans les composées oxyanioniques est cristallochimiquement bien connue. Le diagramme par XRPD est très semblable à celui de la guilleminite type. Nous avons déjà rencontré la guilleminite *s.s.* en placages jaunes lors de nos analyses de routine sur le matériel récolté en 1987 dans l'indice uranifère de Liauzun-en-Olloix, Puy-de-Dôme, France. Malgré la richesse en Pb de cet indice, les analyses chimiques n'ont pas montré de substitution du Ba par le Pb. Il en va de même des analyses réalisées sur le minéral topotype de Musonoï, Katanga, RDC (PIERROT et al. 1965).

4.8.3 Sur la rareté des sélénites d'uranyle dans la nature

Le Se, au même titre que le V, est un accompagnateur fréquent de l'U des minéralisations tant hydrothermales que sédimentaires. Cette association s'explique aisément par la comparaison des diagrammes Eh ($\log f \text{O}_2$) - pH des systèmes Se-O-H et U-O-H-S-C présentés dans les

figures 4.13 et 4.14. On constate que le champ de stabilité de l'uraninite couvre en grande partie celui du sélénium natif et surtout celui de HSe^- , une espèce ionique qui réagit avec la plupart des métaux en solution précipitant ainsi de nombreux séléniures (clausthalite, $PbSe$, berzelianite, Cu_2Se , ferroselite, $FeSe_2$, etc.) qui sont les satellites fréquents de l'uraninite. Lors de l'altération de ces derniers, l'ion sélénite (SeO_3^{2-}) est libéré, mais comme généralement les séléniures sont beaucoup moins abondants que l'uraninite, les reliquats partiellement oxydés d'uraninite vont simultanément fixer (SeO_3^{2-}) par réduction en Se amorphe, selon l'équation suivante:



Dans le cas célèbre du gisement de Musonoi au Katanga qui a fourni la quasi totalité des séléniures d'uranyle connus, une telle réaction a été empêchée par la pauvreté en uraninite dans le minerai par rapport à la source de Se primaire à savoir l'abondante digénite sélénifère, $Cu_9(S,Se)_5$ (CESBRON et al. 1969). Enfin, la formation de séléniures a été favorisée par les conditions neutres du milieu résultant de l'abondance de carbonates, comme la malachite supergène et la dolomite de la gangue, qui ont joué un rôle de tampon par fixation des H^+ .

Dans le petit indice uranifère de Liauzun-en-Olloix, Puy-de-Dôme, France, l'uraninite pulvérulente, incomplètement oxydée, est riche en sélénium natif amorphe et en séléniates ou séléniures de Pb non stœchiométriques (AGRIER et al. 1966, 1967). Très localement, l'altération complète de l'uraninite a libéré le Se sous une forme labile et a conduit à la formation de guilleminite, $Ba[(UO_2)_3O_2(SeO_3)_2](H_2O)_3$, et d'olsacherite, $Pb_2(SeO_4)(SO_4)$, cette dernière espèce apparaissant seulement dans les cavités du minerai riche en clausthalite mais pauvre en uraninite.

A La Creusaz, les reliques altérées des séléniures primaires de Bi et Pb sont localement très abondantes dans le filon de la galerie I21. Ces masses grises à ocre, sont constituées essentiellement d'un mélange d'uraninite pulvérulente sélénifère, de bismutite, $Bi_2(CO_3)O_2$ et d'anglésite, $PbSO_4$, dépourvue de Se. Il subsiste encore quelques reliques de séléniures primaires et d'arsénopyrite. Dans ce cas, la formation de séléniures et de séléniates n'est guère possible: l'ion (SeO_3^{2-}) libéré par l'altération des séléniures de Bi et Pb est immédiatement réduit et fixé sous la forme de Se^o par l'abondante uraninite pulvérulente. Du reste l'analyse EDS de cette dernière montre nettement la présence de Se. Exceptionnellement du sélénium natif amorphe, pulvérulent et rouge vermillon, est même observé au contact de la laïtakarite altérée et de l'uraninite.

Quant au Bi et Pb des séléniures, ils sont oxydés respectivement en bismutite et en anglésite. Le Se, déjà fixé par l'uraninite, étant absent des fluides d'altération, l'anglésite n'a pas évolué vers l'olsacherite, $Pb_2(SeO_4)(SO_4)$, par incorporation de (SeO_4^{2-}). A La Creusaz, le seul échantillon recelant le sélénite marthozite se singularise par son abondance en laïtakarite, le porteur primaire du Se. Quant à l'uraninite, elle est pratiquement absente de l'échantillon.

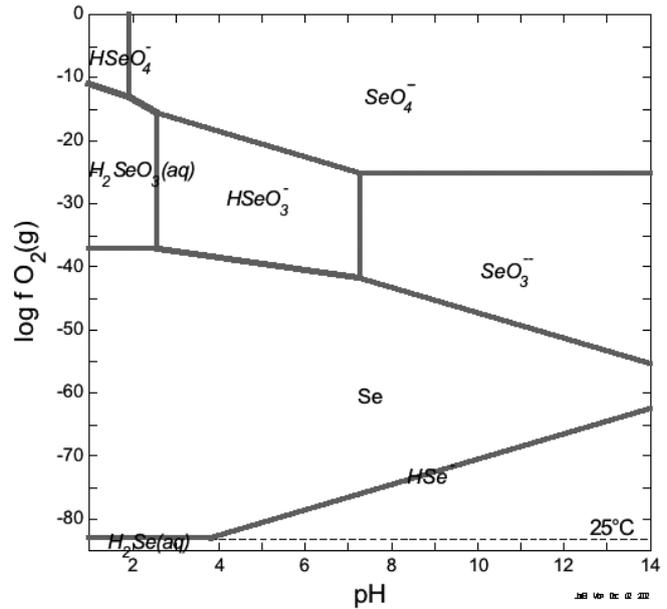


Figure 4.13: Diagramme de spéciation selon la fugacité de l'oxygène versus pH dans le système Se-H₂O. Les espèces aqueuses sont en italique. T=25°C; P=1 bar; activité moyenne des espèces sélénifères=10⁻⁴ Molal [M × Kg_{solvant}⁻¹] (LLNL database v8 R6).

En résumé, l'examen du mode d'occurrence des minéraux supergènes de Se dans les trois gîtes cités ci dessus nous permet de définir la condition indispensable à la formation naturelle de séléniures d'uranyle, à savoir un rapport Se/U⁴⁺ très élevé et qui est déterminé par:

1. l'abondance intrinsèque du Se par rapport à l'U⁴⁺ (Musonoi);
2. l'oxydation de l'U⁴⁺ en U⁶⁺ dans l'uraninite, empêchant ainsi la fixation du Se ou libérant le Se déjà fixé par l'uraninite (Liauzun-en-Olloix, La Creusaz).

4.9 Les sulfates d'uranyle, vecteurs de la mobilité de l'uranium en surface

4.9.1 Généralités

Ces minéraux se forment suite à l'action de l'humidité et de l'air sur du minerai riche en uraninite et en pyrite. Ainsi, les filons ou fragments minéralisés se couvrent peu à peu d'efflorescences, fluorescentes ou non, aux teintes jaunes, orange ou vertes très vives. En fonction du degré hygrométrique, ils sont plus ou moins abondants et se forment en permanence. De par leur solubilité, ces minéraux sont fugaces et contribuent à la dispersion de l'U dans l'environnement.

C'est au chimiste Adolf Patera (1819-1894) que l'on doit les premières observations sur les sulfates naturels d'uranyle. Dans les déblais riches en uraninite des mines d'argent de Jáchymov en Bohême, il remarque de curieuses efflorescences jaune vif ou orangées se développant après une période humide et disparaissant à la première pluie. Patera aura l'idée de fabriquer des colorants à partir de ces miné-

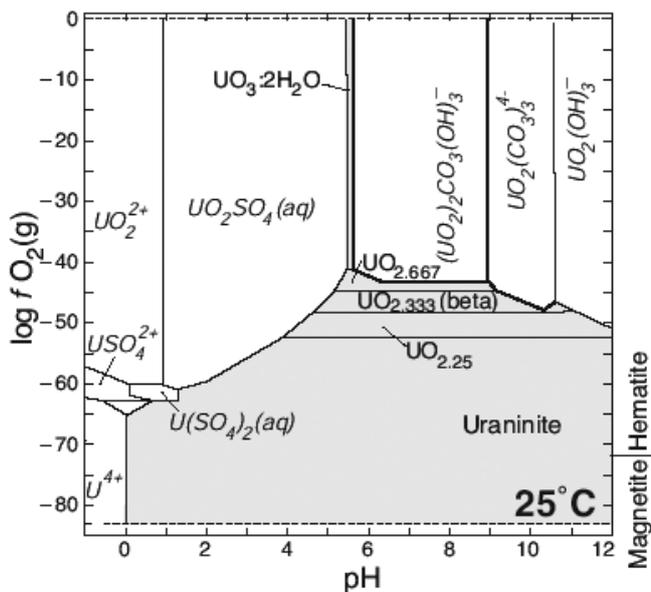


Figure 4.14: Diagramme de spéciation selon la fugacité de l'oxygène versus pH dans le système U-SO₄-CO₃-H₂O. Les espèces aqueuses sont en italique, les solides en caractère normal. T=25 °C; P=1 bar; activité moyenne des espèces: U=10⁻⁵ Molal; carbonate=10⁻³ Molal; sulfate=10⁻² Molal [M × Kg_{solvant}⁻¹]. (LLNL database v8 R6).

raux et dès 1859 une usine est construite à Jáchymov dans ce but (KOUŘIMSKÝ 1984).

Un siècle plus tard, des observations identiques et saisissantes sont faites par GEFROY et al. (1960) sur les déblais de la mine de La Crouzille dans le Limousin. Voici un extrait du texte original des auteurs au sujet de l'uranopilite, (UO₂)₆(SO₄)(OH)₁₀(H₂O)₁₂ et de son extraordinaire labilité:

«De véritables migrations d'efflorescences d'uranopilite se produisent sur les haldes. Les endroits protégés des eaux constituent le gîte d'élection de l'uranopilite. Le lendemain d'une pluie, certaines zones des haldes se recouvrent d'uranopilite, de couleur jaune très vif. Par dessiccation sous l'action du soleil, il ne subsiste plus que des enduits ou des taches jaune foncé. Une nouvelle pluie les fait disparaître. L'eau chargée de CO₂ suffit à dissoudre ces enduits, et c'est dans une autre zone des haldes que l'uranopilite réapparaît en fraîches efflorescences jaunes.»

4.9.2 Les nouveaux sulfates d'uranyle décrits à La Creusaz

Lors de l'étude minéralogique des minéraux néoformés - apparus depuis la fin des travaux - de la mine de La Creusaz, une douzaine de sulfates d'uranyle ont été mis en évidence sur les 18 espèces connues dans la nature. Lors de l'étude de ces minéraux, il s'est avéré que plusieurs étaient nouveaux. Certains, déjà observés à La Creusaz, furent décrits indépendamment de notre travail. C'est le cas de la rabejacite, Ca(UO₂)₄(SO₄)₂(OH)₆(H₂O)₆ (DELIENS & PIRET 1993) et de la jáchymovite, (UO₂)₈(SO₄)(OH)₁₄(H₂O)₁₃ (ČEJKA et al. 1996). Alors que nous venions à peine de résoudre la structure cristalline de l'uranopilite de La Creu-

sz, toujours indépendamment de notre travail, BURNS (2001) publie la structure de cette espèce sur un échantillon de Jáchymov.

La mine de La Creusaz près des Marécottes est la localité type de la nouvelle espèce minérale, marécottite, [Mg₃(H₂O)₁₈](UO₂)₈(SO₄)₄O₆(OH)₂(H₂O)₁₀, découverte et décrite lors de nos travaux (BRUGGER et al. 2003). Lors de l'étude de la marécottite, nous avons également redéfini une espèce très semblable: la magnésiozippéite, [Mg(H₂O)_{3,5}](UO₂)₂(SO₄)₂. Cette étude a enfin pu élucider la nature chimique et structurale des minéraux du groupe de la zippéite. Rappelons un fois de plus que ces minéraux sont des acteurs majeurs de la mobilité de l'U dans l'environnement des mines et gisements recelant des sulfures en sus de l'U.

En 2000, des minéralogistes tchèques soumettent une nouvelle espèce, Cu_{6,5}(UO₂)₈O₈(SO₄)₄(OH)₅(H₂O)₂₅ la pseudojohannite, de Jáchymov en Bohême, au vote de la commission des nouveaux minéraux et noms de minéraux (CNMMN) de l'association internationale de minéralogie (IMA). L'espèce est acceptée (vote IMA n°2000-19) et dès les premières données publiées, il s'avère que nous connaissons ce nouveau minéral à La Creusaz depuis 1994 (BRUGGER et al. 2006b).

Enfin, deux nouveaux sulfates d'uranyle et de Ca ont été découverts à La Creusaz, dont l'équivalent monoclinique probable de la rabejacite. Les études, rendues très difficiles par la petitesse des cristaux, se poursuivent.

Il est indéniable qu'à La Creusaz, l'influence anthropogénique s'est traduite par la formation d'une riche association minérale comportant de nouvelles espèces. Est-ce encore véritablement des minéraux au sens strict du terme ? Oui, selon la définition de NICKEL (1995):

«Si l'action humaine produit indirectement des nouvelles substances, suite à des travaux (efflorescences dans des galeries de mine, oxydation de minerais dans des carrières, etc.) on peut considérer ces produits comme des espèces minérales à part entière.»

4.9.3 Les enjeux environnementaux liés à l'étude des sulfates d'uranyle naturels

Si le phénomène singulier de la formation des sulfates d'uranyle a parfois inquiété les exploitants de mines - la formation de ces minéraux dans les stocks de minerai uranifère et pyriteux laissés à l'humidité conduisant à des pertes d'U par lessivage - il n'en reste pas moins que de tels minerais, exploités ou non, libèrent inexorablement leur U dans la biosphère par formation de sulfates solubles. Le drainage acide est un problème de pollution très important qui concerne les mines en exploitation et également celles abandonnées de longue date. L'oxydation des sulfures, sous l'influence ou non de microorganismes, conduit non seulement au drainage de l'U mais aussi à celui d'autres métaux et métalloïdes, souvent toxiques pour la biosphère comme Cu, Zn, Pb, Cd, As et Se.

C'est donc avant tout dans un cadre environnemental qu'il faut placer l'étude minéralogique, tant descriptive que génétique, de ces espèces.

4.9.4 Les difficultés de l'étude des sulfates d'uranyle

Bien que les sulfates d'uranyle soient des composés intermédiaires indispensables à l'extraction de l'U des minerais, qu'ils contrôlent le drainage acide de l'U dans et autour des gisements et qu'ils constituent un groupe de minéraux assez important, il faut avouer que leur cristallographie est très peu connue. La cause principale de cet état de fait réside dans leur aspect micro- à cryptocristallin et leur mélange souvent intime avec d'autres sulfates ou carbonates d'uranyle. Les analyses chimiques à l'aide de la microsonde électronique sont rendues difficiles par la richesse en eau de ces minéraux. La petitesse des cristaux limite la résolution des structures par l'étude sur monocristal. Mais, l'espoir de pouvoir braver ces difficultés va de pair avec le développement et l'accessibilité à certaines techniques de diffraction (BURNS 1998b). Ainsi l'utilisation de diffractomètres pour monocristaux à détecteurs électroniques CCD nous a permis de résoudre les structures de la marécottite et de l'uranopilite. Enfin, la diffraction de poudre à haute résolution grâce au rayonnement synchrotronique et couplée à la méthode de Rietveld nous laisse entrevoir la résolution des structures de la rabejacite et de la pseudojohannite.

Un autre obstacle réside dans la difficulté, voire l'impossibilité de synthétiser ces composés en laboratoire. Si les synthèses de la johannite et de la zippéite, en cristaux suffisamment grands pour une étude cristallographique, sont aisées, ce n'est pas le cas des autres minéraux. Leur champ de stabilité est très réduit et les précipités très fins obtenus sont généralement des mélanges de plusieurs phases souvent mal cristallisées.

4.9.5 Les sulfates d'uranyle de la mine de La Creusaz et leur mode de formation

La Creusaz est le seul gîte sur notre terrain d'étude qui nous a livré ces minéraux. Nous les avons rencontrés sous la forme d'efflorescences dans le stock de minerai de la galerie 111, sur des blocs minéralisés dispersés sur le sol de la galerie 12 et plus rarement dans les fractures du filon d'uraninite des travaux de surface Juillard.

Ces sulfates résultent de l'altération de blocs de minerais riches en sulfures et en uraninite. Les teneurs moyennes ($n=3$) du minerai riche de La Creusaz est: U 0,8%; S 0,5%; Bi 0,1%; Pb 870 ppm; Cu 680 ppm; Zn 300 ppm et As 200 ppm.

Depuis l'abandon des travaux miniers en 1981, ces blocs de minerai ont été exposés à l'humidité et à l'oxygène atmosphérique. L'oxydation des sulfures, essentiellement la pyrite et la chalcopirite, produit des eaux sulfatées acides avec un pH de 3. Ces eaux réagissent avec l'uraninite, la chlorite, l'illite, la calcite et la sidérite, se chargeant ainsi en cations et, après une évaporation in situ, déposent par capillarité un riche assemblage de minéraux d'uranyle incluant de nombreux sulfates. Le gypse et l'uranopilite sont les deux espèces les plus fréquentes. Certains membres du groupe de la zippéite, qui ne sont jamais associés avec l'uranopilite, sont parfois abondants: zippéite, natrozippéite, magnésiozippéite et marécottite. Cette association minérale est complétée par les espèces suivantes: rabejacite, johannite, pseudojohannite, coconinoïte, jáchymovite, zeu-

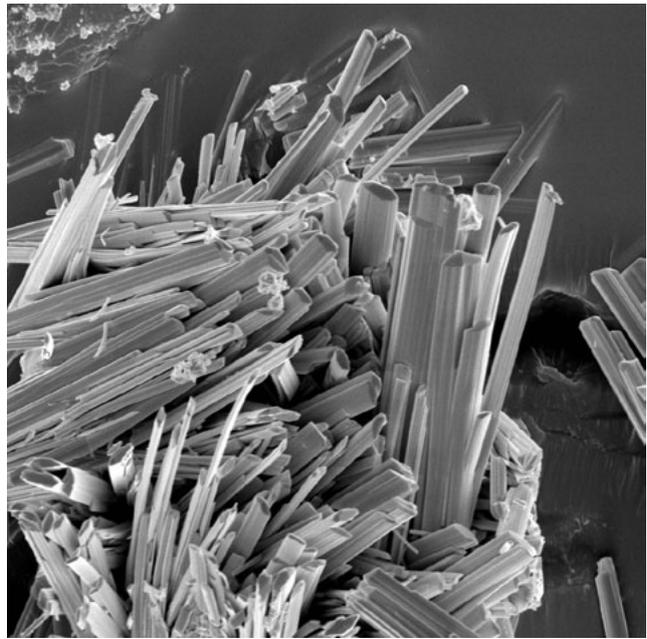
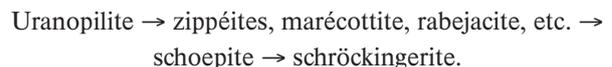


Figure 4.15: Uranopilite en cristaux prismatiques utilisés pour la résolution de la structure. Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 450 μm .

nérite, jarosite, kténasite et brochantite. Lorsque les eaux sulfatées acides, qui imprègnent localement le sol des galeries, réagissent avec les eaux de surface de composition granito-gneissiques, riches en $(\text{HCO}_3)^-$ et F^- , de nouveaux minéraux apparaissent. C'est le cas de la schoepite et surtout de la schrockingerite qui constitue de fines efflorescences très fluorescentes dans les zones sèches des galeries.

La séquence d'apparition suivante est proposée pour cette association minérale singulière:



Cette évolution dépend du pH comme nous le montre le diagramme $(\log f_{\text{O}_2}) - \text{pH}$ du système U-O-H-S-C présenté dans la figure 4.14.

4.9.5.1 Uranopilite, triclinique $(\text{UO}_2)_6(\text{SO}_4)(\text{OH})_{10}(\text{H}_2\text{O})_{12}$

Elle est abondante en efflorescences rappelant les fleurs de mimosa avec une teinte jaune soufre à jaune légèrement verdâtre. Les cristaux sont constitués de lattes aciculaires, ils sont généralement très petits. De splendides échantillons de cristaux groupés en oursins ont été récoltés dans le filon de surface Juillard (FREY & VON RAUMER 1982) (cf. figures 4.15 et 4.30). Leur qualité a grandement facilité l'étude sur monocristal qui nous a permis, dans un premier temps, de déterminer les paramètres de la maille triclinique puis de résoudre la structure.

Simultanément, BURNS (2001) a effectué et publié le même travail sur l'uranopilite de Jáchymov en Bohême et les résultats obtenus sont en tous points comparables aux nôtres. Les constantes de réseau de l'uranopilite de La Creusaz sont présentées dans le tableau 4.9 et la figure 4.33

Tableau 4.9: Paramètres de maille d'une uranopilite de La Creusaz comparés à ceux d'une uranopilite de Jáchymov, Bohême (BURNS 2001).

Provenance	Indice de surface Juillard, La Creusaz, Valais	Jáchymov, Krusné Horý, Bohême, République Tchèque
Référence	MGL 58288 (cette étude)	(BURNS 2001)
a [Å]	8,901(2)	8,896(2)
b [Å]	14,042(3)	14,029(3)
c [Å]	14,521(3)	14,339(3)
α [°]	97,41(3)	96,610(4)
β [°]	98,97(3)	98,472(4)
γ [°]	99,69(3)	99,802(4)
V [Å ³]	1744,4(6)	1726,1(4)
Groupe d'espace	PT	PT

montre la structure selon l'axe c, les bipyramides pentagonales $U\Phi_{2+5}$ sont en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune et H_2O interstitielle en rouge.

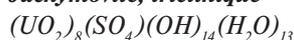
Longtemps considérée comme monoclinique, l'uranopilite cristallise en réalité dans le système triclinique. De ce fait, une nouvelle indexation du diagramme de poudre ainsi qu'une redéfinition partielle de l'espèce est en cours.

Chimiquement, l'uranopilite exposée à l'air sec se déshydrate facilement en se transformant en «métauranopilite» sans modification du diagramme de poudre de diffraction-X. Nous avons pu tester ce phénomène de manière spectaculaire. Pendant une année, un échantillon d'uranopilite jaune vif de La Creusaz, préalablement identifié par son diagramme de poudre, a été exposé dans le cabinet de minéraux fluorescents du Musée de géologie de Lausanne. Sa fluorescence jaune, d'abord très intense, a diminué graduellement pour disparaître totalement. L'uranopilite déshydratée était devenue brunâtre mais son diagramme de poudre est resté absolument identique à celui fait avant l'exposition aux UV et à sa déshydratation consécutive. Les lignes de diffraction ne présentent aucun épaississement ce qui, le cas échéant, traduirait une perte de cristallinité.

La présence de quelques éléments en traces (Na, Mg, Cu, Fe, P), détectés à l'analyse qualitative par EDS, conduit également à une disparition partielle ou totale de la fluorescence.

A La Creusaz, les échantillons recelant de l'uranopilite ne montrent que très rarement d'autres espèces associées comme des sulfates d'uranyle et de cations divalents (marécottite, zippéites, johannite, etc.). Il semble que l'uranopilite se forme dans des conditions beaucoup plus acides que ces derniers. Les essais de synthèse directe par voie aqueuse n'ont jamais aboutis, par contre son «hémisynthèse» à partir d'un mélange humidifié d'uraninite et de pyrite naturelles a été réussie par BIGNAND (1955).

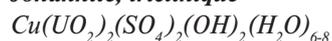
4.9.5.2 Jáchymovite, triclinique



Après l'uranopilite, la jáchymovite est la seconde phase naturelle du système $UO_3-SO_3-H_2O$. C'est une espèce extrêmement rare. La jáchymovite de La Creusaz a été récoltée dans le stock de minerai de la galerie 111. Elle apparaît

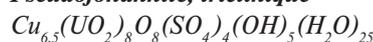
sous la forme d'agrégats sphériques poudreux, de l'ordre du millimètre, et groupés en guirlande autour d'une mince veine d'uraninite (cf. figure 4.29). Sur l'échantillon étudié, le seul minéral néoformé associé est le gypse. L'examen au MEB montre des cristaux prismatiques de l'ordre de 30 μm , striés sur leur longueur et qui présentent une terminaison biseautée typique d'une espèce monoclinique comme le gypse ou l'érythrite (figure 4.16). L'analyse EDS ne présente que U, S et O et le diagramme de poudre est identique à celui de la jáchymovite type de ČEJKA et al. (1996). Les conditions de formation de cette espèce restent très mystérieuses. Tout comme l'uranopilite, la jáchymovite n'est pas associée à d'autres sulfates d'uranyle et de cations divalents ni même à l'uranopilite. C'est une espèce qui doit se former à un pH bas et son champ de stabilité doit être très restreint. Les essais de synthèse tentés par ČEJKA et al. (1996) n'ont pas aboutis.

4.9.5.3 Johannite, triclinique



C'est une espèce sporadique dans les galeries de La Creusaz où nous l'avons mise en évidence dès 1987 (MEISSER & ANSERMET 1993). La johannite constitue des efflorescences pouvant recouvrir quelques cm^2 et composées de minuscules cristaux prismatiques enchevêtrés. Sa couleur vert clair «poison» intense est très caractéristique (cf. figures 4.24 et 4.26). Ce minéral est issu de l'altération de blocs de minerai riche en uraninite et en chalcopryrite. Elle s'associe au gypse et à la rabejacite. C'est certainement le sulfate d'uranyle et de cation divalent le plus facile à synthétiser. Nous l'avons obtenue en cristaux de l'ordre de 300 μm en ajoutant une solution aqueuse diluée de $Cu(ClO_4)_2$ à une suspension de zippéite synthétique dans de l'eau. Après quelques mois de repos, la solution surnageante initialement bleue s'est décolorée et la zippéite s'est transformée en johannite par échange ionique.

4.9.5.4 Pseudojohannite, triclinique



C'est en mai 1994 que nous avons analysé pour la première fois cette nouvelle espèce. Sa couleur vert olive plus



Figure 4.16: Jáchymovite en prismes monocliniques. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 60 µm.

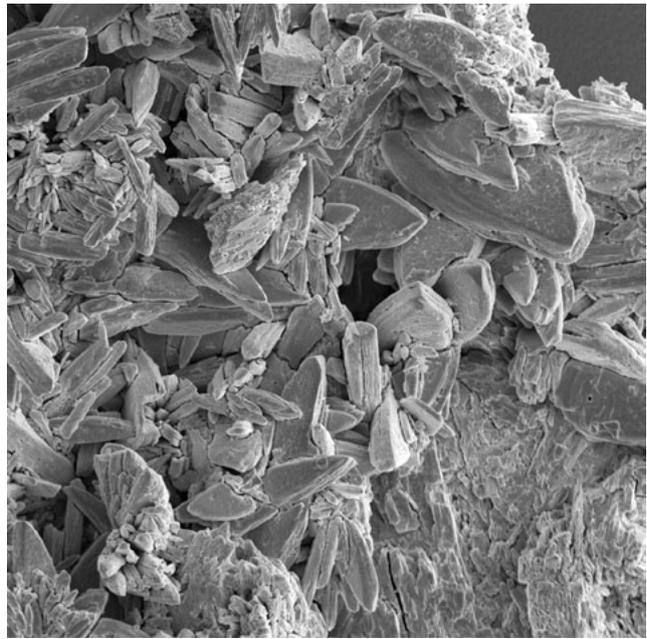


Figure 4.17: Pseudojohannite (IMA 2000-19). Musonoï, Katanga, RDC. Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 50 µm.

foncée que celle de la johannite ainsi que son aspect cryptocristallin avaient attiré notre attention (cf. figure 4.27). Le diagramme par XRPD ne correspondant à aucun composé connu dans le système $\text{CuO-UO}_3\text{-SO}_3\text{-H}_2\text{O}$, nous en avons dès lors conclu qu'il s'agissait d'un nouveau minéral. Malheureusement, l'impossibilité de trouver de bons cristaux ne nous a pas permis de poursuivre son étude. A La Creusaz, la pseudojohannite s'associe aux espèces suivantes: gypse, jarosite, johannite, kténasite et marécottite.

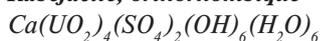
Quelques années plus tard, le même minéral est signalé à Jáchymov par ONDRUŠ et al. (1997b) également en placages microcristallins intimement associés à du gypse. En 2000, ces mêmes auteurs soumettent la nouvelle espèce au vote de la CNMMN qui est homologuée sous le nom de pseudojohannite (vote IMA n°2000-19).

Un nouveau rebondissement à lieu en avril 2001 lors de l'analyse de routine d'un lot de minéraux uranifères de Musonoï au Katanga et acquis par le Musée de géologie de Lausanne, de la pseudojohannite pure, vert clair intense, est découverte sur trois échantillons. Elle forme de magnifiques placages millimétriques d'aspect soyeux constitués de petits cristaux lancéolés et bien formés (figure 4.17).

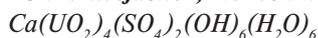
Un travail de collaboration avec le service géologique tchèque (P. Ondruš et F. Veselovský) et J. Brugger du South Australian Museum a permis de compléter l'étude de cette nouvelle espèce (BRUGGER et al. 2006b).

Les diagrammes de poudres de diffraction-X comparatifs des pseudojohannites issues des trois gisements étudiés sont présentés dans le tableau 4.10.

4.9.5.5 Rabejacite, orthorhombique



«Clinorabejacite», monoclinique



Dès 1985, soit quatre ans après la fin des travaux d'exploration souterrains à La Creusaz, nous avons déjà observé la présence d'un minéral jaune intense formant des agrégats cristallins en fleurs de mimosas semblables à l'ura-

nopolite, mais se caractérisant par une absence systématique de fluorescence (cf. figure 4.31). Un premier diffractogramme par XRPD, réalisé en 1986, montra qu'il s'agissait d'une nouvelle espèce (NM5).

En 1993, DELIENS & PIRET décrivent la rabejacite du gisement d'U de Rabejac près de Lodève en France. La comparaison des données montrent immédiatement que La Creusaz est alors la seconde localité mondiale recelant cette espèce. Par la suite, un peu de rabejacite est signalée à Jáchymov (ONDRUŠ et al. 1997a, SEJKORA et al. 2000) ainsi qu'en grosses masses pulvérulentes à Ranger Mine, Northern Territories, Australie (HENRY & BRUGGER 2000).

A La Creusaz, si la majorité des diagrammes par XRPD du minéral correspondent aux données publiées par DELIENS & PIRET (1993) et SEJKORA et al. (2000), certains clichés présentent des diffractions supplémentaires en particulier d obs. Å (I vis.): 6,56 (5); 5,68 (5); 4,19 (10); 3,84 (10); 3,73 (30) et 3,55 (50). L'examen au SEM des cristaux incriminés montre très nettement un faciès monoclinique (figure 4.18).

Nous avons alors effectué une étude sur un monocristal, ce qui n'avait pas été possible avec le matériel étudié par DELIENS & PIRET (1993) et SEJKORA et al. (2000). Malheureusement, à cause de la petitesse des cristaux, les résultats obtenus n'ont pas permis d'obtenir des paramètres de maille précis. Il apparaît néanmoins que ces cristaux ne sont pas orthorhombiques mais monocliniques. Les paramètres de la maille sont les suivants: $a=4,39 \text{ \AA}$; $b=7,56 (x 2 ?) \text{ \AA}$; $c=8,88 \text{ \AA}$; $\beta=104^\circ$. L'existence d'une «clinorabejacite» est donc probable. Des tests d'indexation du diagramme de poudre à partir des données sur monocristal et surtout l'utilisation du rayonnement-X synchrotronique, idéal pour étudier de minuscules cristaux, permettra peut-être de résoudre ce mystère à l'avenir.

Tableau 4.10: Diagrammes de poudre de diffraction-X des pseudojohannites de Musonoï (RDC), de Jáchymov (République Tchèque) et de La Creusaz (Suisse).

La Creusaz, VS, Suisse		Musonoï, Katanga, RDC		Puits Werner, Jáchymov, CZ		La Creusaz, VS, Suisse		Musonoï, Katanga, Congo		Puits Werner, Jáchymov, CZ	
(NM 2367 – cette étude)		(NM 2769 – cette étude)		(ONDURÚŠ et al. 1997b)		(NM 2367 – cette étude)		(NM 2769 – cette étude)		(ONDURÚŠ et al. 1997b)	
<i>d obs.</i>	<i>l vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>d obs.</i>	<i>l vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>d obs.</i>	<i>l vis.</i>	<i>d obs.</i>	<i>d obs.</i>	<i>l vis.</i>	<i>d obs.</i>
9,213	100	9,213	100	13,206	5	2,501	10	2,505	5	2,4980	13
				9,134	100					2,4561	4
				8,332	6					2,4226	3
				7,732	12					2,3953	6
7,138	60	7,167	50	7,110	30	2,374	20	2,368	10	2,3670	16
				6,141	2					2,3420	4
5,574	40	5,574	40	5,527	21					2,2883	14
				4,935	7					2,2131	5
4,587	80	4,587	90	4,731	3	2,159	60	2,159	40	2,1551	14
				4,573	79					2,1376	5
				4,416	5	2,106	30	2,110	30	2,1064	10
4,230	20	4,220	10	4,209	13					2,0878	5
				4,170	5	2,040	10	2,045	10	2,0731	5
4,068	30	4,049	10	4,046	9					2,0519	5
3,909	10			3,967	2					2,0336	5
				3,876	7					1,9885	7
3,770	20	3,762	10	3,766	6					1,9659	6
				3,650	3					1,9379	5
3,576	20	3,576	10	3,562	8					1,9174	8
				3,542	4					1,9051	3
3,453	70	3,453	60	3,448	18					1,8889	1
3,389	50	3,382	40	3,373	13					1,8772	5
3,314	50	3,314	40	3,325	7					1,8528	3
				3,301	12					1,8440	10
3,170	40	3,170	30	3,158	14	1,791	10	1,794	10	1,8249	3
				3,121	5					1,7893	8
3,084	50	3,095	30	3,082	15	1,749	10	1,746	5	1,7460	9
				3,048	23	1,723	40	1,723	20	1,7193	14
2,964	20	2,959	20	2,950	11	1,688	20			1,6846	4
2,871	50	2,871	30	2,866	22					1,6757	4
				2,846	7					1,6455	7
2,788	30	2,780	10	2,783	15					1,6345	3
2,694	20	2,698	20	2,693	10	1,590	10			1,6178	3
2,687	20	2,683	10	2,666	16					1,5946	6
				2,618	4					1,5836	4
				2,583	7					1,5761	3
				2,562	2	1,527	10			1,5442	3
				2,521	4						

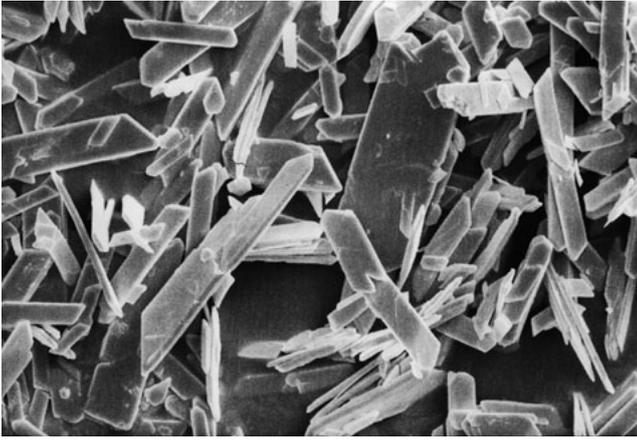
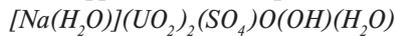


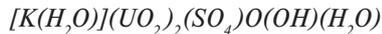
Figure 4.18: «Clinorabejacite» en lamelles monocliniques. NM 1230. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 150 μm .

4.9.5.6 Natrozippéite, monoclinique



Nous n'avons observé qu'une seule fois cette espèce à La Creusaz sur un fragment de minerai isolé sur le sol de la galerie 12. La natrozippéite forme des agrégats pulvérulents, constitués de cristaux lamellaires à lenticulaires de l'ordre de 10 μm , d'une couleur jaune citron très claire. Ces agrégats sont identiques à ceux que nous avons déjà décrits à Lodève, France (MEISSER 1998). Cette teinte la différencie des autres minéraux du groupe de la zippéite qui sont généralement orange. La natrozippéite de La Creusaz s'est développée sur un échantillon de brèche uranifère riche en albite, ce dernier minéral est très probablement la source du Na.

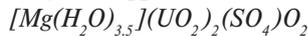
4.9.5.7 Zippéite, monoclinique



C'est un minéral assez fréquent à La Creusaz mais qui est très difficile à distinguer de son homologue magnésien la magnésiozippéite qui lui est étroitement associé.

L'aspect en flocons pulvérulents orange (figure 4.19) est commun aux deux espèces et les diagrammes de poudres sont pratiquement identiques. Seule une analyse chimique montrant l'absence de Mg et la présence de K permet de les distinguer.

4.9.5.8 Magnésiozippéite, monoclinique



À l'occasion de la description de la marécottite, nous avons redéfini la magnésiozippéite, une espèce qui est chimiquement et structuralement très proche de la marécottite (BRUGGER et al. 2003). À La Creusaz, dans le stock de minerai de la galerie 111, la magnésiozippéite est rare. Nous l'avons rencontrée sous la forme d'agrégats de flocons micacés orange, accompagnant la rabejacite, l'uranopilite et un nouveau sulfate d'U et de Ca encore indéterminé. L'analyse par XRPD correspond à un minéral du groupe de la zippéite et l'analyse chimique par EDS, montre, en plus des éléments constitutifs majeurs que sont Mg, U, S et O, des traces de Mn, Cu et K. L'étude, par nos soins, du matériel type de la magnésiozippéite de la mine Lucky Strike No. 2,

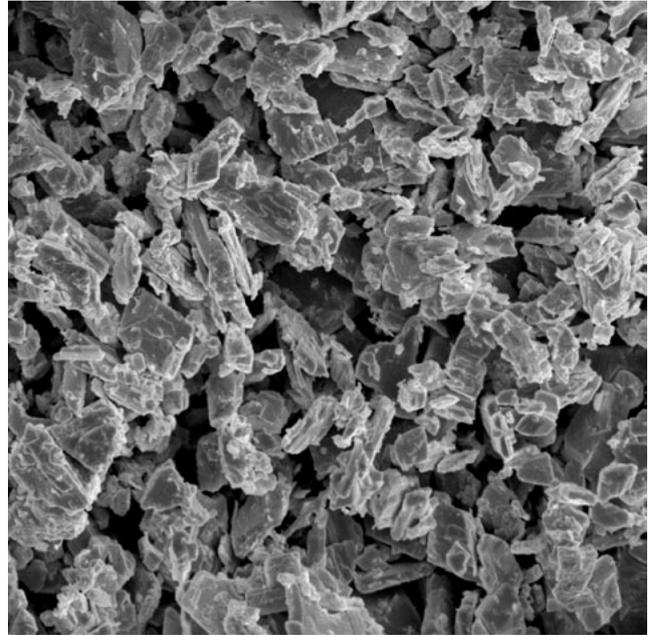
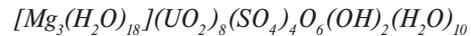


Figure 4.19: Zippéite. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 330 μm .

Emery Co., Utah (décrit par FRONDEL et al. 1976) a montré que ce dernier est constitué par un mélange systématique de magnésiozippéite et de marécottite (6 analyses XRPD et EDS).

4.9.5.9 Marécottite, triclinique



La marécottite a été découverte le 27 décembre 1991, son diagramme par XRPD ne correspondant à aucune autre substance, naturelle ou synthétique, connue. Par la suite nous l'avons identifiée sur neuf échantillons. Seuls deux nous ont livrés des cristaux de taille et de qualité suffisante pour décrire l'espèce et sa structure cristalline. Son nom honore le village valaisan des Marécottes, situé à proximité immédiate du gisement de La Creusaz, et dont le nom dérive du dialecte «Li Marcot» et «Li Maret» signifiant le marais. La marécottite a été approuvée par un vote de la CNMMN le 1er février 2002 (vote IMA n° 2001-056). La marécottite est la 59^{ème} nouvelle espèce minérale décrite sur le territoire helvétique (BRUGGER et al. 2003).

Si les rares cristaux lancéolés et groupés en éventails orange sont très caractéristiques (figure 4.32), la marécottite présente généralement un aspect déroutant rendant son identification visuelle impossible: boules en fleurs de mimosa jaune d'or ou orange non fluorescents, minuscules cristaux aciculaires jaunes et fluorescents, agrégats terreux orangés (cf. figure 4.28).

La marécottite est triclinique, $\text{P}\bar{1}$, avec $a=10,815(4)\text{Å}$, $b=11,249(4)\text{Å}$, $c=13,851(6)\text{Å}$, $\alpha=66,224(7)^\circ$, $\beta=72,412(7)^\circ$ et $\gamma=69,95(2)^\circ$. Le diagramme par XRPD se singularise de ceux des autres sulfates d'uranyle naturels par la diffraction la plus intense à 9,50 Å (0 $\bar{1}$ 1).

Sa structure cristalline se caractérise par des feuillets constitués par des chaînes de bipyramides pentagonales uranyle $\text{U}\Phi_{2+5}$ reliées entre elles par des tétraèdres sulfate.



Figure 4.20: Sphérolites d'uraninite lardés de veines de vandendrieschélite et d'uranophane- α . Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Coll. S. Ansermet. Longueur réelle de l'image: 2 cm.

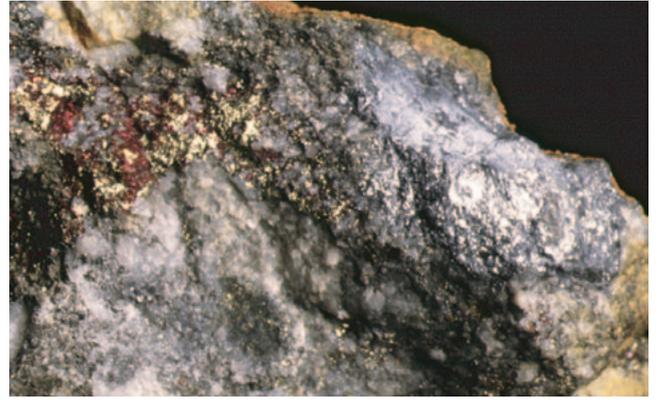


Figure 4.21: Wittite argentée, chalcopryrite et quartz. Quartier Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58008. Longueur réelle de l'image: 3 cm.

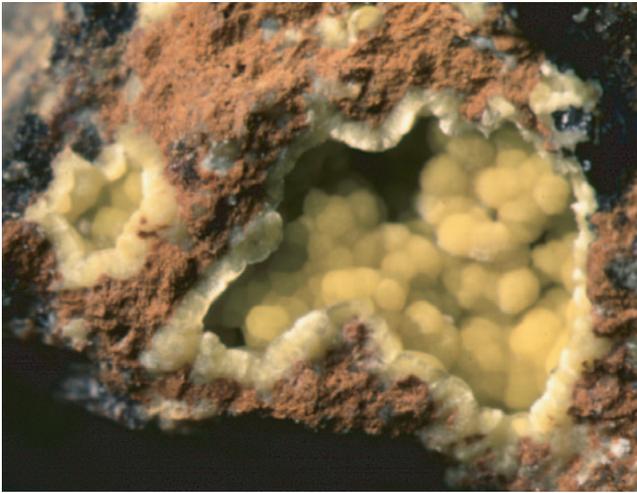


Figure 4.22: Cavité tapissée d'uranophane- α . Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Coll. S. Ansermet. Longueur réelle de l'image: 6,5 mm.

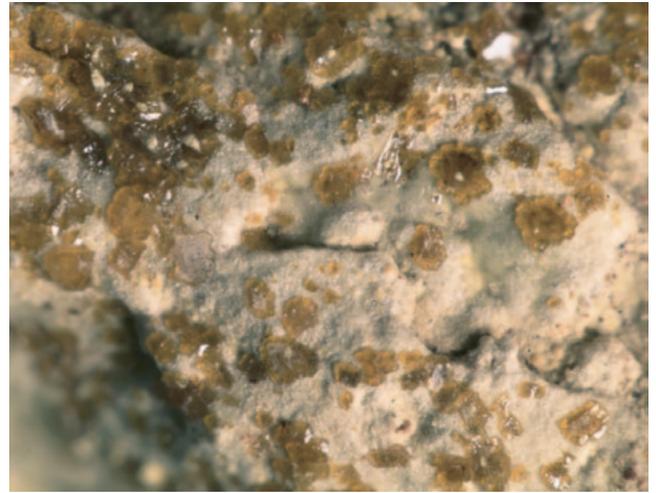


Figure 4.23: Billiétite en cristaux maclés sur uranophane- α . Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58331. Longueur réelle de l'image: 3,5 mm.



Figure 4.24: Johannite en agrégats cristallins. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Coll. S. Ansermet. Longueur réelle de l'image: 9 mm.



Figure 4.25: Arsenuranospathite en lattes perpendiculaires. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58316. Longueur réelle de l'image: 6 mm.



Figure 4.26: Johannite en sphérules. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Coll. S. Ansermet. Longueur réelle de l'image: 2 cm.

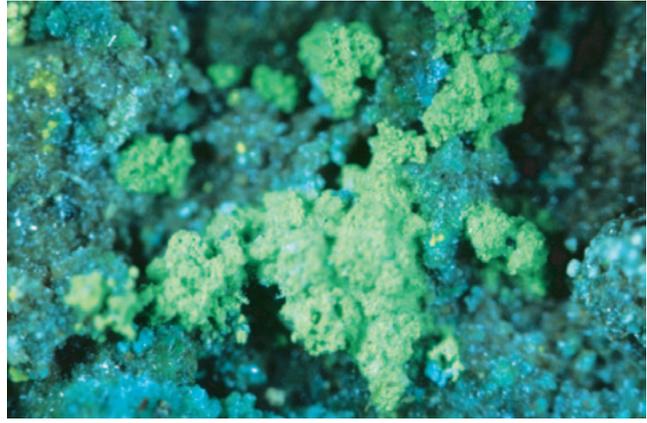


Figure 4.27: Pseudojohannite en agrégats terreux. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58324. Longueur réelle de l'image: 6,5 mm.



Figure 4.28: Marécottite orange. Echantillon cotype de l'espèce. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58290. Longueur réelle de l'image: 1 cm.



Figure 4.29: Jáchymovite en sphérules. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58330. Longueur réelle de l'image: 1,8 cm.

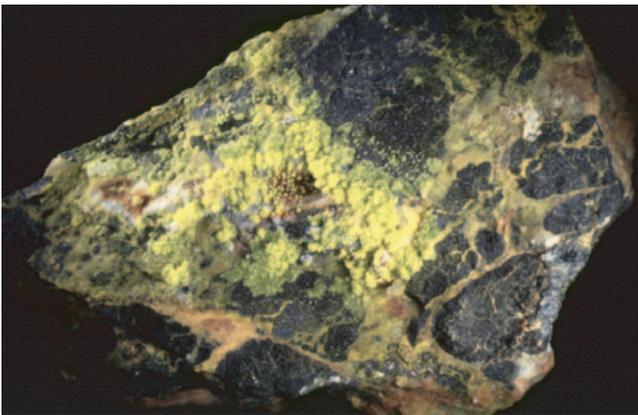


Figure 4.30: Uranopilite jaune vif sur brèche à uraninite. Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). MGL58288. Longueur réelle de l'image: 2,5 cm.



Figure 4.31: Rabejacite en agrégats terreux jaune vif. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Coll. S. Ansermet. Longueur réelle de l'image: 2,5 cm.

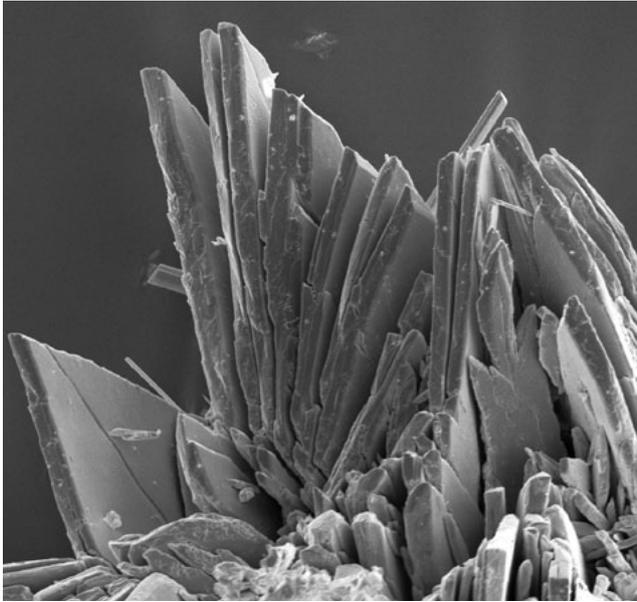
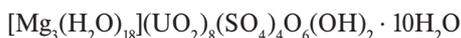


Figure 4.32: Marécottite en cristaux lancéolés groupés en éventail. Cotype de l'espèce MGL 58290. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 150 µm.

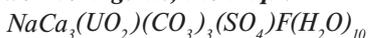
Ces feuilletts uranyle-sulfate sont identiques à ceux de la zippéite, $[K(H_2O)](UO_2)_2(SO_4)O(OH) \cdot H_2O$ (figure 4.34). Cette caractéristique structurale définit ainsi les minéraux du groupe de la zippéite, indépendamment de leur groupe d'espace et de leur système cristallin. Les feuilletts uranyle-sulfate de type zippéite alternent avec des couches constituées d'octaèdres isolés $Mg(H_2O)_6$ et de groupes H_2O non coordonnés. Les feuilletts uranyle-sulfate et les couches magnésiennes sont liées uniquement par des liaisons hydrogène. De ce fait, la formule cristalochimique idéale de la marécottite est:



Actuellement, la marécottite est connue dans cinq gisements:

- la mine de La Creusaz près des Marécottes, Valais, Suisse (localité-type);
- la mine Lucky Strike No.2, Emery Co., Utah, USA (mélangée à la magnésiozippéite);
- la veine Evangelista à Jáchymov, Bohême, République Tchèque («pseudo-zippéite(Mg)» mélangée à la magnésiozippéite, la natrozippéite et la zippéite) (ONDRUŠ et al. 1997b);
- la mine de Rožná, Moravie, République Tchèque (en étranges cristaux vermiculés orange) (P. Ondruš & F. Veselovský, comm. personnelle, 2002);
- la mine Ranger, Kakadu National Park, Northern Territory, Australie (en masses centimétriques parfois mélangées à un sulfate d'uranyle encore indéterminé).

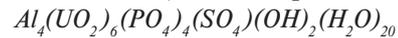
4.9.5.10 *Schröckingerite, triclinique*



C'est un minéral extrêmement discret de par sa nature: minuscules efflorescences hémisphériques terreuses à l'éclat nacré, d'un blanc très légèrement verdâtre et locale-

ment très abondantes sur le sol des galeries de La Creusaz. La schröckingerite est fortement fluorescente dans les tons verdâtres sous le rayonnement UV. Cette propriété permet de la mettre aisément en évidence. Son analyse chimique qualitative par EDS montre que la schröckingerite de La Creusaz ne contient pas de K, ce qui est étonnant compte tenu de la richesse des roches encaissantes en cet élément. La même observation a également été faite sur la schröckingerite de la petite mine de Kruth, Haut-Rhin, France et dont la minéralisation est encaissée dans le granite du Ballon des Vosges.

4.9.5.11 *Al-coconinoïte, monoclinique*



Associé à la marécottite, ce minéral forme des efflorescences millimétriques, jaune citron, constituées de minuscules cristaux lancéolés de l'ordre de 20 µm (figure 4.35) et récoltées dans la galerie 111 de la mine de La Creusaz. Le diagramme par XRPD est proche de celui de la coconinoïte ferrifère type mais l'analyse chimique par EDS ne montre que U, S, P, Al et O; le Fe étant absent. De la coconinoïte avec de l'Al prédominant, issue du désert de Kizylkhum en Ouzbékistan, a été étudiée par BELOVA et al. (1994). Compte tenu de la nette dominance de l'Al sur Fe, il s'agit d'une nouvelle espèce minérale qui n'est pas encore décrite.

4.9.5.12 *Nouveau sulfate d'uranyle et de calcium*

Un nouveau minéral probable a été observé dans la galerie 111 de la mine de La Creusaz. Il forme une guirlande centimétrique, constituée de petits agrégats de cristaux aciculaires jaune d'or, et qui borde une masse de pyrite limonitisée. Le diagramme par XRPD présente des lignes de diffraction diffuses dont certaines se retrouvent dans le diagramme de la rabejacite. Les diffractions principales sont d'obs. Å (I vis.): 7,90 (100); 2,92 (70); 8,75 (60) et 3,49 (30). L'analyse par EDS montre la présence de U, Ca, S et O.

4.10 Les minéraux supergènes non uranifères

Dans les gîtes étudiés, les minéraux secondaires non uranifères qui ont été observés résultent pour la plupart de l'altération des sulfures, sulfosels et des séléniures. Ils sont dans leur grande majorité contemporains des minéraux d'uranyle. C'est le gisement de La Creusaz qui a fourni la plus riche association de minéraux secondaires. *A contrario*, les fissures alpines en sont pratiquement dépourvues à cause de leur pauvreté en minéraux primaires facilement altérables. Afin de ne pas nous éloigner de notre sujet d'étude consacré à la minéralogie de l'uranium, nous décrirons ces espèces de manière très succincte selon les principaux métaux ou métalloïdes présents.

4.10.1 Plomb et zinc

4.10.1.1 *Anglésite, orthorhombique PbSO₄*

En petits cristaux dans les cavités de la galène altérée des Boitses. En masses grises à l'éclat gras avec la bismutite

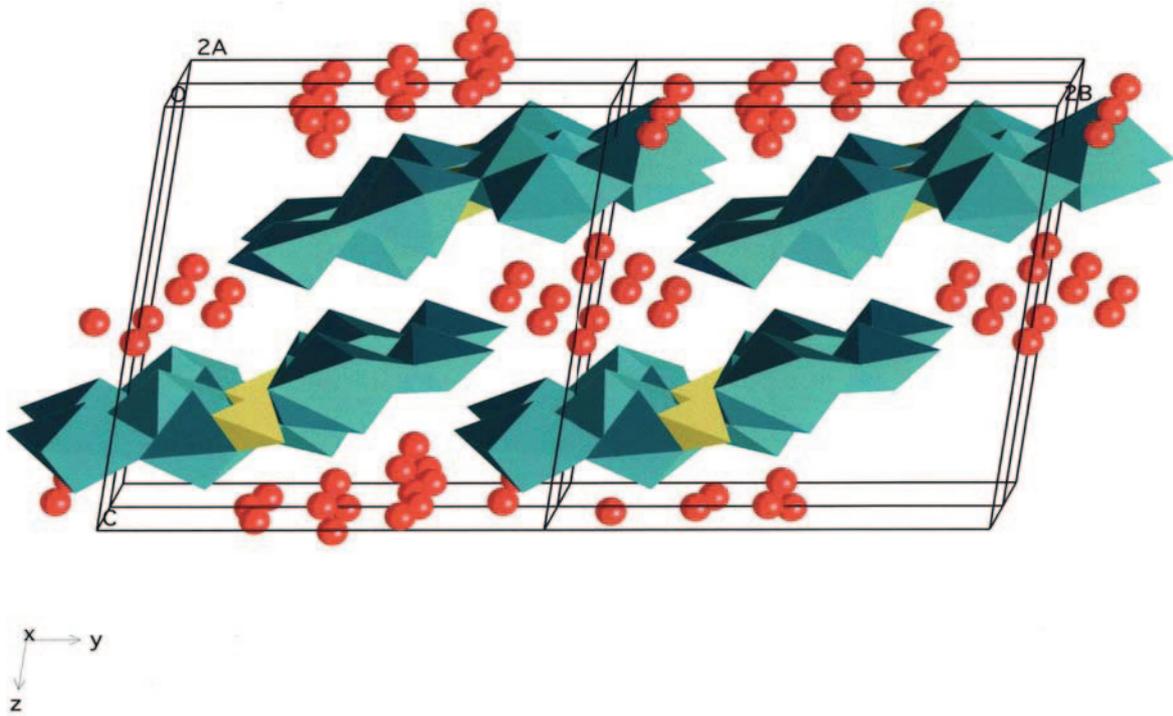


Figure 4.33: Structures de l'uranopilite selon l'axe a. Les bipyramide pentagonales $U\Phi_{2+5}$ sont en bleu, les tétraèdres SO_4 en jaune et l'eau interstitielle en rouge.

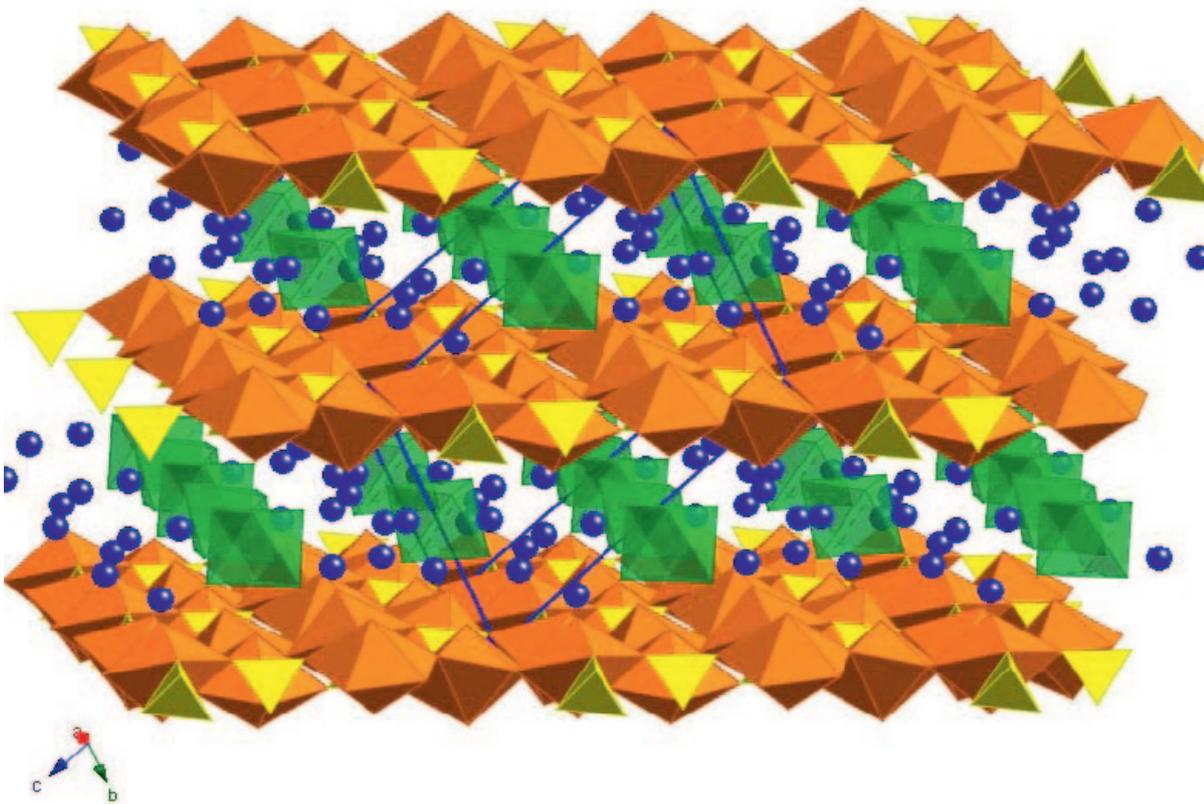


Figure 4.34: Structures de la marécottite selon l'axe a. Les bipyramide pentagonales $U\Phi_{2+5}$ sont en orange, les tétraèdres SO_4 en jaune, les octaèdres $Mg(H_2O)_6$ en vert et l'eau interstitielle en bleu.

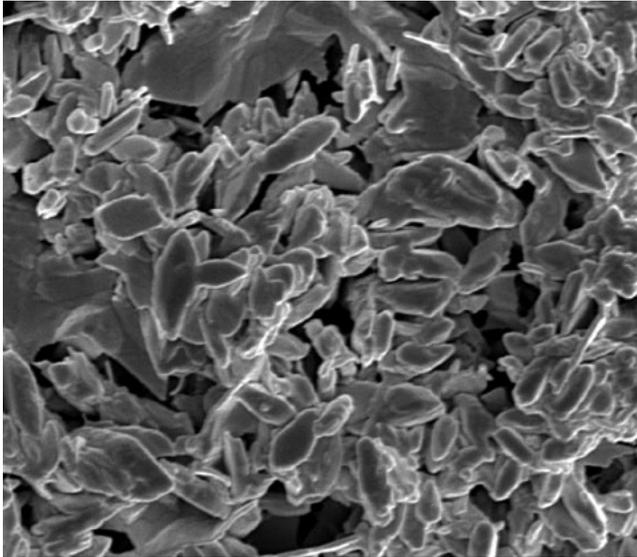
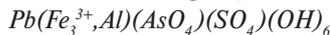


Figure 4.35: Al-coconinoïte. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 90 µm.

comme épigénie des séléniures de Bi et Pb du filon de la galerie 121, quartier Juillard à La Creusaz. L'analyse EDS ne montre pas de Se.

4.10.1.2 *Beudantite-hidalgoïte, rhomboédrique*



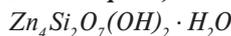
En petites masses rarement millimétriques de couleur vert jaunâtre ou en minuscules cristaux beiges remplissant de fines fractures au sein des filons altérés dans les galeries 121 et 1213 du quartier Juillard à la mine de La Creusaz. Parfois le diagramme par XRPD montre un mélange intime avec la plumbojarosite.

L'analyse chimique qualitative par EDS présente des proportions variables de Fe et d'Al (série beudantite-hidalgoïte) ainsi qu'un peu de V qui se substitue à As. Seule l'analyse chimique quantitative à la microsonde électronique permettrait d'affiner la diagnose, démarche indispensable pour l'identification des minéraux des groupes de l'alunite et de la jarosite (CUCHET et al. 2000).

4.10.1.3 *Cérusite, orthorhombique PbCO₃*

Fréquente en cristaux maclés jusqu'à un millimètre avec la galène altérée à Eslés. Rare en cristaux colonnaires striés blancs avec l'anglésite du filon de la galerie 121, quartier Juillard à la Creusaz.

4.10.1.4 *Hémimorphite, orthorhombique*



Rares et minuscules cristaux en lattes incolores groupées en éventail avec la sphalérite altérée aux Boitses.

4.10.1.5 *Mottramite, orthorhombique PbCu(VO₄)(OH)*

Assez fréquente sous la forme de placages millimétriques sur la «limonite» de l'indice de Gré Delley. L'aspect est terreux et la teinte jaune sale à légèrement verdâtre. Le

diagramme par XRPD ne permettant pas une identification fiable entre la mottramite et son homologue zincifère la descloizite, $PbZn(VO_4)(OH)$, l'indétermination a été levée grâce à une analyse chimique par EDS qui n'a montré aucune trace de Zn.

4.10.1.6 *Plumbojarosite, rhomboédrique*



En placages millimétriques constitués de grappes de microcristaux de quelques microns de couleur brun miel vernissé, récoltés dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz. Le risque de confusion visuelle avec les oxy-hydroxydes de Fe est grande. L'analyse EDS, en plus des constituants principaux, montre la présence d'un peu d'Al, P, As, Si et U.

4.10.1.7 *Stolzite, tétragonal PbWO₄-β*

Découverte pour la première fois en Suisse dans une veine alpine à Tête-Noire sous la forme d'un cristal tabulaire de 0,4 mm d'arêtes sur 0,2 mm d'épaisseur, de couleur gris jaunâtre avec un fort éclat gras. Ce mystérieux cristal, inattendu dans une veine alpine, avait déjà été décrit par FREY (1974) comme étant probablement de la barytine. C'est en 1995, soit 21 ans plus tard que l'énigme a été levée, l'analyse chimique par EDS montrant la présence unique de Pb, W et O. Les minéraux accompagnant la stolzite de Tête-Noire sont: quartz, anatase, monazite-(Ce), chlorite, albite et orthoclase variété adulaire (MEISSER & FREY 1996). Le Pb est issu d'un peu de galène rarement observée dans les fissures et le W provient très vraisemblablement de la scheelite détritique des grès encaissants.

4.10.1.8 *Wulfénite, tétragonal PbMoO₄*

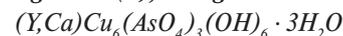
En jolis cristaux bipyramidés jusqu'à un millimètre, d'une belle teinte orange, avec la galène altérée à Eslés. L'analyse EDS ne montre pas de W. Très rare aux Boitses sous la forme de minuscules bipyramides très allongées brunes avec l'anglésite et la beyerite. Un peu d'As est présent dans l'analyse EDS.

4.10.2 *Cuivre*

4.10.2.1 *Antlérîte, orthorhombique Cu₃(SO₄)(OH)₄*

Récoltée en octobre 2008 dans les nouveaux travaux de surface Juillard à La Creusaz, l'antlérîte y apparaît sous la forme de fragiles agrégats millimétriques vert émeraude clair et constitués par de minuscules cristaux prismatiques enchevêtrés.

4.10.2.2 *Agardite-(Y), hexagonal*



En petites masses vitreuses turquoise associées à la «limonite» et à la mottramite dans l'indice de Gré Delley. L'agardite-(Y) résulte de l'altération simultanée de la chalcopirite et du xénotime-(Y) arsenical. En plus des éléments principaux, l'analyse EDS présente un peu de Si, P et Al

ainsi que des traces de Bi, K, Ca, V, Nd et Zn (LHEUR & MEISSER 2002).

4.10.2.3 Brochantite, monoclinique $Cu_4(SO_4)(OH)_6$

En placages constitués d'agrégats millimétriques globulaires avec des faces cristallines et une couleur vert émeraude intense très caractéristique.

La Brochantite est associée au gypse, zeunérite, bismutite, arsénopyrite et uraninite dans la galerie I3 et le stock de minerai de la galerie I11 du quartier Gisiger de la mine de La Creusaz.

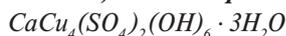
4.10.2.4 Cuivre natif, Cu, cubique

Issu de l'altération de la chalcoppyrite, le cuivre natif de cémentation constitue le remplissage de très minces fractures d'un filon de quartz grenu. Récolté dans le stock de minerai de la galerie I11 à La Creusaz. Le paramètre de la maille obtenu à partir du diagramme de poudre est $a_0=3,61471(9)\text{Å}$ en bon accord avec la valeur du métal synthétique très pur de $a_0=3,6150\text{Å}$ issue de la fiche PDF 4-836.

4.10.2.5 Cuprite, Cu_2O , cubique

Sous la forme de minces placages rouge carmin, la cuprite épigénise partiellement le cuivre natif de La Creusaz.

4.10.2.6 Devilline, monoclinique

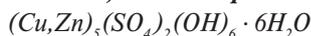


A La Creusaz, en sphérules inférieures au millimètre, d'une belle teinte bleu clair, et associées à: bismutite, kosoïte, nouveau carbonate d'uranyle et Pb, chlorite, chalcoppyrite et uraninite.

4.10.2.7 Djurléite, monoclinique $Cu_{31}S_{16}$

En petites masses grenues, tendres, à l'éclat métallique bleuté et associées au cuivre natif à La Creusaz.

4.10.2.8 Kténasite, monoclinique



Signalé pour la première fois en Suisse, la kténasite est associée aux sulfates d'uranyle du stock de minerai de la galerie I11 à La Creusaz. Elle constitue des agrégats bleu clair formés de cristaux lamellaires et flexibles, ne mesurant guère plus de 0,1 mm. L'analyse chimique qualitative par EDS montre que la kténasite de La Creusaz est légèrement cobaltifère.

4.10.2.9 Langite, monoclinique $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$

En masses cristallines turquoise inférieures au millimètre développées directement sur la chalcoppyrite en voie d'altération dans le filon oxydé de la galerie I21 à La Creusaz.

4.10.2.10 Malachite, monoclinique $Cu(CO_3)(OH)_2$

En beaux agrégats de cristaux fibroradiés vert émeraude dans les cavités résultant de l'altération de la chalcoppyrite du filon d'Eslés. En encroûtements verts peu fré-

quents dans les zones d'altérations du gisement de La Creusaz et dans l'indice de La Reffe.

4.10.2.11 Posnjakite, monoclinique $Cu_4(SO_4)(OH)_6 \cdot 2H_2O$

Rares masses cristallines, ne dépassant pas le millimètre, de teinte bleu ciel, développées au dépens de la chalcoppyrite du stock de minerai de la galerie I11 à La Creusaz.

Posnjakite, monoclinique

4.10.3 Bismuth, sélénium et soufre

4.10.3.1 Beyerite, tétragonal $(Ca, Pb)Bi_2(CO_3)_2O_2$

La beyerite n'a été observée qu'une seule fois aux Boitses. Elle forme des placages pulvérulents jaune à beige très pâle constitués de minuscules cristaux lenticulaires, inférieurs au millimètre, dans une cavité de galène oxydée en compagnie d'anglésite, cérusite et wulfénite. La source primaire du Bi n'a pas été identifiée. La beyerite est un minéral rare qui se forme lors de l'altération de minéralisations riches en calcite, comme c'est le cas aux Boitses.

Nous l'avons aussi mise en évidence, pour la première fois, dans trois autres localités alpines:

- skarn à magnétite du Mont Chemin, Valais;
- pegmatite à bismuth de Lodrino, Tessin et
- veines à scheelite et sulfosels de Bi au sein de la granodiorite d'Albigna, Bergell, Grisons (MEISSER 1997).

4.10.3.2 Bismutite, tétragonal $Bi_2(CO_3)O_2$

C'est le produit d'altération le plus fréquent des minéraux primaires de Bi. Elle est localement abondante et centimétrique dans le filon oxydé de la galerie I21 à La Creusaz où elle pseudomorphose les sulfosels et sélénifères de Pb et de Bi. Exceptionnelle en minuscules cristaux à l'éclat adamantin, la bismutite apparaît presque toujours en agrégats terreux, pulvérulents, de teinte jaune paille à ocre.

4.10.3.3 Mixite, hexagonal $BiCu_6(AsO_4)_3(OH)_6 \cdot 3H_2O$

Sous la forme d'agrégats mamelonnés, ou plus rarement, en petits cristaux trapus hexagonaux vert émeraude récoltés dans les travaux de surface Gisiger et dans la galerie I21 à La Creusaz (LHEUR & MEISSER 2002). L'association avec la laïtakarite est constante.

4.10.3.4 Rosickýite, monoclinique S- γ

Cette forme monoclinique du S, normalement instable dans les conditions de pression et de température ambiantes, est parfois observée sur certains échantillons richement minéralisés de la mine de La Creusaz en cours d'étude. Les cristaux, en forme de lattes très aplaties, sont incolores et très brillants, ils ne dépassent pas le millimètre en taille. Il semble que la rosickýite se soit formée lors de la conservation des échantillons dans les collections, il s'agirait dès lors d'un minéral semi-artificiel. Elle est particulièrement fréquente à la surface des sections polies de minerai qui ont été examinées au microscope métallographique sous immersion d'huile. L'oxydation incomplète de la pyrite pro-

duit du S. Ce dernier sature peu à peu les résidus huileux et cristallise sous la forme de rosickýite. A l'occasion de la redéfinition de cette espèce dans le gisement d'asphalte de La Presta, Neuchâtel (MEISSER et al. 2000), nous avons déjà établi le lien entre la pyrite en cours d'oxydation, la présence d'un hydrocarbure plus ou moins visqueux et l'apparition de rosickýite. Le diagramme par XRPD de la rosickýite de La Creusaz est identique à celui de La Presta.

4.10.3.5 Sélénium natif, amorphe Se

Observé pour la première fois en Suisse, dans le filon oxydé de la galerie 121 à La Creusaz. Le sélénium natif y apparaît sous la forme d'une très fine pellicule rouge vermillon recouvrant partiellement de la laïtakarite en voie d'altération. L'analyse chimique qualitative par EDS montre la présence massive de Se accompagné d'un peu de Bi. Fréquent en pellicules rouges sur un bloc isolé, riche en wittite et récolté dans les nouveaux travaux de surface Juillard réalisés en 2008.

4.10.3.6 Sillénite, cubique $Bi_{12}^{3+}(SiO_4)_4O_{16}$

C'est une espèce qui a la réputation d'être très rare, peut-être à cause de son apparence similaire à la bismutite. Nous l'avons observée une seule fois à La Creusaz sous la forme de minuscules cristaux jaune verdâtre à l'éclat adamantin et qui se forment au détriment de la laïtakarite. Elle s'associe à la bismutite, la marthozite, la malachite et la zippéite. C'est la première fois que de la sillénite est signalée sur le territoire helvétique.

4.10.3.7 Sulfate de bismuth indéterminé (riomarinaite ?)

Découvert en octobre 2008 dans les nouveaux travaux de prospection réalisés par la société Auro Vallis sur l'indice de surface de Juillard à La Creusaz, ce minéral indéterminé constitue des placages cryptocristallins millimétriques, blanc laiteux avec un éclat nacré. L'échantillon comprend également de l'uraninite, de la pyrite, de la sphalérite, de la wittite, du sélénium natif, du soufre natif, de la walpurgite ainsi que l'équivalent plombifère de la guilleminite. L'analyse chimique montre la présence unique de Bi, S et O dans ce minéral avec un rapport Bi/S très proche de 1. Le diagramme XRPD présente les diffractions suivantes (par ordre d'intensités décroissantes): 4,26–3,00–2,07–3,34–2,03–12,3 Å. Ces caractéristiques sont proches du minéral riomarinaite, $Bi(OH)SO_4 \cdot H_2O$ monoclinique, toutefois le diagramme de diffraction est incomplet, en particulier l'absence de la diffraction à 5,45 Å (001; 42%) (RÖGNER 2005).

4.10.4 Fer, manganèse, calcium et cobalt

4.10.4.1 Érythrite, monoclinique $Co_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Citée pour mémoire. Elle a été observée une seule fois et identifiée visuellement par S. Ansermet sous la forme d'un placage millimétrique rose intense, dans l'indice de surface Juillard à La Creusaz. Bien qu'aucun minéral primaire de Co ne soit connu à ce jour dans ce gisement, cet élément se retrouve comme constituant mineur de la kténasite.

4.10.4.2 Jarosite, rhomboédrique $K_2Fe_6^{3+}(SO_4)_4(OH)_{12}$

Espèce ubiquiste résultant de l'altération de la pyrite, la jarosite constitue, avec les oxy-hydroxydes de Fe amorphes, les dépôts limoniteux récents que l'on observe dans les galeries de la mine de La Creusaz. En beaux placages cristallins orange dans le quartz carié et les fractures du filon des Boitses. Avec la hyalite, la jarosite est la seule espèce minérale supergène formée dans les paléosols uranifères du Plateau de Fully. Sa composition chimique se caractérise par la présence systématique de P au côtés de Fe, K, S et Al (solution solide vers l'alunite, $K_2Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}$). L'origine du P est à rechercher dans des nodules millimétriques à centimétriques fréquents dans les paléosols. Ils correspondent probablement à des rhizomes ou des tubercules fossilisés et sont constitués essentiellement d'apatite *s.l.*, parfois en mélange intime avec de la berthiérine comme à L'Au d'Arbignon.

4.10.4.3 Lépidocrocite, orthorhombique $Fe^{3+}O(OH)-\gamma$

Constituant mineur des «limonites», nous avons observé ce minéral parfaitement individualisé sous la forme de tapissages mamelonnés millimétriques dans les petites cavités d'un quartz filonien issu de la galerie 111 à La Creusaz. La fracture présente une structure lamelloradiée caractéristique et la couleur est rouge cuivre avec un éclat nacré.

4.10.4.4 Oxy-hydroxydes de Mn amorphes (dendrites et «wads»)

Les dendrites sont particulièrement abondantes dans les minces fractures des brèches quartzeuses des gîtes d'Es-lés et de Gré Delley. Toujours en couches très minces, ces dendrites sont noir brillant à feutré. Elles ne diffractent pas aux rayons-X et montrent toujours du Mn et de l'O dominants à l'analyse chimique EDS. A Es-lés, on note également la présence de Pb, Zn et Co et à Gré Delley, la composition est plus complexe, avec un peu de Si, Al, Fe, K, Ca, Cu, Zn, Co et des traces de Mg, Pb, Ti et V.

D'importants remplissages argileux, parfois riches en «wads» pulvérulents et salissants, brun chocolat, s'observent dans les galeries 1215, 112 et 15 de la mine de La Creusaz. Ces «wads» sont amorphes et leur analyse EDS montre Si, Al, Mn, Ca, Fe et O comme éléments principaux accompagnés d'un peu de Na, Mg, S, K et Ti.

Dans l'épisyénite de Balayé, les «wads» sont parfois abondants. Dans un échantillon recelant de la calcioancylite-(Nd) et de la sauconite, le «wad», amorphe par XRPD mais analysé à l'EDS, est constitué essentiellement de Mn, Pb et O accompagnés d'un peu de Zn, Cu, Al, Si, U, Ce, Ca et Co.

Certaines veines alpines, lardant le granite de Vallorcine dans la carrière de la Gueula à Emosson, offrent des cristaux de quartz et d'albite recouverts d'une pellicule noire amorphe aux rayons-X. L'analyse EDS montre Mn, Si, Ca, Al et O accompagnés d'un peu de Na, Mg, S, Cl, K et Fe.

4.10.4.5 Gypse, monoclinique $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

C'est un minéral néoformé très fréquent sur les parois des galeries de la mine de La Creusaz. Il apparaît en efflo-

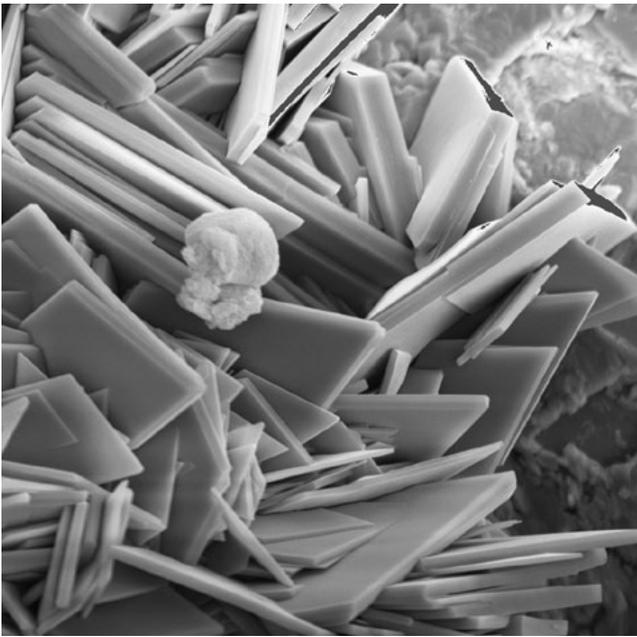


Figure 4.36: Römerite néoformée. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Longueur réelle de l'image: 530 μm .

rescences blanches à jaunâtres constituées de cristaux translucides se développant à la surface des paragneiss pyriteux. C'est aussi l'accompagnateur ubiquiste des sulfates d'uranyle. Le gypse se retrouve également en fins cristaux incolores, au clivage marqué, dans les cavités cariées du quartz filonien pyriteux des Boitses et de Plex.

4.10.4.6 Sulfates de fer solubles néoformés

La pyrite finement grenue de La Creusaz, particulièrement celle du filon de la galerie 112, est très sensible à l'altération. Si quelques rares efflorescences de sulfates s'observent en galerie malgré l'humidité et le lessivage par les eaux de surface, les échantillons conservés dans les collections se dégradent rapidement après quelques mois. Les objets se fragmentent ou se recouvrent de fins cristaux de sulfates de Fe. Ce phénomène, bien connu dans les collections de minéralogie, résulte principalement d'une oxydation bactérienne. Bien que l'on puisse considérer les sulfates issus de ce phénomène comme étant des espèces semi-artificielles, nous les citons tout de même pour mémoire.

Copiapite, triclinique, $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$

Flocons jaune d'or formés de petits hexagones empilés.

Coquimbite, rhomboédrique, $\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Agrégats poudreux blancs constitués de minuscules cristaux incolores et orthogonaux.

Halotrichite, monoclinique, $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$

Fins cristaux aciculaires blancs et soyeux. C'est le sulfate le plus abondant de l'association minérale. La forte orientation préférentielle des cristaux rend son identification difficile par XRPD. L'analyse EDS présente Fe, Al, S et O.

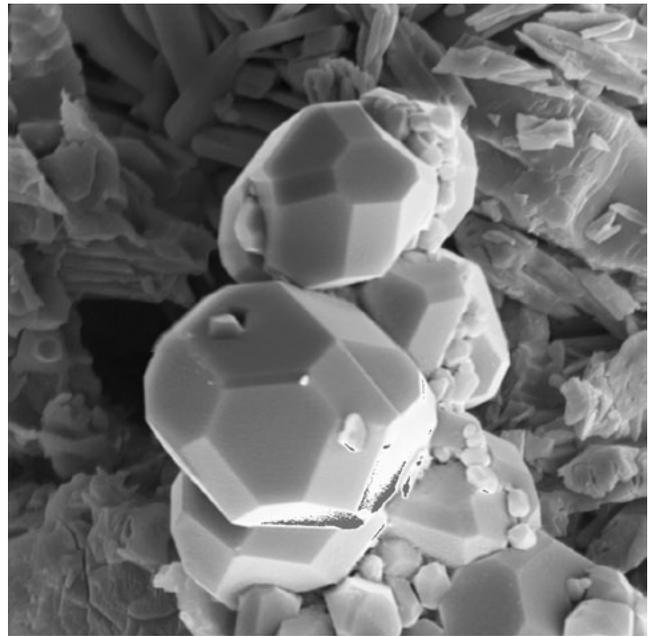


Figure 4.37: Cubo-octaèdres de voltaïte néoformée. Quartier Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes (VS). Cliché SEM. Largeur réelle de l'image: 100 μm .

Römerite, triclinique $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}(\text{SO}_4)_4 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

Agrégats de fins cristaux tabulaires, groupés en éventails millimétriques, avec une couleur rose saumon caractéristique (figure 4.36).

Voltaïte, cubique $\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_4^{3+}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$

En splendides petits cristaux vert pin en forme de cubes ou de cubo-octaèdres (figure 4.37).

4.10.5 Silice et minéraux argileux

4.10.5.1 Hyalite, amorphe $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ce gel de silice amorphe est typique de l'altération actuelle des granitoïdes. Aux Boitses, la hyalite forme des films très fins, incolores à l'éclat vitreux, dans les fractures d'une mince veine uranifère. La présence d'U ou de matière organique, même en traces, lui confèrent une forte fluorescence jaune verdâtre sous le rayonnement UV. A La Creusaz dans les indices de surfaces Juillard et Gisiger, la hyalite forme de fines incrustations gélatineuses, incolores à blanc bleuâtre, rappelant la calcédoine.

4.10.5.2 Illite, vermiculite et chlorite

Ces minéraux argileux constituent la fraction fine des remplissages de failles tardifs fréquemment observés dans les travaux souterrains de La Creusaz. Quatre analyses diffractométriques, sur des préparations classiques pour ce type de minéraux (glycolage et chauffage), ont été réalisées:

- Galerie 15, quartier Gisiger, faille N 120° dans le granite de Vallorcine: illite seule.
- Galerie 13, quartier Gisiger, faille N 50° uranifère au sein d'un paragneiss à biotite: illite et vermiculite.

Tableau 4.11: *Analyses chimiques à la microsonde électronique de la calcioancylite-(Nd) de l'épisyénite uranifère du gîte de Balayé près de Finhaut (VS).*

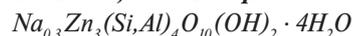
Calcioancylite-(Nd) Episyénite de Balayé, Finhaut-Emosson, Valais Valeurs moyennes de trois analyses			
P ₂ O ₅	<0,01	Calcul de la formule moléculaire sur la base de 4 (CO ₃) ²⁻ et 3(OH) ⁻	
SiO ₂	0,89		
Al ₂ O ₃	0,10		
UO ₃	<0,01		
CaO	4,35	Ca ²⁺	0,74
FeO	0,24	Fe ²⁺	0,03
PbO	3,06	Pb ²⁺	0,13
MnO	<0,01		
SrO	0,13	Sr ²⁺	0,01
BaO	0,09	Ba ²⁺	0,01
Na ₂ O	<0,01		
Y ₂ O ₃	2,09	Y ³⁺	0,18
La ₂ O ₃	8,46	La ³⁺	0,49
Ce ₂ O ₃	0,07	Ce ³⁺	<0,01
Pr ₂ O ₃	3,93	Pr ³⁺	0,23
Nd ₂ O ₃	33,17	Nd ³⁺	1,88
Sm ₂ O ₃	5,09	Sm ³⁺	0,28
Dy ₂ O ₃	0,23	Dy ³⁺	0,01
H ₂ O*	4,73		
CO ₂ *	33,34		
Somme [%]	99,96	Somme REE ³⁺ + Me ²⁺	3,99
		Somme REE ³⁺	3,07
		Somme Me ²⁺	0,92
* par différence			

- Galerie 112, quartier Gisiger, faille N 130° bordant un filon pyriteux dans un gneiss fortement mylonitisé: illite et vermiculite.
- Galerie 1215, quartier Juillard, faille N 160° bordant une brèche stérile au sein d'un gneiss mylonitisé: illite et chlorite légèrement gonflante, l'inversion du rapport des intensités des diffractions (001)/(002) après chauffage indique qu'il s'agit d'une chlorite riche en Fe (chamosite ?).

4.10.5.3 Silicate d'aluminium non identifié

Les minces veines alpines lardant le granite de Vallorcine, à l'intersection des galeries 12 et 121 dans le quartier Juillard de la mine de La Creusaz, présentent parfois un remplissage très tardif. Celui-ci est constitué par un minéral blanc, d'aspect floconneux, ressemblant de prime abord à un membre du groupe de la kaolinite. Sous le MEB, le minéral ne présente pas de formes cristallines mais un aspect phylliteux est visible. L'analyse chimique par EDS montre la présence massive de Si, Al et O et des traces de Ca, Fe, Mg, Na et K. Le diagramme de poudre présente 13 lignes de diffraction diffuses dont les trois plus intenses sont d obs. À (I vis.): 4,48 (100); 1,49 (80) et 2,56 (60).

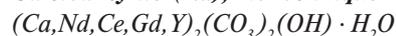
4.10.5.4 Sauconite, monoclinique



Dans les cavités altérées de l'épisyénite récoltée à l'indice de Balayé près de Finhaut, on observe parfois des placages jaune ocre constitués d'hémisphères d'environ 100 µm de diamètre. L'examen au MEB permet de constater que ces hémisphères sont elles même constituées par des agrégats de minuscules cristaux lamellaires d'environ 2 µm. L'analyse chimique par EDS montre la présence massive de Si, Zn, Al, O accompagnant un peu de Mg, Fe et de Ca. Cette smectite zincifère est de formation très tardive, elle recouvre les cristaux d'uranophane-α ainsi que le «wad» à Mn-Pb-O, et s'associe à la rare calcioancylite-(Nd).

4.10.6 Terres rares

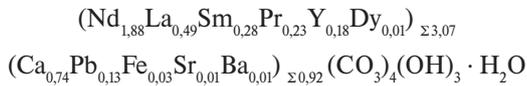
4.10.6.1 Calcioancylite-(Nd), monoclinique



C'est un minéral très rare connu dans moins d'une dizaine de gisements à travers le monde. La localité-type de l'espèce est Baveno, dans les Alpes du Sud (ORLANDI et al. 1990). C'est dans les cavités de l'épisyénite riche en urani-

nite et en calcite altérée de Balayé que nous avons découvert de petits agrégats cristallins rose vif de calcioancylite-(Nd). Ceux-ci sont constitués par un assemblage de cristaux pseudo-octaédriques et aplatis dont les dimensions n'excèdent guère plus de 0,2 mm.

L'analyse par XRPD n'ayant pas permis de discriminer la calcioancylite-(Nd) de son équivalent plombifère, la gysinite-(Nd), $\text{Pb}(\text{Nd},\text{La})(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, une analyse chimique par EMP été effectuée (tableau 4.11). Le calcul conduit à la formule suivante ($n=3$):



La calcioancylite-(Nd) de Balayé se caractérise par la présence massive de Nd alors que le Ce n'est présent qu'en très faibles quantités. C'est en analysant le «wad», noir à brun chocolat, associé que nous avons trouvé une explication à l'enrichissement en Nd de la calcioancylite. Le «wad» de Balayé est riche en Mn, Pb, O et parfois en Si et en Zn. De faibles quantités de Cu, Al, U, Ca et surtout de Ce s'observent systématiquement. Cette association minérale permet de proposer le mode de formation suivant pour la calcioancylite-(Nd):

1. Altération par les eaux de surface oxygénées de l'uraninite, de la calcite, de la monazite-(Ce) magmatique, de la sphalérite et de la chlorite.
2. De l'altération et de la solubilisation totale ou partielle de l'uraninite, de la calcite et de la sphalérite, il résulte un colloïde constitué essentiellement d'oxydes de Mn, Pb et Zn.
3. Les lanthanides trivalents solubles Ln^{3+} sont libérés de l'uraninite et de la monazite-(Ce), sauf Ce qui est oxydé en Ce^{4+} peu soluble. L'uraninite s'oxyde fortement: elle devient spongieuse, vert olive et s'enrichit en Ce^{4+} , probablement sous la forme de cérianite, CeO_2 isotype de l'uraninite.
4. Le Ce^{4+} resté en solution est fixé par les colloïdes à Mn, Pb et Zn et dont la maturation produit un «wad» enrichi en Ce.
5. Cristallisation de la calcioancylite-(Nd) à partir de la solution carbonatée riche en Ca^{2+} et en Ln^{3+} sans le Ce.

L'adsorption sélective du Ce^{4+} par les oxydes de Mn est bien connue dans le cas des nodules manganésifères océaniques, ce qui explique la forte anomalie négative en Ce dans l'eau de mer abyssale (FLEET 1984). Par contre, un tel mécanisme est beaucoup moins référencé dans les phénomènes d'altération continentale ou de pédogenèse. En étudiant le comportement des terres rares dans la granodiorite altérée de Torrongo, Australie, NESBITT (1979) constate un fort appauvrissement en Ce dans la roche altérée et, à contrario, un enrichissement en Ce dans le matériau latéritique résiduel.

Un autre exemple intéressant concerne la présence d'agardite-(La) dans la zone oxydée du filon de Torri di Breno, Malcantone, Tessin. Les analyses chimiques de l'agardite-(La) montrent que le Ce est absent du minéral alors que La et Nd dominant. Tout comme dans le cas de Balayé, cet appauvrissement en Ce s'explique par la grande

abondance de «wads» à Mn et Fe à Torri di Breno qui constitue la matrice des cristaux d'agardite-(La) (STALDER et al. 1998, LHEUR & MEISSER 2002).

On ne saurait passer sous silence les deux remarquables associations minérales de minéraux d'uranium et de terres rares décrites au Katanga, RDC.

Le gisement de cuivre de Kamoto Est a livré une poche uranifère au sein de dolomites comprenant de l'uraninite en voie d'altération. En plus de l'uranophane et de la masuyite, les minéraux d'altération sont constitués d'espèces remarquablement cristallisées, pauvres en Ce mais riches en autres terres rares. Cette association comporte (DELIENS et al. 1984, 1990):

- françoisite-(Nd), $(\text{Nd},\text{Y},\text{Sm},\text{Ce})(\text{UO}_2)_3(\text{PO}_4)_2\text{O}(\text{OH}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monoclinique;
- schuilingite-(Nd), $\text{PbCu}(\text{Nd},\text{Gd},\text{Sm},\text{Y})(\text{CO}_3)_3(\text{OH}) \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$, orthorhombique;
- shabaïte-(Nd), $\text{Ca}(\text{Nd},\text{Y})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, monoclinique;
- kamotoïte-(Y), $(\text{Y},\text{Nd},\text{Gd})_2\text{U}_6^{4+}(\text{CO}_3)_3\text{O}_{12} \cdot 14,5\text{H}_2\text{O}$, monoclinique;
- astrocyanite-(Ce), $\text{Cu}_2(\text{Ce},\text{Nd},\text{La},\text{Pr},\text{Sm},\text{Ca},\text{Y})_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_5(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, hexagonal.

Le fameux gisement d'uranium de Shinkolobwé a livré sporadiquement, les espèces à terres rares suivantes (DELIENS et al. 1984, SARP & BERTRAND 1985):

- bijvoetite-(Y), $(\text{Y},\text{Dy},\text{Gd},\text{Tb})_8(\text{H}_2\text{O})_{25}(\text{UO}_2)_{16}\text{O}_8(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{16} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, orthorhombique;
- lepersonnite, $\text{Ca}(\text{Gd},\text{Dy},\text{Y},\text{Tb})_2(\text{UO}_2)_{24}(\text{CO}_3)_8(\text{SiO}_4)_4\text{O}_{12} \cdot 48\text{H}_2\text{O}$ (?), orthorhombique;
- gysinite-(Nd), $\text{Pb}(\text{Nd},\text{La})(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, orthorhombique.

Il n'existe malheureusement pas d'analyses des terres rares dans l'uraninite de Kamoto Est, par contre celles de Shinkolobwé montrent des teneurs en Ln_2O_3 assez faibles, de l'ordre de 0,7% (FRONDEL 1958).

Plus récemment, BRUGGER et al. (2006a) ont décrit dans le petit gisement de cuivre de Paratoo, en Australie du Sud, un phénomène de fractionnement identique dans les parties altérées du site, avec localement la fixation du Ce sous sa forme tétravalente hautement insoluble. Ce mécanisme a conduit à la formation de minéraux particulièrement enrichis en Nd, Y et La avec, entre autres raretés:

- la calcioancylite-(Nd);
- la paratooite-(La), $(\text{La},\text{Ca},\text{Na},\text{Sr})_{12}\text{Cu}_2(\text{CO}_3)_{16}$, orthorhombique;
- la decrespignyite-(Y), $\text{CuY}_4(\text{CO}_3)_4\text{Cl}(\text{OH})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, monoclinique.

Comme nous l'avons démontré dans l'indice de Balayé près de Finhaut, il apparaît que, lors des phénomènes d'altération, l'uraninite en cours d'oxydation se conduit comme les oxydes complexes de Mn en retenant préférentiellement le Ce^{4+} . Ce phénomène de rétention est probablement favorisé par l'isotypisme existant entre l'uraninite *s.s.* U^{4+}O_2 et la cérianite Ce^{4+}O_2 . Ces deux espèces cristallisent dans le système cubique avec une maille à faces centrées de type fluorite, $Fm\bar{3}m$. Le rôle de cet isotypisme dans la rétention de

Ce⁴⁺ serait lié à des phénomènes de nucléation: les reliques d'uraninite encore non oxydée favoriseraient la nucléation de la cérianite.

4.10.6.2 Cérianite, cubique (Ce, U)O₂

Dans l'indice de Balayé, des reliques d'uraninite totalement altérée, de teinte vert olive, coexistent avec la calcioancylite-(Nd). Les analyses EDS des ces reliques montrent la présence de U, Si, Ca, O et Ce accompagnés de traces de Y, Pb, Ti et Cu. L'analyse du même matériau par XRPD montre qu'il s'agit d'uranophane- α dominante intimement mélangée à un minéral de structure de type fluorite, *Fm3m*. La cérianite étant isotype de l'uraninite, le diagramme de diffraction est pratiquement identique. Toutefois la diffraction à 3,12 Å (111) de la cérianite permet sensiblement de la distinguer de l'uraninite à 3,14 Å (111). Or le minéral de Balayé présente une diffraction fine, traduisant une bonne cristallinité, à 3,12 Å.

4.11 Synthèse des principales observations

- Nous avons mis en évidence une très riche association minérale, d'origine supergène dans les gîtes uranifères du massif des Aiguilles Rouges. Plusieurs minéraux sont nouvellement décrits dans les Alpes et La Creusaz représente la seconde localité actuellement connue à l'échelle mondiale pour certains.
- L'altération directe de l'uraninite produit des oxy-hydroxydes d'uranyle et de Pb, mais aussi de K dont les rares compreignacite et rameauite.
- Nous avons observé la très rare kamotoïte-(Y) issue de l'oxydation et de la carbonatation d'uraninite riche en Y.
- La formation de bassetite pose le problème de l'existence d'un minéral formé dans des conditions oxydantes mais qui contient du Fe²⁺ dans sa composition. Une explication est proposée.
- La marthozite, de même que l'équivalent plombifère de la guilleminite, deux sélénites d'uranyle, ont été mis en évidence à la Creusaz. Nous avons tenté d'expliquer les conditions présidant la formation des sélénites dans les gîtes d'U.
- L'étude des sulfates d'uranyle néoformés de La Creusaz est un précieux apport à une meilleure connaissance des phénomènes de drainage acide dans les gîtes minéraux, responsables de la dispersion de l'U dans l'environnement. La séquence minérale suivante: uranopilite → zippéites, marécottite, rabejacite, etc. → schoepite → schröckingerite, résulte d'une augmentation du pH des eaux de la mine.
- Deux nouvelles espèces ont été découvertes: la marécottite et la françoisite-(Ce). La structure de l'uranopilite a été résolue et d'autres nouveaux minéraux sont encore en cours de description.
- De la calcioancylite-(Nd) a été mise en évidence dans les cavités de l'épisyénite uranifère de l'indice de Balayé. Cette espèce se singularise des autres minéraux de terres rares du massif par la dominance du Nd sur les autres lanthanides. Les analyses des minéraux associés,

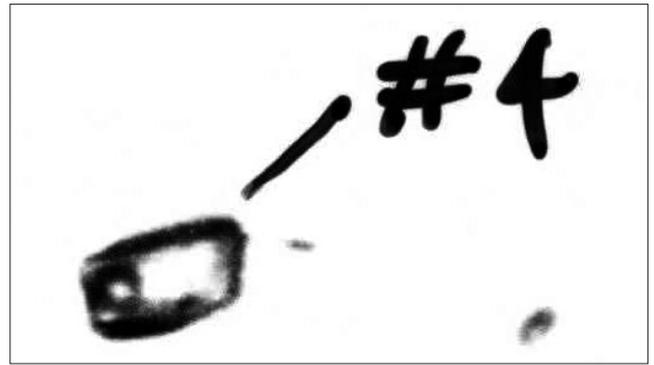


Figure 4.38: Inclusion carbonique aqueuse secondaire avec une bulle de CO₂ et un solide foncé. La Creusaz. Cliché en lumière transmise. Longueur réelle de l'image: 125 µm.

comme le «wad» manganésifère et l'uraninite oxydée, montrent que ces derniers recèlent du Ce. Ils ont donc fixé préférentiellement le Ce⁴⁺, les autres lanthanides se retrouvant dans la calcioancylite-(Nd). C'est la première fois qu'un enrichissement spécifique en Ce est observé dans de l'uraninite oxydée.

4.12 Etude microthermométrique (inclusions fluides) du quartz de la brèche uranifère de La Creusaz

4.12.1 Généralités

L'étude microthermométrique des inclusions fluides dans les minéraux permet de connaître les conditions physiques – température et pression – ayant présidé au dépôt des minéraux hôtes. Néanmoins, une contrainte, généralement insurmontable, empêche d'utiliser efficacement cette méthode dans le cas des gîtes minéraux anciens qui ont subi un ou plusieurs événements métamorphiques. Ces derniers, selon leur intensité, effacent ou modifient plus ou moins totalement les inclusions fluides originelles. Ce phénomène de perte de mémoire, le «resetting» des anglo-saxons, a fortement affecté les gîtes minéraux anté-alpins du massif des Aiguilles Rouges et ceci malgré l'intensité relativement faible du métamorphisme alpin de faciès schistes verts. Ainsi les filons bréchiques uranifères, les filons à pyrite ou à barytine seules ainsi que le skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfè ont perdu leurs inclusions fluides primaires liées à leur genèse. *A contrario* les filons à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb) et les fissures à cristaux étant d'âge alpin, ils conservent toutes leurs caractéristiques génétiques dans leurs inclusions fluides.

Dans cette étude, nous avons examiné 12 préparations réalisées sur diverses minéralisations bréchiques uranifères ou de filons à Pb-Zn-Ba de la région de Dorénaz.

Malheureusement, si toutes contenaient des inclusions fluides, celles-ci étaient bien trop petites pour être étudiées. Seul un fragment de brèche uranifère de La Creusaz nous a livré des inclusions fluides suffisamment grandes et nombreuses pour entreprendre des mesures microthermométriques.

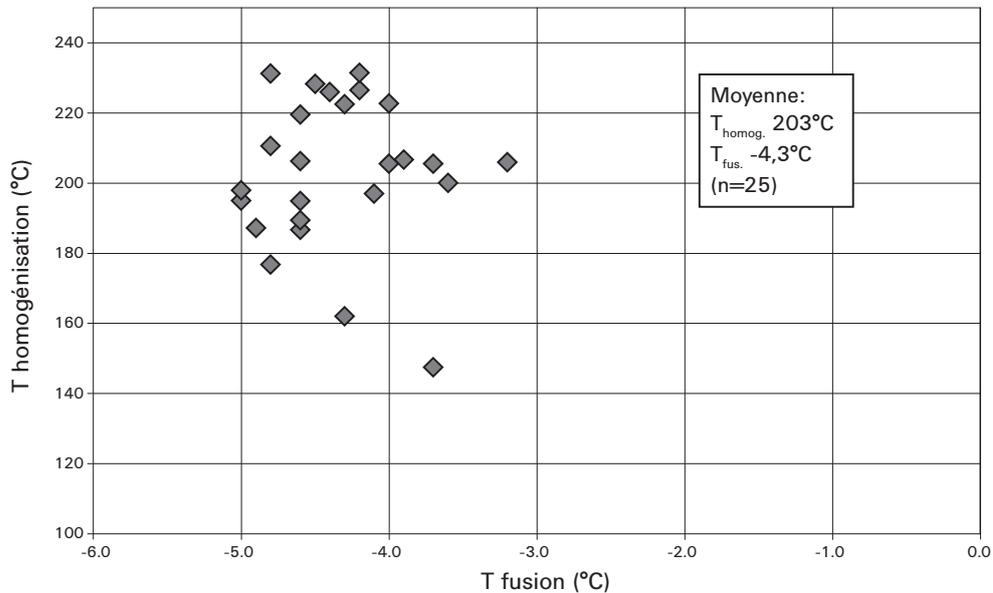


Figure 4.39: Relations entre T_{homog} et T_{fusion} des inclusions aqueuses alpines au sein d'un filon bréchique uranifère de La Creusaz.

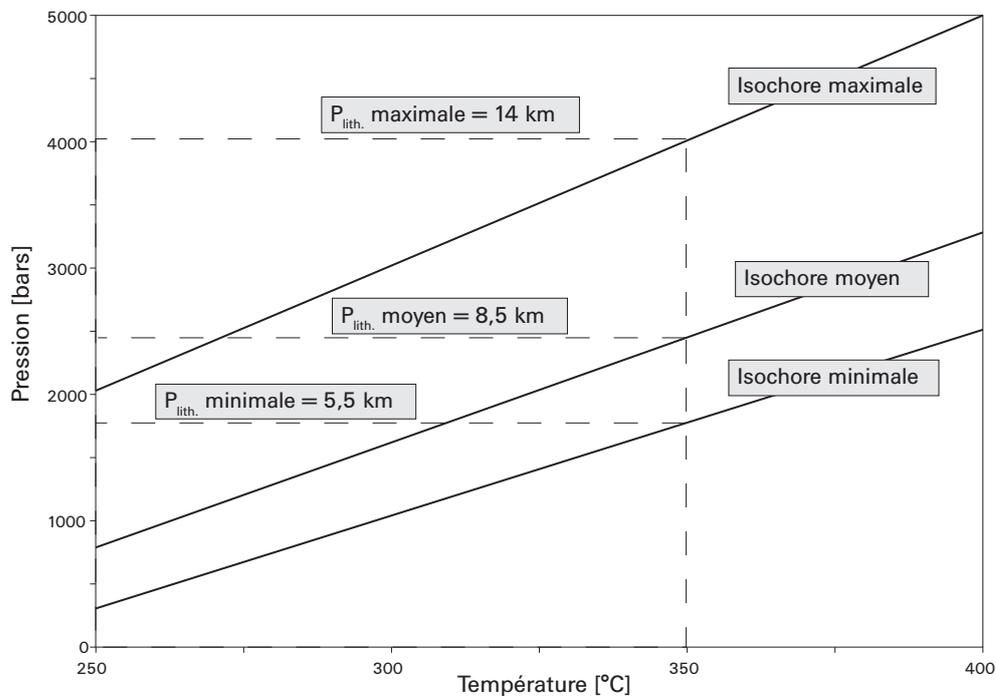


Figure 4.40: Diagramme P-T basé sur les isochores d'inclusions fluides du quartz et les géothermomètres arsénopyrite et chlorite (~350°C) appliqués aux veines tardi-alpines affectant les brèches uranifères de La Creusaz.

A ce jour, il existe deux travaux publiés qui relatent l'études d'inclusions fluides dans le massif des Aiguilles Rouges:

- NEGGA (1984) étudie une veine tardi-alpine à quartz-hématite-pyrite dans le granite de Vallorcine à Emosson, un filon carbonaté alpin au Mont Oreb et surtout deux échantillons de brèches stériles ou uranifères de La Creusaz;
- POLLIAND & MORITZ (1999) étudient les filons alpins à Pb-Cu-Ba-Sb et les veines tardi-alpines à quartz seul de Pormenaz.

Enfin, bien que situés dans les massifs limitrophes à celui des Aiguilles Rouges, nous citerons à des fins comparatives les travaux effectués par MULLIS (1976) dans le Val d'Illiez, massif des Dents du Midi et ceux de POTY et al. (1974), de MARSHALL et al. (1998) et de CATHELINÉAU et al. (1996) dans le massif du Mont Blanc.

4.12.2 Description des inclusions

Les inclusions étudiées à La Creusaz ont des dimensions variant de 20 à 100 μm . Elles se classent en deux catégories:

Tableau 4.12: Résultats de l'étude microthermométrie des inclusions aqueuses et carboniques du quartz de la brèche uranifère située à l'intersection des galeries 12 et 121, mine de La Creusaz (MGL 58043).

Inclusions aqueuses			Inclusions carboniques				
N°	T°C fusion glace	T°C homog.	N°	T°C fusion CO ₂	T°C fusion eutectique	T°C fusion glace	T°C homog.
1	-3,2	206,0	1	-48,0	-26,0		186,7
2	-3,6	200,1	2	-46,0	-22,0		147,5
3	-3,7	147,5	3	-47,5	-25,7	-3,5	217,4
4	-3,7	205,6	4	-48,0	-26,8	-4,7	189,6
5	-3,9	206,7	5	-49,0		-4,8	200,1
6	-4,0	205,6	6	-45,0	-25,6	-3,8	189,4
7	-4,0	222,7	7	-46,8	-26,0	-3,6	202,9
8	-4,1	197,0					
9	-4,2	226,5					
10	-4,2	231,5					
11	-4,3	162,0					
12	-4,3	222,5					
13	-4,4	226,0					
14	-4,5	228,3					
15	-4,6	186,7					
16	-4,6	206,3					
17	-4,6	194,9					
18	-4,6	189,4					
19	-4,6	219,6					
20	-4,8	210,6					
21	-4,8	176,8					
22	-4,8	231,2					
23	-4,9	187,2					
24	-5,0	195,0					
25	-5,0	198,0					
Moyenne	-4,3	203,3		-47,2	-25,4	-4,1	190,5
Minimum	-4,9	147,5		-49,0	-26,0	-4,8	147,5
Maximum	-3,2	231,5		-45,0	-22,0	-3,5	217,4

- inclusions aqueuses secondaires, prédominantes en nombre, parfois en forme de cristal négatif de quartz, souvent alignées en chapelets et avec un rapport bulle / liquide d'environ 1 : 10;
- inclusions carboniques aqueuses secondaires avec un indice de réfraction élevé à cause de la richesse en CO₂. Ces inclusions sont plus rares, xénomorphes, presque toujours alignées en chapelets et avec un rapport bulle / liquide d'environ 1 : 8 (figure 4.38).

4.12.3 Résultats et discussion

Les résultats sont présentés et comparés dans les tableaux 4.12 et 4.13, ainsi que dans les figures 4.39 et 4.40

Les inclusions aqueuses ont une température moyenne de fusion de la glace de $-4,3^{\circ}\text{C}$ correspondant à une salinité de 6,8% éq. NaCl et une température d'homogénéisation moyenne de 203°C . Ces valeurs concordent parfaitement

avec celles mesurées dans les veines tardi-alpines de la partie occidentale du massif des Aiguilles Rouges par POLLIAND & MORITZ (1999) et du Mont Blanc par POTY et al. (1974) et MARSHALL et al. (1998).

Les inclusions carboniques aqueuses de La Creusaz n'ont pas d'équivalent connu dans le massif des Aiguilles Rouges. Par contre MARSHALL et al. (1998) signalent de semblables inclusions dans les fissures alpines à F-W-Au-TR et à U accessoire de la Tête des Econduits au Mont Chemin, massif du Mont Blanc. Ces auteurs ont daté cette minéralisation à $9,9 \pm 1,0$ Ma et la mettent en relation avec la faille Rhône-Simplon. Les fluides aqueux, salins et riches en CO₂ sont très favorables au transport des métaux, en particulier l'U.

Contrairement à NEGGA (1984) nous n'avons pas observé d'inclusions non aqueuses à CO₂-CH₄-N₂ seuls à La Creusaz. Ce type d'inclusion est très rare dans les veines tardi-alpines. MULLIS et al. (1994) en signalent dans l'anchizone des Alpes centrales. Les quartz des veines tardi-alpines

Tableau 4.13: Données microthermométriques des inclusions aqueuses et carboniques des minéralisations d'U, de Pb-Cu-Ba-Sb, de Sb seul ainsi que des veines tardi-alpines du massif des Aiguilles Rouges.

Auteur	Localité	Type	Hôte	n	T°C f.CO ₂ +?	T°C eutect.	T°C f. glace	T°C h.CO ₂	T°C h. total	NaCl équ. %
NEGGA (1984)	La Creusaz	Brèche stérile	Quartz	13			-5,0 à -22		180 à 220	8 à >23
NEGGA (1984)	La Creusaz	Brèche uranifère	Quartz	5	-56,6			17		
NEGGA (1984)	La Creusaz	Brèche uranifère	Quartz	13	-84			-121		
NEGGA (1984)	La Creusaz	Brèche uranifère	Quartz	21			-8,0		200	
Cette étude	La Creusaz	Brèche uranifère	Quartz	25			-4,9 à -3,2		147 à 231	7,6 à 5,1
Cette étude	La Creusaz	Brèche uranifère	Quartz	7	-47,2	-25,4	-4,1		190	6
NEGGA (1984)	Mont Oreb	Mylonite uranifère	Calcite	8			-5,0 à -6,0		160 à 170	8 à 9
NEGGA (1984)	Emosson	Veine tardi-alpine	Quartz	47			-3,3 à -8,4		140 à 195	5 à 12
POLLIAND & MORITZ (1999)	Pormenaz	Veine tardi-alpine	Quartz	71					156 à 243	0,7 à 11,6
POLLIAND & MORITZ (1999)	Pormenaz	Filon alpin Pb-Cu-Ba-Sb	Quartz Baryte	99					185	9
POLLIAND & MORITZ (1999)	Pormenaz	Filon alpin à stibine	Quartz	4					275 à 300	2,4 à 8,2

du Val d'Illeiez, qui borde au NW le massif des Aiguilles Rouges, recèlent des inclusions à CH₄-H₂O-HC dépourvues de CO₂ (MULLIS 1976).

Les inclusions à CO₂-CH₄-N₂ seuls de La Creusaz sont bien singulières. Peut-être sont-elles liées à la proximité immédiate du demi-graben carbonifère de Salvan-Doré-naz, riche en matière organique?

Dans le cas du gisement de La Creusaz, il serait très tentant d'imaginer un transport par des fluides aqueux, car-

boniques et salins puis une précipitation de l'U lors du mélange avec les fluides riches en CO₂-CH₄-N₂. Cependant, les relations tectoniques et les datations excluent l'influence de ces fluides d'âge alpin dans les mécanismes du dépôt de l'U.

Les isochores calculés, combinés avec les résultats de la géothermométrie sur la chamosite et l'arsénopyrite des veines alpines, définissent une pression moyenne de 2,5 kbar à 350°C (figure 4.40).

5. Géochimie

5.1 Introduction

Dans notre cas d'étude, la géochimie «classique» se base sur l'analyse quantitative d'une quarantaine d'éléments présents dans les roches et minerais. Nous avons utilisé cette méthode afin de caractériser les différents types de minéralisations, de mettre en évidence d'éventuelles mobilités d'éléments et, avant l'approche strictement minéralogique (cf. chapitre 3 et 4), de faciliter la recherche de l'expression minéralogique de certains éléments peu communs.

La géochimie isotopique quant à elle consiste à déterminer les rapports d'isotopes stables ou instables (radioactifs) dans les minéraux isolés. Lors de notre travail, la mesure du rapport isotopique du S ($\delta^{34}\text{S}$) s'est avérée d'une grande efficacité comme marqueur d'événements géochimiques, donc géologiques, majeurs.

Enfin l'étude des isotopes radioactifs et de leurs descendants nous a permis d'effectuer quelques datations. Si nous avons à peine utilisé la méthode classique U-Pb, c'est avec un succès étonnant par contre que nous avons appliqué la méthode de datation par les déséquilibres (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th) aux minéraux d'altération. Cette nouvelle utilisation d'une méthode assez ancienne permettra peut-être à l'avenir de combler des lacunes dans les datations d'événements tectoniques d'âge quaternaire.

Enfin, on ne saurait conclure ce chapitre sans avoir tenté d'évaluer l'impact des riches minéralisations de La Creusaz sur l'environnement.

5.2 Géochimie des minéralisations

Sur notre terrain d'étude, 69 analyses chimiques ont été effectuées sur les minéralisations et leurs encaissants. Les résultats sont présentés dans les tableaux 5.8 à 5.12 à la fin de ce chapitre.

Le lecteur restera particulièrement attentif aux incertitudes analytiques dans le cas du dosage des éléments normalement en traces (U, Pb, Cu, Zn, V, S, etc.). Les limites de fiabilité analytique pour chaque élément sont présentés dans tableau 7.1 sous l'appendix de ce travail. L'U étant un élément avec un noyau atomique très lourd, son enveloppe électronique est de ce fait très riche en couches et sous-couches. Il en résulte naturellement que son spectre XRF est également très riche en lignes qui se superposent et dont les intensités s'additionnent à celles d'autres éléments plus légers. Nous avons constaté une forte interférence du Nb et du Rb avec l'U: les teneurs en Rb et en Nb sont artificiellement élevées alors que celle de l'U l'est réel-

lement. Il en est de même avec le Th qui interfère avec le Bi. On se méfiera particulièrement de l'analyse n° 57, une brèche uranifère très altérée de l'indices des Fleuriers au Luisin. Cette analyse présente des teneurs extrêmement élevées en U et en éléments qui sont dosés avec un programme initialement prévu pour des traces. Il en résulte des interactions multiples ne rendant, dès lors, cette analyse qu'indicative.

5.2.1 Les profils géochimiques

5.2.1.1 Le profil de La Creusaz

Un profil géochimique a été réalisé le long du parement NW de la galerie 12, 17 m avant l'intersection avec la galerie 121, dans le quartier Juillard de la mine de La Creusaz (figure 5.1). 18 échantillons ont été prélevés chaque mètre. Le profil débute dans des paragneiss à biotite plus ou moins fortement mylonitisés, recoupant un contact tectonique avec une zone filonienne bréchique fortement minéralisée puis se terminant dans le granite de Vallorcine.

Eléments majeurs

Par rapport au granite de Vallorcine, le paragneiss mylonitisé est enrichi entre 10 et 3 fois en FeO, MgO et H₂O à cause de la présence de biotite partiellement chloritisée. CaO et CO₂ sont enrichis au contact paragneiss - filon bréchique consécutivement au développement de calcite résultant elle-même de l'altération partielle de la roche sous l'action des fluides minéralisateurs.

Eléments traces

Dans l'ensemble du profil, corps minéralisé excepté, on constate une bonne corrélation ($R^2=0,83$) entre Sr et Zr ainsi qu'une corrélation moyenne ($R^2=0,78$) entre Sr et FeO. Il est donc probable que Sr se localise dans la biotite, un minéral riche en inclusions de zircon et cette association minérale expliquerait l'étrange corrélation entre Sr et Zr. Localement, dans le gneiss, on observe de forts enrichissements en Ba (1261 et 1645 ppm) non corrélés avec le S. Ces anomalies ne sont pas liées à de la barytine mais plutôt à la présence hypothétique de feldspath ou de mica blanc baryfères. Nd et Ce sont parfaitement corrélés ($R^2=0,99$) de par leur présence commune dans la monazite-(Ce) accessoire.

Par rapport au paragneiss, le granite de Vallorcine est 3 fois plus enrichi en Rb et en Co.

Dans le filon bréchique minéralisé, les fortes concentrations en S, Zn, Cu, Pb, Co et As sont facilement expli-

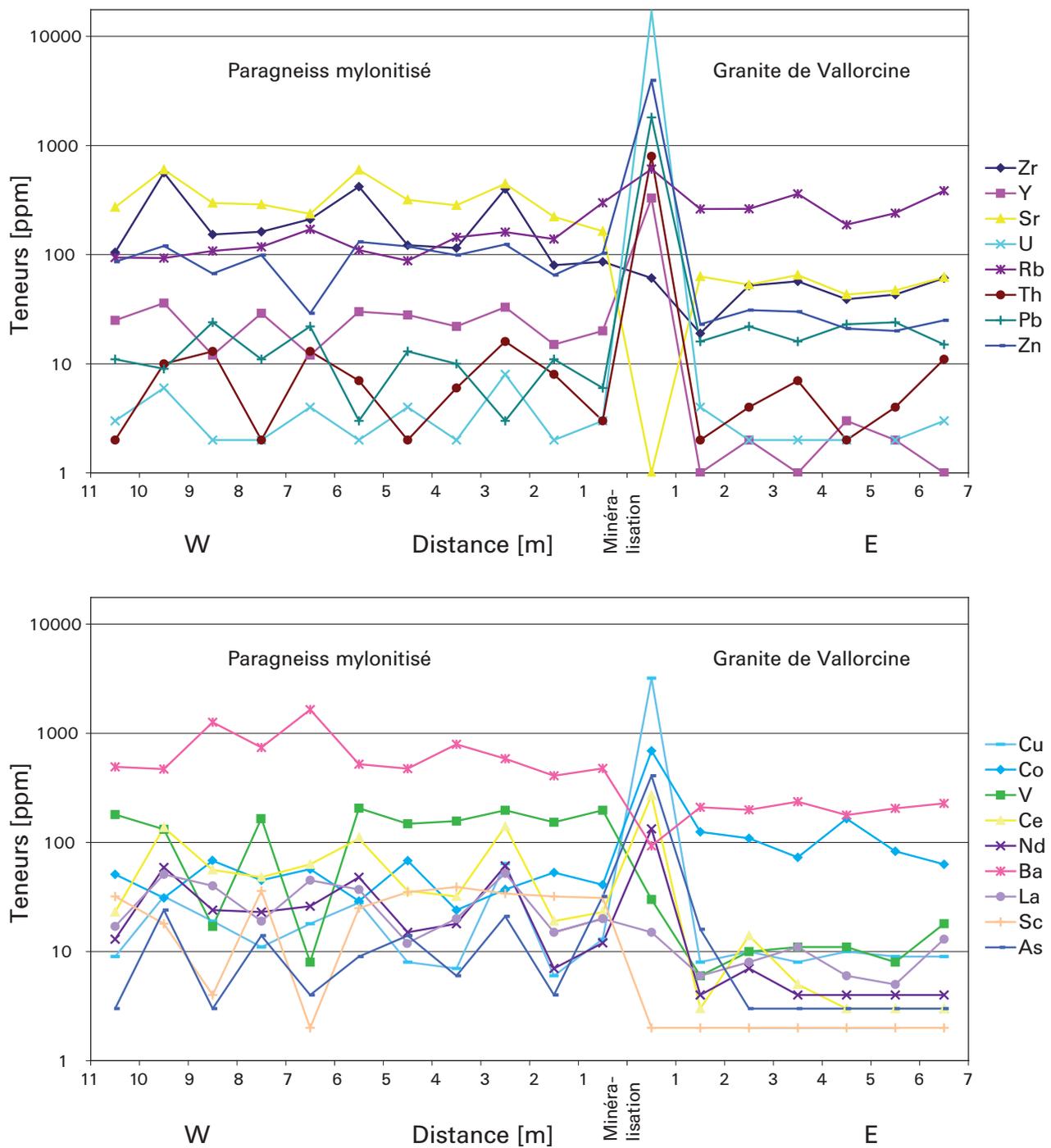


Figure 5.1: Profil géochimique des éléments traces dans la galerie 12, quartier Juillard, mine de La Creusaz.

cables par le caractère chalcophile de ces éléments. De même Y, Ce et Nd s'associent à l'U de par leurs propriétés chimiques proches des actinides. L'enrichissement en terres rares permet d'évoquer la monazite-(Ce) magmatique comme source possible de ces éléments mais aussi de l'U.

5.2.1.2 Le profil de Balayé

Ce profil a été réalisé entièrement dans le granite de Vallorcine à phénocristaux d'orthoclase et à biotite, de part et d'autre de la lame de granite épisyténitisé. 11 échantillons

prélevés jusqu'à une distance de 7 m de part et d'autre de l'épisyténite ont été analysés (figure 5.2).

Eléments majeurs

La diminution de SiO_2 d'environ 9% résulte de la disparition partielle du quartz et les augmentations de CaO de 2,3% et de CO_2 de 1,3% sont dues à la formation de calcite. Ces phénomènes sont typiques de l'épisyténitisation d'un grani-toïde. On constate aussi une diminution de FeO d'environ 0,2% et de faibles augmentations de Fe_2O_3 et de $\text{Mn}_{\text{total}}\text{O}$ dans l'épisyténite. Enfin Na_2O est légèrement enrichi aux parements de l'épisyténite.

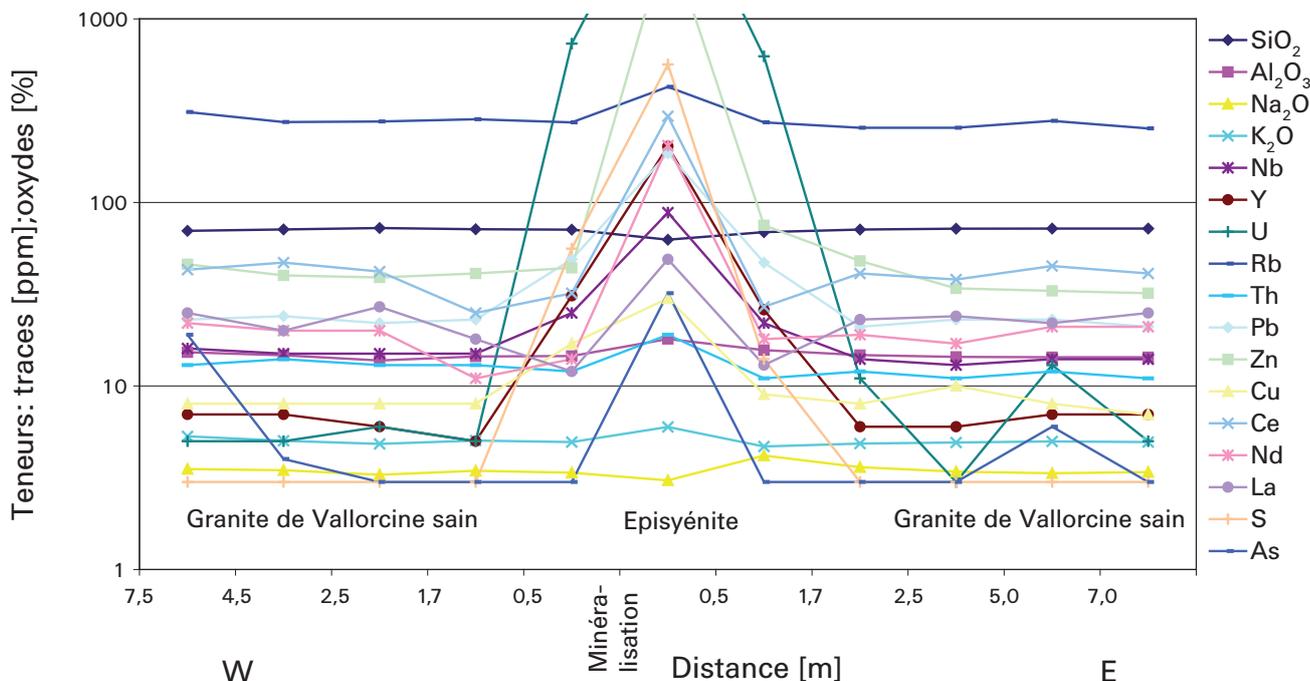


Figure 5.2: Profil géochimique recoupant l'épisyénite uranifère de Balayé, route Finhaut-Emosson.

Eléments traces

Par rapport au granite sain, l'épisyénite est enrichie en :

- U et S (entre 1000 et 100 fois);
- Zn, Y et Nd (entre 100 et 10 fois);
- Pb et Ce (entre 10 et 5 fois);
- Cu, Ni, As, Th, La (entre 5 et 2 fois);
- Inchangés: Sc, Zr, Sr, Ga, Co, Cr, V et Ba;
- Appauvrissement de 4 fois en Hf.

Le granite vacuolaire épisyénitisé est enrichi en nombreux éléments, mais le granite sain, à contrario, n'est nullement appauvri. Dans l'épisyénite, l'augmentation de la teneur en Fe_2O_3 résulte de la formation d'hématite aux dépens de la biotite. L'hématite finement dispersée pigmente la roche en rose. Le Ca nécessaire à la génération de la calcite provient du plagioclase par une réaction de substitution avec Na et formation d'albite dans l'épisyénite. La formation de calcite traduit la forte activité de CO_2 dans le fluide minéralisateur.

Le transport de l'U s'est probablement effectué sous la forme d'un complexe carbonaté comme $[(\text{U}^{6+}\text{O}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3]$ ou $[\text{U}^{6+}\text{O}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ (figure 4.14) et sa précipitation résulterait classiquement de la réduction de U^{6+} en U^{4+} par Fe^{2+} et Mn^{2+} . Tout comme dans le cas de La Creusaz, l'enrichissement en U, Y, Nd, La et Ce laisse supposer que la monazite-(Ce) magmatique est la source originelle probable de ces éléments.

La teneur élevée en Nd (204 ppm) est à mettre en relation avec la présence discrète de calcioancylite-(Nd) dans les cavités de l'épisyénite.

5.2.2 Singularités géochimiques des minéralisations et des roches

- Les filons bréchiques uranifères sont fortement enrichis en S, U, Y, Pb, Zn, Cu, V, As et parfois en Th, Co, Ce, Nd, Mo et Bi.

- Les épisyénites uranifères sont fortement enrichies en S, U, Y, Pb, Zn, Nd, Ce, As, Cl et Mo.
- Les mylonites uranifères sont fortement enrichies en S, U, Pb, Zn, Ba et parfois en Y et V.
- L'antracite uranifère de la Méreune est riche en S, V, Cr, As et U (146 ppm).
- Le paléosol uranifère de Charmex ne montre pas des enrichissements anormaux, sauf en U (195 ppm).

La seule veine alpine uranifère analysée provient des travaux souterrains de La Creusaz. C'est une brèche constituée de petits éléments de roche encaissante et de calcite noyés dans de la chamosite. Sa teneur en U est élevée (~2300 ppm), elle est liée à la présence de coffinite et de fragments d'uraninite. Par contre, à l'inverse des filons bréchiques uranifères plus anciens, aucun autre élément n'est anormalement concentré.

Le granite de Vallorcine présente quelques variations de teneurs selon son faciès. Ainsi, par rapport au leucogranite à grain fin de La Creusaz (n=6), le granite à phénocristaux d'orthoclase et à biotite de Balayé (n=8) est enrichi en Zr (120 contre 45 ppm), en U (7 contre 3 ppm), en Th (12 contre 6 ppm), en Ce (40 contre 10 ppm) et en Ba (390 contre 210 ppm). Le rapport Th/U est respectivement de 0,5 à La Creusaz et de 1,7 à Balayé.

Les microgranites étudiés correspondent au filon kilométrique qui court au Luisin entre Salanfe et le vallon d'Emaney (analyses 31 et 32) et aux filons des Boitses et de Gré Delley (analyses 33 et 34). Les teneurs en éléments majeurs sont identiques démontrant leur parenté génétique. Les éléments en traces permettent par contre de différencier nettement le filon du Luisin, anormalement enrichi en Rb (max. 492 ppm), de ceux des Boitses et de Gré Delley.

Les deux analyses du microgranite du Luisin présentent de fortes différences de teneurs en U, Ba et S qui

Tableau 5.1: Résultats des mesures isotopiques δD , volumiques et températures de décrépitation des inclusions fluides du quartz de trois minéralisations du massif des Aiguilles Rouges. *N. C.: gaz non condensables à $-195^{\circ}C$. Il s'agit essentiellement de H_2 et He.

Provenance	Mode d'occurrence	δD ‰	Mol. H_2O	Mol. CO_2	% H_2O	% CO_2	% N.C.*	T °C décr.
Pissevache près de Vernayaz	Veine alpine dans paragneiss	+0,9	$6,13 \times 10^{-5}$	$4,75 \times 10^{-6}$	93	7	<1	285
Plex sur Collonges	Veine alpine dans grès Carbonifère	-18,4	$1,49 \times 10^{-4}$	$4,75 \times 10^{-6}$	97	3	<1	295
Gal. 12/122 La Creusaz	Brèche uranifère	-89,5	$2,06 \times 10^{-4}$	$5,12 \times 10^{-5}$	80	20	<1	280

trouvent leur explication dans une concentration liée à la paléosurface anté-ladinienne. L'analyse 31 correspond à un microgranite fortement rubéfié à barytine accessoire, situé quelques mètres sous la paléosurface. Il est riche en Ba (1076 ppm), en S (191 ppm), en U (48 ppm), en Fe_2O_3 (0,88%) quoique pauvre en FeO (0,25%). L'analyse 32 correspond au même corps filonien de microgranite, mais non altéré, et situé près de 1200 m sous la paléosurface. Ses teneurs en Ba (185 ppm), en S (53 ppm), en U (21 ppm), en Fe_2O_3 (0,57%) et en FeO (0,65%) sont normales pour une telle roche.

A la lumière de ces observations et analyses, il apparaît que le microgranite rubéfié s'est enrichi en U lors de son altération. Consécutivement, de l'hématite s'est formée d'où l'augmentation de la teneur en Fe_2O_3 et la diminution de FeO (couple redox U^{6+}/Fe^{2+}). Quant au Ba et au S ils sont liés à la formation de barytine lors de la transgression marine au Trias moyen. Le Ba proviendrait vraisemblablement de l'altération des feldspaths alors que le S est issu des saumures circulant dans les premiers sédiments pelliculaires. Les rapports isotopiques du S correspondent à ceux des sulfates marins de l'époque (cf. chapitre 5.5.4).

Par rapport au granite de Vallorcine, les microgranites sont quatre fois plus riches en U. Le rapport Th/U est respectivement de 0,4 à Emaney, de 1,1 aux Boitses et de 0,6 à Gré Delley.

Le grès arkosique du Trias moyen, de Malatreux près de Morcles, est riche en Ba, Sr, S et F de par son ciment constitué essentiellement de fluorite (4,47%) et de barytine (4,59%). Le Sr se substitue à Ba dans la barytine.

5.2.3 Discussion

Les profils géochimiques de La Creusaz (figure 5.1) et de Balayé (figure 5.2) montrent qu'à l'échelle métrique, les roches encaissantes des épontes ne sont pas les pourvoyeuses des éléments enrichis dans les minéralisations uranifères. En effet, sur une distance de l'ordre d'un m, de part et d'autre des corps minéralisés, on ne note aucune influence sur l'encaissant rocheux: ni enrichissement, ni déplétion. Seuls des mécanismes de transport à grande échelle sont donc à l'origine des minéralisations uranifères. Ces dernières sont singulièrement enrichies en terres rares. Ceci est démontré à la fois par les analyses géochimiques, mais également – fait remarquable – par la présence de minéraux primaires et secondaires de terres rares particulièrement bien exprimés. Il y a tout lieu de supposer que la monazite-(Ce) déstabilisée, minéral accessoire fréquent dans les gneiss, serait la source des terres rares et de l'U.

Ces enrichissements sont probablement en grande partie issus de la réaction de déstabilisation et de rééquilibrage minéralogique de la monazite-(Ce), déjà décrite dans le chapitre 3. Toutefois, la présence d'uraninite dans le granite de Vallorcine, de même que la brannérite localement présente dans les gneiss, sont également des sources potentielles importantes dans le cas de l'U.

Au sujet des conditions redox ayant présidé le dépôt de l'U et d'autres métaux, on note qu'à La Creusaz, aucune modification des teneurs en Fe^{2+} et Fe^{3+} n'est observée dans les épontes des minéralisations: le Fe^{2+} n'est donc pas impliqué dans la précipitation de l'U. Il n'est pas exclu que le C, sous forme de graphite ait pu jouer un rôle dans la précipitation de l'U (couple redox C^0/C^{4+}). A l'appui de cette hypothèse, il faut relever l'absence systématique de C élémentaire dans les analyses des roches encaissant les minéralisations. Dès lors on peut se demander si le C n'aurait pas été entièrement oxydé sous la forme de CO_2 favorisant ainsi la précipitation de l'U? Néanmoins, toujours pour La Creusaz et compte tenu d'autres observations isotopiques qui suivront dans ce chapitre, relatives à l'âge du dépôt d'uraninite et à sa profondeur, il faut certainement impliquer d'autres paramètres ayant présidé la précipitation de l'U (présence de H_2S réducteur, déstabilisation des complexes uranifères solubles par un changement brutal de température ou de pression).

A *contrario* du gîte de La Creusaz, dans le cas de l'épisyénite uranifère de Balayé, on note une diminution de la teneur en Fe^{2+} , significative jusqu'à 2 m de part et d'autre de la minéralisation. Comme corollaire de ce fait, l'augmentation de la teneur en Fe^{3+} avec apparition d'hématite, qui est clairement liée au dépôt de l'U (tableau 5.9).

5.3 Géochimie isotopique de l'hydrogène

C'est la première méthode de géochimie se basant sur des isotopes stables décrite dans ce travail. Avant d'aller plus en avant, il est bon de rappeler la règle de notation appliquée au fractionnement entre deux isotopes: la variation δ du rapport R d'un isotope lourd et rare à un isotope léger et abondant par rapport à un standard. Dans le cas de l'hydrogène $R=^2H/^1H$ ou D/H et le standard est de l'eau de mer de composition moyenne (Standard Mean Ocean Water, SMOW) conservé et distribué par l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA). Ainsi, δ est défini par l'équation:

$$24) \quad \delta [‰] = [(R \text{ échantillon} / R \text{ standard}) - 1] \times 1000$$

Tableau 5.2: Résultats des mesures isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, de la calcite et du pyrobitume de quelques minéralisations uranifères et veines alpines du massif des Aiguilles Rouges.

N°	Provenance	Type de minéralisation	Minéral	$\delta^{13}\text{C}_{(\text{PDB})}$ ‰	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{SMOW})}$ ‰
58216	Les Boitses, Morcles	Dépôt tardif dans brèche uranifère	Pyrobitume	-21,56	
58216	Les Boitses, Morcles	Dépôt tardif dans brèche uranifère	Calcite	-5,77	13,46
M4 col	Monts de Collonges	Brèche uranifère	Calcite	-7,01	12,13
58037	Plex sur Collonges	Brèche uranifère	Calcite	-8,61	12,10
M 40	Creusier sur La Creusaz	Brèche U dans paragneiss à graphite	Calcite	-9,81	5,10
M-1	Creusier sur La Creusaz	Veine alpine dans paragneiss à graphite	Calcite	-9,39	16,82
12/121	La Creusaz, galerie 12/122	Brèche uranifère	Calcite	-7,92	12,56
M5 (J-6-92)	La Creusaz, galerie 1211	Brèche stérile	Calcite	-8,92	12,07
M 45 (J-7-92)	La Creusaz, galerie 1211	Brèche stérile	Calcite	-8,64	12,45
M 10	La Creusaz, galerie 121	Veine alpine uranifère à chamosite	Calcite	-9,93	7,07
M 2	La Reffe, Emosson	Mylonite uranifère dans paragneiss	Calcite	-9,94	6,42
58048	La Gueula, Emosson	Veine alpine dans granite de Vallorcine	Calcite	-8,67	13,07
58284	Carrière de Miéville	Veine alpine dans granite de Vallorcine	Calcite	-9,80	9,91

Trois mesures du rapport isotopique de l'hydrogène de l'eau des inclusions fluides ont été réalisées. Deux échantillons sont des cristaux de quartz bien développés et issus de fissures alpines localisées dans un grès du Carbonifère et dans un paragneiss. Ces cristaux sont accolés et l'ensemble montre une «âme» constituée d'une myriade d'inclusions fluides de première génération. Le troisième échantillon est du quartz massif issu d'une brèche uranifère de La Creusaz. Il contient deux types d'inclusions fluides comme le montre l'étude microthermométrique (cf. chapitre 4.12). Les résultats des mesures isotopiques sont présentés dans le tableau 5.1.

5.3.1 Discussion

L'interprétation des résultats isotopiques δD est très spéculative, particulièrement en l'absence de mesures du $\delta^{18}\text{O}$ dans l'eau des inclusions. Les inclusions fluides de Vernayaz montrent une valeur de δD correspondant à l'eau de mer ou à l'eau interstitielle de sédiments non lithifiés. Ce résultat étrange n'est pas interprétable dans le contexte géologique. Avec $\delta D = -18,4\text{‰}$, les inclusions fluides de Plex se placent à la limite supérieure extrême du champ des eaux en équilibre avec des roches métamorphiques (MULLIS et al. 1994).

Le mélange d'inclusions de La Creusaz présente une valeur δD très basse correspondant probablement à un fluide résultant du métamorphisme de matière organique. Le fluide analysé est riche en CO_2 . La proximité de sédiments carbonifères riches en matière organique est une source possible, tout comme la déshydratation à grande profondeur de sédiments enfouis tectoniquement sous le massif des Aiguilles Rouges (zone «Infra Rouges»).

Quant à des phénomènes de radiolyse de l'eau par la radioactivité de l'uraninite associée, ils ne peuvent être invoqués. La radiolyse de l'eau produit H_2 (D_2) et O_2 . L'hydrogène H_2 , qui est plus léger que D_2 , diffuse plus rapidement hors de l'inclusion. De ce fait, le fluide piégé s'enrichit peu

à peu en D_2 , se traduisant par une valeur δD élevée. Or c'est tout le contraire qui est observé à La Creusaz.

Enfin on ne saurait passer sous silence une éventuelle origine météoritique: des valeurs δD de l'ordre de -120‰ à -135‰ ont été mesurées par SHARP et al. (2005) sur des quartz sceptres, de dernière génération, récoltés dans la région de Camperio au Tessin. De telles valeurs sont interprétées par ces auteurs comme résultant d'un intense fractionnement isotopique lié à d'importantes paléoaltitudes, de l'ordre de 5 à 6000 m.

5.4. Géochimie isotopique du carbone et de l'oxygène

Dans un but typologique et pour définir l'origine des fluides minéralisateurs, les rapports isotopiques $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$, de la calcite et du pyrobitume ont été mesurés dans neuf minéralisations uranifères et veines alpines du massif des Aiguilles Rouges. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.2.

5.4.1 Discussion

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont toutes négatives et traduisent une origine organique. La plus extrême ($-21,5\text{‰}$) correspond au pyrobitume du filon des Boitses trahissant ainsi son origine organogénique (enrichissement biologique en ^{12}C). L'examen microscopique permet d'observer des structures filamenteuses fossiles et la présence de DAP (cf. chapitre 3.7.6) trahit une origine bactérienne. A l'opposé, la calcite recelant les inclusions de pyrobitume possède la valeur la plus élevée observée ($-5,7\text{‰}$) semblable à celle des carbonates continentaux déposés en eau douce et au CO_2 atmosphérique. La présence probable de filaments bactériens fossiles dans le pyrobitume, la structure filonienne en festons et les signatures isotopiques sont caractéristiques d'un dépôt de travertin de source thermique.

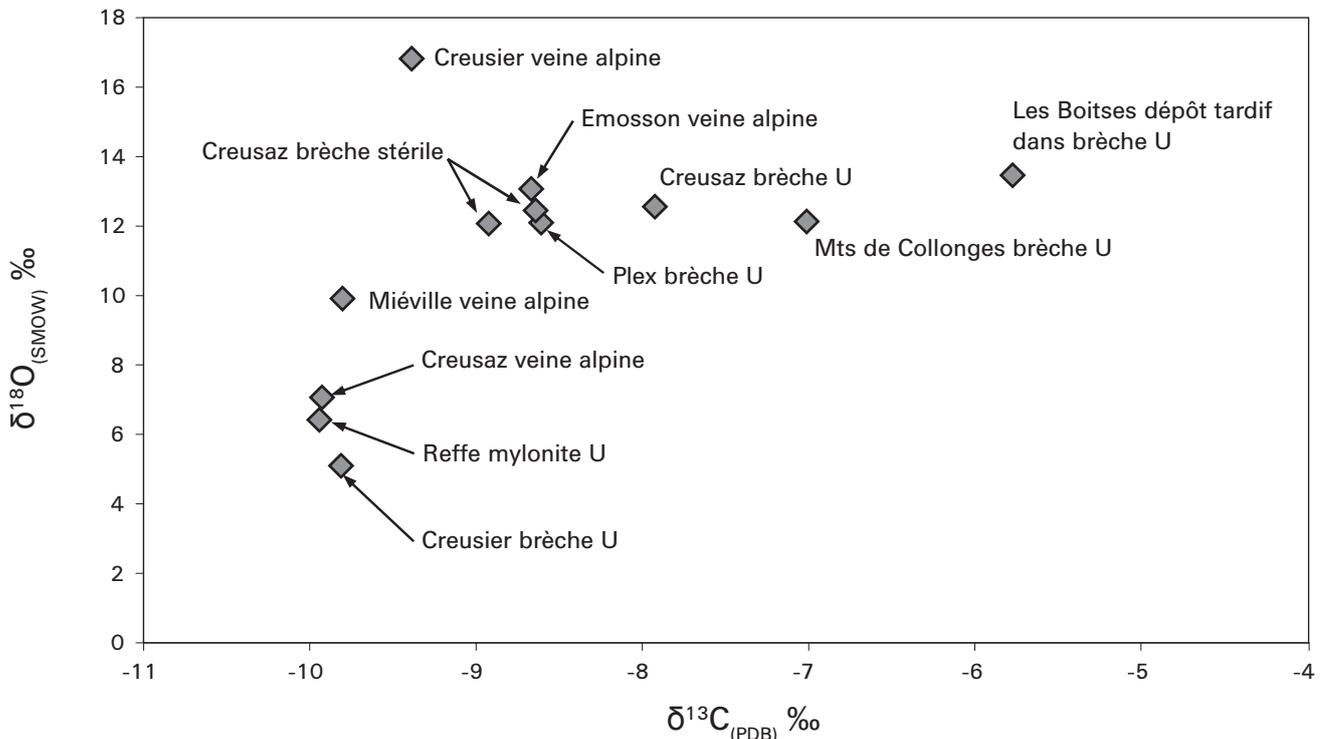


Figure 5.3: Rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite des minéralisations uranifères et veines alpines du massif des Aiguilles Rouges.

Sur le graphique $\delta^{13}\text{C}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ présenté dans la figure 5.3, on constate que les analyses se regroupent grossièrement dans deux catégories, la première vers $\delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} \sim +6\text{‰}$ et la seconde vers $\delta^{13}\text{C} \sim -9$ à -5‰ et $\delta^{18}\text{O} \sim +13\text{‰}$. Ces deux catégories sont indépendantes du type de minéralisation mais les valeurs sont typiques des minéralisations hydrothermales en relation avec le métamorphisme. Il faut souligner que les rapports $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de la calcite hydrothermale dépendent peu de la composition isotopique du C et de l'O dans le système mais surtout du pH et de l'activité de O_2 (OHMOTO 1972).

Dans le cas du rapport $\delta^{13}\text{C}$ des calcites étudiées, on peut d'emblée exclure les origines suivantes:

- Oxydation complète du graphite ou de la matière organique sous l'action de O_2 («combustion à froid»):

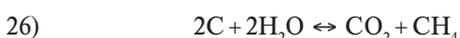


Le CO_2 produit posséderait des valeurs très négatives et, de par la présence de O_2 , de telles réactions ne sont possibles que dans des conditions oxydantes de très faible profondeur.

- Décomposition thermique des carbonates marins dans des conditions métamorphiques. Elle ne s'accompagne pas d'un fractionnement isotopique marqué. De ce fait, le CO_2 produit présente des valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ oscillant entre -5 et $+5\text{‰}$.

Par contre on peut invoquer deux origines possibles:

- Réduction de l'eau par le graphite ou la matière organique à des températures de l'ordre de 250°C à 500°C :



Le CO_2 libéré présente un rapport $\delta^{13}\text{C}$ de 10 à 15‰ plus élevé que celui du graphite ou de la matière organique initiale (OHMOTO & RYE 1979).

- Dégradation et décarboxylation de la matière organique à des températures $> 100^\circ\text{C}$. Le CO_2 produit possède un rapport $\delta^{13}\text{C}$ atteignant au minimum -20‰ et $\delta^{13}\text{C} \leq \delta^{18}\text{O}$ (CAROTHERS & KHARAKA 1980).

5.5 Géochimie isotopique du soufre

C'est par excellence une méthode de choix pour l'étude des gisements minéraux. Nous l'avons appliquée massivement à l'ensemble des gîtes minéraux du massif des Aiguilles Rouges, mais aussi, à titre comparatif, à d'autres gîtes ou concentrations de S (évaaporites) des massifs limitrophes. On s'étonnera sans doute du nombre important d'analyses effectuées sur des minéralisations non uranifères. Comme celles-ci sont situées dans un contexte géologique identique, leur étude permet de mieux comprendre l'histoire métallogénique du massif des Aiguilles Rouges, et comme corollaire, celle des minéralisations d'U.

Près de 200 analyses du rapport $\delta^{34}\text{S}$ ont été réalisées. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.13 (voir dernières pages du chapitre) et dans les figures 5.4 à 5.6. Grâce à la quantité de mesures réalisées nous avons pu utiliser le rapport $\delta^{34}\text{S}$ comme traceur géologique avec une remarquable efficacité. Dans le cas des filons alpins à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb) de la région de Dorénaz et du Salantin, la différence Δ des rapports $\delta^{34}\text{S}$ entre la barytine et la galène nous a permis de déterminer la température de formation de ces minéralisations.

5.5.1 Les roches métamorphiques et magmatiques

Les sulfures disséminés des paragneiss, amphibolite et marbre présentent un rapport $\delta^{34}\text{S}$ proche de 0. Par rapport à cette moyenne, les valeurs les plus «extrêmes» sont celles du marbre de Gré Delley (-2,8‰) et de l'orthogneiss de St.-Barthélemy (+1,7‰). Ces valeurs homogènes, qui caractérisent les roches du socle cristallin (granitoïdes carbonifères non inclus), résultent d'un rééquilibrage à mettre en relation avec le métamorphisme varisque de faciès amphibolite.

Les sulfures des granitoïdes des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc possèdent des rapports $\delta^{34}\text{S}$ parfois surprenants:

- la granodiorite ordovicienne de type I du Luisin et dont la mise en place est peut-être à mettre en relation avec la formation du skarn à Fe-As-W-(Au) de Salanfe, possède un rapport $\delta^{34}\text{S}$ moyen de +2,6‰;
- la monzonite de Pormenaz (+3,1‰) et le granite des Montées Pélissier (+19,6‰) résultent du premier événement magmatique carbonifère, vers 330 Ma;
- le granite de Vallorcine de type S (+19,4‰) et la granodiorite de Fully (-8,2‰) résultent du second événement magmatique carbonifère, vers 307 Ma;
- la grande masse de granitoïdes du Mont Blanc est l'expression du troisième événement magmatique carbonifère, vers 303 Ma. On y distingue une monzodiorite (+8,2‰ pyrite, +2,8‰ molybdénite) qui constitue l'essentiel de l'intrusion ainsi qu'un important complexe filonien de bordure avec des aplites (+2,8‰ molybdénite) et des rhyolites \pm porphyres quartzifères (+2,9‰ molybdénite).

Selon HOEFS (1980), les valeurs du rapport $\delta^{34}\text{S}$ des granitoïdes européens se situent entre -4 et +9‰. Malgré leur âges différents, les granites des Montées Pélissier et de Vallorcine se singularisent par un rapport $\delta^{34}\text{S}$ anormalement élevé, d'environ +20‰. L'explication la plus plausible à ce phénomène, mais discutable sur le plan paléogéographique, fait appel à la contamination des magmas par du S enrichi en ^{32}S dont l'origine est à rechercher dans les sulfates marins. Au Carbonifère précoce, ces derniers présentent un rapport $\delta^{34}\text{S}$ très élevé de l'ordre +24‰, diminuant progressivement pour atteindre +15‰ à la limite Carbonifère/Permien (CLAYPOOL et al. 1980).

5.5.2 Les minéralisations uranifères

Les sulfures et séléniures des filons bréchiques uranifères de la Creusaz ont fait l'objet de 22 analyses. La moyenne est de -0,8‰, avec des extrêmes à -7,6‰ et +0,9‰. Les sulfures des autres gîtes du même type (Les Boitses, Gré Delley, Plex, Van d'en Bas, Tré les Eaux) montrent également des valeurs moyennes identiques à celles de La Creusaz. Cette signature isotopique étant identique à celles des paragneiss encaissants, ces derniers sont donc les sources probables du S des minéralisations. Avec ses valeurs très positives (+19,4‰), le granite de Vallorcine est une source à exclure.

La pyrite du granite de Vallorcine épiyéritisé, des Eserts près de Giétroz, montre un rapport moyen de +0,6‰.

Le S de cette minéralisation n'a donc pas de lien avec le granite et sa source est à rechercher dans le socle gneissique.

La seule minéralisation uranifère liée à un orthogneiss mylonitisé, celle des cantines de Barberine, montre un rapport de -2,1‰ pour la pyrite.

Quant au pyrobitume, lié au dépôt tardif de calcite dans le filon bréchique uranifère des Boitses, il accuse un rapport $\delta^{34}\text{S}$ très élevé: +12,11‰. Cette valeur est similaire à celles des sulfates marins du permo-carbonifère dont les rapports varient de +15‰ à +12‰ (CLAYPOOL et al. 1980). Contrairement au C, les rapports $\delta^{34}\text{S}$ de la matière organique fossile ne montrent pas d'enrichissement en isotope léger (^{32}S). Cette singularité résulte de la réduction quantitative du sulfate présent dans l'eau lors de la maturation de la matière organique. Ce phénomène est bien connu dans les gisements de pétrole, de charbon ou d'asphalte (THODE & REES 1970, SMITH & BATTIS 1974, MEISSER et al. 2000).

5.5.3 Les filons pyriteux

Les filons à pyrite seule (St.-Barthélemy, Cadola, Les Cuisons) possèdent des rapports $\delta^{34}\text{S}$ variant de -2,3 à +4,4‰. Dans ce cas également, le socle gneissique est impliqué comme source du S.

5.5.4 Les minéralisations liées à la transgression triasique et les évaporites

L'analyse systématique du rapport $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates du Trias moyen à tardif permet de démontrer le rôle essentiel du sulfate marin dans la formation *per descensum* de certaines minéralisations filoniennes localisées dans le socle cristallin.

Le ciment des arkoses et des grès issus de la transgression marine au Trias moyen à tardif est très souvent constitué de fluorite et de barytine. Ce minéral résulte de la précipitation du Ba^{2+} , probablement issu de l'altération des feldspaths, par les saumures marines enrichies en sulfate grâce à l'intense évaporation et la capillarité (BARBIER 1976).

La sédimentation se poursuit au Trias tardif avec le dépôt de dolomies et d'évaporites. La genèse de ces roches est liée à la présence de grandes quantités de saumures. Grâce à des failles résultant du régime d'extension tectonique propre à cette époque, les saumures circulent dans le socle cristallin et précipitent des minéraux: barytine près de la paléosurface, fluorite, quartz et sulfures en profondeur.

Le lien génétique entre ces différents dépôts est clairement établi par les mesures du rapport $\delta^{34}\text{S}$ dans les sulfates des massifs cristallins externes et ceux des domaines Parautochtone et Ultrahelvétique (figure 5.5).

5.5.4.1 Barytine des arkoses et grès

Dans la couverture du massif des Aiguilles Rouges, la barytine du ciment des arkoses et grès du Trias moyen à tardif possède un rapport $\delta^{34}\text{S}$ moyen de $+17,9 \pm 1,8$ ‰. Il est de +16,0‰ dans la barytine des arkoses de Charrat (couverture du massif du Mont Blanc). Dans le vallon de Tré les Eaux, la pyrite, rarement présente, montre un rapport de -0,2‰ traduisant ainsi une réduction bactérienne du sulfate.

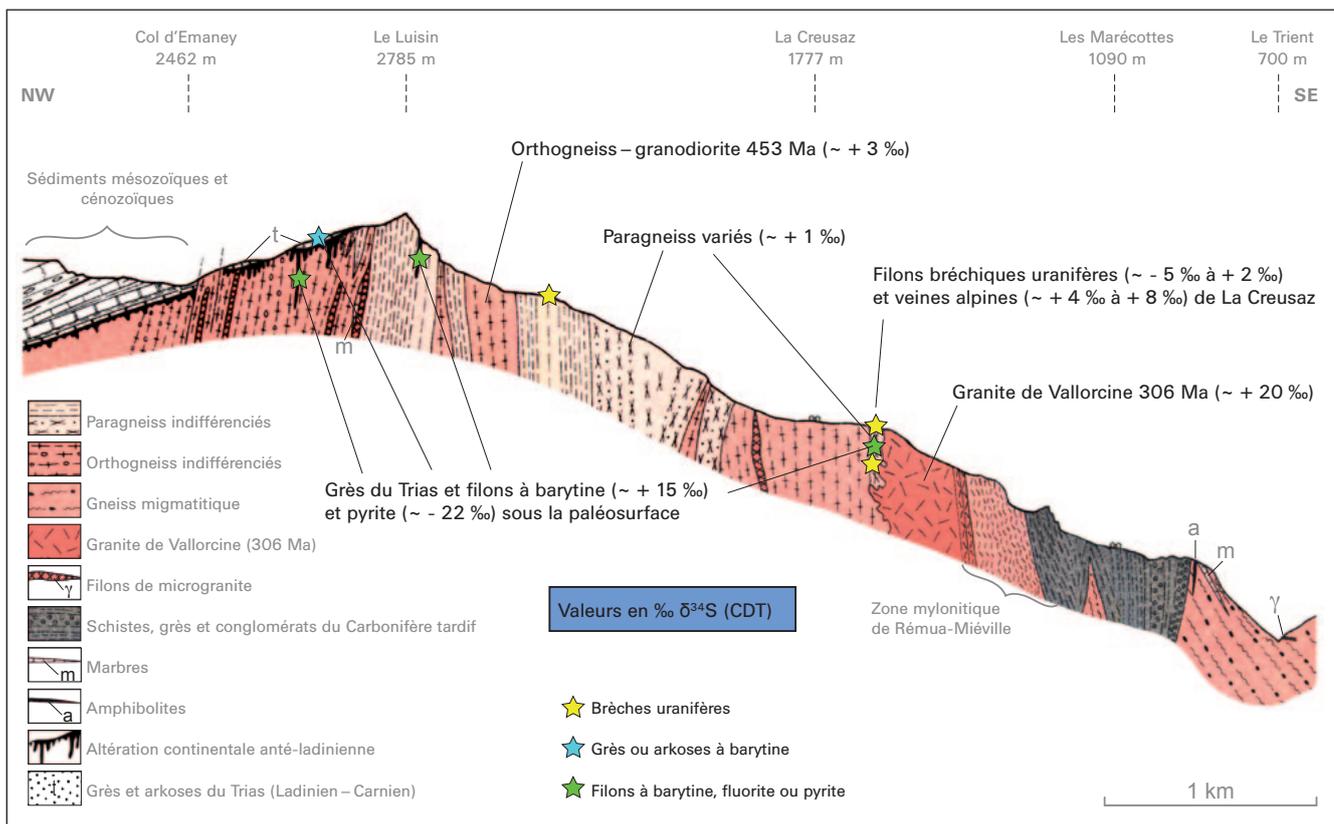


Figure 5.4: Coupe géologique du secteur Luisin-La Creusaz-Les Marécottes avec les données isotopiques du soufre des roches et des minéralisations. Modifié d'après COLLET et al. (1952).

5.5.4.2 Evaporites, dolomies et calcaires du Trias

L'anhydrite et le gypse des évaporites du Trias tardif de l'Ultrahelvétique (Nappe de Bex) ou du Pennique (Zone Submédiane) ont des rapports $\delta^{34}\text{S}$ oscillants entre +13,1‰ et +16,7‰ avec une moyenne à +15,3‰. On notera que, dans le cas de l'anhydrite, la valeur la plus basse de +13,1‰ correspond à un échantillon issu de l'Ultrahelvétique. Les anhydrites du Pennique des Préalpes montrent des valeurs plus élevées comprises entre +14,8‰ et +16,7‰. Bien que des analyses supplémentaires seraient à faire, il faut relever que la valeur mesurée pour l'anhydrite de l'Ultrahelvétique correspond à celles mesurées dans les évaporites de Bavière et du Tirol (Berchtesgaden, Hallein, Hallstadt, Ischl) datées du Trias précoce (SCHAUBERGER 1986).

Le gypse de Charrat (couverture du massif du Mont Blanc) possède un rapport de +16,8‰ et l'anhydrite du tunnel du Lötschberg (massif de l'Aar) de +22,6‰.

A des fins comparatives, nous avons également analysé trois anhydrites du Pennique: tunnel hydroélectrique Hongrin-Léman (+14,9‰), tunnel du Simplon (+15,2‰) et galerie NLFA de Biasca (+17,3‰).

Des comparaisons peuvent être faites avec les grands dépôts évaporitiques du nord de la Suisse (RICK 1990) et de l'Allemagne (HOLSER 1977). Les oscillations du $\delta^{34}\text{S}$ sont de l'ordre de +15‰ à +18‰ avec une moyenne vers +16‰ pour le Keuper (Trias tardif germanique) et de +17‰ à +23‰ avec une moyenne vers +20‰ pour le Muschelkalk (Trias moyen germanique). Dans un même laps de temps, des variations sont possibles si l'évaporite est séparée de la mer.

La célestine filonienne dans les dolomies des séquences évaporitiques de l'Ultrahelvétique de Bex possède des rapports $\delta^{34}\text{S}$ élevés, entre +20,2‰ et +25,6‰. Elle est toujours associée à des sulfures avec des rapports $\delta^{34}\text{S}$ bas: galène (+11,6‰) et sphalérite (+14,5‰). Ces valeurs sont typiquement le résultat d'une réduction bactérienne du sulfate d'origine évaporitique avec enrichissement de ^{32}S dans les sulfures et appauvrissement dans la célestine résiduelle.

A titre indicatif, la célestine d'un calcaire anisien à brachiopodes et crinoïdes de St-Triphon (Préalpes, domaine Pennique) décrite par BAUD (1984), possède un rapport moyen de +23,1‰. La célestine n'étant pas associée à des sulfures, la réduction bactérienne n'est pas à l'origine de cette valeur élevée. Par contre, ce rapport correspond à celui de l'eau de mer du Trias moyen (HOLSER 1977). Il représente la signature d'une diagenèse dans des conditions hypersalines.

5.5.4.3 Filons à barytine et (ou) à pyrite dans le socle cristallin près de la paléosurface

Ce type de minéralisation *per descensum* est fréquent sous la paléosurface des massifs cristallins externes. La barytine filonienne est ubiquiste dans les conditions oxydantes dues à la proximité de la paléosurface et sa valeur $\delta^{34}\text{S}$ moyenne de +15,3‰ correspond bien à celle de l'eau de mer de l'époque. De la pyrite s'associe à la barytine dans ces filons, elle peut même devenir prépondérante avec la profondeur, les conditions réductrices favorisant sa forma-

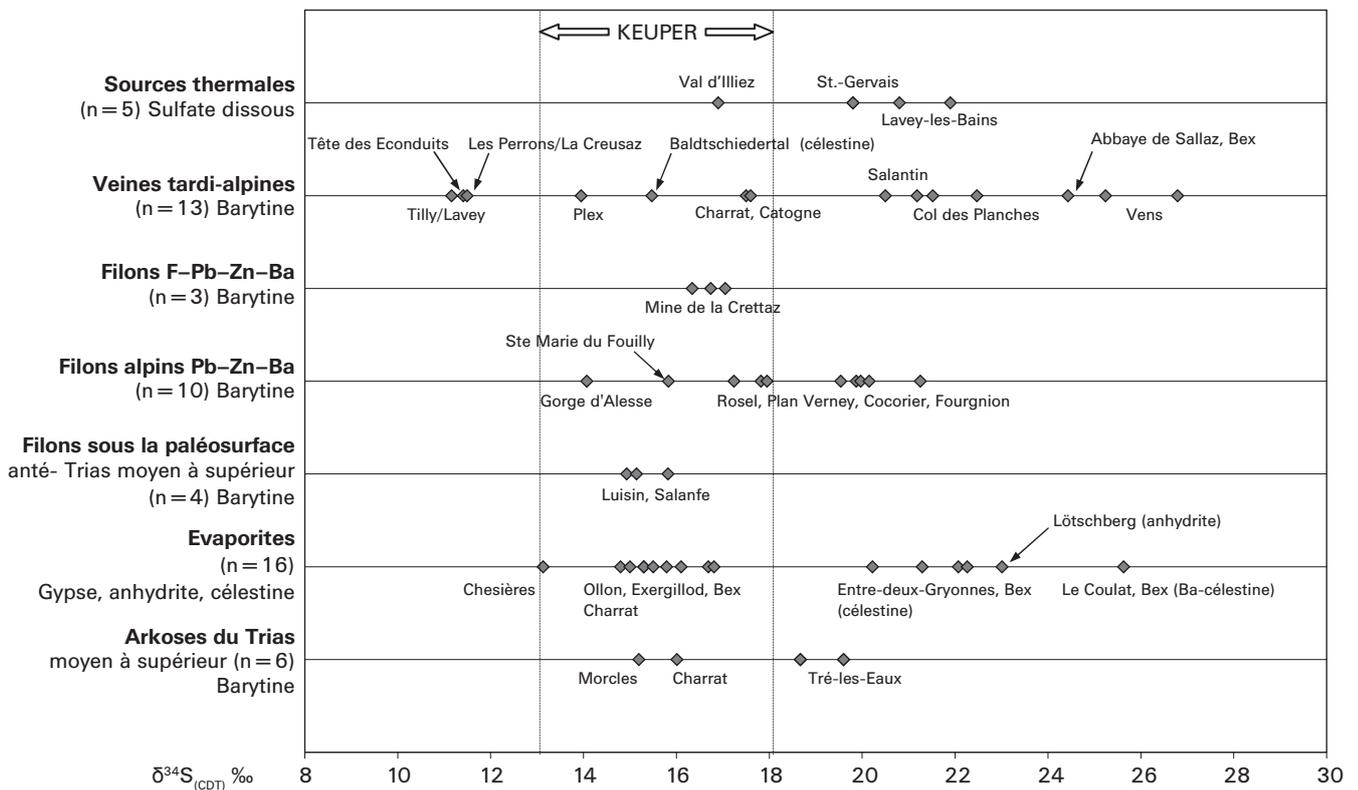


Figure 5.5: $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates des domaines helvétique, ultrahelvétique et Préalpes - Pennique (Valais et Vaud) selon leur mode d'occurrence.

tion aux dépens de la barytine. La pyrite possède alors des valeurs $\delta^{34}\text{S}$ très basses, jusqu'à $-22,9\text{‰}$, traduisant ainsi une forte réduction bactérienne alors que celles de la barytine associée augmentent jusqu'à $+19,6\text{‰}$. Le cas des filons dans le socle et de l'arkose du Vallon de Tré les Eaux en sont d'excellents exemples.

Située à -1400 m sous la paléosurface, la pyrite massive du filon non uranifère de la galerie 112, quartier Gisiger à La Creusaz, présente un rapport $\delta^{34}\text{S}$ de l'ordre de $-14,1\text{‰}$. Là également, son origine est clairement liée à une réduction bactérienne.

5.5.4.4 Filons à F-Pb-Zn-Ba

De telles minéralisations sont connues dans la partie septentrionale du massif du Mont Blanc. Les plus importantes sont celles des Trappistes et de galeries de prospection de La Crettaz au Mont Chemin (WEHRLI 1921, LADAME 1930, 1935, WUTZLER 1983). Elles se localisent dans des mylonites bordant une intrusion de porphyre quartzifère, elle-même liée à la mise en place du granite du Mont Blanc. Avec des réserves atteignant $300\,000\text{ t}$ à 50% , le gisement de fluorite de La Crettaz est le plus important de Suisse (HUBACHER 1982).

La genèse de ces filons à fluorite dominante pose un épineux problème de métallogénie, il serait effectivement tentant de mettre en parallèle leur formation avec l'intrusion granitique du Mont Blanc, ce que de nombreux auteurs ont fait dans le passé. Toutefois, la proximité de ces filons avec la paléosurface triasique, marquée par des

arkoses et des grès à ciment de barytine et de fluorite, ainsi que leur relation très probable avec de grandes dislocations tardi-varisque laissent entrevoir un âge de minéralisation triasique à post-triasique. Tout comme dans le cas des filons de barytine des Aiguilles Rouges, la circulation des fluides se serait faite *per descensum*, dans les fractures du socle cristallin, de solutions saturées en éléments minéralisateurs, puis précipitation. Un tel mode de formation a déjà été établi pour de nombreux gisements filoniens de fluorite du Massif Central, des Corbières, des Vosges ainsi qu'au Rocheray en Savoie (THIBIÉROZ 1982).

La barytine est peu fréquente dans les filons du Mont Chemin. Ces derniers présentent une zonation peu marquée mais classique pour ce type de gisements: quartz près de la surface - barytine - fluorite - sulfures (galène, sphalérite, chalcopryrite) - calcite en profondeur. La barytine analysée provient du filon de La Crettaz proche de la paléosurface, alors que celui des Trappistes qui en est éloigné semble en être totalement dépourvu.

Le rapport $\delta^{34}\text{S}$ de $+16,7 \pm 0,3\text{‰}$ de la barytine du filon de La Crettaz est identique à celui de la barytine constituant le ciment des arkoses qui oscille entre $+16,0$ et $+17,5\text{‰}$ à Jeur Verte dans la couverture triasique du Mont Chemin.

Le lien génétique entre ces filons et les minéralisations synsédimentaires est clairement établi grâce au rapport $\delta^{34}\text{S}$ de la barytine. Ainsi un mode de formation classique *per descensum* est invoqué dans la formation des filons à F-Pb-Zn-Ba du Mont Chemin. Cette hypothèse est encore renforcée par l'étude des isotopes du Pb dans la galène (cf. chapitre 5.6).

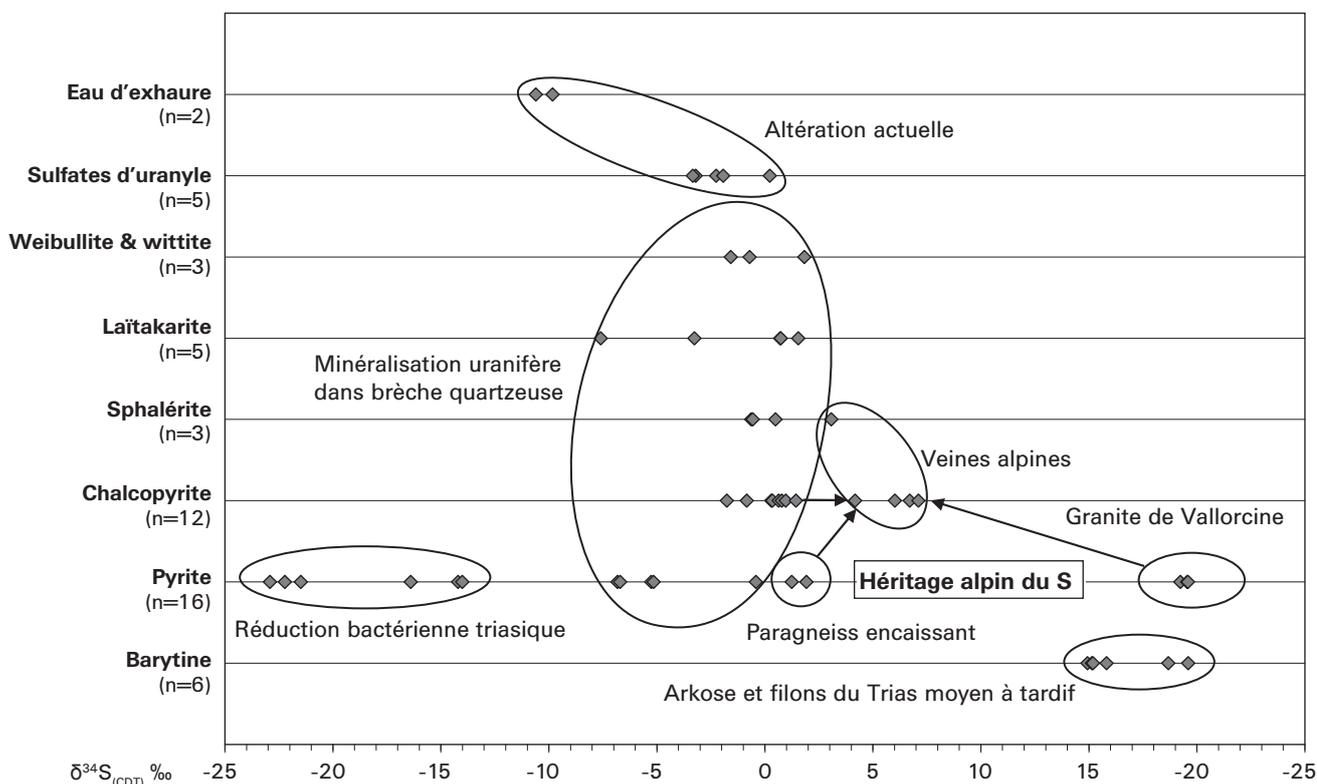


Figure 5.6: $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures, sélénifères et sulfates du gisement de La Creusaz et de ses environs.

5.5.5 Les filons alpins à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)

Nos analyses ont porté essentiellement sur trois corps filoniens:

- le filon de Fourgnion près d'Alesse encaissé dans un grès du Carbonifère tardif;
- le filon de Plan Verney, vallon de St-Barthélemy dans le grès arkosique du Trias moyen;
- le filon du chalet de Cocorier, Dent du Salantin, encaissé dans un orthogneiss.

Ils ont été choisis en fonction de la nature différente de leur encaissant et d'observations texturales montrant une cristallisation synchrone de la barytine et de la galène permettant ainsi d'utiliser ce couple comme géothermomètre. D'autres gîtes également semblables ont été étudiés à titre indicatif.

Le rapport $\delta^{34}\text{S}$ de la barytine est très variable. Il s'étend de +0,65‰ (Ste Marie-du-Fouilly 1) à +21,1‰ (Plan Verney). POLLIAND & MORITZ (1999) citent des valeurs atteignant jusqu'à +27,1‰ pour la barytine de la mine de l'Argentière à Pormenaz. Cette grande variabilité au sein d'un même type de minéralisation s'explique par un fractionnement lié à la précipitation, en volumes variables selon chaque gîte, de barytine et de sulfures. La très faible solubilité de la barytine empêche son transport en grandes quantités.

Dans les gîtes hydrothermaux de moyenne température, sa formation résulte de l'oxydation du HS^- des fluides en $(\text{SO}_4)^{2-}$ puis d'une précipitation au contact de solutions baryfères (BLOUNT 1977). Contrairement aux gîtes sédimentaires ou filoniens *per descensum* liés à une transgression

marine, cette oxydation au fractionnement incontrôlable empêche d'utiliser le rapport $\delta^{34}\text{S}$ de la barytine comme traceur pour les gîtes hydrothermaux.

5.5.5.1 Thermométrie isotopique du couple barytine-galène

La température est calculée à l'aide de l'équation suivante (OHMOTO & LASAGA 1982):

$$27) \quad \Delta^{34}\text{S}_{\text{barytine-galène}} = \delta^{34}\text{S}_{\text{barytine}} - \delta^{34}\text{S}_{\text{galène}} \\ \approx 1000 \ln \alpha = A(10^6/T^2) + B$$

$$\alpha = (1000 + \delta^{34}\text{S}_{\text{barytine}}) / (1000 + \delta^{34}\text{S}_{\text{galène}})$$

T en °K

$$A = 6,50 \pm 0,3 \text{ (MIOSHI et al., 1984)}$$

$$B = 0,56 \pm 0,5 \text{ (OHMOTO & LASAGA 1982)}$$

La température calculée ainsi est fiable dans une plage de 200 à 400 °C et l'incertitude vers 300 °C est de ± 10 °C.

Les températures obtenues sont les suivantes:

Fourgnion: 245 °C

Plan Verney: 290 °C

Chalet de Cocorier: 280 °C

Elles concordent avec les valeurs de l'ordre de 255 °C à 270 °C obtenues avec la même méthode par POLLIAND & MORITZ (1999) dans des minéralisations semblables à Pormenaz dans la partie occidentale du massif des Aiguilles Rouges.

5.5.6 Les veines tardi-alpines

L'interprétation des valeurs du rapport $\delta^{34}\text{S}$ des barytines et célestines des veines tardi-alpines est difficile. Les valeurs s'étendent sur une large gamme, de $-9,3\text{‰}$ pour une barytine du flysch parautochtone du Val d'Iliez, à $+26,7\text{‰}$ dans le cas d'une barytine du gneiss de Vens, massif du Mont Blanc. De plus, la barytine est généralement un minéral accessoire dans le contenu des fissures.

Les valeurs proches de $+16\text{‰}$ s'expliquent aisément par la mobilisation du sulfate triasique issu d'arkoses voire de grès proches ou recelant des veines alpines. Les valeurs basses résultent de l'oxydation de HS^- des fluides hydrothermaux en sulfate. L'explication des valeurs supérieures à $+20\text{‰}$ est par contre plus ardue. Nous proposons deux interprétations:

- Réduction incomplète du sulfate en sulfure. Lors de ce processus, ^{32}S est sélectivement extrait et déposé sous la forme de sulfures ce qui provoque une élévation du $\delta^{34}\text{S}$ dans le sulfate résiduel. Compte tenu de la température de formation des veines tardi-alpines nettement supérieure à 100°C , la réduction enzymatique biologique est exclue et seul le phénomène de réduction thermo-chimique abiotique, beaucoup plus lent, peut être invoqué. Dans les veines alpines, les sulfures sont sporadiques, quoique plus fréquents que la barytine. Bien que de telles inclusions n'aient jamais été observées pour l'instant dans le massif des Aiguilles Rouges, la présence d'inclusions fantômes d'anhydrite dans le quartz des fissures alpines est bien connue dans les Alpes centrales (MEISSER & MEISSER-ISENRING 1997). Ces reliques sont les témoins de la richesse en sulfate des fluides hydrothermaux tardi-alpins.
- Influence du sulfate marin tertiaire. Les valeurs $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates marins au Tertiaire varient entre $+20$ et $+23\text{‰}$ (CLAYPOOL et al. 1980). Du reste, nous avons mesuré des rapports de $+21,2\text{‰}$ dans la barytine diagénétique des marnes des Couches Rouges du Paléocène des Préalpes et $+23,1\text{‰}$ dans la célestine de la molasse marine Miocène de Lausanne. L'introduction d'eau de mer à une profondeur de l'ordre de 8 km lors de la formation de ces veines exige un système hydrothermal convectif difficilement imaginable.

5.5.7 Les sulfates d'uranyle et les sulfates de Fe néoformés

Ces minéraux résultent de l'oxydation actuelle de la pyrite et de la chalcopyrite à La Creusaz.

Sulfates d'uranyle et gypse néoformés

Leur rapport $\delta^{34}\text{S}$ oscille entre $-3,34\text{‰}$ (zippéite) et $+0,22\text{‰}$ (johannite). Il correspond à ceux des sulfures primaires.

Sulfates de Fe néoformés

Copiapite ($-15,1\text{‰}$), römerite ($-14,5\text{‰}$) et voltaïte ($-16,6\text{‰}$) possèdent un rapport $\delta^{34}\text{S}$ identique à celui de leur substratum de pyrite ($-14,0\text{‰}$ à $-16,5\text{‰}$) dont ils résultent par oxydation.

Dans le cas de La Creusaz, des formes bactériennes ont été mises en évidence au SEM sur la pyrite en cours d'oxydation. Ces microorganismes seraient responsables de l'oxydation des sulfures. Du reste, dans le cas de la pyrite massive de la galerie 112, la stérilisation des échantillons par chauffage 2 h à 160°C ou par de puissants bactéricides (hexachlorophène, phénol, chlorure de benzalkonium, sulfaméthoxazole/triméthoprime) stoppent cette altération. Ces traitements assurent la bonne conservation de la pyrite en collection.

Comme le montrent les mesures des rapports $\delta^{34}\text{S}$, contrairement à la réduction bactérienne des sulfates en sulfures, l'oxydation des sulfures en sulfates ne produit pas ou très peu ($\sim 1\text{‰}$) de fractionnement isotopique. Ce phénomène avait déjà été observé lors d'expériences en laboratoire (TAYLOR et al. 1984) mais à notre connaissance, c'est la première fois qu'il est observé sur des sulfates néoformés dans un milieu naturel.

5.5.8 Les eaux

5.5.8.1 *L'eau d'exhaure de la mine de La Creusaz*

Quelques analyses ont été réalisées sur l'eau d'exhaure percolant au travers du stock de minerai riche entreposé dans la galerie 111 du quartier Gisiger à La Creusaz. Le rapport $\delta^{34}\text{S}$ est de $-10,2 \pm 0,4\text{‰}$. Il est intermédiaire entre les valeurs mesurées dans les sulfates d'uranyle et les sulfates de Fe néoformés traduisant bien le mélange de minerais de différentes origines.

5.5.8.2 *Les eaux thermales*

Le massif des Aiguilles Rouges et les massifs limitrophes, recèlent des sources thermales, dont celle de Lavey-les-Bains qui sourd dans les paragneiss et qui se singularise par sa température élevée de 63°C . Les données inédites du rapport $\delta^{34}\text{S}$ nous ont été amicalement fournies par M.G. Bianchetti. Nous avons comparé ces résultats avec les nombreuses mesures effectuées sur les sulfates des roches du massif et de ses environs (figure 5.5). Compte tenu du fractionnement entre SO_4^{2-} et HS^- , résultant de la réduction bactérienne du sulfate et de la température, la comparaison directe avec les minéraux est hasardeuse. C'est le cas des eaux thermales de Lavey-les-Bains et de St. Gervais-les-Bains, riches en HS^- et dont le SO_4^{2-} présente une valeur $\delta^{34}\text{S}$ élevée.

Néanmoins, l'eau thermale de Val d'Iliez est si sulfatée ($13\,000\text{ ppm SO}_4^{2-}$) qu'une comparaison peut être tentée. Cette eau (30°C), présente un rapport $\delta^{34}\text{S}$ de $+16,9\text{‰}$ identique à celui des sulfates des roches du Trias moyen à tardif de la région. Dans le massif des Aiguilles Rouges, lors de la tectonique alpine, les évaporites et les dolomies très plastiques ont constitué un niveau de décollement séparant les domaines autochtone et parautochtone. Sur le terrain, ce niveau de décollement correspond aux cornieules dolomitiques poreuses, localement riches en sulfates et qui affleurent sur le plateau de Salanfe. Il est donc très probable que l'eau thermale de Val d'Iliez acquière sa richesse en SO_4^{2-} et sa signature isotopique en circulant dans ce niveau de décollement.

5.5.9 Synthèse: le cas du gisement de La Creusaz

Nous avons déjà discuté cas par cas de l'origine des rapports $\delta^{34}\text{S}$ des diverses roches ou minéralisations.

Le rapport $\delta^{34}\text{S}$ est un marqueur géologique très efficace. Cette affirmation est particulièrement vraie dans le cas du gisement uranifère de La Creusaz et de ses environs (figures 5.4 et 5.6). Il faut bien relever que la présence dans ce secteur minéralisé de sulfures et de sulfates ayant des rapports $\delta^{34}\text{S}$ très différents est une véritable aubaine favorisant grandement l'interprétation des résultats. Ainsi les paragneiss ont un $\delta^{34}\text{S}$ de $\sim +1\%$, le granite de Vallorcine bordant les minéralisations de $\sim +20\%$ et les sulfates et sulfures du Trias moyen à tardif cachetant cet ensemble de $\sim +15\%$ et $\sim -22\%$. En comparant les valeurs du $\delta^{34}\text{S}$ des roches avec celles des minéralisations, nous pouvons distinguer à La Creusaz trois phases de minéralisation en fonction de l'héritage du S:

- Minéralisation uranifère localisée dans des brèches et dont les valeurs $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures est de $\sim -1\%$. Le paragneiss encaissant est la source du S.
- Filon pyriteux non uranifère du quartier Gisiger avec $\delta^{34}\text{S}$ $\sim -14\%$. La source du S est à rechercher dans la réduction bactérienne de sulfate marin au Trias. Comme ce filon constitue le toit d'un filon bréchique uranifère, il résulte d'une réactivation d'une faille N 140° avec migration de saumures depuis la paléosurface (-1400 m) et réduction de ces dernières par des bactéries.
- Veines alpines du quartier Juillard recoupant les brèches uranifères avec $\delta^{34}\text{S}$ $\sim +5\%$. Le S des sulfures de ces veines résulte d'un mélange, hérité des paragneiss ou des brèches uranifères et du granite de Vallorcine, qui lui confère sa valeur $\delta^{34}\text{S}$ positive. Au sein des brèches uranifères du quartier Gisiger, de minces veines de pyrite ont un rapport $\delta^{34}\text{S}$ de $\sim -6\%$, traduisant certainement un mélange du S de la brèche uranifère avec celui du filon pyriteux triasique.

Actuellement, nous assistons à une phase de déminéralisation à petite échelle du gisement, essentiellement sous l'influence de l'eau. Ainsi l'eau d'exhaure du quartier Gisiger possède un $\delta^{34}\text{S}$ de $\sim -6\%$ héritée de l'oxydation des sulfures primaires.

Cette valeur négative contraste avec celles des eaux de surfaces généralement positives. Dans le cadre d'études environnementales, cette forte différence est un atout précieux qui permettrait ainsi de tracer l'influence des eaux de la mine riches en U et en métaux lourds dans l'aquifère local.

5.6 Géochimie isotopique du plomb

Nous avons appliqué systématiquement cette méthode aux principaux gîtes minéraux du massif des Aiguilles Rouges. Les rapports isotopiques du Pb de 15 sulfures, sulfosels et séléniures ont été mesurés par B. Guénette-Beck à l'aide de l'ICP-MS multicollecteur de l'Institut de géologie isotopique de l'Université de Berne. Les résultats sont présentés dans le tableau 5.3.

Le graphique $\alpha = {}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ versus $\beta = {}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ de la figure 5.7 permet de faciliter l'interprétation des résultats. L'essentiel des minéraux de Pb analysés présente des rapports α situés entre 18,20 et 18,85 et β entre 15,60 et 15,70 qui caractérisent les minéralisations varisques et alpines. Quant au rapport $\gamma = {}^{208}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, il varie assez peu, excepté dans deux cas.

5.6.1 Les brèches uranifères

Nous avons étudié la cosalite de Plex associée à de la coffinite ainsi que les séléniures et séléniosels de La Creusaz. Il apparaît que la cosalite de Plex et la laïtakarite de La Creusaz ont une composition isotopique très proche. Ces espèces ne présentent pas d'enrichissement anormal en Pb radiogénique issu des minéraux primaires d'U associés. *Cette observation est fondamentale: elle démontre le synchronisme du dépôt de l'U primaire et de ces minéraux et par là-même, de leurs composants le Bi et le Se.*

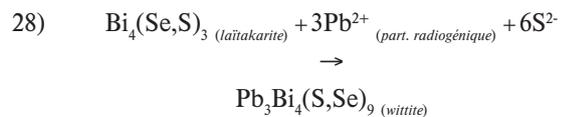
Les rapports du Pb de la cosalite et de la laïtakarite se situent de part et d'autre de l'isochrone combinée à 250 Ma selon les courbes d'évolution de CUMMING & RICHARDS (1975) et STACEY & KRAMERS (1975). Nous avons calculé les âges apparents de ces minéraux grâce au modèle d'évolution à deux stades selon STACEY & KRAMERS (1975). Nous avons utilisé les constantes suivantes: $\alpha = 11,152$ et $\beta = 12,998$ (dès 3,70 Ga). Les âges obtenus sont:

Laïtakarite, La Creusaz: 239 ± 7 Ma

Cosalite, Plex: 256 ± 18 Ma

Comme tous les âges Pb/Pb ces valeurs doivent être considérées avec prudence.

Quant aux séléniosels wittite et weibullite, ils possèdent des rapports α très élevés, de 22,00 et 26,27 respectivement. Ceci traduit incontestablement un apport de Pb radiogénique issu de l'uraninite associée. Ces séléniosels sont postérieurs à la laïtakarite et nous proposons le mode de formation suivant par les réactions suivantes (MEISSER & BECK 2000):



Du reste les observations texturales montrent que les séléniosels wittite et weibullite, ainsi que le bismuth natif, se sont développés au dépend de la laïtakarite. Quant à la chalcopyrite associée, elle présente également une valeur α élevée, de 24,87, traduisant son dépôt synchrone avec la wittite et la weibullite.

Les rares analyses isotopiques du Pb réalisées sur des séléniures dans des gisements filoniens d'U ont toujours montré des rapports élevés traduisant par là une formation très tardive aux dépens de l'uraninite (extraction du Pb radiogénique). C'est le cas du gîte de Chaméane, Puy-de-

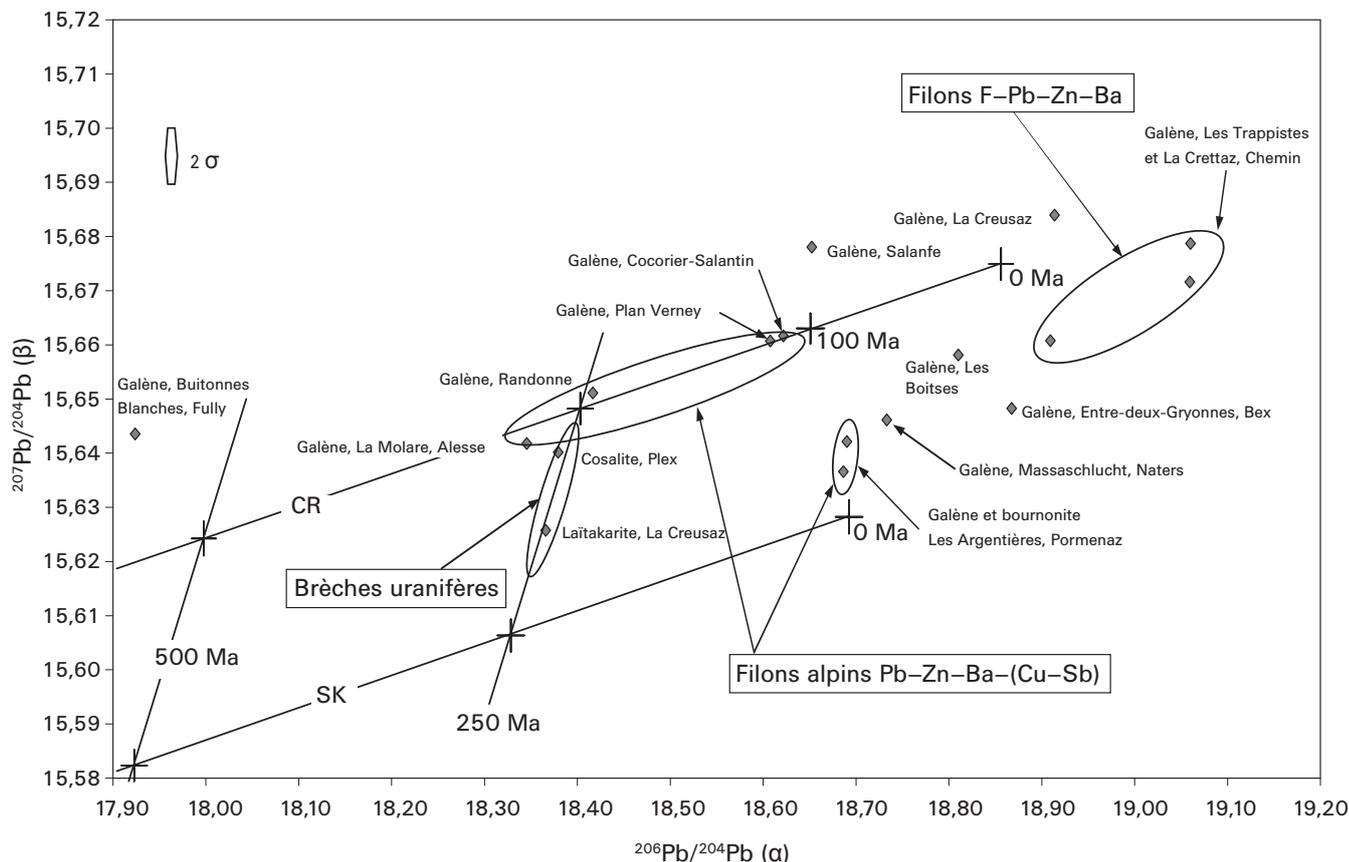


Figure 5.7: Compositions isotopiques et âges de quelques minéralisations du domaine tectonique Helvétique ($n=19$). Les isochrones sont les modèles à deux stades de CUMMING & RICHARDS (1975) et de STACEY & KRAMERS (1975).

Dôme (MARCoux 1986) et de Schlemma-Alberoda, Erzgebirge (GOLUBEV et al. 2002). Il se pose alors le problème de l'âge de l'apparition du Se dans la minéralisation, certains auteurs considérant une venue tardive du Se indépendante de celle de l'U. Or les filons à Se sans U sont très rares et ne sont pas connus dans les provinces uranifères.

De ce fait, et compte tenu de conditions physico-chimiques de dépôt de l'uraninite et des séléniures (cf. diagrammes des figures 4.13 et 4.14), il paraît évident que le Se se dépose en même temps que l'U. Cela est clairement le cas à La Creusaz avec la laïtakarite. Dans les gîtes étrangers cités plus haut, le Se est probablement adsorbé par l'uraninite, variété pechblende, lors de son dépôt, et à l'occasion d'un événement thermique tardif, il est libéré pour se combiner avec le Pb radiogénique et ainsi former des séléniures.

5.6.2 Les filons alpins à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb)

On constate que, malgré un âge identique et des températures de formation semblables (cf. chapitre 5.5.5), ces gîtes ont des rapports isotopiques du Pb différents. Mis-à-part les rapports des Argentières, dans le monzogranite de Pormenaz, les rapports des gîtes de la partie orientale du massif s'alignent sur la même courbe d'évolution. Ce phénomène paradoxal (âge de formation identique mais rapports différents) peut s'expliquer par le mélange d'un Pb homogène d'un socle cristallin polymétamorphique avec un Pb plus radiogénique issu d'une source régionale comme des sédi-

ments tectoniquement enfouis («Zone Infra-Rouges»?). Un tel mécanisme singulier a déjà été proposé dans le cas du district de Kootenay Arc au Canada par SINCLAIR (1966).

Nous retrouvons là aussi cette origine profonde déjà citée dans le cas des isotopes de l'H et proposée sur la base des isotopes de Sr dans la barytine des filons de Pormenaz par POLLIAND & MORITZ (1999). Il est du reste très étonnant de constater que la composante radiogénique du Pb des galènes soit si faible à La Molare et à Plan-Verney. Pourtant ces deux gîtes sont encaissés dans des roches détritiques qui, comme il est généralement admis, se caractérisent par leur richesse en Pb radiogénique. Ces roches auraient plutôt joué un rôle de piège passif et non de source de Pb.

5.6.3 Les filons à F-Pb-Zn-Ba

La galène des minéralisations fluorées des Trappistes et de La Crettaz, massif du Mont Blanc, présente une composante très radiogénique. C'est aussi le cas de la minéralisation à galène, sphalérite et célestine de Bex, liée aux évaporites du Trias tardif et aux schistes noirs du Lias inférieur. Cette particularité a été également observée par MARCOUX (1986) dans les filons fluoro-barytés et les gîtes stratiformes français et dans lesquels $\alpha > 18,20$ et $\gamma > 38,80$. L'origine d'un Pb si urano- et thorogénique résulte du lessivage par des saumures de roches détritiques recelant des minéraux uranifères et thorifères (zircon, allanite, mona-

zite, thorite, uraninite magmatique) ou de schistes sombres riche en U.

Ces données confortent l'origine *per descensum* post-Trias moyen pour les filons F-Pb-Zn-Ba du Mont Chemin comme nous l'avons déjà démontré avec les isotopes du S (cf. chapitre 5.5.4).

5.6.4 Les veines tardi-alpines

La rare galène rencontrée dans les fissures tardi-alpines montre nettement un enrichissement en Pb radiogénique. Compte tenu de la remobilisation du Pb lors du métamorphisme alpin, ces valeurs sont banales.

Les galènes des veines alpines de La Creusaz et des Boîtes sont fortement radiogéniques de par leur proximité avec des brèches uranifères. Les rapports α et β s'alignent sur l'isochore actuelle à 0 Ma, ce qui n'est pas étonnant compte tenu du jeune âge habituellement attribué à ce type de minéralisations: 9.9 ± 1.0 Ma au Mont Chemin (MARSHALL et al. 1998).

5.6.5 La galène des Buitonnes Blanches et de Salanfe

Voici deux cas très particuliers. La minéralisation à Pb-Zn-pyrite de Buitonnes Blanches près de Fully présente les rapports Pb/Pb les plus bas que nous ayons mesurés dans l'ensemble du massif des Aiguilles Rouges. Ces valeurs ne peuvent s'expliquer que par un âge très ancien de la minéralisation, certainement antérieur aux événements varisques. Ceci est d'autant plus étonnant que le filon des Buitonnes Blanches se situe dans la partie du massif des Aiguilles Rouge ayant subi un métamorphisme carbonifère très élevé avec migmatitisation partielle des roches. Dans de telles conditions, le Pb de cet ensemble devrait être homogénéisé. Le calcul de l'âge Pb/Pb selon le modèle d'évolution à deux stades de STACEY & KRAMERS (1975) donne un résultat de 585 ± 6 Ma à considérer avec circonspection.

Quant à la galène du skarn de Salanfe, elle est anormalement riche en Pb radiogénique compte tenu de l'âge varisque qui est proposé pour cette minéralisation (CHIARADIA 1993). Il s'agit probablement d'une remobilisation alpine.

5.6.6 Synthèse

Malgré l'absence de mesures des rapports isotopiques du Pb dans les roches du massif étudié et donc la difficulté de définir clairement les sources en métaux des minéralisations, il est possible de comparer les gîtes entre eux. Dans le cas de La Creusaz, la comparaison des rapports isotopiques du Pb dans les minéraux permet de mettre clairement en évidence des stades de formation très différents, à savoir:

- dépôt contemporain de laïtakarite et d'uraninite;
- formation tardive, par sulfuration, de wittite et de weibullite aux dépens de laïtakarite et de l'uraninite;
- veines tardi-alpines à galène non sélénifère avec un léger enrichissement en Pb radiogénique.

Des âges apparents Pb/Pb et semblables de 239 ± 7 Ma et 256 ± 18 Ma sont obtenus pour la laïtakarite de La Creusaz et la cosalite de Plex. Il faut relever au passage la contemporanéité de ces deux gîtes uranifères du même type métallogénique.

Les filons alpins à Pb-Zn-Ba-(Cu-Sb) de la partie orientale du massif présentent du Pb issu de deux sources différentes.

La genèse *per descensum* des filons à F-Pb-Zn-Ba de la partie septentrionale du massif du Mont Blanc est démontrée par leur grande richesse en Pb radiogénique résultant typiquement du lessivage de roches détritiques.

Le plomb des veines tardi-alpines possède une signature variable mais néanmoins très proche des valeurs actuelles (0 Ma). Ceci concorde avec l'âge très jeune (20–10 Ma) attribué à ces minéralisations.

Enfin la galène des Buitonnes Blanches près de Fully se singularise par des rapports très bas caractérisant un âge anté-varisque.

5.7 Datation de l'uraninite de La Creusaz par la méthode uranium-plomb

Cette analyse a été réalisée avec l'aide précieuse de I. Villa de l'Institut de géologie isotopique de l'Université de Berne. Les isotopes de Pb ont été dosés à l'aide d'un ICP-MS multicollecteur et ceux de l'U par spectrométrie TIMS.

5.7.1 Les données préliminaires

L'uraninite de La Creusaz contient très peu de Pb (0,14–0,95%) comme le montrent les analyses chimiques (cf. chapitre 3.2). Or une uraninite varisque qui n'a pas perdu son Pb doit en contenir près de 3%. L'essentiel du Pb a été extrait par sulfuration de l'uraninite et formation de wittite, weibullite et de galène fortement radiogéniques. Il est évident que la tectonique extensive au Trias et au Jurassique ainsi que l'orogénèse alpine et son métamorphisme au Tertiaire se sont accompagnées de circulations fluides provoquant des remobilisations dans le gisement. Les études des isotopes stables le démontrent bien. Suite à de tels événements, cette perte de Pb a été inévitable.

Etrangement, le paramètre de maille a_0 de l'uraninite joue le rôle de mémoire et ses valeurs correspondent à un âge varisque à tardi-varisque.

Les observations de terrain prouvent, que les brèches uranifères recourent le granite de Vallorcine, ce qui nous limite à un âge maximal de 306 ± 2 Ma (BUSSY et al. 2001).

5.7.2 Le choix de l'échantillon à dater et les problèmes analytiques

C'est un problème crucial compte tenu du risque d'échec élevé de par la présence quasi-systématique de séléniures et séléniosels de Pb en inclusions dans l'uraninite. Une étude très poussée d'une surface polie a été effectuée

Tableau 5.3.: *Rapports isotopiques du Pb des minéraux plombifères issus de quelques minéralisations du domaine tectonique Helvétique et classés selon la valeur croissante du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.*

N° éch,	N° labo	Minéral	Provenance/ gisement	Domaine tectonique	α $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (^{238}U)	Err, Std	β $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (^{235}U)	Err, Std	γ $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ (^{232}Th)	Err, Std
58235	PB765	Galène	Blanches de Buitonne, Fully, VS	Helv./Aiguilles Rouges	17,9238	0,0039	15,6436	0,0045	38,0007	0,0142
58207	PB764	Galène	La Molare, Alesse, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,3455	0,0060	15,6418	0,0083	38,3973	0,0255
58007	PB780	Laïtakarite	La Creusaz, Les Marécottes, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,3659	0,0049	15,6258	0,0056	38,3369	0,0211
58002	PB776	Cosalite	Indice de Plex, Collonges, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,3794	0,0109	15,6402	0,0140	38,3915	0,0243
58212	PB766	Galène	Randonne, Fully, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,4165	0,0060	15,6511	0,0043	38,4149	0,0231
65074	PB767	Galène	Plan-Verney, Evionnaz, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,6077	0,0093	15,6607	0,0106	38,5986	0,0296
58200	PB768	Galène	Cocorier-Salantin, Evionnaz, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,6219	0,0097	15,6616	0,0041	38,5970	0,0153
58191	PB756	Galène	Mine Robert, Salanfe, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,6524	0,0020	15,6780	0,0020	38,4753	0,0055
58246	PB769	Galène	Les Argentières, Pormenaz, F	Helv./Aiguilles Rouges	18,6863	0,0018	15,6366	0,0020	38,7029	0,0082
58247	PB781	Bournonite	Les Argentières, Pormenaz, F	Helv./Aiguilles Rouges	18,6902	0,0048	15,6422	0,0073	38,7180	0,0212
58662	PB763	Galène	Les Boitses, Morcles, VD	Helv./Aiguilles Rouges	18,8101	0,0054	15,6581	0,0047	38,5591	0,0086
58248	PB777	Galène	La Creusaz, Les Marécottes, VS	Helv./Aiguilles Rouges	18,9138	0,0047	15,6839	0,0055	38,5119	0,0205
58008	PB779	Wittite	La Creusaz, Les Marécottes, VS	Helv./Aiguilles Rouges	22,0077	0,0090	15,8255	0,0072	39,1594	0,0124
58006	PB778	Weibullite	La Creusaz, Les Marécottes, VS	Helv./Aiguilles Rouges	26,2760	0,0069	16,1162	0,0031	38,4968	0,0081
58029		Chalcopyrite	La Creusaz, Les Marécottes, VS	Helv./Aiguilles Rouges	24,8730	0,0012	16,0310	0,0010	38,5040	0,0032
MTE101	PB759	Galène	La Crettaz, Mont Chemin, VS	Helv./Mont Blanc	18,9093	0,0032	15,6608	0,0035	38,8288	0,0126
ETR102	PB752	Galène	Les Trappistes, Sembrancher, VS	Helv./Mont Blanc	19,0594	0,0042	15,6716	0,0063	38,9798	0,0161
ETR103	PB753	Galène	Les Trappistes, Sembrancher, VS	Helv./Mont Blanc	19,0600	0,0032	15,6787	0,0049	39,0088	0,0130
MAS101	PB758	Galène	Massaschlucht, Naters, VS	Helv./Aar	18,7332	0,0043	15,6462	0,0045	38,5283	0,0144
BEX101	PB749	Galène	Entre-deux-Gryonnes, Bex, VD	Ultraschweiz	18,8675	0,0022	15,6483	0,0020	38,8064	0,0063

au MEB en mode BSE afin de mettre en évidence des plages d'uraninite totalement dépourvues de minéraux de Pb (du moins en surface...). Notre choix s'est porté sur des échantillons dont la minéralogie (composition chimique et paramètre de maille a_0) était déjà bien connue, à savoir:

- uraninite en sphérolites parfaitement développées, isolées dans du quartz (effet de blindage) de la galerie I21, quartier Juillard. Malheureusement ces sphérolites étant de trop petites dimensions ($\sim 50 \mu\text{m}$), après prélèvement et dissolution, les quantités d'U et surtout de Pb ont été trop faibles pour assurer de bonnes analyses;

- uraninite centimétrique mais bréchifiée, des travaux de surface Juillard (échantillon MGL58019). L'examen MEB/BSE ne montre pas de minéraux indépendants de Pb, par contre, certains secteurs diffusent plus les électrons, traduisant ainsi une richesse en U ou en Pb. C'est dans une de ces zones que nous avons effectué le prélèvement pour datation. L'analyse chimique et le paramètre de maille sont présentés dans les tableaux 3.1 et 3.2.

Les données relatives à la datation sont synthétisées dans le tableau 5.4 et la figure 5.8.

Tableau 5.4: Résultats des mesures isotopiques et âges apparents Pb/U de l'uraninite (MGL58019) des travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz.

Données quantitatives:			
Poids [mg]	U [ppm]	Pb rad. [ppm]	²⁰⁴ Pb [ppm]
0,2	1 411,50	32,9	17,84
Rappports isotopiques Pb:			
²⁰⁶ Pb/ ²⁰⁴ Pb	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	± 1 σ [%]	
144,48	0,053344	0,3357	
Rappports isotopiques Pb/U:			
²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	± 1 σ [%]	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	± 1 σ [%]
0,189127	0,3179	0,025714	0,109
Ages [Ma]:			
²⁰⁷ Pb/ ²³⁵ U	± 1 σ	²⁰⁶ Pb/ ²³⁸ U	± 1 σ
175,88	0,52	163,67	0,17

5.7.3 Discussion

L'âge de l'uraninite est discordant, c'est le résultat de la perte de Pb attendue. Compte tenu du fait que nous n'avons réalisé qu'une seule analyse, la corde du diagramme Concordia part de 0 et définit un âge de 333 ± 9 Ma. Cet âge est erroné car, malgré son incertitude, il est supérieur à celui du granite de Vallorcine recoupé par les brèches uranifères. De plus, une perte de Pb est attendue lors du pic du métamorphisme alpin entre 30 et 20 Ma. En prenant une corde Discordia à 30 Ma, un âge initial aberrant de l'ordre de 800 Ma est obtenu.

Quant aux deux âges apparents vers 170 Ma (Dogger) ils sont également à considérer avec prudence. Relevons toutefois que des âges Lias-Dogger sont connus dans les minéralisations uranifères de Lodève, de Bertholène et des Pierres Plantées au sud du Massif Central (LANCELOT et al. 1995). Ces phases de dépôts uranifères sont mises en relation avec la forte distension de la croûte continentale à l'époque et au dôme thermique lié à l'ouverture de la Téthys.

5.8 Datations des minéraux d'uranyle par les déséquilibres (²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th)

La datation de minéraux d'altération d'âge Quaternaire est un défi. Une grande demande émane des géologues qui souhaitent dater des gouges de failles pour des études de néotectonique, de sismique et de stabilité des versants. Malheureusement, la datation des remplissages argileux par les méthodes classique Ar-Ar et K-Ar est utopique pour des âges inférieurs à 1 Ma.

La méthode du ¹⁴C nécessite la présence de fragments carbonés fossiles piégés dans des structures tectoniques, ce qui est très rare. De plus la limite supérieure de cette

méthode est de 30 000 ans. L'utilisation d'autres isotopes cosmogéniques comme ¹⁰Be ($T=1,5 \times 10^6$ ans) et ²⁶Al ($T=7,2 \times 10^5$ ans) se développe de plus en plus, mais elle se limite aux roches situées seulement à quelques mètres de profondeur.

Les méthodes de datation par les déséquilibres ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th se basent sur la désintégration du ²³⁸U en ²³⁴U; $T=248\,000$ ans (avec une limite supérieur d'utilisation à $\sim 10^6$ ans) et du ²³⁴U en ²³⁰Th; $T=75\,200$ ans (avec une limite supérieur d'utilisation à $\sim 350\,000$ ans) et surtout sur le comportement géochimique très différent de U et de Th dans les conditions de surface.

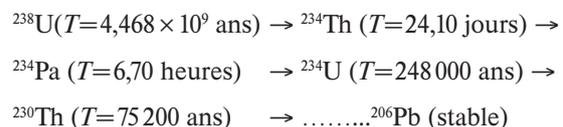
L'utilisation principale de ces méthodes sert à la datation de sédiments récents, de coraux et de spéléothèmes; le milieu aqueux propre à leur formation favorisant une bonne séparation d'U et de Th lors de la diagenèse. C'est grâce à ces méthodes que l'on a pu calibrer, à partir de coraux, les courbes de ¹⁴C jusqu'à 30 000 ans. La datation de roches volcaniques récentes est plus complexe de par la présence de ²³⁰Th initial difficile à évaluer. Les détails et les conditions de la mise en œuvre des méthodes de datation basée sur les déséquilibres des familles de ²³⁸U et de ²³⁵U sont détaillées dans la monographie de IVANOVICH & HARMON (1992).

Mis à part quelques résumés de conférences, il existe très peu d'articles sur des datations de minéraux d'uranyle par la méthode des déséquilibres ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th; nous en citons deux qui utilisent la spectrométrie de comptage α:

- KAUFMAN & KU (1989) qui datent des carnotites du désert du Negev, vieilles de 16 000 à 350 000 ans (équilibre séculaire).
- HOFMANN & EIKENBERG (1991) qui datent les uranophanes, uranocircites et arsenuranospathite du gisement de Mezenschwand-Krunkelbach, Schwarzwald, vieilles de 250 000 à 340 000 ans.

5.8.1 Les principes et conditions d'utilisations des méthodes ²³⁸U-²³⁴U-²³⁰Th

Il est très important de souligner que le champ d'application des méthodes de datations par les déséquilibres dépend de la période de l'élément fils, ²³⁴U ou ²³⁰Th, et non de l'élément père comme c'est le cas des autres méthodes conventionnelles de datations isotopiques (U-Pb, Sm-Nd, K-Ar, etc.). La chaîne de désintégration est la suivante:



Une condition fondamentale au bon succès de la méthode est l'absence de ²³⁰Th hérité après la fermeture du système. Comme nous l'avons déjà mentionné, cet héritage est rendu difficile par le comportement géochimique très différent de Th⁴⁺ et U⁶⁺ dans les eaux de surface. Le premier est peu soluble et sa mobilité est réduite suite à son incorporation rapide dans les minéraux argileux. De plus, il se localise essentiellement dans des minéraux réfractaires, comme le zircon et la monazite, difficilement altérables. Quant aux isotopes intermédiaires ²³⁴Th et ²³⁴Pa, leurs demi-

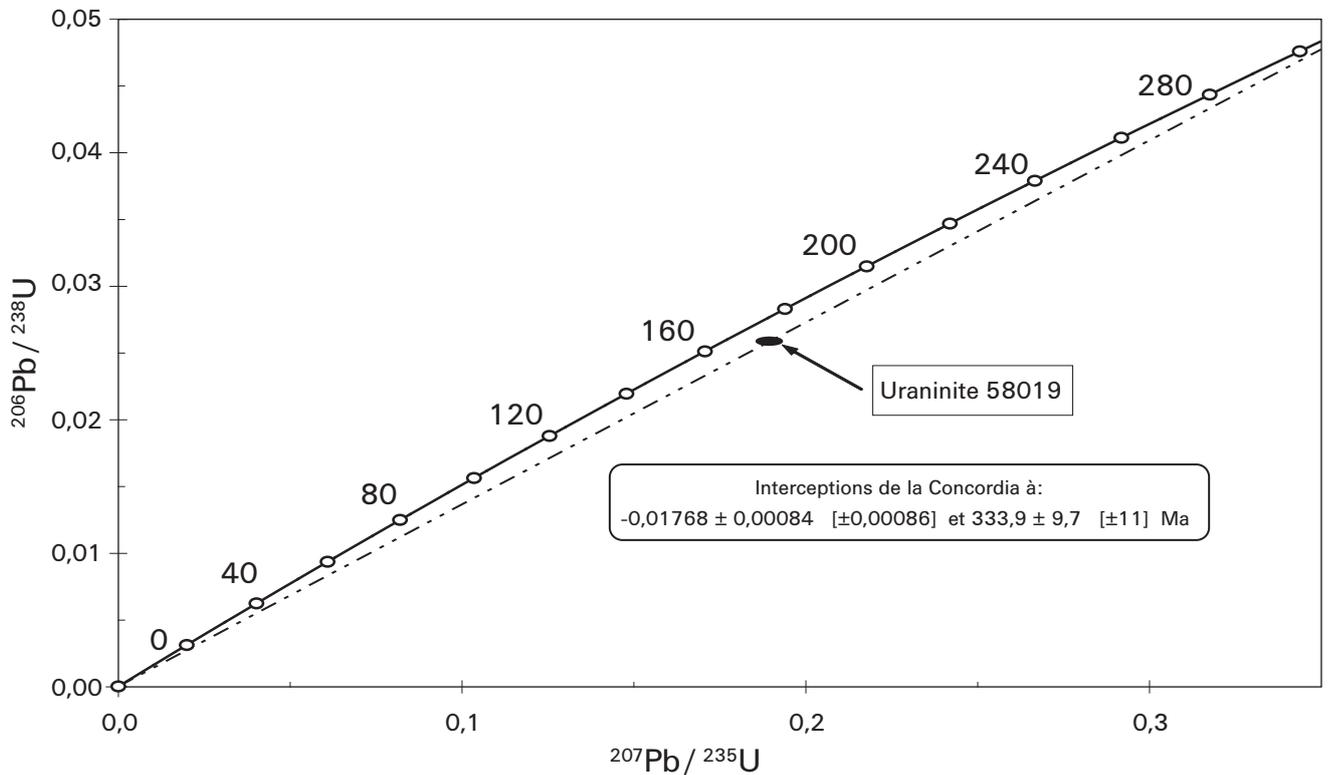


Figure 5.8: Courbe Concordia avec l'analyse de l'uraninite (MGL58019) des travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz.

vies sont trop brèves pour qu'une perte ait le temps d'être efficace.

La quantification des acteurs du système $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$, se fait dans la plupart des cas par spectrométrie de comptage α . Les résultats sont exprimés en activité (A) par unité de masse analysée et de temps. Dans le cas d'un comptage parfait, la relation activité annuelle-quantité de nucléide est donnée par:

$$30) \quad A = \lambda N$$

Où N est le nombre d'atomes et λ la constante de désintégration

$$^{234}\text{U}; \lambda = 2,794 \times 10^{-6} \cdot \text{a}^{-1}$$

$$^{230}\text{Th}; \lambda = 9,217 \times 10^{-6} \cdot \text{a}^{-1}$$

L'activité est exprimée en becquerel [Bq] pour un poids ou un volume de matière donné; 1 Bq = 1 désintégration par seconde = 27×10^{-12} [Ci] ou Curie, une ancienne unité.

Dans le cas d'une uraninite non altérée et vieille de plusieurs millions d'années, l'équilibre séculaire est atteint, de ce fait les rapports d'activités entre le père et ses fils et entre les fils entre eux sont égal à 1: $^{238}\text{U}/^{234}\text{U} = 1$; $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th} = 1$; $^{238}\text{U}/^{230}\text{Th} = 1$; $^{238}\text{U}/^{226}\text{Ra} = 1$; etc.

Par souci de clarté, nous rappelons au passage les proportions pondérales actuelles des trois isotopes naturels de l'U dans un minéral uranifère à l'équilibre séculaire:

$$^{238}\text{U}: 99,2745 \%$$

$$^{235}\text{U}: 0,7200 \%$$

$$^{234}\text{U}: 0,00548 \%$$

Enfin pour mettre en rapport le facteur pondéral avec le facteur d'activité radioactive:

à l'équilibre séculaire, 1 tonne d' ^{238}U possède la même activité que ~60 grammes d' ^{234}U !

5.8.1.1 Le système $^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$

Lorsque le minéral cristallise, il incorpore ^{238}U et ^{234}U , dont le rapport est théoriquement proche de 1, mais de légers fractionnements s'observent. Le Th, dont les propriétés chimiques sont très différentes de celles de l'U, n'est normalement pas ou très faiblement incorporé. Dès la fermeture du système, le ^{230}Th s'accumule lors du vieillissement. La datation se fait par la mesure des activités de chaque nucléide. L'équation d'âge simplifiée relative au parent immédiat ^{234}U est:

$$31) \quad (^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U})A = 1 - e^{-\lambda^{230}t} \quad t[\text{ans}]$$

Les limites temporelles d'application sont définies par les rapports:

$$(^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U})A = 0,10 \quad (\sim 10 \text{ ka}; \text{ limite inférieure})$$

$$(^{230}\text{Th} / ^{234}\text{U})A = 0,97 \quad (\sim 350 \text{ ka}; \text{ limite supérieure})$$

Cette équation donne des résultats peu précis de par la présence fréquente, compte tenu d'une faible variabilité, du rapport initial $(^{234}\text{U}_0 / ^{238}\text{U})A_{\text{init}}$. Par contre elle s'applique très bien aux dépôts marins de par la constance du rapport $(^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})A = 1,14$ dans l'eau de mer.

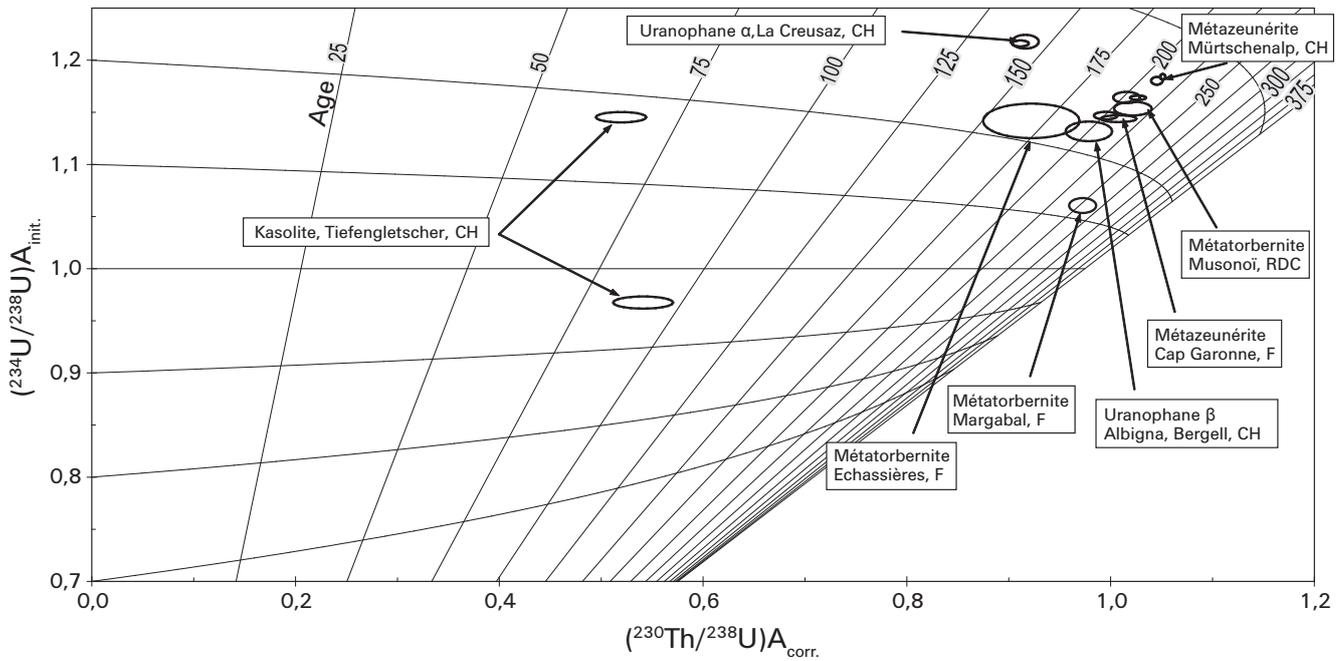


Figure 5.9: Rapports d'activités $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ vs. $^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$ et âges en [ka=10³ ans] mesurés par LA-ICP-MS dans des minéraux d'uranyle.

5.8.1.2 Le système $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$

La spectrométrie de masse permet de quantifier avec précision ces trois nucléides. Les rapports $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$ et $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})$ sont mesurés, puis convertis en rapports d'activités $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})A$ et $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})A$.

Le rapport initial $(^{234}\text{U}_0/^{238}\text{U})A_{\text{init.}}$, dans lequel $^{234}\text{U}_0 A$ est l'activité initiale de cet isotope lors de la fermeture (cristallisation) du système, est obtenu par:

$$32) \quad (^{234}\text{U}/^{238}\text{U})A = 1 + ([^{234}\text{U}_0/^{238}\text{U}]A_{\text{init.}} - 1)e^{-\lambda_{234}t}$$

Afin de s'affranchir du léger fractionnement naturel entre ^{238}U et ^{234}U , on utilise l'équation de BROECKER (1963) pour corriger le rapport $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})A$:

$$33) \quad (^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})A_{\text{corr.}} = 1 - e^{-\lambda_{230}t} + (\lambda_{230}/\lambda_{230} - \lambda_{234}) \frac{([^{234}\text{U}_0/^{238}\text{U}]A_{\text{init.}} - 1)(e^{-\lambda_{234}t} - e^{-\lambda_{230}t})}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}$$

Les rapports $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})A_{\text{corr.}}$ et $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})A_{\text{init.}}$ sont combinés dans un graphique temporel (cf. figure 5.9).

Les conditions régissant la fiabilité des datations sont:

- le rapport initial $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})A_{\text{init.}}$ doit être proche de zéro: le minéral ne doit pas incorporer de ^{230}Th lors de sa cristallisation, respectivement lors de la fermeture du système;
- lors de son vieillissement, le minéral doit se comporter comme un système fermé, sans pertes ni apports.

La première condition est évidemment invérifiable. On peut la contourner en utilisant le ^{232}Th naturel et commun comme traceur: si sa présence est significative, il est très probable que du ^{230}Th ait été incorporé lors de la fermeture du système. La synthèse de minéraux d'uranyle dans un milieu aqueux riche en ^{232}Th , puis leur analyse, permettra certainement de mieux évaluer ce problème. Il est évident que

des datations par $^{238}\text{U}-^{234}\text{U}-^{230}\text{Th}$, sur les (heureusement) rares minéraux d'uranyle thorifères sont vouées à l'échec.

La seconde condition peut être vérifiée grâce aux nouvelles méthodes LA-ICP-MS permettant de réaliser des analyses ponctuelles ou des profils. Il est dès lors possible de visualiser des pertes ou des apports de ^{230}Th et de ^{234}U . On évitera d'analyser des secteurs situés près de fractures ou de clivages ouverts, sièges de circulations fluides.

5.8.2 Le choix des échantillons

De par l'importance que revêt la signification géologique des datations obtenues, nous décrivons sommairement les échantillons analysés.

Au risque de nous éloigner géographiquement et géologiquement de notre sujet d'étude, nous avons également analysé quelques minéraux d'uranyle provenant de régions dont l'histoire au Quaternaire est différente de celle des Alpes. Ceux-ci proviennent de pénélaines européennes et africaines et de bord de mer. Ils sont théoriquement plus anciens que les échantillons du Quaternaire alpin et, de ce fait, ils nous permettent de tester la fiabilité de la méthode.

Lors des premières analyses par spectroscopie α , face à la lourdeur des procédures de radiochimie et aux temps de comptage très longs, le choix s'est limité à cinq échantillons, trois des Aiguilles Rouges, un du Mont Blanc et un de Cap Garonne, Var:

- *uranophane- α* en grands placages centimétriques finement cristallisés, épais de 2 à 3 mm récoltés dans les fractures tardives argileuses du paragneiss - leptynite. Travaux de surface Gisiger, mine de La Creusaz, Les Marécottes, Valais (cf. figure 2.5: MGL 58012);
- *uranophane- α* en petites houppes de cristaux aciculaires dans une cavité du granite de Vallorcine épisyénitisé.

Tableau 5.5: *Datations de minéraux d'uranyle selon la méthode ^{234}U - ^{230}Th par spectrométrie de comptage α .*

N° MGL	Minéral	Provenance	234/238 (A)	2 σ	230/234 (A)	2 σ	234/238 Initial calc. (A)	2 σ	Age (ka)	Erreur + (ka)	Erreur - (ka)
58012	Uranophane- α	Surface Gisiger, La Creusaz, VS	1,060	0,003	0,727	0,027	1,088	0,006	138	+11	-10
58015	Uranophane- α	Balayé, Finhaut-Emosson, VS	0,990	0,007	0,735	0,020	0,985	0,011	144	+10	-9
58014	Uranophane- α	Les Boitses, Morcles, VD	1,143	0,022	(5,607)	0,202	-	-	-	-	-
ENSM Paris	Uranophane- β	Tunnel du Mont Blanc, Hte-Savoie, F	1,056	0,010	0,316	0,015	1,063	0,011	41,0	+2,5	-2,4
58596	Métazeunérite	Cap Garonne, Le Pradet, Var, F	0,992	0,005	0,880	0,033	0,985	0,010	232	+38	-28

Indice de Balayé, route Finhaut-Emosson, Valais (MGL 58015);

- *uranophane- α* en placages très fins sans cristaux visibles dans des fractures du quartz filonien. Indice des Boitses, Lavey-Morcles, Vaud (MGL 58014);
- *uranophane- β* en placages très fins de cristaux aciculaires dispersés dans l'argile d'une gouge de faille au sein du granite du Mont Blanc. Pk 5040, tunnel du Mont Blanc, Haute-Savoie, France (Coll. ENSM Paris);
- *métazeunérite* en lamelles millimétriques formant des placages dans les fractures d'un conglomérat du Trias précoce riche en Cu, Pb et As, affleurant environ 100 m au dessus du niveau actuel de la Méditerranée. Mine de Cap Garonne, travaux sud, Le Pradet, Var, France (MGL 58596) décrite par CHIAPPERO (1993).

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.5. La rapidité d'exécution des analyses par LA-MC-ICP-MS nous a permis d'étudier d'autres échantillons et surtout d'autres espèces uranifères:

- *vandendriesschéite* en cristaux tabulaires associés à l'uraninite (figure 4.3). Travaux de surface Juillard, mine de La Creusaz, Les Marécottes, Valais (MGL 58175);
- *kasolite* en agrégats cristallins compacts sur de la galène altérée, en compagnie de vanadinite, wulfénite, hydrocérusite et lanarkite dans une veine alpine au sein de la granodiorite de l'Aar. Tiefengletscher, Urseren, Uri (MGL 65192);
- *métazeunérite* en plaquettes jusqu'à 5 mm dans les fractures du Permien conglomératique. Hochmättli-Mürtschenalp, Murgtal, Saint-Gall (MGL 77563) (MEISSER 1999);
- *uranophane- β* en cristaux prismatiques bien développés dans des veines tardives à remplissage de zéolites dans la granodiorite du Bergell. Cabane d'Albigna, Bergell, Grisons (MGL 77565) (MAURIZIO & MEISSER 1993);
- *métatorbernite* en cristaux bipyramidaux dans les cavités altérées d'un filon à Pb-W recoupant le dôme de leucogranite d'Echassières (MGL 54092). Filon Ste-Barbe, Les Montmins, Allier, France (MGL 54092) (CUCHET et al. 2000);
- *métatorbernite* en magnifiques cristaux tabulaires dans les cavités d'un filon uranifère. Margabal, Entraygues,

vallée du Tarn, Aveyron, France (MGL 72279) (CHIAPPERO 1998);

- *métatorbernite* en splendides cristaux tabulaires émeraude sur malachite de la zone oxydée de la carrière de Musonoï, Katanga, RDC (DELIENS et al. 1981).

Les résultats sont présentés dans le tableau 5.6.

5.8.3 Discussion

5.8.3.1 Comparaison des méthodes analytiques

Nous pouvons constater l'analogie des résultats obtenus sur des échantillons identiques mais avec des procédures analytiques différentes. Ainsi, l'âge de l'uranophane- α de La Creusaz est de $138\,000 \pm 1000$ par comptage α et de $140\,960 \pm 2320$ ans et $142\,020 \pm 3660$ ans par LA-MC-ICP-MS. Une comparaison similaire peut être faite avec les âges plus anciens obtenus sur la métazeunérite de Cap Garonne.

Les rapports initiaux $(^{234}\text{U}_0/^{238}\text{U})A_{\text{init}}$ sont majoritairement supérieurs à 1 ce qui traduit nettement un enrichissement en isotope léger lors de la cristallisation du minéral d'uranyle.

5.8.3.2 Résultats aberrants

Deux datations ont échoué:

- L'analyse de l'uranophane- α des Boitses présente un rapport $(^{230}\text{Th}/^{234}\text{U})A=5,6$ traduisant une ouverture du système, un lessivage du ^{234}U et donc une altération d'un minéral d'altération!
- Les résultats obtenus sur le seul oxy-hydroxyde d'uranyle, une vandendriesschéite, sont aberrants à cause d'une intense hétérogénéité isotopique. L'explication la plus plausible est à rechercher dans la proximité immédiate d'uraninite: la vandendriesschéite analysée s'étant développée directement sur de l'uraninite à l'équilibre séculaire. Cette dernière a certainement perturbé le système en l'enrichissant plus ou moins fortement en ^{230}Th et en ^{234}U par diffusion ou circulation dans les clivages.

Tous les autres minéraux d'uranyle analysés ne sont pas directement associés à l'uraninite. Dans la majorité des cas, cette dernière était absente suite à une altération complète,

Tableau 5.6: *Datations de minéraux d'uranyle selon la méthode ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th par UV-LA-MC-ICP-MS.*

N° MGL	Minéral	Provenance	234/238 (A)	2σ%	2σ	230/238 (A)	2σ%	2σ	234/238 Initial calc. (A)	2σ	Age (ka)	2σ
58012	Uranophane-α	Surface Gisiger, La Creusaz, VS	1,2161	0,20	0,0024	0,9113	0,74	0,0067	1,3221	0,0054	140,96	2,32
58012	Uranophane-α	Surface Gisiger, La Creusaz, VS	1,2178	0,44	0,0053	0,9163	1,17	0,0106	1,3256	0,0084	142,02	3,66
65192	Kasolite	Tiefengletscher, Urseren, UR	1,1453	0,35	0,0040	0,5195	3,87	0,0201	1,1745	0,0060	64,74	3,40
65192	Kasolite	Tiefengletscher, Urseren, UR	0,9675	0,49	0,0048	0,5412	4,42	0,0239	0,9581	0,0070	89,67	6,25
77563	Métazeunérite	Hochmattli, Mürttschenalp, SG	1,1840	0,18	0,0021	1,0512	0,20	0,0020	1,3337	0,0052	210,06	2,97
77563	Métazeunérite	Hochmattli, Mürttschenalp, SG	1,1802	0,25	0,0030	1,0454	0,44	0,0045	1,3259	0,0062	209,09	3,93
77565	Uranophane-β	Cabane d'Albigna, Bergell, GR	1,1317	0,68	0,0077	0,9787	1,90	0,0185	1,2323	0,0133	200,33	11,47
54092	Métatorbernite	Les Montmins, Echassières, Allier, F	1,1418	1,19	0,0135	0,9222	4,18	0,0385	1,2285	0,0215	168,39	17,00
54092	Métatorbernite	Les Montmins, Echassières, Allier, F	1,1468	0,26	0,0030	0,9952	0,94	0,0093	1,2593	0,0069	200,74	5,81
58596	Métazeunérite	Cap Garonne, Le Pradet, Var, F	1,1439	0,23	0,0027	1,0079	1,41	0,0142	1,2607	0,0084	209,75	8,94
58596	Métazeunérite	Cap Garonne, Le Pradet, Var, F	1,1536	0,46	0,0054	1,0218	1,47	0,0150	1,2799	0,0109	211,90	9,93
72279	Métatorbernite (n=5)	Margabal, Entraygues, Aveyron, F	1,0585	0,21	0,0026	0,9809	0,28	0,0033	1,1128	0,0060	264,70	9,57
64599	Métatorbernite	Musonoï, Katanga, RDC	1,1642	0,38	0,0044	1,0156	1,05	0,0106	1,2911	0,0086	201,98	6,64
64599	Métatorbernite	Musonoï, Katanga, RDC	1,1640	0,15	0,0017	1,0269	0,61	0,0062	1,2960	0,0057	208,38	4,42

ou située à plusieurs mètres de distance. Cet éloignement des minéraux d'uranyle de leur source d' U^{4+} primaire est certainement indispensable à la bonne réussite des datations. Plus la distance de migration est grande et plus la séparation du ^{230}Th (très peu mobile) et des isotopes de l'U (très mobiles) est efficace.

5.8.3.3 Interprétation des âges obtenus

Nous pouvons distinguer quatre catégories d'âges:

- ~41 000 ans pour l'uranophane-β du tunnel du Mont Blanc;
- ~65 000–90 000 ans pour la kasolite du Tiefengletscher, massif de l'Aar;
- ~140 000 ans pour les uranophanes-α et -β de La Creusaz et de Balayé, massif des Aiguilles Rouges;
- ~200 000–210 000 ans pour les autres échantillons, indépendamment de l'espèce minérale et du contexte géologique.

En nous basant sur la stratigraphie du Quaternaire et les courbes climatiques (WELTEN 1982, PETIT et al. 1999), nous proposons les interprétations suivantes:

L'uranophane-β du tunnel du Mont Blanc est liée à une gouge de faille datée à ~41 000 ans, un âge correspondant à un interstade glaciaire bien marqué au «Würm» moyen. Ces gouges de failles argileuses à uranophane-β pourraient résulter de la fracturation du substratum, consécutivement à la fusion partielle de la calotte du massif du Mont Blanc à l'époque.

Bien qu'entachées d'incertitudes, les datations de la kasolite d'une veine alpine du Tiefengletscher (3020 m) correspondent à la fin de la période interglaciaire «Riss»/«Würm» vers 90 000 ans (Eemien). Dans ce cas également, la fracturation du rocher et la circulation d'eau météoritique oxygénée peuvent être invoquées dans la genèse de la kasolite et des minéraux secondaires associés (wulfénite, vanadinite, etc.).

Les uranophanes du massif des Aiguilles Rouges ont un âge qui coïncide avec le réchauffement maximal lors de l'Eemien. Le cas de l'uranophane-α de La Creusaz est d'autant plus intéressant que ce minéral remplit de manière prépondérante, avec l'illite et la vermiculite, des fractures dont l'orientation générale est N40°–60°, une orientation identique à celle de la vallée du Trient. Nous pouvons conclure que cette datation à ~140 000 ans correspond à une phase

d'intense fracturation qui est à mettre en relation avec une décompression et un fauchage des pentes bordant le glacier lors de sa fonte partielle.

La datation à ~200 000 ans de l'uranophane- β d'Albigna est très intéressante de par le fait que ce minéral a cristallisé simultanément avec de la stilbite (zéolite) dans des fractures affectant la granodiorite du Bergell. Il s'agit de la première datation indirecte de zéolites dans un contexte alpin. Bien que la température de formation minimale de la stilbite soit de l'ordre de 70 °C (APPS 1983) nous nous garderons de formuler des vitesses d'érosion de ce massif lors des derniers 200 000 ans. Nous avons daté un remplissage hydrothermal et non les constituants de la roche encaissante et il faut bien garder en mémoire que la température du dépôt des remplissages hydrothermaux est toujours supérieure à celle de la roche encaissante.

Les métatorbernite des gîtes du Massif Central présentent des variations d'âges de l'ordre de ~90 000 ans. La métatorbernite de Margabal dans la vallée du Tarn est la plus vieille avec un âge de ~270 000 ans.

Vieux de ~210 000 ans, l'âge de la métazeunérite de Cap Garonne, au bord de la Méditerranée, correspond au passage Sicilien-Tyrrhénien dans la chronologie du Quaternaire marin. Ce passage se marque par une transgression de l'ordre de +30 m (sans tenir compte de la néotectonique locale) suffisante pour submerger partiellement ou imprégner les conglomérats minéralisés du gisement et provoquer son altération. Du reste, de nombreux minéraux riches en halogènes (Cl, Br, I) typiques de l'eau de mer ont été découverts à Cap Garonne.

5.8.3.4 *L'augmentation de l'activité α : la limite supérieure d'utilisation de la méthode?*

Récoltée au cœur du craton africain, la métatorbernite de Musonoï au Katanga est vieille de ~205 000 ans. Des âges analogues ont été déterminés sur des minéraux d'uranyle du craton australien par BRUGGER et al. (2002). On ne peut invoquer des stades d'altérations liés à des glaciations ou à l'eustatisme au cœur de ces cratons. Ces âges seraient alors liés aux variations des nappes phréatiques et à la vitesse d'érosion. Les données préliminaires, encore non publiées, sur les minéraux d'altération des gîtes australiens ne montrent pas d'âges correspondant à l'équilibre séculaire de 350 000 ans. Il existe peut être une limite à l'application de la méthode de datation par ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th liée à la stabilité du minéral. Ainsi certaines structures seraient beaucoup plus sensibles que d'autres à l'augmentation de leur propre activité α liée à leur vieillesse. Or c'est justement les rayons α qui provoquent des dégâts structuraux dans les cristaux: la métamictisation. Ce phénomène peut se traduire par une destruction totale ou partielle du réseau cristallin entraînant ainsi des modifications du comportement chimique. Toutefois cette métamictisation n'a jamais été observée sur des minéraux secondaires d'uranyle. Par contre la production d' ^4He à partir des rayons α dans le réseau cristallin peut conduire à la perméabilité du cristal: l' ^4He étant très léger il diffuse rapidement dans les solides en créant des défauts en forme de bulles (FINCH 1994). Il est dès lors imaginable qu'une perte en isotope fils ^{230}Th ait alors lieu de manière continue à partir d'un seuil intrinsèque d'activité α .

5.8.4 Conclusion

L'application de la méthode ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th aux minéraux secondaires d'uranyle permet de dater des phénomènes d'altération liés à des événements glaciaires, transgressifs, érosifs et néotectoniques. Les âges des minéraux d'uranyle des Alpes correspondent à des périodes interglaciaires quaternaires. L'altération des minéraux primaires à U^{4+} en minéraux secondaires d'uranyle à U^{6+} résulte de la circulation d'eau météoritique oxygénée, grandement facilitée par la fracturation consécutive à la décompression du substratum rocheux. Ces phénomènes sont liés à la fonte totale ou partielle de la glace sus-jacente.

5.9 Approche géochimique environnementale

La présence d'un gîte minéral avec de fortes concentrations en métaux lourds ou en actinides produit inmanquablement un impact plus ou moins marqué sur les sols et la biosphère. Dans le cas des gîtes non exploités, cet impact est très peu marqué, se traduisant généralement par des concentrations anormales de certains éléments dans les sols et les végétaux. Leur analyse est du reste une méthode de prospection. Les travaux miniers provoquent une déstabilisation du milieu géologique initial, perturbant ainsi le comportement mécanique des formations géologiques et la géochimie des eaux de percolation. Des quantités plus ou moins importantes de minéraux, stables en l'absence d'eau ou d'air (sulfures, minéraux à U^{4+}), sont mises en contact avec les agents atmosphériques. Le creusement de tranchées, le traçage de galeries, la formation de déblais augmentent de manière drastique la surface de réaction entre les minerais et les agents atmosphériques. Il se produit alors une intense oxydation des minéraux primaires en minéraux secondaires plus ou moins solubles, souvent accentuée par les microorganismes, comme par exemples: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$; $\text{S}^{2-} \rightarrow \text{S}^{6+}$; $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{6+}$. La percolation des eaux de surface engendre un lessivage et un drainage, le plus souvent acide, et dont la conséquence immédiate réside en une dispersion des éléments de la minéralisation.

Les études de géochimie environnementale ont porté exclusivement sur le gisement de La Creusaz de par sa richesse en uraninite aux affleurements. Avec les réserves qui s'imposent, on peut considérer ces riches minéralisations comme étant des analogues naturels de combustibles nucléaires dispersés dans un milieu naturel.

Dans le cas de La Creusaz, nous éviterons de parler de «pollution» ou de «contamination», ces termes n'étant guère adaptés à un gîte minéral qui n'a fait l'objet que de modestes travaux de prospection.

Lors d'un travail de certificat en Sciences de la Terre, trois étudiants, biologistes de formation, ont effectué une étude sur la mobilité de l'U autour du filon d'uraninite affleurant dans les travaux de surface Juillard à La Creusaz (VUST et al. 1993, PFEIFER et al. 1994).

Par la suite, nous avons complété leurs observations et analyses tout en portant un intérêt particulier aux végétaux croissant sur les zones richement minéralisées.

5.9.1 L'uranium dans l'eau

En Suisse, la teneur moyenne en U dans les eaux de surface est de 0,5 ppb ($\mu\text{g/l}$) (BAERTSCHI & KEIL 1992). Cette valeur est identique à la valeur tolérable d'U ingéré par kilo corporel et par jour pour l'humain selon les recommandations de l'OMS (2001). Dans le lac Léman (89 km^3) la teneur est très constante: $1,52 \pm 0,11$ ppb U (DOMINIK & MANGINI 1986). L'apport annuel par le Rhône est d'environ 13 t d'U, dont le tiers provient des eaux drainant les massifs du Mont Blanc et des Aiguilles Rouges (DOMINIK et al. 1991).

Dans la galerie 111 de la mine de La Creusaz, nous avons analysé l'eau coulant du plafond des galeries et percolant dans le minerai stocké. Sa teneur en U, mesurée par ICP-MS est de $\sim 35\,700$ ppb. C'est une eau riche en sulfate et dont le pH de 3,1 découle du drainage acide du minerai uranifère pyriteux. L'intense fracturation du massif fait disparaître dans les galeries cette eau richement minéralisée et aucun écoulement provenant des travaux souterrains n'est visible en surface.

En novembre 1984, BAERTSCHI & KEIL (1992) prélevèrent puis analysèrent 25 échantillons d'eau dans la partie orientale du massif des Aiguilles Rouges. Les teneurs moyennes se situent vers 4 ppb d'U pour les eaux de surface (ruisseaux, rivières) et les eaux de source présentent des teneurs sensiblement plus élevées. Des valeurs nettement anormales sont mesurées dans les eaux potables prélevées au robinet: 8,87 et 9,09 ppb à la gare du Châtelard, 20,5 ppb à la gare de Vernayaz et 20,9 ppb dans un garage de Vernayaz.

En l'absence de traçage des eaux à l'aide des produits de filiation de ^{238}U ou d'éléments marqueurs propres aux gîtes uranifères du massif comme Se et Bi, il n'est pas possible de désigner les sources géologiques qui sont à l'origine de ces teneurs anormalement élevées. Les analyses de BAERTSCHI & KEIL (1992) datent de près de 20 ans, or entre-temps plusieurs captages d'eau potable ont été mis en exploitation, dont celui de Planajeur situé immédiatement 400 m en contrebas du faisceau filonien uranifère de La Creusaz.

5.9.2 L'uranium dans le sol

Dans les environs du gisement de La Creusaz, les profils pédologiques réalisés par VUST et al. (1993) montrent un sol typiquement alpin: colluvial, sableux à graveleux et acide (pH 4–5). On y distingue deux horizons depuis la surface jusqu'à la roche mère: un niveau humique sombre d'environ 5 cm d'épaisseur surmontant un horizon brun, typique de l'altération de granites ou de gneiss, avec une épaisseur de l'ordre de 20 à 30 cm.

Les plus grandes concentrations d'U se localisent dans les premiers 20 cm du sol, essentiellement dans l'horizon humique. Elles varient de 2500 ppm à proximité immédiate du filon de surface Juillard à 15 ppm, 60 m en contrebas, définissant ainsi une «plume» anomalique. Une prise de sol dans une zone non minéralisée présente une teneur de 3 ppm d'U en bon accord avec la teneur moyenne de cet élément dans les gneiss et le granite du substratum.

Une anomalie spectaculaire en ^{206}Pb a été observée par VUST et al. (1993) dans un horizon humique situé 20 m en contrebas de la minéralisation. Le ^{206}Pb , fils de ^{238}U est en-

richi d'un facteur 5 par rapport à sa teneur moyenne dans la croûte terrestre. En plus des analyses d'U, les anomalies isotopiques en ^{206}Pb peuvent également servir à définir la zone d'influence d'une minéralisation uranifère.

Dans les fosses pédologiques de VUST et al. (1993), on ne constate aucune relation entre la granulométrie, la teneur en argiles et la matière organique. Par contre, une excellente corrélation s'observe en l'U et le V d'une part et l'U et le Fe d'autre part. Ceci tend à suggérer une adsorption de U^{6+} par les oxy-hydroxydes \pm amorphes de Fe et de V du type $(\text{Fe}^{3+}, \text{V}^{3+})\text{O}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ et sa co-précipitation sous la forme de vanadate (HSI & LANGMUIR 1985). Cette relation U–V–Fe est indépendante de l'horizon et de la profondeur. Des teneurs anormales en métaux de base comme Zn et Cu ont également été constatées.

La genèse du halo uranifère dans les sols situés sous le filon Juillard, résulterait des mécanismes suivants (PFEIFER et al. 1994):

- transport des fragments minéralisés en uraninite par solifluxion, fortement favorisée par la forte déclivité;
- oxydation de l'uraninite en U^{6+} ;
- lessivage de U^{6+} par l'eau météoritique et migration dans la colonne pédologique;
- fixation et immobilisation de U^{6+} par les oxy-hydroxydes de Fe et V suite à une co-précipitation ou à la formation de complexes de surface.

Le transport par solifluxion joue un rôle majeur dans le versant étudié et souvent des blocs isolés de leurs sources, les fameux «blocs volants» des prospecteurs, se récoltent dans les éboulis. Depuis quelques années, la base du grand cône d'éboulis des Lettons, au-dessus de Salvan, est exploitée comme matériau d'empierrement. Cette exploitation est du reste très bien visible depuis la plaine du Rhône.

Or, il se trouve que 700 m en amont affleure une veine d'uraninite à l'ouest du Scex des Granges. Il est donc tout-à-fait possible que des fragments uranifères se retrouvent dans le matériau exploité et soient dispersés dans des zones habitées. A Klatovy en République Tchèque, des mesures ont montré une radioactivité anormale dans les rues du village. Une fouille, réalisée sous le revêtement d'asphalte, a montré la présence de fragments de minerai uranifère dans le lit graveleux. Ceux-ci étaient issus de l'exploitation des anciens déblais de la mine d'U d'Ustaleč à des fins de construction (NEKL & GOLIAŠ 2002). Il est évident que l'utilisation de tels matériaux pose par la suite des problèmes de radioprotection dont la résolution est coûteuse.

5.9.3 L'uranium dans les végétaux

Voici un sujet qui nous éloigne singulièrement de la minéralogie, mais lorsque des végétaux croissent sur des déblais richement minéralisés en métaux lourds et actinides, il serait regrettable de ne pas s'intéresser à l'impact de ces derniers sur la couverture végétale.

Depuis longtemps les naturalistes ont constaté la répartition de plantes selon leur affinité envers le substratum: silicieux (silicoles), calcaire (calcoles) et salin (halophiles). De même, les mineurs se sont aperçus que certaines espèces bien spécifiques affectionnaient les sols riches en cer-

tains métaux ou métalloïdes. Ce sont des guides de prospection dans la recherche des gisements cachés. BROOKS (1972) en donne une liste de 62 espèces indicatrices à l'échelle locale ou mondiale.

On ne connaît pas de plantes qui croissent préférentiellement sur les sols uranifères, par contre le genre *Astragalus sp.* est un bon marqueur de la présence de Se dans les sols. Dans l'ouest des Etats-Unis, dans les gisements uranifères stratiformes de type Plateau du Colorado, Se est un excellent guide de prospection car c'est pratiquement toujours associé à l'U.

Actuellement, un effort intense est fait dans la mise en évidence de plantes accumulant les polluants à des fins d'assainissements. Cette technique appelée phytoremédiation (du grec *phyton*=plante et du latin *remediare*=remédier) se base sur l'utilisation de végétaux pour décontaminer ou stabiliser les polluants minéraux ou organiques dans les sols ou les eaux. C'est une méthode élégante, esthétique, passive, utilisant l'énergie solaire et surtout peu coûteuse.

Dans le cas de pollutions par des nucléides (U, Pu, Np, ⁹⁰Sr, ¹³⁷Cs, etc.) l'accident de la centrale nucléaire de Chernobyl ainsi que l'abandon d'anciens sites de traitement de matériaux nucléaires ont fortement contribué à activer la recherche dans le domaine de la réhabilitation des sols par la phytoremédiation (MAUBERT et al. 1992, BROOKS 1998). Le principe général de cette méthode repose sur:

- l'absorption active de polluants solubles par la plante et leur fixation dans les tissus (fixation chimique par chélation et/ou physique par capillarité et osmose);
- la rétention de particules polluantes réfractaires et insolubles par le réseau de racines de la plante;
- en fin de croissance, fauchage puis décapage sur 1 à 2 cm du sol;
- incinération et entreposage des cendres ou compostage et stockage de la matière sèche en tumulus.

Dans les Alpes, la recherche d'espèces hyperaccumulatrices de métaux n'a jamais été effectuée à notre connaissance. Pourtant beaucoup d'espèces alpines présentent un atout majeur lié aux conditions climatiques du milieu alpin: une croissance très rapide et donc la création de biomasse importante pendant les quelques mois chauds. La mine de La Creusaz est un site idéal pour entreprendre de telles recherches.

En complément des travaux de VUST et al. (1993) publiés par PFEIFER et al. (1994), nous avons effectué une série d'analyses supplémentaires par ICP présentées dans le tableau 5.7.

5.9.3.1 Discussion des accumulations anormales

Les analyses sont trop peu nombreuses pour pouvoir démontrer de manière certaine les propriétés hyperaccumulatrices des espèces végétales étudiées. De plus, la comparaison entre les teneurs des plantes et celles des sols est risquée, compte tenu de la forte hétérogénéité de ces derniers, caractéristique des sols colluviaux. Nous nous limiterons à de simples comparaisons entre les teneurs mesurées dans différentes espèces végétales prélevées dans le même secteur, à savoir les travaux de surface Juillard à La Creusaz.

Uranium

Nous n'avons pas observé de valeurs anormalement élevées en U dans les agrostides analysés: entre 0 à 4,3 ppm (n=4) contre 12,3 et 51,0 ppm mesurés par Vust et al. (1993). L'analyse d'une agrostide prélevée dans une zone non uranifère accusé une teneur de 3,0 ppm; une valeur qui correspond au fond géochimique normal des gneiss et du granite de Vallorcine.

Les arbrisseaux airelle et raisin d'ours ne présentent pas d'enrichissement et ceci malgré leur teneur élevée en arbutine, un hétéroside phénolique aux puissantes propriétés réductrices. Aucun enrichissement n'est observé chez le framboisier.

Les teneurs les plus élevées, entre 4,3 et 6,1 ppm s'observent dans les arbres (verne, mélèze et sapin) dont la croissance lente doit favoriser l'accumulation de l'U.

Chrome

Il n'est enrichi que dans la luzule avec 30,5 ppm (n=1) contre 0,9 à 3,0 ppm chez tous les autres végétaux analysés. Malgré l'unique mesure réalisée, il est probable que *Luzula nivea* soit un hyperaccumulateur de Cr.

Cuivre

Comme dans le cas du Cr, un fort enrichissement est observé dans la luzule avec 94,6 ppm contre 2,6 à 8,5 ppm pour les autres espèces.

Zinc

Il est présent à des teneurs variant entre 16,2 et 45,1 ppm dans tous les végétaux analysés sauf dans la luzule qui se distingue par sa pauvreté avec 8,4 ppm.

Thallium

Cet élément, très toxique pour les vertébrés, est rarement analysé de manière systématique dans les roches et les sols. Les teneurs observées sont de l'ordre de 6,2 à 16 ppm avec des accumulations maximales dans le verne à 26,4 et 23,8 ppm.

5.9.3.2 Hypothèses sur la bio-accumulation chez les espèces étudiées

Sur la base des quelques analyses réalisées, il apparaît que la luzule (*Luzula nivea*), le verne (*Alnus incana*) et probablement l'agrostide (*Agrostis schraderi*) sont des bio-accumulateurs de métaux. Il est difficile d'expliquer quels sont les mécanismes physiques et chimiques qui régissent cette accumulation chez ces trois espèces.

Dans le cas de la luzule et de l'agrostide, la présence massive de polysaccharides de type inuline est connue de longue date. Ces polysaccharides n'ont pas de propriétés chélatrices. Par contre ces deux espèces se singularisent par leur richesse en silice, amorphe par XRPD, dans la matière sèche: 4,8% SiO₂ (n=6). Il est notoirement reconnu que la silice amorphe hydratée ou «silicagel» est un puissant agent adsorbant.

Quant au verne, il se singularise par rapport aux autres espèces végétales étudiées par sa richesse en P₂O₅: 1,05% (n=2) dans la matière sèche. Là aussi, la présence de P dans les végétaux favorise l'accumulation des métaux par fixation sous la forme de phosphates insolubles.

Tableau 5.7: Analyses chimiques par ICP de végétaux, séchés à 80°C, issus des travaux de surface Juillard et Gisiger, mine de La Creusaz et de l'indice de Blayé, route Finhaut-Emosson. Les échantillons de Fribourg sont des témoins.

N° analyse	1	2	3	4	5	6
N° échant.	1-1996 FT	3-1996 FT	5-1996 FT	9-1996 FT	6-1996 T	7-1996 F
Nom commun	Luzule blanche	Agrostide	Agrostide	Agrostide	Framboisier	Verne
Taxon	<i>Luzula nivea</i>	<i>Agrostis schraderi</i>	<i>Agrostis schraderi</i>	<i>Agrostis schraderi</i>	<i>Rubus idaeus</i>	<i>Alnus incana</i>
Famille	Joncacées	Graminées	Graminées	Graminées	Rosacées	Bétulacées
Parties	Feuilles & tiges	Feuilles & tiges	Feuilles & tiges	Feuilles & tiges	Tiges	Feuilles
Provenance	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz
Date de récolte	28.08.1996	28.08.1996	28.08.1996	28.08.1996	28.08.1996	28.08.1996
Activité du sol	[cps] 3000	1200	3500	200	3500	3000
Eau & volatils	[%] 54	64	61	60	51	75
Cr	[ppm] 30,50	2,18	1,01	1,09	0,97	1,18
Fe	[ppm] 1,21	104,00	69,80	76,40	93,40	124,00
Co	[ppm] 0,03	0,00	0,25	0,22	0,12	0,53
Cu	[ppm] 94,60	6,82	3,34	3,43	6,12	7,42
Ag	[ppm] <0,005	0,18	0,20	0,02	<0,005	0,06
Zn	[ppm] 8,41	29,50	24,30	20,60	31,60	16,20
Cd	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	0,42	<0,005
Tl	[ppm] 7,80	16,00	16,00	6,21	9,30	23,80
Pb	[ppm] 8,41	7,36	5,11	6,28	5,86	6,20
As	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Bi	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
U	[ppm] 0,66	<0,005	1,26	3,14	1,75	4,32
N° analyse	7	8	9	10	11	12
N° échant.	1-1998 F	3-1998-TF	2-1998-FT	12-1996 FT	14-1996-FT	15-1996 F
Nom commun	Verne	Mélèze	Sapin	Raisin d'ours	Agrostide	Raisin d'ours
Taxon	<i>Alnus incana</i>	<i>Larix decidua</i>	<i>Abies alba</i>	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>	<i>Agrostis schraderi</i>	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>
Famille	Bétulacées	Conifères	Conifères	Ericacées	Graminées	Ericacées
Parties	Feuilles	Aiguilles & tiges	Aiguilles & tiges	Feuilles	Feuilles & tiges	Feuilles
Provenance	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Juillard La Creusaz	Tranchée Gisiger La Creusaz	Zone non-uranifère La Creusaz	Zone non-uranifère La Creusaz
Date de récolte	24.09.1998	24.09.1998	24.09.1998	28.08.1996	28.08.1996	28.08.1996
Activité du sol	[cps] 3000	500	400	800	100	90
Eau & volatils	[%] 50	64	53	58	56	52
Cr	[ppm] 1,06	1,43	1,37	0,99	1,86	0,99
Fe	[ppm] 107,00	96,30	89,00	130,00	74,80	52,00
Co	[ppm] 0,55	0,31	0,20	0,05	0,13	<0,005
Cu	[ppm] 8,57	8,58	3,42	2,62	5,36	2,90
Ag	[ppm] 0,06	0,10	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Zn	[ppm] 20,60	21,60	45,10	23,20	26,70	28,70
Cd	[ppm] <0,005	0,02	<0,005	<0,005	0,05	<0,005
Tl	[ppm] 26,40	9,99	8,93	8,46	7,25	9,34
Pb	[ppm] 5,89	6,53	5,57	5,56	12,10	6,01
As	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Bi	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
U	[ppm] 6,19	4,41	5,08	4,33	3,06	2,87
N° analyse	13	14	15	16	17	18
N° échant.	16-1996 F	18-1996 T	19-1996 F	19-1996 F bis	Salz 1-F	Salz 2-F
Nom commun	Airelle	Framboisier	Raisin d'ours	Raisin d'ours	Pissenlit	Pissenlit
Taxon	<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	<i>Rubus idaeus</i>	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>	<i>Arctostaphylos uva-ursi</i>	<i>Taraxacum officinale</i>	<i>Taraxacum officinale</i>
Famille	Ericacées	Rosacées	Ericacées	Ericacées	Astéracées	Astéracées
Parties	Feuilles	Feuilles	Feuilles	Feuilles	Feuilles	Feuilles
Provenance	Zone non-uranifère La Creusaz	Zone non-uranifère La Creusaz	Indice de Balayé Finhaut-Emosson	Indice de Balayé Finhaut-Emosson	Romont Fribourg	Fribourg ville Fribourg
Date de récolte	28.08.1996	28.08.1996	14.10.1996	14.10.1996	04.04.2002	04.04.2002
Activité du sol	[cps] 100	130	350	350		
Eau & volatils	[%] 54	57	46	46	Fraîche	Fraîche
Cr	[ppm] 1,34	3,01	1,06	1,18	3,13	2,74
Fe	[ppm] 91,60	107,00	139,00	157,00	485,00	444,00
Co	[ppm] 0,07	0,09	0,09	0,08	0,27	0,19
Cu	[ppm] 3,38	6,95	4,65	2,52	7,96	15,80
Ag	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Zn	[ppm] 14,50	29,50	25,80	24,60	20,30	38,60
Cd	[ppm] <0,005	0,05	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Tl	[ppm] <0,005	7,59	6,92	7,28	12,30	15,70
Pb	[ppm] 5,32	7,28	5,97	5,90	4,93	6,11
As	[ppm] 3,10	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
Bi	[ppm] <0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
U	[ppm] 3,31	2,61	3,57	3,72	3,28	2,87

Tableau 5.9: Analyses par XRF. Profil géochimique de l'indice de Balayé, route Finhaut-Emosson. Granite de Vallorcine sain et épiysénitisé. * = pas analysé; < = en dessous de la limite de détection; en gras = valeur indicative hors standardisation.

N° analyse XRF	19		20		21		22		23		24		25		26		27		28		29	
	Roche	Granite	Episyénite	Granite																		
Distance	7.5 m W	4.5 m W	2.5 m W	1.7 m W	0.5 m W	0	0.5 m E	1.7 m E	1.7 m E	1.7 m E	0	0.5 m E	1.7 m E	1.7 m E	2.5 m E	5.0 m E	7.0 m E					
Provenance	Balayé	Balayé	Balayé	Balayé	Balayé	Balayé	Balayé	Balayé														
Localité	Finhaut	Finhaut	Finhaut	Finhaut	Finhaut	Finhaut	Finhaut	Finhaut														
N° MCL	58082	58083	58084	58085	58086	58088	58089	58090	58091	58092	58093	58094	58095	58096	58097	58098	58099	58100				
SiO ₂	89.98	71.25	72.52	71.47	71.09	62.65	68.86	71.14	71.93	72.00	72.01											
TiO ₂	0.33	0.30	0.30	0.28	0.31	0.24	0.28	0.26	0.26	0.27	0.28											
Al ₂ O ₃	15.26	14.70	13.77	14.48	14.56	18.04	15.69	14.75	14.40	14.34	14.34											
Cr ₂ O ₃	0.02	0.01	0.02	0.02	0.01	<	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01											
Fe ₂ O ₃	0.87	0.99	0.93	0.98	0.82	0.95	1.23	0.96	0.73	1.16	0.77											
FeO	1.02	0.91	0.88	0.79	1.14	0.88	0.83	0.87	1.09	0.62	1.05											
MnO	0.04	0.03	0.03	0.03	0.04	0.10	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03											
MgO	0.65	0.58	0.53	0.56	0.65	0.81	0.78	0.65	0.54	0.51	0.54											
CaO	0.54	0.52	0.55	0.56	0.58	2.85	0.60	0.62	0.55	0.54	0.53											
Ni ₂ O	3.53	3.47	3.28	3.45	3.37	3.06	4.18	3.61	3.41	3.35	3.39											
K ₂ O	5.31	5.03	4.84	5.05	4.95	5.98	4.68	4.85	4.92	4.99	4.95											
P ₂ O ₅	0.38	0.35	0.34	0.35	0.37	0.41	0.35	0.38	0.35	0.34	0.34											
V ₂ O ₅	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<											
U ₃ O ₈	<	<	<	<	0.09	0.67	0.07	<	<	<	<											
H ₂ O	1.24	0.95	1.17	1.05	1.19	1.26	1.50	1.17	1.15	1.09	1.05											
CO ₂	0.10	0.20	<	0.10	0.10	1.40	<	0.10	<	<	0.10											
C graphite ou MO	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<											
S [%]	<	<	<	<	0.10	0.04	<	<	<	<	<											
Somme	99.27	99.29	99.16	99.17	99.37	99.14	99.09	99.40	99.38	99.25	99.39											
Nb	16	15	15	15	25	88	22	14	13	14	14											
Zr	136	122	116	117	129	134	114	116	119	116	117											
Y	7	7	6	5	31	202	26	6	6	7	7											
Sr	81	78	78	85	75	78	80	78	75	86	79											
U	5	5	6	5	733	7345	625	11	3	13	5											
Rb	311	274	276	284	273	426	273	255	255	278	253											
Th	13	14	13	13	12	19	11	12	11	12	11											
Pb	23	24	22	23	49	185	47	21	23	23	21											
Ga	22	23	21	22	22	24	21	21	22	22	22											
Zn	46	40	39	41	44	2853	75	48	34	33	32											
Cu	8	8	8	8	17	30	9	8	10	8	7											
Ni	2	3	2	<2	2	8	2	2	<2	<2	<2											
Co	2	<2	2	4	<2	<2	<2	<2	2	<2	<2											
Cr	77	86	91	86	75	77	61	74	81	70	74											
V	14	20	19	17	27	26	26	22	20	18	20											
Ce	43	47	42	25	32	295	27	41	38	45	41											
Nd	22	20	20	11	14	204	18	19	17	21	21											
Ba	404	392	377	398	347	335	349	370	376	372	395											
La	25	20	27	18	12	49	13	24	24	22	25											
S	<3	<3	<3	<3	56	565	14	<3	<3	<3	<3											
Hf	1	<1	3	5	<1	<1	<1	4	6	4	<1											
Sc	<2	<2	<2	<2	<2	4	2	<2	<2	<2	<2											
As	19	4	<3	<3	<3	32	<3	<3	<3	6	<3											
F	*	*	*	*	*	<	*	*	*	*	*											
Cl	*	*	*	*	*	960	*	*	*	*	*											
Mo	*	*	*	*	*	300	*	*	*	*	*											
Bi	*	*	*	*	<	*	*	*	*	*	*											

Tableau 5.10: Analyses par XRF de diverses roches de la partie orientale du massif des Aiguilles Rouges, * = pas analysé; < = en dessous de la limite de détection; en gras = valeur indicative hors standardisation.

N° analyse XRF	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39
Roche	Granite de Valloirine	Microgranite rubéfié	Microgranite sain	Microgranite	Microgranite	Rhyolite	Migmatite	Paragneiss	Grès Triassique	Pépite Triassique
Provenance	Galerie 111	La Golette	Emaney	Boites	Gré-Dalley	Gré-Dalley	Buitonne	Estés	Malatreux	Laysace
Localité	La Creusaz	Salafie	Les Marécottes	Marclés	Marclés	Marclés	Mazambroz	Marclés	Marclés	Marclés
N° MSL	58254	58144	58147	58089	58099	58096	58238	58066	79543	73540
SiO ₂	72.83	73.03	72.69	76.49	71.13	78.83	74.35	66.82	80.87	68.35
TiO ₂	0.13	0.15	0.16	0.28	0.30	0.14	0.44	0.74	0.06	1.01
Al ₂ O ₃	14.39	14.44	14.75	13.94	14.47	10.86	12.56	16.21	4.98	24.40
Cr ₂ O ₃	<	<	<	0.01	<	<	0.01	<	<	0.01
Fe ₂ O ₃	0.37	0.88	0.57	1.84	0.90	0.67	3.70	4.90	0.11	0.11
FeO	0.78	0.25	0.65	*	0.86	0.38	*	*	0.14	0.73
MnO	0.04	0.03	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.09	<	0.01
MgO	0.27	0.23	0.26	0.46	0.50	0.28	1.40	1.79	0.24	1.33
CaO	0.56	0.60	0.59	0.60	0.71	0.65	0.22	1.41	CaF ₂ 4.47	0.04
Na ₂ O	3.57	3.47	3.52	3.23	3.28	2.24	0.07	2.05	0.47	0.12
K ₂ O	4.69	4.83	4.82	4.84	5.09	3.50	3.80	4.96	2.85	7.51
P ₂ O ₅	0.37	0.38	0.38	0.35	0.36	0.29	0.20	0.29	0.10	0.04
V ₂ O ₅	<	<	<	<	<	0.01	0.01	0.01	<	0.02
U ₃ O ₈	<	0.01	<	<	<	<	<	<	<	<
H ₂ O	0.10	<	0.10	*	<	0.30	0.30	*	0.40	<
CO ₂	<	<	<	*	<	<	<	*	<	0.70
C graphite ou MO	0.09	0.03	0.07	*	0.10	0.04	<	*	0.02	0.08
S	<	0.02	0.01	<	<	<	1.98	0.01	BasO ₄ 4.59	0.78
Somme	98.29	98.33	98.60	102.08	97.74	98.22	99.08	99.29	99.10	95.23
Nb	22	23	22	19	18	19	17	17	3	29
Zr	73	77	79	121	129	64	114	207	54	371
Y	<1	<1	<1	6	5	25	12	27	22	24
Sr	51	61	45	75	77	41	15	72	592	24
U	5	48	21	11	23	30	6	6	<2	24
Rb	414	492	446	370	382	282	212	280	61	396
Th	6	7	9	12	15	6	4	9	<2	9
Pb	24	32	15	23	17	33	20	38	27	<2
Ga	22	24	24	21	23	18	21	24	5	30
Zn	36	66	41	68	46	96	149	213	11	19
Cu	11	10	12	9	6	112	11	19	13	10
Ni	<2	3	3	6	<2	5	13	12	2	5
Co	59	67	66	4	68	95	127	8	102	26
Cr	8	8	7	39	9	8	32	53	3	64
V	9	11	11	15	20	44	79	66	<2	138
Ce	17	21	20	52	56	12	37	73	<3	141
Nd	10	7	11	21	25	7	20	32	<4	69
Ba	216	1076	185	322	374	277	395	652	21613	247
La	11	15	17	25	37	10	14	36	13	95
S	<3	191	53	7	<3	45	4530	137	7568	7765
Hf	2	1	<1	2	<1	5	<1	1	5	13
Sc	<2	<2	<2	<2	<2	<2	10	10	6	7
As	<3	<3	6	5	<3	36	16	18	<3	12
F	*	*	*	*	*	*	*	*	32900	*
Cl	*	*	*	*	*	*	*	*	340	*
Mo	*	*	*	*	*	*	*	*	<	*
Bi	*	*	*	*	*	*	*	*	<	*

Tableau 5.12: Analyses par XRF de diverses minéralisations uranifères de la partie orientale du massif des Aiguilles Rouges, * = pas analysé; < = en dessous de la limite de détection; en gras = valeur indicative hors standardisation.

N° analyse	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
Roche	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69
Provenance	Veine alpine à chlorite & U Juillard	Breche à U	Breche à U Les Fleuriers	Breche à U	Episyénite uranifère Les Essarts	Episyénite uranifère Les Essarts	Mylonite uranifère La Reffe	Mylonite uranifère Barberine N	Mylonite uranifère Barberine S	Mylonite uranifère Vieux-Emasson	Paragneiss à brannérite Les Perrons	Breche à brannérite Les Perrons	Anthracte uranifère La Méreune	Paléosol uranifère Charmex	Gries Carbonifère La Méreune
Localité	La Creusaz 58075	La Creusaz 58038	La Creusaz 58063	Triè-les-Eaux Vallorcine	Giétraz 58080	Giétraz 58081	Ennossion 58057	Ennossion 58102	Ennossion 58103	Ennossion 58249	La Creusaz 58139	La Creusaz 58140	Dorénaz 58058	Dorénaz 58229	Dorénaz 58051
SiO ₂	55,51	35,10	36,45	66,38	59,60	45,24	60,75	62,31	63,75	67,62	61,34	47,30	28,31	66,25	64,55
TiO ₂	0,72	0,67	0,61	0,04	0,31	0,28	0,86	1,01	0,76	0,59	0,21	0,05	0,05	0,52	0,77
Al ₂ O ₃	13,82	12,80	14,65	2,07	18,73	17,82	14,51	15,93	14,37	16,06	17,05	6,64	1,15	18,99	16,63
Cr ₂ O ₃	0,02	0,01	0,07	<	<	<	0,08	0,02	0,02	0,01	0,01	<	0,02	<	0,01
Fe ₂ O ₃	12,57	2,40	3,59	0,05	0,34	0,89	1,24	1,24	1,16	0,00	2,12	0,20	2,19	1,05	6,02
FeO	*	3,71	4,80	0,56	0,88	1,09	4,29	4,99	4,95	3,32	3,08	0,76	*	1,45	*
MnO	0,24	0,34	0,21	0,33	0,13	0,36	0,12	0,09	0,10	0,04	0,06	0,54	0,01	0,04	0,13
MgO	6,42	5,35	5,62	0,13	0,47	0,89	3,38	2,71	2,93	1,35	2,02	1,34	0,07	0,66	1,50
CaO	6,99	18,86	0,94	15,69	4,51	14,64	2,44	1,26	0,63	1,12	0,84	18,84	0,44	0,44	2,65
Na ₂ O	0,97	1,00	1,76	0,29	3,43	2,80	3,96	3,52	3,32	2,52	3,86	0,76	0,32	0,83	0,66
K ₂ O	1,75	1,99	1,59	0,56	5,94	5,70	2,11	2,40	3,17	4,37	5,01	2,22	0,24	4,40	3,63
P ₂ O ₅	0,20	0,11	0,46	0,04	0,47	0,38	0,11	0,25	0,17	0,22	0,25	0,11	0,15	0,26	0,61
V ₂ O ₅	0,03	0,03	1,87	0,01	<	<	0,03	0,03	0,04	0,05	0,03	0,01	0,25	0,02	0,02
U ₃ O ₈	0,27	2,82	7,53	0,02	0,39	0,31	0,34	0,01	0,21	0,03	0,03	0,05	0,01	0,02	0,01
H ₂ O	*	2,35	5,75	<	0,71	0,02	3,16	3,08	3,31	2,40	2,10	4,70	*	3,37	*
CO ₂	*	11,40	3,30	12,90	2,44	8,97	0,70	0,40	0,10	<	<	11,36	*	0,10	*
C-graphite ou MO	<	0,09	0,07	0,23	0,33	0,07	0,06	0,07	0,03	0,11	0,19	0,16	64,13	0,70	<
S	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	97,07	2,65	0,02	0,09
Somme	99,51	99,04	89,28	99,31	98,68	99,46	98,86	99,30	98,74	99,81	99,08	97,07	99,99	99,11	99,28
Nb	47	343	844	8	62	52	57	16	35	17	20	11	15	23	23
Zr	119	198	151	28	154	174	211	229	199	215	198	116	22	269	165
Y	22	40	413	225	95	51	21	47	160	165	98	32	1	35	43
Sr	108	59	<1	37	85	120	236	193	131	117	108	113	13	81	85
U	2304	36060	92646	166	4435	3751	3286	116	1743	224	221	410	146	195	112
Rb	140	535	1686	24	409	401	154	92	129	153	217	114	11	268	232
Th	32	<2	626	6	19	15	<2	9	6	13	14	10	15	7	6
Pb	118	873	20079	84	240	90	162	33	186	252	7	41	8	94	42
Ga	27	24	106	7	25	25	20	20	21	20	22	12	7	24	27
Zn	157	217	4112	2027	924	207	315	270	892	71	60	52	18	204	61
Cu	3	531	7126	134	23	20	126	57	37	53	15	22	7	31	22
Ni	73	47	109	14	6	4	53	40	137	21	35	3	3	24	26
Co	27	32	15	41	3	11	55	54	79	32	28	28	9	38	12
Cr	129	98	404	10	63	17	82	110	90	24	76	16	502	15	51
V	178	180	10291	74	55	42	158	186	206	285	157	59	4264	121	104
Ce	55	121	2930	11	188	75	54	70	146	282	103	37	8	77	121
Md	20	90	772	23	135	65	19	31	77	140	103	39	10	32	58
Ba	313	388	136	195	382	397	747	800	825	870	1040	797	219	576	488
La	25	61	453	20	35	43	18	24	30	64	55	63	17	32	33
S	38	2500	1229	5495	5653	1776	78	682	301	1079	1866	1621	79717	169	853
Hf	5	<1	63	<1	<1	<1	8	5	5	4	4	<1	6	6	4
Sc	33	18	59	11	6	7	19	34	46	9	10	19	<2	5	16
As	45	93	291	82	98	43	65	8	41	15	33	13	467	29	32
F	*	<	<	<	<	<	<	*	*	*	*	*	*	*	*
Cl	*	160	300	930	610	560	140	*	*	*	*	*	*	*	*
Mo	*	1100	2900	<	170	150	160	*	*	*	*	*	*	*	*
Bi	*	<	980	<	<	<	<	*	*	*	*	*	*	*	*

Tableau 5.13: Résultats des mesures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates, sulfures, sélénures et sulfoles de différentes occurrences des Aiguilles Rouges et des massifs voisins.

Label	Minéral	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)	Provenance	Type de minéralisation	Domaine tectonique
58194	Barytine	15,82	Barrage de Salanfe, VS	Filon lié à la paléosurface	Aiguilles Rouges
58194	Pyrite	-22,22	Barrage de Salanfe, VS	Filon lié à la paléosurface	Aiguilles Rouges
58236	Pyrite	0,36	Buitonne Blanches, Mazembroz, VS	Filon Fe-Pb dans migmatite	Aiguilles Rouges
58186	Pyrite	-2,28	Cadola, torrent de l'Echelle, Salantin, VS	Filon pyriteux dans paragneiss	Aiguilles Rouges
58102	Pyrite	-2,13	Cantines de Barberine, VS	Mylonite uranifère	Aiguilles Rouges
58202	Barytine	19,54	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58202	Barytine	19,97	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58202	Barytine	20,15	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58202	Galène	-2,24	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58202	Galène	-1,97	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58202	Galène	-1,86	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58202	Galène	-1,77	Chalet de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58195	Barytine	17,95	Chemin de Plan Verney, Salantin, VS	Veine alpine dans gneiss	Aiguilles Rouges
58279	Pyrrhotite	3,15	Col de la Forclaz, bisse du Trient, VS	Filon Fe-Pb dans migmatite	Aiguilles Rouges
923	Barytine	15,14	Combe de la Golette, Salanfe, VS	Filon lié à la paléosurface	Aiguilles Rouges
58146	Barytine	14,93	Combe de la Golette, Salanfe, VS	Filon lié à la paléosurface	Aiguilles Rouges
58184	Barytine	13,95	Fontaine à Moïse, Collonges, VS	Veine alpine dans pépite carbonifère	Aiguilles Rouges
58210	Galène	-4,95	Fourgnion, Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58217	Galène	-4,60	Fourgnion, Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58210	Barytine	19,87	Fourgnion, Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
FB 1036	Pyrite	-8,27	Fully-Châtaigner, VS	Granodiorite; disséminé	Aiguilles Rouges
58200	Pyrite	-2,72	Gorge de Cocorier, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58218	Pyrite	0,28	Gorge des Esserts, Giétroz	Episyénite uranifère	Aiguilles Rouges
58218	Pyrite	0,29	Gorge des Esserts, Giétroz	Episyénite uranifère	Aiguilles Rouges
58081	Pyrite	-1,27	Gorge des Esserts, Giétroz, VS	Episyénite uranifère	Aiguilles Rouges
58283	Pyrite	3,30	Gorge des Esserts, Giétroz, VS	Episyénite uranifère	Aiguilles Rouges
58206	Barytine	14,07	Gorges d'Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58206	Galène	4,52	Gorges d'Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58206	Galène	4,68	Gorges d'Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58206	Galène	5,36	Gorges d'Alesse, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58096	Pyrite	-4,03	Gré Delley, Morcles, VD	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58177	Pyrite	-2,86	Gré Delley, Morcles, VD	Marbre; disséminé	Aiguilles Rouges
58122	Pyrite	0,33	Joux-des-Piles, Morcles, VD	Amphibolite; disséminé	Aiguilles Rouges
58281	Ion sulfate	-10,61	La Creusaz, galerie 111, VS	Eau d'exhaure	Aiguilles Rouges
58281	Ion sulfate	-9,83	La Creusaz, galerie 111, VS	Eau d'exhaure	Aiguilles Rouges
58008	Chalcopryrite	-0,84	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Chalcopryrite	0,34	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58029	Chalcopryrite	-1,76	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58007	Chalcopryrite	1,44	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58007	Laïtakarite	-7,60	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58029	Laïtakarite	-3,26	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58007	Laïtakarite	0,71	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58007	Laïtakarite	0,73	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58007	Laïtakarite	1,54	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58029	Pyrite	-0,42	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58006	Weibullite	-1,58	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58006	Weibullite	-0,71	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58008	Wittite	1,82	La Creusaz, galerie 111, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58026	Chalcopryrite	0,30	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Chalcopryrite	0,64	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Chalcopryrite	0,78	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Chalcopryrite	0,96	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Pyrite	-5,26	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Pyrite	-5,16	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Sphalérite	-0,63	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Sphalérite	-0,56	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58155	Sphalérite	0,49	La Creusaz, galerie 12, VS	Filon bréchique uranifère	Aiguilles Rouges
58254	Pyrite	19,23	La Creusaz, galerie 111, VS	Granite de Vallorcine; disséminé	Aiguilles Rouges
58254	Pyrite	19,55	La Creusaz, galerie 111, VS	Granite de Vallorcine; disséminé	Aiguilles Rouges
58254	Pyrite	19,58	La Creusaz, galerie 111, VS	Granite de Vallorcine; disséminé	Aiguilles Rouges
58155	Pyrite	1,24	La Creusaz, galerie 12, VS	Paragneiss; disséminé	Aiguilles Rouges
58178	Pyrite	1,92	La Creusaz, galerie 12, VS	Paragneiss; disséminé	Aiguilles Rouges
58221	Pyrite	-6,83	La Creusaz, galerie 112, VS	Filon de pyrite massive	Aiguilles Rouges
58221	Pyrite	-6,71	La Creusaz, galerie 112, VS	Filon de pyrite massive	Aiguilles Rouges
58222	Pyrite	-16,49	La Creusaz, galerie 112, VS	Filon de pyrite massive	Aiguilles Rouges
58222	Pyrite	-14,20	La Creusaz, galerie 112, VS	Filon de pyrite massive	Aiguilles Rouges
58222	Pyrite	-14,01	La Creusaz, galerie 112, VS	Filon de pyrite massive	Aiguilles Rouges
58222	Copiapite	-15,14	La Creusaz, galerie 112, VS	Néof ormation	Aiguilles Rouges

Tableau 5.13 suite: *Résultats des mesures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates, sulfures, sélénures et sulfosels de différentes occurrences des Aiguilles Rouges et des massifs voisins.*

Label	Minéral	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)	Provenance	Type de minéralisation	Domaine tectonique
58222	Römerite	-14,56	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58222	Voltaïte	-16,61	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58005	Johannite	0,22	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58224	Zippéite	-3,34	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58225	Uranopilite	-1,93	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58226	Gypse	-2,26	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58226	Uranopilite	-3,20	La Creusaz, galerie 111, VS	Néoformation	Aiguilles Rouges
58282	Chalcopyrite	4,17	La Creusaz, couloir de l'Inverse, VS	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58043	Chalcopyrite	6,02	La Creusaz, galerie 111, VS	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58054	Arsénopyrite	8,47	La Creusaz, galerie 121, VS	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58219	Chalcopyrite	6,71	La Creusaz, galerie 121, VS	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58054	Chalcopyrite	7,11	La Creusaz, galerie 121, VS	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58219	Sphalérite	3,07	La Creusaz, galerie 121, VS	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
73542	Pyrite	-21,49	La Laysace, Morcles, VD	Pélite du Trias tardif	Aiguilles Rouges
58190	Pyrite	-0,83	La Méreune, Dorénaz, VS	Anthracite carbonifère; disséminé	Aiguilles Rouges
58188	Arsénopyrite	0,21	La Rasse, Evionnaz, VS	Orthogneiss; disséminé	Aiguilles Rouges
58187	Pyrite	1,69	La Rasse, Evionnaz, VS	Orthogneiss; disséminé	Aiguilles Rouges
58193	Pyrite	-22,92	Lac des Ottans, Salanfe, VS	Filon lié à la paléosurface	Aiguilles Rouges
Bianchetti	Ion sulfate	21,90	Lavey-les-Bains, VD	Eau de source thermale	Aiguilles Rouges
Bianchetti	Ion sulfate	20,80	Lavey-les-Bains, VD	Eau de source thermale	Aiguilles Rouges
FB 1031	Pyrite	2,43	Le Luisin, La Creusaz, VS	Granodiorite; disséminé	Aiguilles Rouges
FB 1031	Pyrite	2,56	Le Luisin, La Creusaz, VS	Granodiorite; disséminé	Aiguilles Rouges
FB 1031	Pyrite	2,92	Le Luisin, La Creusaz, VS	Granodiorite; disséminé	Aiguilles Rouges
58197	Barytine	11,16	Le Tilly, Lavey-les-Bains, VD	Veine alpine dans gneiss	Aiguilles Rouges
58213	Pyrite	1,46	Les Boitses, Lavey, VD	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58216	Pyrobitume	12,11	Les Boitses, Lavey, VD	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58622	Galène	-0,82	Les Boitses, Lavey, VD	Veine alpine dans filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58185	Pyrite	2,90	Les Cuisons, Le Trient, VS	Filon pyriteux dans paragneiss	Aiguilles Rouges
58276	Barytine	21,52	Les Hautes, Salantin, VS	Veine alpine dans gneiss	Aiguilles Rouges
FB 974	Pyrite	19,61	Les Montées Pélissier, F	Granite des Montées Pélissier; disséminé	Aiguilles Rouges
58141	Barytine	11,41	Lettons des Perrons, La Creusaz, VS	Filon lié à la paléosurface	Aiguilles Rouges
73543	Barytine	15,19	Malatreux, Morcles, VD	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58205	Barytine	17,24	Plan la Baraque/Rosel, Dorénaz, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58205	Barytine	17,82	Plan la Baraque/Rosel, Dorénaz, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58205	Galène	-0,05	Plan la Baraque/Rosel, Dorénaz, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58205	Galène	0,60	Plan la Baraque/Rosel, Dorénaz, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58205	Galène	0,62	Plan la Baraque/Rosel, Dorénaz, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
65074	Barytine	21,25	Plan Verney, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
65074	Galène	-1,28	Plan Verney, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
65074	Galène	-1,11	Plan Verney, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
65074	Galène	-0,86	Plan Verney, Salantin, VS	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58002	Cosalite	-3,95	Plex, Collonges, VS	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58073	Pyrite	-0,34	Plex, Collonges, VS	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58189	Sphalérite	-2,74	Plex, Collonges, VS	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
FB 975	Pyrite	3,16	Pormenaz, Servoz, F	Monzonite de Pormenaz ; disséminé	Aiguilles Rouges
65545	Pyrite	4,47	St-Barthélemy, Evionnaz, VS	Filon pyriteux dans paragneiss	Aiguilles Rouges
Bianchetti	Ion sulfate	19,80	St Gervais-les-Bains, F	Eau de source thermale	Aiguilles Rouges
Bianchetti	Ion sulfate	19,80	St Gervais-les-Bains, F	Eau de source thermale	Aiguilles Rouges
58220	Barytine	0,65	Ste Marie-au-Fouilly 1, Les Houches, F	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58220	Chalcopyrite	11,85	Ste Marie-au-Fouilly 1, Les Houches, F	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58277	Barytine	15,83	Ste Marie-au-Fouilly 2, Les Houches, F	Filon alpin à Ba-Pb-Zn-Cu-(Sb)	Aiguilles Rouges
58283	Barytine	18,67	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58283	Barytine	18,67	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58283	Barytine	19,60	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58283	Barytine	19,60	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58283	Pyrite	-0,19	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58283	Pyrite	-0,19	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Arkose du Trias moyen à tardif	Aiguilles Rouges
58215	Sphalérite	-1,19	Tré les Eaux, Vallorcine, F	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58277	Pyrite	2,43	Van d'en Bas, VS	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
58277	Pyrite	2,80	Van d'en Bas, VS	Filon brèche uranifère	Aiguilles Rouges
FB 945	Pyrite	8,14	Chamonix, F	Monzodiorite; disséminé	Mont Blanc
FB 945	Pyrite	8,32	Chamonix, F	Monzodiorite; disséminé	Mont Blanc
64471	Barytine	16,34	Galerie de la Crettaz, Chemin, VS	Filon F-Pb-Zn-Ba	Mont Blanc
64471	Barytine	16,74	Galerie de la Crettaz, Chemin, VS	Filon F-Pb-Zn-Ba	Mont Blanc
64471	Barytine	17,05	Galerie de la Crettaz, Chemin, VS	Filon F-Pb-Zn-Ba	Mont Blanc
58272	Barytine	16,01	Jeur Verte, Charrat, VS	Arkose du Trias moyen à tardif	Mont Blanc
58271	Barytine	17,50	Jeur Verte, Charrat, VS	Arkose du Trias moyen à tardif	Mont Blanc
15248	Gypse	16,81	La Plâtière, Charrat, VS	Evaporite triasique	Mont Blanc

Tableau 5.13 suite: *Résultats des mesures isotopiques $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates, sulfures, sélénures et sulfosels de différentes occurrences des Aiguilles Rouges et des massifs voisins.*

Label	Minéral	$\delta^{34}\text{S}$ (CDT)	Provenance	Type de minéralisation	Domaine tectonique
58274	Barytine	23,00	L'Amône, Val Ferret, VS	Amas Fe–Ba dans le Dogger tardif	Mont Blanc
58274	Galène	-0,18	L'Amône, Val Ferret, VS	Amas Fe–Ba dans le Dogger tardif	Mont Blanc
58280	Pyrite	-7,66	L'Amône, Val Ferret, VS	Amas Fe–Ba dans le Dogger tardif	Mont Blanc
58273	Barytine	17,60	Le Catogne, VS	Veine alpine dans gneiss	Mont Blanc
58269	Barytine	25,24	Route de Vens, Sembrancher, VS	Veine alpine dans gneiss	Mont Blanc
58269	Barytine	26,79	Route de Vens, Sembrancher, VS	Veine alpine dans gneiss	Mont Blanc
58268	Barytine	11,49	Tête des Econduits, Chemin, VS	Veine alpine dans porphyre quartzifère	Mont Blanc
58270	Barytine	21,18	Troubayet, col des Planches, VS	Veine alpine dans gneiss	Mont Blanc
58270	Barytine	22,47	Troubayet, col des Planches, VS	Veine alpine dans gneiss	Mont Blanc
58587	Molybdénite	2,14	Aiguille du Midi, Chamonix, F	Aplite; disséminé	Mont Blanc
14060	Molybdénite	2,90	L'Amône, Val Ferret, VS	Rhyolite; disséminé	Mont Blanc
53081	Molybdénite	2,84	Val Ferret, VS	Rhyolite; disséminé (grand cristal isolé)	Mont Blanc
51322	Molybdénite	2,85	Le Talèfre, Chamonix, F	Monzodiorite; disséminé	Mont Blanc
51322	Molybdénite	2,85	Le Talèfre, Chamonix, F	Monzodiorite; disséminé	Mont Blanc
58341	Barytine	17,28	Trou des Romains, Courmayeur, I	Remplissage karstique dans le Lias	Mont Chétif
37652	Célestine	15,47	Baldtschiederatal, VS	Veine alpine dans dolomie	Aar
11719	Anhydrite	22,26	Tunnel du Lötschberg, VS	Evaporite triasique	Aar
58233	Pyrite	-1,97	Galerie Défago, Champéry, VS	Rognons dans marne hauterivienne	Parautochtone
58231	Pyrite	13,73	Galerie Défago, Champéry, VS	Rognons dans marne hauterivienne	Parautochtone
58265	Barytine	-9,36	Signal de Soix, Val d'Illicz, VS	Veine alpine dans flysch	Parautochtone
Bianchetti	Ion sulfate	16,90	Val d'Illicz, VS	Eau de source thermique	Parautochtone
15893	Anhydrite	15,79	Exergillod, Aigle, VD	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
15893	Anhydrite	16,69	Exergillod, Aigle, VD	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
51182	Anhydrite	13,13	Les Vauds, Chesières, VD	Evaporite triasique	Ultra-helvétique
CEDRA	Gypse	15,50	Forage d'Ollon, VD (CEDRA, 1993)	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
CEDRA	Gypse	15,30	Forage d'Ollon, VD (CEDRA, 1993)	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
CEDRA	Gypse	15,00	Forage d'Ollon, VD (CEDRA, 1993)	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
CEDRA	Anhydrite	16,00	Forage d'Ollon, VD (CEDRA, 1993)	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
CEDRA	Anhydrite	15,30	Forage d'Ollon, VD (CEDRA, 1993)	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
CEDRA	Anhydrite	14,80	Forage d'Ollon, VD (CEDRA, 1993)	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
51379	Célestine	20,22	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Célestine	21,29	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Célestine	22,07	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Célestine	23,01	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Galène	11,58	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Galène	11,65	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Galène	11,65	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Sphalérite	14,49	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
51379	Sphalérite	14,52	Entre deux Gryonnes, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Ultra-helvétique
58332	Célestine	25,63	Le Coulat, Bex, VD	Filon dans dolomie–évaporite	Préalpes-Pennique
58550	Epsomite	8,99	Le Coulat, Bex, VD	Néoformation dans évaporite	Préalpes-Pennique
58550	Epsomite	9,91	Le Coulat, Bex, VD	Néoformation dans évaporite	Préalpes-Pennique
58333	Mirabilite	11,51	Le Coulat, Bex, VD	Néoformation dans évaporite	Préalpes-Pennique
58333	Mirabilite	10,97	Le Coulat, Bex, VD	Néoformation dans évaporite	Préalpes-Pennique
63034	Barytine	24,43	Abbaye de Sallaz, Bex, VD	Veine alpine dans flysch	Ultra-helvétique
58334	Anhydrite	15,26	Tunnel du Simplon 9509 m, VS	Evaporite triasique	Pennique
65801	Anhydrite	17,36	Tunnel NLFA, Biasca, TI	Evaporite triasique	Pennique
41262	Célestine	22,33	Saint Triphon, VD	Calcaire Anisien	Préalpes-Pennique
41262	Célestine	23,56	Saint Triphon, VD	Calcaire Anisien	Préalpes-Pennique
41262	Célestine	23,48	Saint Triphon, VD	Calcaire Anisien	Préalpes-Pennique
53200	Anhydrite	14,97	Galerie Hongrin-Léman, Tinière, VD	Evaporite triasique	Préalpes-Pennique
53199	Anhydrite	14,67	Château d'Oche, Novel, F	Quartz authigène dans Dogger tardif	Préalpes-Pennique
53199	Anhydrite	15,49	Château d'Oche, Novel, F	Quartz authigène dans Dogger tardif	Préalpes-Pennique
53199	Anhydrite	15,55	Château d'Oche, Novel, F	Quartz authigène dans Dogger tardif	Préalpes-Pennique
58335	Barytine	21,21	Roche Rouge, Leysin, VD	Marne des Couches Rouges du Paléocène	Préalpes-Pennique
58335	Barytine	21,37	Roche Rouge, Leysin, VD	Marne des Couches Rouges du Paléocène	Préalpes-Pennique
58336	Barytine	21,58	Roche Rouge, Leysin, VD	Marne des Couches Rouges du Paléocène	Préalpes-Pennique
58336	Barytine	21,67	Roche Rouge, Leysin, VD	Marne des Couches Rouges du Paléocène	Préalpes-Pennique
58266	Barytine	16,44	Pierre à Perret, Vouvy, VS	Veine alpine dans flysch	Préalpes-Pennique
40487	Célestine	18,91	Carrière de Meillerie, F	Veine dans Lias	Préalpes-Pennique
58337	Célestine	21,13	Carrières de Baulmes, VD	Marne oxfordienne, disséminé	Jura
58338	Gypse	27,98	Carrières de Baulmes, VD	Marne oxfordienne, disséminé	Jura
58339	Célestine	23,16	Bois Genoux, Crissier, VD	Faïlle dans la molasse aquitanienne	Molasse marine
65053	Gypse	9,87	Vufflens-le-Château, VD	Banc dans la molasse chattienne	Molasse lacustre
58340	Anhydrite	11,01	Sehnde, Hannover, Niedersachsen, D	Evaporite du Permien tardif	Zechstein
4708	Troilite	-1,58	Météorite de Chervettaz, Oron, VD	Météorite	Ceinture d'astéroïdes

6. Conclusions

6.1 Mise en exergue des principaux résultats

6.1.1 Minéralogie

6.1.1.1 Géodiversité

D'un point de vue purement quantitatif, cette étude a permis de mettre en évidence, de retrouver ou de confirmer la présence de 192 espèces dans les gîtes minéraux étudiés du massif des Aiguilles Rouges. Parmi celle-ci, 69 sont nouvellement signalées sur le territoire suisse.

A ce jour, nous avons décrit et publié deux nouvelles espèces minérales: la marécottite et la françoisite-(Ce). Deux autres ont été redéfinies: la magnésiozippéite et la pseudojohannite. L'homologation de la sélénioweibullite comme nouvelle espèce minérale se poursuit. Enfin les études du dimorphe probable de la rabejacite, d'un nouveau sulfate d'uranyle et de calcium, d'un nouveau carbonate de plomb et d'uranyle, d'un silicate d'aluminium indéterminé et de l'équivalent plombifère de la guilleminite se heurtent pour l'instant à des difficultés liées à la petitesse ou à la mauvaise qualité des cristaux.

6.1.1.2 Minéraux primaires ou hypogènes

Parmi les porteurs primaires de l'uranium, l'uraninite des gîtes du massif des Aiguilles Rouges présente un remarquable effet de mémoire cristalline. Son paramètre de maille cristalline correspond à une uraninite riche en plomb radiogénique, typique d'un âge paléozoïque supérieur à mésozoïque inférieur. Mais, paradoxalement, son analyse chimique montre des teneurs en plomb très basses. Nous proposons une substitution du plomb par le calcium, lors d'un événement géologique récent, probablement alpin, avec préservation du paramètre de maille initial. La coffinite est plus fréquente dans les gîtes situés dans la partie externe du massif, donc moins métamorphisés lors de l'événement alpin. Il est probable que la coffinite résulte alors d'une réaction entre le quartz et l'uraninite ancienne, définissant ainsi un isograde vers 360°C. Toutefois des études complémentaires doivent être menées, dont en premier lieu, des datations radiométriques U/Pb systématiques de la coffinite afin de préciser son âge d'apparition lors de l'événement métamorphique alpin.

Les brèches uranifères, et c'est l'une de leurs caractéristiques, sont localement riches en vanadium et en sélénium. Le vanadium s'exprime minéralogiquement, en substitution de l'aluminium, dans le clinocllore, la muscovite et l'épidote. Exceptionnellement, il forme un minéral à part entière: la nolanite. Quant au sélénium, il s'exprime à La Creusaz dans une association minérale exotique. Cette der-

nière comprend des minéraux métalliques, bismuthifères et plombifères, très rares comme la laïtakarite, la wittite et le nouvel équivalent séléniifère de la weibullite: la sélénioweibullite. C'est la première fois que ces espèces sont décrites associées à l'uranium. Les études minéralogiques et isotopiques par Pb/Pb de la laïtakarite montrent que son apparition est quasiment synchrone à celle de l'uraninite. Cette observation démontre la simultanéité des dépôts de l'uranium et du sélénium, fortement facilités par la grande similitude des conditions de précipitation de ces deux éléments. Quant à l'apparition de la wittite et de la sélénioweibullite, elle est beaucoup plus tardive (alpine?) comme le montrent plus particulièrement les textures de remplacement de l'uraninite et surtout la composante fortement radiogénique du plomb dans ces deux espèces. La wittite et la sélénioweibullite résultent de la sulfuration de la laïtakarite avec un apport substantiel de plomb.

6.1.1.3 Minéraux secondaires ou supergènes

Pratiquement tous les gîtes uranifères étudiés présentent des minéraux d'altération de formation récente. On distingue principalement deux associations minérales:

- les oxy-hydroxydes, silicates, arsénates, phosphates d'uranyle et d'autres métaux;
- les sulfates d'uranyle et d'autres métaux.

Dans les gîtes de La Creusaz et de Balayé, les datations radiométriques, sur l'uranophane- α de la première association, donnent un âge interglaciaire à environ 140 000 ans. Quelques minéraux de terres rares supergènes ont été découverts dans la première association. Il s'agit de la françoisite-(Ce), de la kamotoïte-(Y) et de la calcioancylite-(Nd). Cette dernière, découverte dans l'épisyénite altérée de Balayé, se distingue chimiquement par un très fort appauvrissement en cérium. Cet élément a été fixé par des oxy-hydroxydes de manganèse et de plomb («wads») ainsi que par de l'uraninite en grande partie épigénisée en uranophane- α . L'oxydation du Ce³⁺ en Ce⁴⁺ puis son adsorption par des wads à manganèse ou sa précipitation sous la forme de cérianite, CeO₂, favorisée par des reliques isotopes d'uraninite, sont les deux mécanismes responsables de cette remarquable anomalie négative en cérium.

Les sulfates d'uranyle et d'autres métaux sont de formation récente. Depuis une vingtaine d'années, ils forment des efflorescences, fugaces de par leur solubilité, dans les anciens travaux de la mine de La Creusaz.

Les propriétés chimiques et physiques des sulfates d'uranyle naturels sont mal connues et, de ce fait, souvent sujettes à confusion dans la littérature. Pour la plupart de

ces minéraux, les données cristallographiques de base ainsi que les formules chimiques demeurent très spéculatives. C'est le cas plus particulièrement des espèces du groupe de la zippéite auquel appartiennent la marécottite et la magnésiozippéite. FINCH & MURAKAMI (1999, p. 136), résumant en cette phrase la difficulté de cette étude: «*re-examination of the zippeite-group is in order, a potentially daunting challenge given the extremely small grain size and pulverulent habits common to most zippeite-group minerals*». En résolvant les structures de l'uranopilite, de la marécottite et de la magnésiozippéite, nous avons contribué à une meilleure connaissance de ces espèces et plus particulièrement de celles appartenant au groupe de la zippéite. Ces espèces minérales jouent un rôle clé dans les phénomènes de dispersion d'uranium dans les gisements ou déblais de mines riches en pyrite mais aussi dans les futurs dépôts de déchets nucléaires creusés au sein de roches parfois pyriteuses. A l'avenir, il incombe de préciser les conditions de stabilité des sulfates d'uranyle. A cet effet, un important travail de synthèse minérale, de caractérisation chimique et cristallographique, de détermination des constantes thermodynamiques doit être mené.

6.1.2 Métallogénie

6.1.2.1 Métallogénie permo-triasique

Filons et épisyénites uranifères

Parmi les sept types de concentrations uranifères dans le massif des Aiguilles Rouges, seuls les filons bréchiques silicifiés sont importants en rapport avec la quantité d'uranium contenue et la diversité minéralogique. Ces filons sont essentiellement encaissés dans le socle cristallin gneissique à proximité immédiate du granite de Vallorcine. Leur direction varie de N110 à 160° et ils s'alignent en épis le long de la bordure NW de la zone mylonitique faillée de Rémua-Miéville. Le gisement de La Creusaz, au-dessus des Marécottes, appartient à ce type de minéralisation.

Les filons bréchiques silicifiés se caractérisent par des concentrations élevées, mais ponctuelles, en uranium, soufre, fer, cuivre, zinc, bismuth, plomb, terres rares, sélénium et vanadium. La gangue est essentiellement quartzuse, mais de la calcite s'observe parfois en abondance dans les stades ultimes du dépôt hydrothermal. C'est le cas de l'indice des Boitses, près de Lavey-les-Bains, où la calcite recèle même des inclusions filamenteuses, organiques, dont l'origine est attribuée à des bactéries. Ce type de dépôt est caractéristique de minéralisations méso- à épithermales.

Des datations Pb/Pb de séléniures et sulfosels donnent un âge moyen de l'ordre de 240 Ma. Cet âge permo-triasique ne correspond pas à des événements tectoniques majeurs et évidents dans la région pouvant être à l'origine de la fracturation des roches et à leur minéralisation consécutive. Par contre il peut être mis en relation avec le refroidissement de la croûte terrestre qui était plus épaisse et plus chaude à l'emplacement de l'ancienne chaîne varisque rapidement érodée. Ce refroidissement rapide a entraîné une diminution de volume, et consécutivement, des tensions auraient alors provoqué un mouvement senestre de la zone

mylonitique faillée de Rémua-Miéville avec l'apparition de fractures en échelons groupées en épis le long de cette discontinuité. Bénéficiant de ces fractures et d'un gradient géothermique localement plus élevé, un système convectif hydrothermal se serait alors mis en activité. Par rapport à la paléosurface, cachetée par la transgression marine au Trias moyen à tardif, on peut estimer que la profondeur, lors de la mise en place des minéralisations, était inférieure à -2000 m.

Le type d'association minérale primaire, et plus particulièrement la présence d'uraninite variété pechblende, correspond à une température de dépôt de l'ordre de 200 à 300°C.

L'origine des métaux est plus problématique, toutefois quelques indications transparaissent des études géochimiques:

- l'uranium et les terres rares proviennent probablement de la déstabilisation de la monazite-(Ce), fréquente dans l'encaissant gneissique et souvent partiellement transformé en allanite-(Ce) et en fluorapatite;
- le plomb des séléniures et sulfosels, quasi-contemporains au dépôt de l'uranium, ne présente pas d'anomalie en isotopes radiogéniques. On peut donc exclure comme sources des minéraux riches en uranium, et par là en plomb radiogénique, comme le zircon et l'uraninite du granite de Vallorcine;
- le soufre des corps minéralisés possède une signature isotopique très proche de celle des gneiss encaissants, de ce fait, ces derniers peuvent en être la source. Avec des rapports isotopiques très différents, le granite de Vallorcine peut être écarté comme source du soufre.

L'appauvrissement en calcium des roches au contact des minéralisations ainsi que la présence de calcite dans les filons, révèlent que du CO₂ était présent dans le fluide minéralisateur. Les métaux, en particulier l'uranium, ont probablement été transportés sous la forme de complexes carbonatés. La présence de niveaux riches en pyrrhotite et en pyrite dans les paragneiss (fahlbandes) a certainement contribué à la précipitation des métaux à partir des fluides hydrothermaux à leur contact.

Dans la région de Finhaut, deux lames de granite de Vallorcine épisyénitisé et uranifère présentent une orientation identique à celle des filons bréchiques silicifiés. L'enrichissement en terres rares et la présence de calcite formée au dépens du granite, révèlent un mode de dépôt semblable, sinon identique, aux filons bréchiques silicifiés.

Minéralisations stratiformes ou filoniennes à baryum, fluor et pyrite

Vers 230 Ma, au Trias moyen à tardif, la transgression marine est à l'origine d'un dépôt de barytine et de fluorite sous la forme de ciment au sein des arkoses et des grès. Ce phénomène minéralisateur de grande ampleur s'observe dans l'ensemble des massifs externes des Alpes. Il est particulièrement bien exprimé dans les massifs des Aiguilles Rouges et du Mont Blanc. Les rapports isotopiques du soufre de la barytine correspondent à ceux de l'eau de mer de l'époque. Profitant de failles ou de fractures, des saumures minéralisées ont pénétré le socle cristallin. En profondeur, la réduc-

tion du sulfate par des bactéries est à l'origine de dépôts filoniens pyriteux caractérisés par des rapports isotopiques du soufre très bas.

Les études isotopiques du soufre et du plomb sur les fameux filons de fluorite du Mont Chemin nous permettent d'attribuer à ces derniers une origine *per descensum*, la source principale des métaux étant les arkoses et grès du Trias sus-jacent qui sont fortement minéralisés.

6.1.2.2 *Métallogénie alpine*

Les fissures, veines ou fentes alpines

A la fin de l'orogénèse alpine, la surrection des massifs alpins externes est à l'origine, localement, d'une intense fracturation des roches. Ces veines alpines sont principalement minéralisées en quartz. Cependant, un examen attentif permet de constater la présence de minéraux de terres rares et d'arsenic.

Cet événement métallogénique est donc à l'origine d'une intense mobilisation de l'arsenic, exprimé sous la forme d'arsénopyrite, et plus exceptionnellement de chernovite-(Y). *A contrario*, et malgré des conditions thermiques favorables, l'uranium n'a pratiquement pas été mobilisé des minéralisations permo-triasiques. Il semble que la composition des fluides, et en particulier leurs propriétés réductrices, ait empêché cette migration.

Dans les veines alpines recoupant les brèches uranifères de La Creusaz, l'étude des inclusions fluides couplée à celle des géothermomètres arsénopyrite et chamosite, permet d'estimer des conditions de dépôt de l'ordre de 350 °C et 2,5 kbar, équivalant à une profondeur d'environ 8,5 km.

Les filons à plomb, zinc et baryum

Encaissés indifféremment dans le socle cristallin, le Carbonifère détritique moyen et tardif ainsi que dans le Trias détritico, ces filons sont, dans leur majorité, d'âge alpin.

Contrairement aux filons à fluorite du Mont Chemin, l'étude isotopique du soufre ne montre aucun rapport avec les concentrations stratiformes de barytine dans le Trias précoce. Par contre, l'étude isotopique du plomb, dans les filons à plomb, zinc et baryum des Aiguilles Rouges, montre une origine commune formée vraisemblablement d'un mélange de plomb issu du socle cristallin avec du plomb issu de sédiments enfouis. Ces derniers correspondent peut être à ceux de la zone «Infra-Rouges», identifiés par sismique profonde et qui ont été enfouis lors de la tectonique de nappes alpine.

La zone faillée de Rémuat-Miéville aurait joué un rôle important lors de la mise en place de ces filons en «drainant» les fluides profonds. Pour ce type de minéralisations, une température de dépôt d'environ 245 à 290 °C a été déterminée grâce aux isotopes du soufre

6.1.3 Les phénomènes d'altération, leur datation et leur impact sur l'environnement

Dans le cas du gisement de La Creusaz, on peut distinguer deux principales phases d'altération: la première est d'âge quaternaire et la seconde débute avec la mise à nu des minéralisations lors des travaux de prospection. Ces altéra-

tions se caractérisent par l'oxydation de l'uranium tétravalent contenu dans l'uraninite noire en uranium hexavalent présent dans une myriade de minéraux généralement vivement colorés en jaune, orange ou vert.

6.1.3.1 *Datations quaternaires par la méthode des déséquilibres*

La première phase d'altération a été datée à environ 140 000 ans par la méthode des déséquilibres dans la famille des descendants de l'uranium 238. Ces datations ont porté sur l'uranophane- α des gîtes de La Creusaz et de Balayé. Le dosage des différents nucléides a été effectué à l'aide de deux méthodes:

- mesure de l'activité par comptage- α après dissolution de l'échantillon et séparation de l'uranium et du thorium 230
- LA-MC-ICP-MS, in situ sur les échantillons polis.

Dans les deux cas, les résultats obtenus sont semblables et significatifs. C'est la première fois que des datations par la méthode des déséquilibres sont effectuées in situ sur des minéraux d'altération. Les premiers résultats sont très encourageants et permettent d'envisager un important développement de cette méthode et de cette technique dans le cadre de datations de phénomènes d'altérations ou de néotectonique. Il faut rappeler au passage que l'uranophane est le minéral d'altération d'uranyle le plus fréquemment rencontré sur Terre. Sa présence n'est pas nécessairement liée à des minéralisations primaires d'uranium. A titre d'exemples, dans les Alpes, cette espèce est sporadique dans les fractures, gouges de failles et veines à zéolites affectant les granitoïdes ou leurs équivalents métamorphiques.

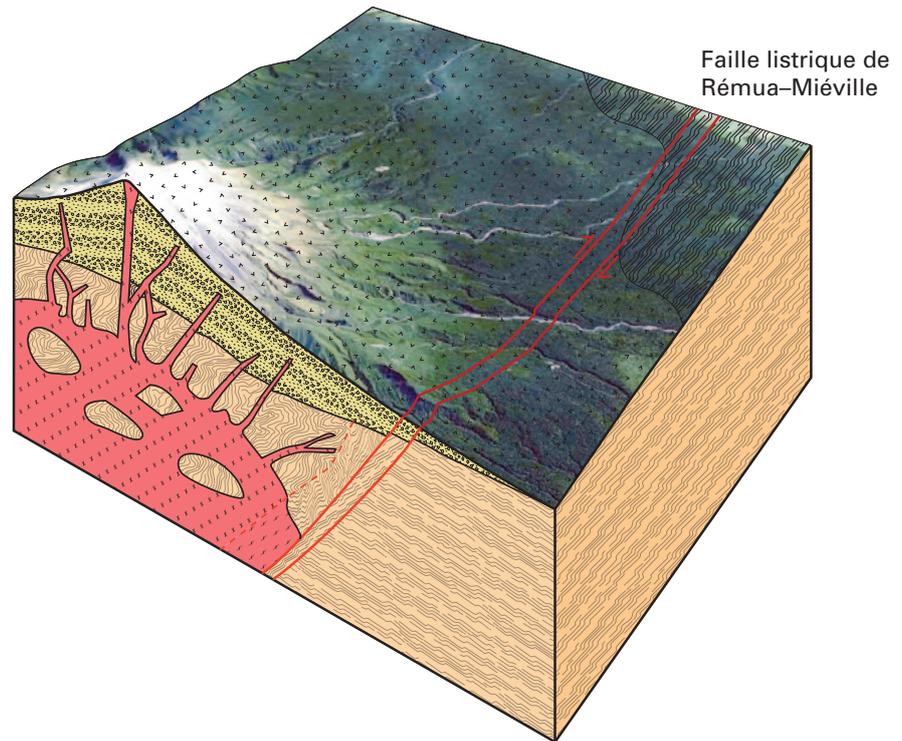
A La Creusaz et à Balayé, l'âge d'altération de l'ordre de 140 000 ans correspond au maximum de réchauffement lors de l'interglaciaire «Riss»/«Würm». Cette altération serait le résultat combiné de phénomènes physiques et chimiques qui ont affecté les minéralisations. La forte fracturation du substratum rocheux résulte de sa décompression qui elle-même est issue de la fonte partielle de la calotte glaciaire. Les fractures ont facilité la circulation d'eau de surface, oxydante, responsable de l'apparition d'uranophane aux dépens de l'uraninite, de l'illite et de la vermiculite aux dépens des roches encaissantes.

6.1.3.2 *Altération, lessivage et impact sur l'environnement*

Les travaux réalisés à La Creusaz sont à l'origine d'une intense altération et d'un lessivage des métaux lourds et de l'uranium. Ces phénomènes sont fortement favorisés par la présence massive de pyrite dans les brèches uranifères. L'oxydation de cette dernière dans un milieu aqueux produit un fort abaissement du pH jusqu'à 3,1 dans les eaux de la mine. Les eaux sulfatées acides réagissent avec l'uraninite pour former des sulfates solubles. Ces derniers peuvent parfois s'individualiser sur des fragments de minerai, constituant ainsi une riche association minérale à uranopillite, zippéite, marécottite, rabejacite, johannite, etc. Les eaux sulfatées acides, riches en uranium, s'écoulent lentement dans les galeries de la mine. Au contact d'eau plus basique, ayant

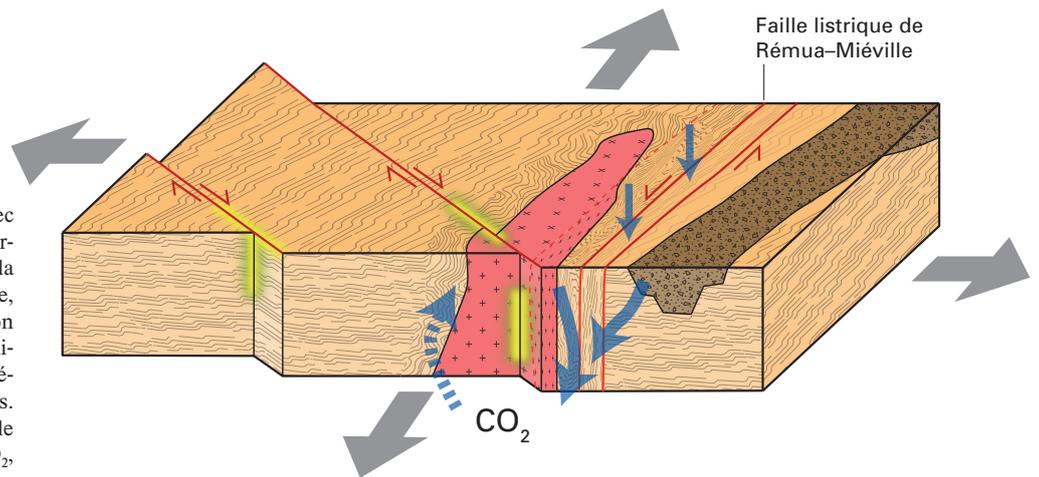
1. Carbonifère tardif

Intrusion du granite de Vallorcine à 306 Ma et de son cortège filonien le long de la faille dextre Rémua-Miéville. Mylonitisation. Minéralisation pneumatolytique discrète à uraninite, cassitérite et topaze.



2. Trias précoce

Rapide érosion des reliefs varisques avec une forte distension et gradient géothermique élevé. Mouvement senestre de la faille Rémua-Miéville, avec en périphérie, l'apparition de failles en épi. Minéralisation (~240 Ma) de brèches quartzzeuses à uraninite (var. pechblende), chalcopyrrite, sphalérite, pyrite et laïtakarite dans les gneiss. Episyénites à uraninite et sphalérite dans le granite de Vallorcine. Fluides riches en CO₂, peut-être en relation avec les sédiments du Carbonifère.



3. Trias moyen

Forte érosion, pénéplainisation et transgression marine au Ladinien (~230 Ma). Forte évaporation avec formation de saumures riches en ions sulfate, baryum et fluor. Minéralisation en surface avec cimentation des arkoses et grès par la barytine et la fluorite. Le long des paléofailles, dépôt de barytine et plus en profondeur (~1400 m) dépôt de pyrite par réduction bactérienne des saumures. Dans le secteur du Mont Chemin: mise en place de filons à fluorite, galène, sphalérite et barytine selon le même modèle.

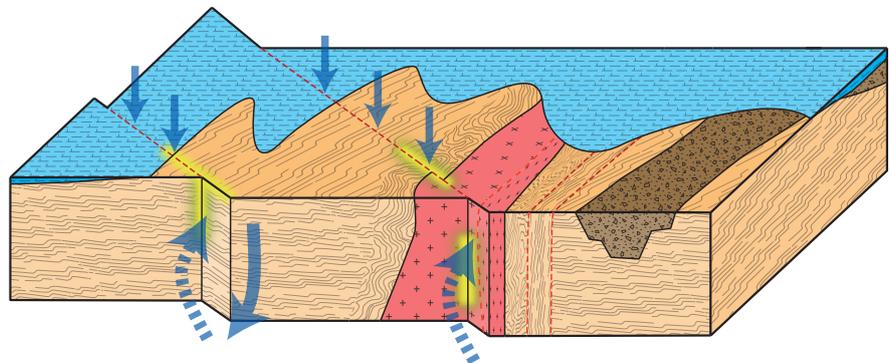
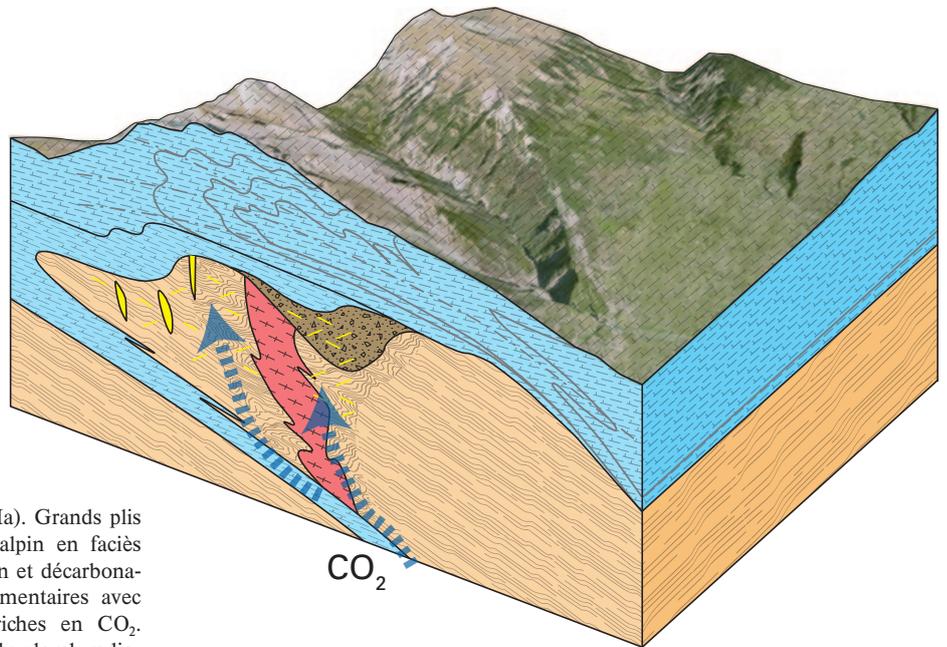
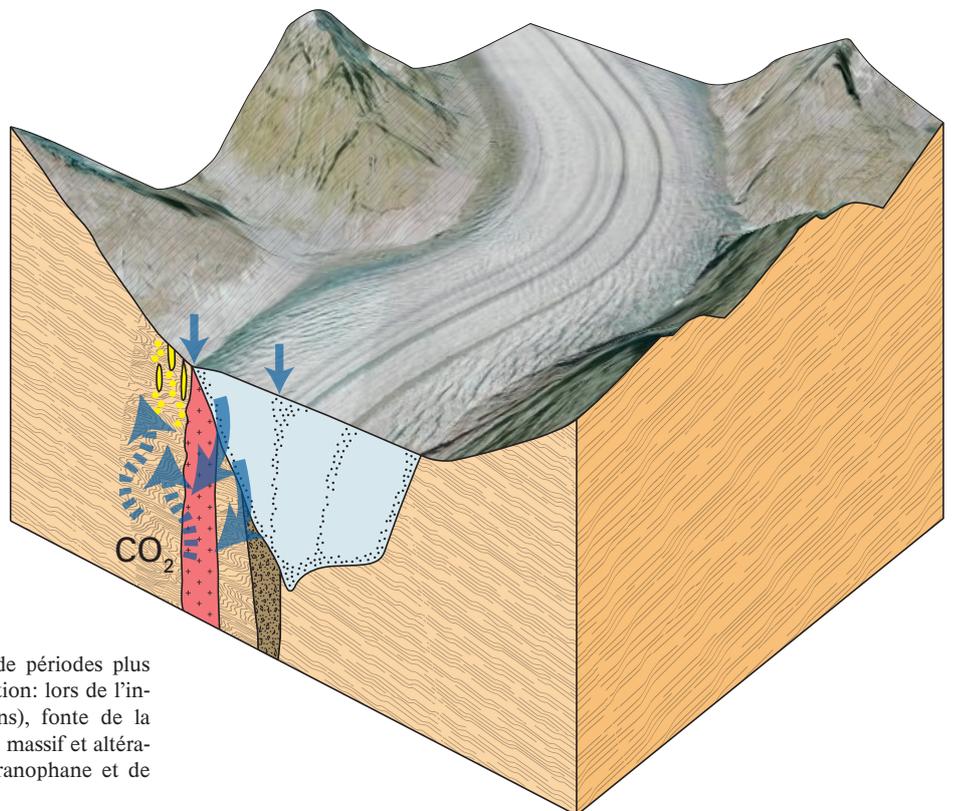


Figure 6.1: Modèle de l'évolution métallogénique des gîtes uranifères de la région des Marécottes-Finhaut en relation avec l'évolution géodynamique du Carbonifère tardif au Quaternaire.



4. Alpin - Paléocène-Pliocène

Orogenèse, tectonique des nappes (~40 Ma). Grands plis de vergence NW. Métamorphisme mésoalpin en faciès schiste vert. Enfouissement, déshydratation et décarbonatation de grandes lames de roches sédimentaires avec formation de fluides métamorphiques riches en CO_2 . Minéralisation: mobilisation du soufre et du plomb radiogénique dans les brèches uranifères; localement coffinitisation de l'uraninite ($T < 360^\circ\text{C}$). A l'échelle du massif: mobilisation de l'arsenic. Mise en place de filons à barytine, galène et sphalérite (~270°C). Vers la fin de l'épisode alpin: surrection du massif, tectonique cassante avec formation de fissures alpines (~350°C; 2.5 kbar; ~-8000 m).



5. Quaternaire

Succession de glaciations entrecoupées de périodes plus tempérées. Très forte érosion. Minéralisation: lors de l'interglaciaire «Riss»/«Würm» (~140 000 ans), fonte de la glace avec décompression, fracturation du massif et altération des minéraux primaires. Dépôt d'uranophane et de minéraux argileux.

Figure 6.1 suite

percolé dans les gneiss et le granite, il y a formation de complexes sulfatés et carbonatés solubles qui s'individualisent parfois sous la forme de schröckingerite vivement fluorescente. Une partie importante des eaux de lessivage du minerai se perd dans les fractures du massif et des analyses devraient être réalisées systématiquement sur les sources sourdant en contrebas du secteur minéralisé.

Toujours à la Creusaz, des anomalies en uranium s'observent dans les maigres sols à proximités des minéralisations. Les mécanismes à l'origine de ces anomalies (jusqu'à 2500 ppm U) reposent sur un transport gravitaire par solifluxion dans la pente, une oxydation d' U^{4+} en U^{6+} , une migration verticale dans la colonne de sol et enfin, une fixation totale ou partielle de l'uranium par des oxy-hydroxydes de fer et de vanadium.

Les plantes croissant sur de tels sols présentent elles aussi des enrichissements anormaux en métaux lourds et en uranium. Les végétaux à croissance lente comme le verne, le sapin et le mélèze montrent les teneurs les plus élevées par effet d'accumulation. Parmi les plantes à croissance rapide, saisonnière, ce sont deux espèces herbacées, *luzula nivea* et *agrostis schraderi* qui sont les plus riches en métaux lourds et en uranium. Ces végétaux sont potentiellement intéressants pour décontaminer les sols pollués.

6.2 Petite histoire métallogénique du massif des Aiguilles Rouges

Dans le chapitre 1, nous avons dépeint brièvement l'histoire géologique du massif des Aiguilles Rouges. Nous allons en faire de même pour l'histoire des gîtes minéraux en surimposant à l'histoire géologique, celle métallogénique, fruit de nos observations et analyses. Par souci de clareté, nos propos sont imagés par des schémas présentés à la figure 6.1.

6.2.1 Carbonifère

Au Carbonifère précoce, les conditions de température et de pression lors du métamorphisme sont si élevées que les anciennes minéralisations s'estompent, se diluent. Une sorte de «remise à zéro» s'opère en raison de la forte mobilité de nombreux éléments dans les conditions du métamorphisme. Contrairement au filon plombifère des Buittonnes Blanches près de Fully, dont l'âge de la galène est antérieur à 400 millions d'années, peu de minéralisations sont préservées.

Une importante zone faillée s'active fortement au Carbonifère tardif: la faille mylonitique de Rémua-Miéville. Profitant de cette faiblesse mécanique, le magma granitique de Vallorcine s'y intrude il y a 306 millions d'années. Lors de la cristallisation de ses constituants, des fluides riches en fluor, étain, béryllium, thorium et uranium migrent vers sa périphérie. Ils déposent de minuscules cristaux d'uraninite, de cassitérite, de thorite et de topaze dans le faciès de bordure du granite.

Les contraintes mécaniques se relâchent peu à peu, les montagnes varisques cessent de s'ériger, leur fin s'annonce.

La croûte terrestre, si épaisse sous les chaînes de montagnes, se rééquilibre. Simultanément, l'érosion fait son œuvre: les gneiss se démantèlent et peu à peu le granite de Vallorcine est mis à nu.

Désagrégés, les constituants des roches sont entraînés par les cours d'eau dans une vallée: le bassin ou demi-graben de Salvan-Dorénaz. Les minéraux, physiquement ou chimiquement fragiles, comme les silicates, disparaissent en grande partie ou sont emmenés au loin sous la force des rivières en méandres. Le quartz résiste, ainsi qu'une ribambelle de minéraux comme la cassitérite, la scheelite, la thorite, l'uraninite, le zircon, le rutile et qui recèlent des éléments denses comme l'étain, le tungstène, le thorium ou l'uranium. Ils se déposent ensemble en formant de minces niveaux sombres au sein du sable quartzueux. Ces minéraux denses montrent parfois une composition chimique particulière caractérisant par là leur origine primaire, comme le granite de Vallorcine pour la scheelite, la cassitérite et l'uraninite.

Avec ses fougères et ses prêles géantes, la végétation est luxuriante: c'est le Carbonifère dans sa splendeur tel que l'on se le représente si souvent. Au loin, il y a même des volcans couvrant épisodiquement la région d'un voile de cendre. Localement, dans le bassin de Salvan-Dorénaz, des petites dépressions se comblent de restes végétaux pourrissants. L'eau qui circule dans cette fange contient un peu d'uranium dissout qui se fixe irréversiblement dans la matière organique. Au gré des temps géologiques, elle va évoluer et devenir un charbon uranifère: l'anhracite de Dorénaz.

6.2.2 Permien et Trias

Au Permien, le laps de temps de 60 millions d'années qui s'écoule entre le Carbonifère et le Trias précoce laisse bien peu de traces dans le massif des Aiguilles Rouges. A l'exception d'une patine rouge, relique de l'altération des roches affleurantes et qui trahit de nos jours la paléosurface de l'époque. Les proéminences varisques ne sont bientôt plus qu'un souvenir que seul le géologue pourra faire renaître.

A l'emplacement où, au Carbonifère, s'élevaient les montagnes varisques, l'écorce terrestre plus chaude diminue de volume tout en se refroidissant. Ce collapsus crée localement des tensions dans les roches. Ainsi, au début du Trias, vers 240 millions d'années, des fractures s'ouvrent en épi le long de la faille de Rémua-Miéville. A moins de 2000 m sous la paléosurface, elles s'emplissent d'eau hydrothermale chargée d'uranium, de cuivre, de zinc, de vanadium, de sélénium. Le phénomène est violent, la roche éclate, se fragmente: les filons bréchiques uranifères naissent.

Au sein des gneiss fracturés, lorsque le courant du fluide est lent, l'uranium, le bismuth et le sélénium précipitent sous la forme d'un gel noir qui évolue, cristallise et devient sphéroïdes d'uraninite et aiguilles de laïtakarite. Le quartz se dépose abondamment. Le soufre est extrait des gneiss, il réagit avec les autres métaux pour créer la pyrite, la sphalérite, la chalcopyrite. Puis tout durcit, se cimente. Quelques derniers soubresauts brisent les minéraux que l'eau hydrothermale s'empresse de cicatrifier et de colmater: les brèches uranifères de La Creusaz sont nées.

Profitant de quelques rares fractures, l'eau hydrothermale chargée de gaz carbonique traverse localement le granite de Vallorcine. Le quartz se dissout puis l'uraninite, la pyrite et la calcite se déposent en formant l'épisyénite uranifère de Balayé. L'eau chaude qui remonte à la surface a perdu en profondeur presque toute sa minéralisation, sauf le calcium qui se dépose sous la forme de calcite. L'eau thermique est propice au développement de bactéries, groupées en filaments, et qui peu à peu se minéralisent: c'est la calcite noire à pyrobitume de la minéralisation des Boitses.

En surface, la pénélaine s'érode lentement et la mer n'est plus très loin. Au Ladinien, vers 230 millions d'années, elle gagne peu à peu le continent. La paléosurface des Aiguilles Rouges se désagrège sous l'action des vagues et des sables grossiers, puis fins se forment. Ils durciront pour donner des arkoses et des grès. Les ancêtres des dinosaures gambadent le long des plages laissant des traces dans le sable que l'on peut contempler de nos jours au Vieux Emosson.

Il fait chaud, l'évaporation est intense. Des saumures denses et riches en sulfate imbibent les sables et descendent en profondeur par le biais de petites failles. Le sulfate réagit avec le baryum présent dans les roches cristallines altérées: de la barytine se dépose cimentant les sables ou remplissant les failles. Localement les anciennes fractures à l'origine des brèches uranifères s'ouvrent à nouveau. C'est ainsi qu'à La Creusaz, de la saumure riche en sulfate pénètre à 1400 m de profondeur. Elle remplit une fracture décimétrique ouverte entre une brèche uranifère et le gneiss. La tiédeur de la roche, le manque d'oxygène et la présence de sulfate favorisent le développement d'une colonie de thiobactéries. Le sulfate est réduit en sulfure et de la pyrite précipite: c'est le filon de pyrite massive de la galerie 112 à La Creusaz.

6.2.3 Jurassique et Crétacé

L'ouverture de la Téthys au sud est précédée par un dôme thermique synonyme de nouvelles circulations de fluides. L'âge apparent, d'environ 170 millions d'années, obtenu sur l'uraninite bréchifiée du filon Juillard à La Creusaz correspond peut-être à cet événement.

6.2.4 Tertiaire

Le métamorphisme et l'hydrothermalisme liés à l'orogénèse alpine vont affecter les anciennes minéralisations et en créer de nouvelles. C'est surtout à la fin de cette orogénèse, lors de la surrection du massif des Aiguilles Rouges, que ces phénomènes vont se manifester: les nombreuses fractures et veines vont favoriser le mouvement des fluides.

Dans les brèches uranifères, l'uraninite perd une partie de son plomb radiogénique sous l'action de fluides riches en soufre. A La Creusaz, ces éléments réagissent avec la laïtakarite plus ancienne et forment de la weibullite et de la wittite. Des fractures recoupent les brèches et les sulfures recristallisent partiellement tout en incorporant du soufre provenant du granite de Vallorcine. Un apport d'arsenic se traduit par l'apparition d'arsénopyrite à 350 °C et de la chamosite cristallise également à la même température. Le quartz se dépose en abondance en emprisonnant de minuscules in-

clusions fluides. Leur étude permet d'évaluer la pression lors de leur piégeage dans le cristal à environ 2,5 kbar, correspondant à une profondeur de l'ordre de 8 km.

Ailleurs, dans le reste du massif, ces veines vont souvent se tapisser de cristaux. Les grès du Carbonifère, particulièrement cassants, sont propices à la formation de fissures alpines. Ces dernières se caractérisent par leur richesse en minéraux de titane. L'origine de cet élément est à rechercher dans les niveaux gréseux localement riches en minéraux lourds: les paléoplacers. Dans certaines veines, la présence de chernovite-(Y) traduit, comme à La Creusaz, une mobilisation de l'arsenic.

Lors des événements alpins, très peu d'uranium est mobilisé, les conditions étant trop réductrices pour permettre sa solubilisation. Par contre, dans la zone externe du massif, là où le métamorphisme est plus faible, l'uraninite réagit avec le quartz pour former de la coffinite comme c'est le cas aux Boitses.

Enfin, des filons riches en plomb, zinc et baryum se mettent en place. Leur contenu minéralogique, contrairement aux fentes alpines, est indépendant des roches hôtes. Le fractionnement des isotopes du soufre, entre la galène et la barytine, indique une température avoisinant 270 °C. Une partie du plomb est probablement issue de sédiments enfouis jusqu'à 15 km de profondeur dans la zone tectonique «Infra-Rouges» et transformés par l'action conjointe des fluides, de la température et de la pression. Ces fluides ont alors emprunté les discontinuités liées à la faille mylonitique de Rémua-Miéville en entraînant avec eux ce plomb pour le déposer à moindre profondeur.

6.2.5 Quaternaire

C'est lors de cette ère que vont débiter les phénomènes d'altération observés dans les gîtes uranifères du massif. L'application de la méthode de datation par les déséquilibres aux minéraux secondaires d'uranium est un apport considérable à la compréhension de ces processus. Ainsi, l'âge de formation de l'uranophane- α de La Creusaz et de Balayé, de l'ordre de 140 000 ans, correspond à la période interglaciaire «Riss»/«Würm». A La Creusaz, l'uranophane- α datée se localise dans des fractures argileuses dont l'orientation est identique à celle de la vallée. La fonte de la glace provoque une décompression du massif. De l'eau chargée en oxygène pénètre ainsi dans le soubassement rocheux et oxyde les minéraux primaires.

6.2.6 Actuel

Les travaux d'exploration réalisés à La Creusaz ont perturbé l'équilibre précaire séparant les cycles endogènes et exogènes de l'uranium. Ainsi, le percement de galeries et les grattages de surface ont activé la vitesse d'altération du gisement. Dans les galeries, un drainage acide est à l'œuvre: l'uranium de l'uraninite se solubilise suite à l'oxydation de la pyrite. Il disparaît peu à peu par lessivage des minéralisations par les eaux. Localement, sous l'action de la capillarité et de la sécheresse, des sulfates d'uranyle s'individualisent et certains sont même de nouvelles espèces minérales

comme la marécottite. Dans les déblais, le minerai uranifère est entraîné par solifluxion et l'oxydation libère l'uranium dans le sol. Avec d'autres métaux il s'accumule dans certaines plantes.

6.3 Perspectives de recherches ouvertes par ce travail

Cette étude laisse encore bien des questions en suspens et ouvre autant de perspectives. Nous citerons huit pistes de recherches pour l'avenir:

- développer et appliquer la méthode de datation in situ par ^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th aux minéraux secondaires d'uranium, dans le but de mieux appréhender les phénomènes de migration de cet élément dans la biosphère et de dater des événements néotectoniques;
- étudier la mobilité alpine et actuelle de l'arsenic dans le massif des Aiguilles Rouges. Ce travail devrait inclure: la datation de la chernovite-(Y) des fissures alpines, des analyses de roche situées sous la paléosurface anté-ladiniennne et des analyses d'eau;
- évaluer l'impact de l'uranium sur la biosphère, dans les environs de la mine de La Creusaz, en effectuant des analyses systématiques d'eau, de végétaux et de la pédofaune;
- vérifier, par des études de terrain et de minéralogie expérimentale, l'existence de l'isograde métamorphique défini par la réaction: uraninite + quartz \leftrightarrow coffinite;
- dater ponctuellement les uraninites et coffinites du massif des Aiguilles Rouges et évaluer la dispersion du plomb radiogénique à l'échelle de l'échantillon;
- préciser les conditions de formation des minéraux secondaires recelant de l'uranium et des terres rares comme la kamotoïte-(Y) et la françoisite-(Ce). L'existence même de telles espèces témoigne de la mobilité des terres rares dans les conditions de surface. La grande similitude chimique existant entre ces éléments et les transuraniens synthétiques (Pu, Np, Am), principaux constituants des déchets nucléaires de très longue durée, permet d'entrevoir d'intéressantes analogies naturelles;
- compléter l'étude du pyrobitume par des analyses de ses constituants organiques et la recherche de signatures moléculaires. Une datation du pyrobitume par la méthode U/Pb mériterait d'être tentée;
- déterminer les constantes thermodynamiques des sulfates d'uranyle, par des synthèses et des tests de stabilité à pH et température fixes ou variables.

Remerciements de l'auteur

En premier lieu, je suis particulièrement reconnaissant envers mon employeur, le Musée cantonal de géologie et de son équipe scientifique, administrative et technique, actuelle ou ancienne: Aymon Baud, Gilles Borel, Robin Marchant, Claude-Alain Giroud, Catherine Freiburghaus, Stefan Ansermet, Daniel Regamey et Pierre-Alain Wülser. Ainsi, j'ai toujours pu mettre à profit le temps de recherche qui m'était attribué dans le cadre de mes fonctions de conservateur afin de mener à bien cette étude, tout en bénéficiant d'excellentes conditions de travail et d'une confiance absolue.

Présentée avant tout comme un travail de thèse de doctorat à l'Université de Lausanne en 2003, cette étude a pu bénéficier des formidables ressources techniques et humaines de l'Institut de minéralogie et de géochimie. Deux de ses anciens directeurs, Albrecht Steck et Jean Hernandez en ont accepté la supervision administrative. Indispensables à l'accomplissement de ce travail, les laboratoires des rayons-X, de fluorescence-X, de microsonde électronique, des isotopes stables et de préparation des lames minces polies ont été mis à contribution, de même que leurs responsables et techniciens respectifs: Philippe Thélin, Liliane Dufresne, Hans-Ruedi Pfeifer, Jean-Claude Lavanchy, François Bussy, Johannes Hunziker, Jorge Spangenberg, Christian Bauchau, Laurent Nicod et Raymond Ansermoz; qu'ils en soient vivement remerciés. L'Institut de géologie et de paléontologie m'a laissé un libre accès à son laboratoire de microscopie électronique et j'exprime toute ma gratitude envers Peter Oliver Baumgartner, son directeur. Les datations radiométriques ont bénéficié du travail expert de Barbara Guénette-Beck, d'Igor Villa de l'Université de Berne, de Massimo Chiaradia de l'Université de Genève, de Joël Brugger de l'Université d'Adelaide (Australie), de Yann Lahaye de l'Université de Francfort (Allemagne), de Claudio Chiacchari et de Marek Dulinski, anciennement, à l'Institut Forel de Versoix. C'est grâce à Pascal Grundler qu'a été réalisée, dans les laboratoires de l'EPFL, la recherche des fullerènes dans l'anthracite uranifère. A l'occasion de son travail post-doctoral, Daniel Marshall de l'Université de Vancouver m'a initié à la pratique de la microthermométrie des inclusions fluides sur mes échantillons de thèse. Qu'il en soit remercié, de même que Hans-Anton Stalder, à l'occasion de la discussion des résultats obtenus.

La description de nouveaux minéraux a nécessité l'usage d'importantes ressources en cristallographie. J'ai ainsi pu bénéficier de l'expertise de Kurt Schenk de l'EPFL, de Peter Burns de l'Université de Notre Dame (USA) et de Joël Brugger de l'Université d'Adelaide (Australie) auxquels j'exprime ma vive gratitude. Les importants moyens analytiques utilisés ont été financés grâce aux fonds suivants: European Synchrotron Research Facility Swiss-Norwegian Beam Line; projet 01-01-30 (N. Meisser), Fond National Suisse de la Recherche Scientifique; projet 8220-056519 (J. Brugger) et United State Department of Energy Environmental, Management Sciences Program; projet DE-FG07-97ER14820 (P. Burns).

Michel Deliens, anciennement à l'Institut Royal des Sciences naturelles de Belgique à Bruxelles et Joël Brugger de l'Université d'Adelaide (Australie) ont accepté de participer à mon jury de thèse. Leur présence, en tant que minéralogistes de renommée internationale, m'a particulièrement honoré.

Je remercie ceux qui m'ont accompagné de leur savoir et de leur enthousiasme à l'occasion de journées de recherches sur le terrain ou dans les collections: Stefan Ansermet, Joël Brugger, Stéphane Cuchet, Mathias Vust, Alfred Frey, Jürgen von Raumer et Peter Berlepsch. J'exprime ma vive gratitude à la société minière Auro Vallis, qui, à la suite des travaux réalisés sur le site de La Creusaz à la fin 2008, m'a fait bénéficier des ultimes échantillonnages et observations de terrain afin que mon manuscrit soit le plus à jour possible. Je remercie également la Commune de Salvan pour m'avoir accordé gracieusement l'accès motorisé à la route de La Creusaz.

Je tiens aussi à remercier particulièrement la Commission géotechnique suisse qui a accepté de publier cette étude, et plus particulièrement Thomas Burri, Rainer Kündig et Thomas Mumenthaler pour le travail de suivi de l'édition, réalisé avec le sérieux qui les caractérise. Au nom de la-dite Commission, c'est Filippo Bianconi qui a effectué une lecture et une critique stimulante et constructive du manuscrit original. Son expérience dans le domaine de la géologie de l'uranium m'a permis d'améliorer grandement ce texte. Qu'il en soit vivement remercié.

Enfin ma famille m'a toujours soutenu et a fait preuve d'une grande patience lors de mes nombreuses absences, sur le terrain ou dans les laboratoires; c'est donc une immense gratitude que j'exprime à Patricia, Flora, Valentin, Odette et Sylvia.

7. Appendix

7.1 Méthodes analytiques utilisées

7.1.1 Prospection scintillométrique

Les mesures de radioactivité ont été effectuées à l'aide d'un scintillomètre SAPHYMO STEL SPP-2-NF, dont l'efficacité est vérifiée au début et à la fin de chaque campagne de terrain grâce à une source témoin de ^{60}Co . La radioactivité γ mesurée est exprimée en coups par seconde [cps].

7.1.2 Microscopie électronique à balayage et analyses chimiques par EDS

Le microscope électronique employé est un CAM-SCAN série 4 de l'Institut de géologie et de paléontologie de l'UNIL. Ce microscope est équipé d'un détecteur BSE ROBINSON et surtout d'un analyseur chimique qualitatif par EDS NORAN Freedom. Les analyses EDS ont été réalisées à 20 kV et 5 mA, avec une distance détecteur-échantillon de l'ordre de 35 mm et un temps mort proche de 30%.

Environ 1100 analyses par EDS ont été effectuées.

7.1.3 Diffraction des rayons-X (XRD)

7.1.3.1 Diffraction sur poudres (XRPD)

Pour réaliser nos analyses par diffraction de poudre nous avons employé les instruments du laboratoire des rayons-X de l'Institut de minéralogie et de géochimie de l'UNIL. Par ordre d'importance d'utilisation:

- caméra Gandolfi de 114,6 mm de diamètre
- caméra Debye-Scherrer de 114,6 mm de diamètre
- caméra Guinier-Hägg
- diffractomètre vertical Philips PW 1771
- diffractomètre horizontal Rigaku de 185 mm de diamètre

Le rayonnement-X utilisé est celui du cuivre ($\text{CuK}\alpha$ filtré par Ni) ou, dans certains cas particuliers comme les sulfosels et les minéraux riches en Fe ou en Mn, celui du fer ($\text{FeK}\alpha$ filtré par du Mn). Le courant est de 30 mA et la tension d'accélération de 40 kV. Des standards internes (quartz, silicium ou tétracosane) sont systématiquement utilisés lors de mesures destinées à la détermination de paramètres de mailles ou lors de l'acquisition du diagramme de poudre de référence d'une nouvelle espèce minérale.

Dans le cas de l'étude de la weibullite sélénifère, le diagramme de poudre a été réalisé à la Swiss-Norwegian Beam

Line, European Synchrotron Research Facility (ESRF) à Grenoble. Environ $0,2\text{ mm}^3$ du minéral pulvérisé ont été placés dans un capillaire. Ce dernier a été mis en rotation puis exposé au rayonnement-X synchrotronique d'une longueur d'onde de $\lambda=1,09816(1)\text{ \AA}$. Les diffractions ont été collectées par un détecteur électronique, selon une géométrie de type Debye-Scherrer d'un diamètre de 1328 mm, avec un intervalle angulaire de mesure de $0,01^\circ 2\theta$.

Nous avons effectué 400 analyses par diffraction-X sur poudre. En raison des petites dimensions des cristaux étudiés, la majorité des analyses ont été réalisées avec les deux caméras Gandolfi à disposition.

7.1.3.2 Diffraction sur monocristal

Les mesures directes de paramètre de mailles ainsi que la résolution de la structure de l'uranopilite ont été effectuées à l'Institut de cristallographie de l'UNIL. A cet effet nous avons utilisé un diffractomètre STOE IPDS et le rayonnement-X a été celui du molybdène ($\text{MoK}\alpha$) produit par un tube à long focus fin, opérant à 45 mA et 55 kV. La résolution structurale de la marécottite a été réalisée au Department of Civil Engineering and Geological Sciences de l'Université de Notre Dame, Indiana, USA. Les conditions expérimentales sont décrites dans la publication originale.

7.1.4 Analyses chimiques à la microsonde électronique (EMP)

Nous avons utilisé la microsonde électronique CA-MECA SX 50 de l'Institut de minéralogie et de géochimie de l'UNIL avec des conditions analytiques et des standards adaptés en fonction des minéraux analysés.

7.1.4.1 Sulfures, sulfosels et sélénifères:

20 kV, 20 nA. Élément dosé (ligne, standard): Ag ($L\alpha$, Ag); Cu ($K\alpha$, covellite ou CuInSe_2); Cd ($L\alpha$, Cd); Fe ($K\alpha$, FeS ou pyrite); Zn ($K\alpha$, ZnS); Pb ($M\alpha$, galène); Bi ($M\alpha$, Bi ou Bi_2Se_3); Sb ($L\alpha$, stibine); S ($K\alpha$, galène); Se ($L\alpha$, Se); Te ($L\alpha$, Te). Les analyses de l'arsénopyrite à des fins thermométriques ont été réalisées en utilisant le standard original «asp 200» de KRETSCHMAR & SCOTT (1976).

7.1.4.2 Silicates:

15 kV, 10 nA. Élément dosé (ligne, standard): Ca ($K\alpha$, wollastonite1); Na ($K\alpha$, albite4); Fe ($K\alpha$, fayalite3); Mg ($K\alpha$, phlogopite); Al ($K\alpha$, andalousite); Si ($K\alpha$, diopside1); Mn ($K\alpha$, MnTiO_3).

Tableau 7.1: Propriétés de l'étalonnage des analyses d'éléments en traces par spectrométrie de fluorescence-X.

Eléments	Gamme d'étalonnage	Incertitude 2 σ moyenne absolue basses teneurs	Incertitude 2 σ moyenne absolue hautes teneurs	Incertitude 2 σ moyenne absolue	Seuil de détection moyen	Seuil de détection basses teneurs
	[ppm]	Gamme [ppm]	Gamme [ppm]	[ppm]	[ppm]	[→ 50 ppm]
Nb	7 → 270	5 (→ 30)	1,5 (→ 270)	3	1	0,6
Zr	11 → 1210	30 (→ 200)	15 (→ 1210)	20	1	0,7
Y	11 → 140	4 (→ 50)	1 (→ 140)	4	1	0,8
Sr	5 → 1370	10 (→ 200)	6 (→ 1370)	9	1	0,8
U	0,4 → 650	1 (→ 20)	0,5 (→ 650)	1	1,5	0,7
Rb	6 → 390	8 (→ 100)	4 (→ 390)	7	1	0,6
Th	1 → 380	7 (→ 20)	4 (→ 380)	7	2	1,4
Pb	2 → 130	8 (→ 40)	4 (→ 130)	6	2	1,1
Ga	15 → 100	3 (→ 30)	1 (→ 100)	2,5	1	0,5
Zn	20 → 290	12 (→ 60)	7 (→ 290)	11	2	1,1
Cu	4 → 140	10 (→ 50)	6 (→ 140)	9	2	1,1
Ni	3 → 270	12 (→ 40)	4 (→ 270)	8	2	0,9
Co	0,3 → 90	4 (→ 20)	2 (→ 90)	3	2	1
Cr	3 → 380	8 (→ 40)	4 (→ 380)	6	2	1,1
V	5 → 530	15 (→ 50)	8 (→ 530)	12	2	1,2
Ce	1 → 400	16 (→ 50)	10 (→ 400)	18	3	1,1
Nd	2 → 200	11 (→ 40)	7 (→ 200)	10	4	1,6
Ba	20 → 1300	70 (→ 200)	40 (→ 1300)	60	9	7
La	2 → 200	15 (→ 40)	8 (→ 200)	13	4	2,8
S	30 → 600	50 (→ 200)	30 (→ 600)	42	3	2,4
Hf	4 → 30	1,5 (→ 10)	0,5 (→ 30)	1	1	0,7
As	0,2 → 70	2 (→ 15)	1,5 (→ 70)	1	3	0,6
Sc	0,2 → 60	2 (→ 20)	1 (→ 60)	1,5	2	1,2

7.1.4.3 Minéraux uranifères, titanifères et de terres rares:

20 kV, 30 nA. Élément dosé (ligne, standard): U (*Ma*, UO₂); Na (*K α* , albite₄); Ca (*K α* , wollastonite₁ ou calcite); Ba (*La*, barytine); Sr (*K α* , SrTiO₃); Mg (*K α* , phlogopite); Fe (*K α* , hématite); Mn (*K α* , MnTiO₃); Al (*K α* , Al₂O₃); Cr (*K α* , Cr₂O₃); Si (*K α* , wollastonite₁); Ti (*K α* , TiO₂); Pb (*Ma*, crocoïte ou galène); Zn (*K α* , ZnS); Cu (*K α* , Cu₂O); V (*K α* , V₂O₅); P (*K α* , apatite ou YPO₄); As (*La*, GaAs); S (*K α* , barytine); Y (*La*, Y₂O₃ ou YPO₄); Nd (*La*, NdPO₄); Ce (*La*, CePO₄); La (*La*, LaPO₄); Pr (*La*, PrPO₄); Sm (*La*, SmPO₄); Dy (*La*, DyPO₄).

7.1.5 Analyses chimiques par fluorescence-X (XRF)

Elles ont été réalisées au Centre d'analyse minérale de l'UNIL. Après concassage et pulvérisation dans des broyeurs au carbure de tungstène (WC), les prises sont soit grillées (mesure de la perte au feu) puis fondues en pastilles avec Li₂B₂O₄ (dosage des éléments majeurs), soit mélangées avec de l'alcool polyvinylique et comprimées en pastilles (dosages des éléments traces). Les analyses sont réalisées avec un spectromètre XRF Philips PW 2400, anode de rhodium à 60 kV 40 mA et 40 kV 60 mA. Les propriétés et les limites de l'étalonnage sont présentées dans le tableau 7.1. Nous avons réalisé 88 analyses par XRF.

7.1.6 Dosage du carbone par coulométrie

Egalement réalisés au Centre d'analyse minérale de l'UNIL, ces dosages s'opèrent avec un coulomat Ströhlein 702. La prise de l'ordre du gramme est pesée avec précision dans une nacelle de porcelaine. Le tout est ensuite placé dans un four tubulaire chauffé à ~1200 °C et traversé par un courant d'azote. Les carbonates présents libèrent leur CO₂ qui est entraîné par l'azote dans une solution aqueuse sursaturée de Ba(ClO₄)₂. La présence de CO₂ produit une modification du pH et le courant consommé lors de l'électro-titration en retour est proportionnel à la quantité de CO₂. Le carbone organique ou le graphite sont dosés de la même manière mais dans un courant d'oxygène qui produit leur combustion en CO₂. La reproductibilité des mesures est régulièrement vérifiée avec un standard de CaCO₃ Merck Suprapur®.

7.1.7 Dosage du fer bivalent par colorimétrie

Elle se base sur la méthode de Wilson (1960). La prise est pesée puis dissoute au bain-marie dans un mélange de HF + H₂SO₄ dilués. Une solution sulfurique de NH₄VO₃ est ensuite ajoutée pour fixer le Fe²⁺ et empêcher son oxydation ultérieure, puis le tout est tamponné par des solutions de H₃BO₃ puis de CH₃COONa. L'ajout de 2,2'-bipyridine

produit une coloration jaune dont l'intensité, proportionnelle à la teneur en Fe^{2+} , est mesurée à 522 nm avec un photomètre Metrohm 616.

7.1.8 Spectroscopie par infrarouge

Pour l'étude de certains sulfates d'uranyle, nous avons utilisé un spectromètre infrarouge Perkin Elmer FT-IR PARAGON 1000 résolvant l'interférogramme obtenu par les transformées de Fourier. Lors de nos premières analyses nous utilisons la méthode classique de dispersion dans une pastille de KBr pressée. Par la suite, nous avons acquis les spectres IR de cristaux grossièrement pulvérisés en les plaçant dans une cellule en étai à mors de diamants de modèle GRAESEBY SPECAC. La mesure s'effectue dans une gamme comprise entre 600 et 4000 cm^{-1} .

7.1.9 Spectroscopie XPS

Nous avons eu l'opportunité d'avoir accès à un spectromètre XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne et de pouvoir ainsi étudier deux uraninites variété pechblende de La Creusaz. Cette méthode analytique, appliquée aux oxydes d'U, est décrite par HANCHAR (1999).

Avec les précautions d'usage en radioprotection, les fragments d'uraninite ont été polis manuellement à l'aide d'abrasifs (SiC et Al_2O_3) de granulométrie décroissante, jusqu'à l'obtention de fines lamelles brillantes. Un examen des surfaces à l'aide du microscope métallographique a permis de sélectionner les secteurs à analyser en fonction de la qualité du polissage et de l'homogénéité de l'uraninite. Les analyses ont été effectuées avec le spectromètre XPS (Kratos Axis Ultra, Manchester, UK) du Laboratoire de métallurgie chimique, Département des matériaux de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. Analyste: Nicolas Xanthopoulos. Avant l'analyse, les échantillons ont été rincés avec de l'eau déminéralisée puis séchés dans un flux d'azote sec.

Les conditions analytiques utilisées sont les suivantes: Rayonnement incident: $\text{AlK}\alpha$ 14 kV, 500 W. Temps d'analyse: 2 min. Standard, (état de valence dosé, bande électronique): UO_2 (U^{4+} , 4 f^5) ; UO_3 (U^{6+} , 5 f^7) ; PbO (Pb^{2+} , 4 f) et PbO_2 (Pb^{4+} , 4 f).

7.1.10 Analyses des fullerènes

Les échantillons d'anthracite pulvérisés ont été chauffés à reflux dans du toluène p.a. (Acros, lot AO1311380 1):

- MGL 58287, prise de 188,05 g dans 950 ml de toluène, reflux pendant 50 h.
- MGL 58058, prise de 49,87 g dans 950 ml de toluène, reflux pendant 4 jours.

Après refroidissement et décantation, le solvant a été filtré au moyen d'une plaque en verre fritté (porosité 4) et évaporé à pression réduite (70–80 mbar, 40–50 °C) au moyen d'un évaporateur rotatif. Les huiles, de couleur jaune pâle, ainsi obtenues ont été transférées dans des tubes RMN de

10 mm. Les solutions ont été complétées à 2 ml avec de l'hexadeutérobenzène (C_6D_6).

Les spectres ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres RMN Bruker 400 DPX et 400 ARX. ^{13}C : nombre de scans: >10 k; délai de répétition: 36 sec.

Les solutions ont été ensuite transférées dans des tubes de 5 mm afin de disposer d'une concentration plus élevée.

Pour l'échantillon MGL 58058, contenant 146 ppm U, une seconde extraction au moyen de 1,2,4-trichlorobenzène (TCB) (Fluka puriss. 99%, lot 405910/1 51700) a été réalisée. Après avoir évaporé sous vide le toluène résiduel de la première extraction, l'anthracite pulvérisé a été mise en suspension dans le solvant (1,4418 kg) et le tout a été chauffé à reflux ($t_{\text{éb}}$ 212–214 °C) pendant 48 h. Après refroidissement et décantation, le solvant a été filtré au moyen d'une plaque en verre fritté (porosité 4) et évaporé sous pression réduite (6–10 mbar, 70–80 °C) au moyen d'un évaporateur rotatif. L'huile obtenue, de couleur orangée, a été transférée dans un tube RMN 5 mm puis complétée avec du C_6D_6 . Les paramètres d'acquisition des spectres RMN sont semblables à ceux utilisés pour l'extrait toluénique.

7.1.11 Etude microthermométrie (inclusions fluides)

L'échantillon constitue le remplissage quartzé d'une brèche uranifère riche en uraninite, pyrite et galène sélénifère. Il a été récolté dans un filon situé à l'intersection des galeries 12 et 121 (MGL n°58043; J-1-82, lame A3). La préparation est une coupe mince de ~100 μm d'épaisseur polie sur ses deux faces. Les observations et mesures des températures de fusion et d'homogénéisation ont été faites au Centre d'analyse minérale de l'UNIL à l'aide d'un microscope LEITZ Laborlux S équipé d'une platine microthermométrie USGS (Fluid Inc. Denver) et d'un objectif NIKON Plan 40x. Le calibrage a été réalisé avec des inclusions synthétiques dans du quartz montrant des transitions de phases bien visibles à -56,6 °C; 0,0 °C et 374,1 °C. L'erreur 2σ est de 0,1 °C pour les températures inférieures à 50 °C et de 1,0 °C pour celles supérieures à 50 °C.

7.1.12 Géochimie isotopique de l'hydrogène

Entre 2 et 4,5 g d'esquilles de quartz, riche en inclusions fluides, sont traitées par du HNO_3 concentré bouillant afin d'éliminer toute trace de sulfures et d'oxydes. Après rinçage et séchage à l'étuve, les esquilles sont placées dans un tube de quartz d'une ligne d'extraction et chauffées une nuit à 150 °C sous vide poussé afin d'enlever les traces d'eau adsorbée. Les échantillons sont ensuite progressivement portés à 400 °C. Vers 290 °C, la décrépitation des inclusions se traduit par une baisse brutale du vide dans la ligne d'extraction. L'eau est condensée dans une ampoule en quartz, contenant un copeau de Zn, et refroidie par un mélange de glace carbonique/éthanol. Le CO_2 est piégé dans une ampoule refroidie à l'azote liquide. Entre chaque opération, la pression dans la ligne d'extraction est mesurée afin d'évaluer les proportions relatives des gaz extraits. Après solidification de l'eau et du CO_2 , la différence de pression dans la

ligne d'extraction résulte de la présence de gaz non condensables (CH_4 et N_2). L'ampoule contenant l'eau condensée et le copeau de Zn est scellée puis placée 1 h dans un four à 500°C afin de réduire l'eau en H_2 . Après refroidissement, l'ampoule est brisée dans un spectromètre de masse Finnigan MAT Delta et le rapport isotopique protium (^1H)/deutérium (^2H , D) mesuré comparativement au standard SMOW.

7.1.13 Géochimie isotopique du carbone et de l'oxygène

La calcite pulvérisée est attaquée par du H_3PO_4 concentré sirupeux. Le CO_2 dégagé est condensé dans une ampoule refroidie à l'azote liquide, puis analysé à l'aide d'un spectromètre de masse Finnigan MAT Delta. Compte tenu du fractionnement entre la calcite et H_3PO_4 concentré, une correction est appliquée à la valeur brute du $\delta^{18}\text{O}$. Le pyrobitume inclus dans la calcite est extrait par dissolution de cette dernière avec HCl dilué. Le résidu est séparé par centrifugation puis lavé à l'eau déminéralisée. Une seconde attaque à 80°C par un mélange de HF et H_2SO_4 dilués permet de dissoudre le quartz résiduel. Après centrifugation, lavages multiples et séchage, le résidu noir titre 95,1% de C (coulométrie). Les prises de pyrobitume sont ensuite brûlées dans un courant d' O_2 et le CO_2 produit est analysé au spectromètre de masse.

7.1.14 Géochimie isotopique du soufre

Le rapport $\delta^{34}\text{S}$ des sulfures, séléniures, sulfosels et sulfates a été déterminé en utilisant un analyseur élémentaire (EA) Carlo Erba 1108 connecté à un spectromètre de masse Finnigan MAT Delta S (IRMS). Les grains de minéraux sulfurés, soigneusement séparés, sont pesés et une quantité de l'ordre de 1 à 5 mg selon la teneur en S est placée dans une petite nacelle en Sn pur. Dans le cas des sulfures, séléniures et sulfosels, un peu de V_2O_5 est ajouté afin de faciliter l'oxydation du S en SO_2 - SO_3 .

Les échantillons sont ensuite automatiquement jetés dans un tube en quartz chauffé à 1030°C et traversé par un courant de $\text{He} + \text{O}_2$. La combustion est déflagrante. Le mélange de gaz traverse ensuite le tube de quartz chauffé qui contient un peu de WO_3 comme agent oxydant complémentaire et surtout des tournures de Cu servant à réduire le SO_3 en SO_2 . Le mélange gazeux est ensuite déshydraté au travers d'un tube rempli de $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ et le SO_2 est séparé sur une colonne de chromatographie en phase gazeuse (Poropak QS) avant d'entrer dans le spectromètre de masse pour la mesure (GIESEMANN et al. 1994). La reproductibilité des déterminations du rapport isotopique est de 0,2% (1σ). Elle est assurée par l'intercalation systématique, toutes les cinq analyses, d'un standard BaSO_4 synthétique $\delta^{34}\text{S} = +12,5\text{‰}$ (CDT).

Nous avons développé une méthode d'extraction quantitative du sulfate à partir d'échantillons pauvres en anhydrite ou en gypse. L'échantillon (quartz authigène à inclusions d'anhydrite ou cornieule à gypse disséminé) est pulvérisé dans un broyeur électrique au carbure de tungstène. La

poudre est mise en suspension dans 0,1 N HCl puis chauffée à reflux pendant 1 h afin de dissoudre les carbonates et les oxy-hydroxydes de Fe. Le reliquat est filtré sous vide puis lavé plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée jusqu'à neutralité. Le gâteau humide est placé en suspension dans une solution aqueuse 0,2 M d'acide éthylènediaminetétraacétique trisodique ($\text{EDTA} \times 3 \text{Na}$) puis le tout est chauffé à reflux pendant 4 h. Après refroidissement, le mélange est filtré sous vide et le filtrat ($\text{pH} > 12$) lentement neutralisé à $\text{pH} \sim 7$ avec de l'acide acétique 10 N. L'ajout, sous forte agitation, d'une solution aqueuse de BaCl_2 1 M à la solution acétique produit la précipitation immédiate et quantitative du sulfate sous la forme de BaSO_4 . Le précipité est séparé par centrifugation (5000 rpm), lavé trois fois avec de l'eau déminéralisée puis séché à 60°C avant d'être analysé.

La mesure du rapport $\delta^{34}\text{S}$ du sulfate des eaux est faite sur le BaSO_4 précipité par ajout d'une solution aqueuse de BaCl_2 1 M à l'échantillon d'eau préalablement filtrée.

7.1.15 Datation de l'uraninite de La Creusaz par la méthode uranium-plomb

Le fragment d'uraninite d'environ 0,2 mg, a été prélevé sous un microscope métallographique en lumière réfléchie à l'aide d'une pointe d'acier inox. Ce prélèvement est rendu très difficile par la radioactivité α de l'uraninite conduisant à des charges électrostatiques (dispersion des esquilles!). Le fragment est ensuite transvasé dans un flacon en téflon contenant 1 ml d' HNO_3 2 N suprapur et laissé à température ambiante jusqu'à dissolution complète. Un blanc est également réalisé en trempant une aiguille de prélèvement propre dans un autre flacon.

Un premier aliquot de 0,1 ml est analysé par ICP-MS afin de déterminer les quantités relatives d'U et de Pb dans la solution et de définir la marche à suivre des opérations. A la suite de cette analyse, il s'est avéré qu'une séparation de l'U et du Pb était nécessaire. Elle a été réalisée par chromatographie sur résine ionique et élution sélective de U et Pb par HNO_3 puis HBr dilués. Un traceur contenant ^{235}U et ^{205}Pb (nucléosynthétique) est ajouté afin de déterminer les concentrations en U et en Pb de la prise.

Les mesures sont ensuite effectuées directement par pompage de la solution plombifère par ICP-MS-MC ou après adsorption sur gel de silice de la solution uranifère et enrobage d'un filament de Re pour la mesure par TIMS.

Les données brutes sont corrigées compte tenu du bruit de fond du blanc et par rapport à la composition isotopique d'un plomb commun à 250 Ma selon STACEY & KRAMERS (1975). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.4 et sur le diagramme Concordia de la figure 5.8.

7.1.16 Datations des minéraux d'uranyle par les déséquilibres (^{238}U - ^{234}U - ^{230}Th)

7.1.16.1 Mesures d'activités par spectrométrie de comptage α .

Les premières datations sur des minéraux d'uranyles des gîtes étudiés ont été effectuées par spectrométrie de comptage α dans les laboratoires de l'Institut Forel à Ver-

soix, avec l'aide de C. Chiacchari et sous la direction de M. Dulinski et J. Dominik.

La principale difficulté dans l'application de cette méthode réside dans la nature même des rayons α : ils sont peu pénétrants et leurs énergies sont très proches. De ce fait il faut:

- purifier les échantillons pour éviter toute absorption par un contaminant (Pb, Ba);
- séparer l'U et le Th car le spectromètre à cristal semi-conducteur utilisé ne permet pas de discriminer les énergies très proches des particules α du ^{230}Th (4,767 MeV) et du ^{234}U (4,856 MeV);
- déposer par électrolyse une très fine couche de nucléides à analyser afin d'éviter toute auto-absorption.

Le temps de comptage est de l'ordre de 24 h en raison de la faible activité des nucléides, en particulier du ^{238}U . La spectrométrie α , ne permet pas de discriminer le ^{230}Th du ^{232}Th commun. De ce fait, ^{232}Th doit être en quantités négligeables, au moins ($^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th}$) $A > 600$. Les résultats obtenus par cette méthode ont été résumés par MEISSER & ANSERMET (1996).

7.1.16.2 Radiochimie – mode opératoire

Environ 1 à 16 mg de minéral d'uranyle pur, soigneusement trié (la présence d'uraninite primaire doit être impérativement proscrite!) est placé dans un récipient en Téflon. On y ajoute le traceur: une vieille solution de ^{232}U (radiosynthétique) dont le fils ^{228}Th ($T=1.913$ an) est en équilibre. La dissolution est effectuée par une solution de HF 48% + HClO₄ 70% à 170 °C pendant 16 h. Après dilution dans HCl 8 N, U et Th sont séparés par fixation puis élution (HCl/HNO₃) sur résine ionique Dowex 1x8. U et Th sont ensuite déposés par électrolyse sur une anode circulaire en acier inox à partir de leur solution respective. Après rinçage et séchage, le comptage α est effectué sous vide. Les âges obtenus sont présentés dans le tableau 5.5.

7.1.17 Mesures par spectrométrie de masse (LA-MC-ICP-MS).

Bien que nettement plus coûteuse que la traditionnelle spectrométrie α , la spectrométrie de masse offre une plus grande précision, liée en particulier au dosage direct très précis de l'isotope concerné. L'extraction de la prise analytique par laser UV permet de réaliser des analyses ponctuelles et de tester l'homogénéité isotopique du minéral. Les valeurs quantitatives mesurées sont converties en activités spécifiques selon l'équation 30.

Les analyses ont été réalisées à l'Institut de minéralogie de l'Université Goethe à Francfort grâce à J. Brugger et sous la supervision de Y. Lahaye. Le spectromètre de masse utilisé est un NEPTUN Perkin Elmer à multi-collecteur couplé avec un module d'ablation par laser UV et ICP. A notre connaissance, c'est la première fois qu'une telle méthode est appliquée à la datation de minéraux d'uranyle. Les premiers âges mesurés sur quelques gîtes européens et austra-

liens ont fait l'objet de résumés (BRUGGER et al. 2002, MEISSER et al. 2002). Les résultats sont présentés dans le tableau 5.6.

7.1.18 L'analyse de l'uranium dans les végétaux

Les échantillons végétaux récoltés et conservés au frais sont rincés à l'eau déminéralisée, pour enlever les poussières, puis séchés une nuit à température ambiante. Des prises de l'ordre de 40 g sont pesées avec précision puis séchées à 80 °C dans une étuve jusqu'à un poids constant. Une fois refroidis, ils sont à nouveau pesés et la perte d'eau et en essences volatiles est déterminée par différence.

La minéralisation s'effectue sur des prises d'environ 1 g, pesées avec précision, puis placées dans des récipients en Téflon contenant 2 ml HNO₃ 65% Suprapur® + 7,5 ml HCl 30% Suprapur® + 0,5 ml HF 40% p.a. Les récipient fermés sont laissés 30 min à température ambiante puis chauffés dans un four à micro-ondes Multiwave-Paar jusqu'à une température maximale de 260 °C et une pression de 30 bars. Le cycle de chauffage est le suivant: 200 W (1 min) → 700 W (2 min) → 1000 W (15 min).

La solution est ensuite tamponnée à l'aide d'environ 1.5 ml de H₃BO₃ à 30% puis complétée à 20 ml avec de l'eau Nanopure®. Les particules insolubles sont éliminées par filtration sur filtre plissé S & S 595½.

L'analyse quantitative est effectuée à l'aide d'un spectromètre avec ICP-EOS Optima 4300 DV de Perkin Elmer avec une puissance de plasma de 1 300 W. Le standard d'U (1000 ppm) a été préparé à partir d'(UO₂)(CH₃COO)₂ · 2 H₂O puriss. >99% (Fluka 94260), d'acide acétique glacial puriss. >99,5% (Fluka 45730) et d'eau déminéralisée puriss. (Merck 116754). Les autres éléments analysés ont été calibrés à partir du standard Merck IV qui comprend 23 éléments.

Les mises en solutions et les analyses ont été réalisées par m. Alexandre Salzmann, au laboratoire analytique de l'Office de Protection de l'Environnement (OPEN) de l'Etat de Fribourg.

7.2 Dépôt du matériel d'étude

Les échantillons, les types d'espèces minérales, les préparations analysées, les clichés de diffraction-X, les fichiers d'analyses brutes, les notes de terrain ainsi que les rapports parfois inédits et souvent confidentiels des campagnes de prospection suisses et françaises, sont déposés dans les collections et archives géologiques au Musée cantonal de géologie à Lausanne. Ce matériel d'étude est classé dans les collections des gîtes minéraux régionaux ainsi que dans les collections de minéraux et minerais radioactifs du Musée.

Les facteurs structuraux calculés et observés de la marécottite (document AM-03-023) sont déposés au Business Office de la Mineralogical Society of America, 1015 Eighteenth Street NW, Suite 601, Washington, DC 20036-5212 USA.

Bibliographie

- AGRINIER, H. & GEFFROY, J. (1967): Les minéraux séléniés du point uranifère de Liauzun-en-Olloix (Puy-de-Dôme): clausthalite, sélénium natif, sélénite de plomb et chalcocérite. – *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 90, 383–386.
- AGRINIER, H., GEFFROY, J. & RAOUL, F. (1966): Présence de sélénium natif et d'autres composés séléniés dans l'indice à uraninite de Liauzun, près d'Olloix (Puy-de-Dôme). – *C. R. hebdomadaire Acad. Sci., Sér. D* 263, 465–467.
- ANONYME (1807): Demande de permis de prospection par Jean François Oyon de la Posse pour une mine sous les rocs de Morcles. – *Arch. cant. vaud.*, KXC 2003.
- ANSERMET, S. (2001): Mines et minéraux du Valais, le Mont Chemin. – Pillet, Saint-Maurice.
- ANSERMET, S. & MEISSER, N. (1996): La galerie de recherche de fluorine du Mont Chemin (VS). – *Le Cristallier suisse* 10/11, 459–479.
- (2002): L'or de la Tête des Econduits (Mont Chemin, Valais). – *Le Cristallier suisse* 2/2002, 26–27.
- APPS, J. A. (1983): Hydrothermal evolution of repository groundwaters in basalt. In: *NRC nuclear waste geochemistry '83* (p. 14–51). – U.S. nuclear regulatory Comm. Rep. NUREG/CP-0052.
- ASCENÇÃO GUEDES, R. DE & MEISSER, N. (2002): La sénérite-crichtonite de Pierre Château, La Léchère, Tarentaise (Savoie). – *Le Règne minéral* 44, 46–48.
- AUBERT DE LA RÛE, E. (1960): Sur quelques gisements nouveaux de minéraux des Alpes pennines (Valais, Suisse). – *Bull. Mus. nat. Hist. nat. Paris* 32/5, 448–449.
- AYRTON, S., BARFÉTY, J.-C., BELLIERE, J., GUBLER, Y. & JEMELIN, L. (1987): Notice explicative de la carte géologique Chamonix à 1/50 000. – *Bur. Rech. géol. min. [BRGM]*.
- BÄCHTIGER, K. (1963): Die Kupfer- und Uranmineralisationen der Mürtchenalp (Kt. Glarus, Schweiz). – *Beitr. Geol. Schweiz, geot. Ser.* 38.
- BADOUX, H. (1971): Feuille 1305 Dent de Morcles. – *Atlas géol. Suisse* 1: 25 000, Notice expl. 58.
- BAERTSCHI, P. & KEIL, R. (1992): Urangelhalte von Oberflächen-, Quell- und Grundwässern der Schweiz. – *Nagra tech. Ber. NTB* 91-26.
- BAJO, C., RYBACH, L. & WEIBEL, M. (1983): Extraction of uranium and thorium from Swiss granites and their microdistribution. – *Chem. Geol.* 39, 299–318.
- BANAŠ, M., ATKIN, D., BOWLES, J.F.W. & SIMPSON, P.R. (1979): Definitive data on bohdanowiczite, a new silver bismuth selenide. – *Mineral. Mag.* 43, 131–133.
- BARBIER, J. (1976): Sur la signification paléogéographique de certaines minéralisations filoniennes à fluorite-barytine. – *Mém. h. Sér. Soc. géol. France* 7, 85–84.
- BASTIE, P., DOLINO, G., HAMELIN, B. & MEISSER, N. (2004): La diffraction des rayons X durs: un nouvel outil pour les géosciences. Application aux quartz naturels. – *J. Phys. IV France* 118, 259–265.
- BAUCHAU, C. & SARCIA, J. A. (1979): Tournée Alpes, 29–30 octobre 1979. – *Rapp. intern. Minatome S.A.*
- BAUD, A. (1984): Stratigraphie et sédimentologie des calcaires de Saint-Triphon (Trias, Préalpes, Suisse et France). – *Thèse, Univ. Lausanne.*
- BECKER, L., BADA, J.L., WINANS, R.E., HUNT, J.E., BUNCH, T.E. & FRENCH, B.M. (1994): Fullerenes in the 1.85-billion-year-old Sudbury impact structure. – *Science* 265 (5172), 642–645.
- BELOVA, L.N., GORSHKOV, A.I., DOYNIKOVA, O.A. & SIVTSOV, A.V. (1994): A new mineral group: conconinoite and other (Al,Fe)-uranyl-sulpho-phosphates. – *Abstr. 16th gen. Meet. int. mineral. Assoc., Pisa, Italy*, 36–37.
- BERTHAULT, B. L. (1979): Rapport de visite Alpes: Vallorcine – Alusuisse. – *Rapp. intern. Minatome S.A.*
- BERTHELSEN, A., BUROLLET, P., DAL PIAZ, G.V., FRANKE, W. & TRÜMPY, R. (1992): Tectonics. In: FREEMAN, R. & MUELLER, S. (Ed.): *Atlas of compiled data; a continent revealed; the European geotraverse* (p. 3–5). – *Univ. Press, Cambridge.*
- BIANCHETTI, G. (1992): Hydrogéologie, géochimie et géothermie des systèmes hydrothermaux alpins: cas des sources thermales du Valais et régions limitrophes. *Projet n°20-31186.91, Fonds de la Recherche Scientifique [FNRS]*. – *Rapp. final CRSFA 92/44, Sion.*
- BIGNAND, C. (1955): Sur les propriétés et les synthèses de quelques minéraux uranifères. – *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 78, 1–26.
- BLOUNT, C. W. (1977): Barite solubilities and thermodynamic quantities up to 300°C and 1400 bars. – *Amer. Mineralogist* 62, 942–957.
- BORODAEV, Y. S., GARAVELLI, A., GARBARINO, C., GRILLO, S. M., MOZGOVA, N. N., ORGANOVA, N. I., TRUBKIN, N. V., NIKOLAY, V. & VURRO, F. (2000): Rare sulfosalts from Vulcano, Aeolian Islands, Italy; III, wittite and cannizzarite. – *Canad. Mineralogist* 38, 23–34.
- BORRUAT, G. (2000): L'acide diaminopimélique, un biomarqueur bactérien: étude de sa présence chez les eucaryotes et détection dans les roches terrestres et les météorites. – *Thèse Univ. Lausanne.*
- BORRUAT, G., ROTEN, C. A., MARCHANT, R., FAY, L. B. & KARAMATA, D. (2001): Chromatographic method for diaminopimelic acid detection in calcareous rocks; presence of a bacterial biomarker in stromatolites. – *J. Chromatogr. A* 922/1–2, 219–224.
- BRÄNDLEIN, P. (1991): Petrographische und geochemische Charakteristika des Vallorcine-Granits, Aiguilles-Rouges-Massiv (Westalpen, Schweiz). – *Diss. Univ. Erlangen.*
- BRGM [Bureau de recherches géologiques et minières] (1977): Carte des gîtes minéraux de la France à 1/500 000, feuille Lyon. – *Bur. Rech. géol. min.*
- BRINDLEY, G.W. & BASTANOV, M. (1982): Interaction of uranyl ions with synthetic zeolites of type A and formation of compregnacite-like and becquerelite-like products. – *Clays and Clay Miner.* 30, 135–142.
- BROECKER, W.S. (1963): A preliminary evaluation on uranium series inequilibrium as a tool for absolute age measurement on marine carbonates. – *J. geophys. Res.* 68, 2817–2834.
- BROOKS, R.R. (1972): *Geobotany and biogeochemistry in mineral exploration.* – Harper & Row, New York.
- (1998): Plants that hyperaccumulate heavy metals: their role in phytoremediation, microbiology, archaeology, mineral exploration, and phytomining. – *CAB International, Oxford.*
- BRUGGER, J., BURNS, P. & MEISSER, N. (2003): Contribution to the mineralogy of acid drainage of uranium minerals: marecottite and the zippeite-group. – *Amer. Mineralogist* 88, 676–685.

- BRUGGER, J., KRIVOVICHEV, S., BERLEPSCH, P., MEISSER, N., ANSERMET, S. & ARMBRUSTER, T. (2004): Spriggite, $Pb_3[(UO_2)_6O_8(OH)_2](H_2O)_3$, a new mineral with β - U_3O_8 -type sheets: description and crystal structure. – *Amer. Mineralogist* 89, 339–347.
- BRUGGER, J., LAHAYE, Y., KRIVOVICHEV, S., MEISSER, N., ANSERMET, S. & BERLEPSCH, P. (2002): Mineralogy and mobility of uranium around Mt. Painter, Northern Flinders Ranges, South Australia. – 16th austral. geol. Convent., 1–5 July 2002, Adelaide, South Australia.
- BRUGGER, J., MEISSER, N., ETSCHMANN, B., ANSERMET, S. & PRING, A. (2011): Paulscherrerite from number 2 workings, Mount Painter Inlier, Northern Flinders Ranges, South Australia: ‘dehydrated schoepite’ is a mineral after all. – *Amer. Mineralogist* 96, 229–240.
- BRUGGER, J., OGIERMAN, J., PRING, A., WALDRON, H. & KOLITSCH, U. (2006a): Origin of the secondary REE-minerals at the Paratoo copper deposit near Yunta, South Australia. – *Mineral. Mag.* 70, 609–627.
- BRUGGER, J., WALLWORK, K. S., MEISSER, N., PRING, A., ONDRUŠ, P. & ČEJKA, J. (2006b): Pseudojohannite from Jáchymov, Musonoï, and La Creusaz: a new member of the zippeite group. – *Amer. Mineralogist* 91, 929–936.
- BUGNON, C. (1984): Fiches descriptives des anciennes mines du Massif des Aiguilles Rouges, du Lötschental et du Pennique dans la région du Val Ferret au Val d'Hérens. – Rapport intern. Uromine (inéd.), Univ. Lausanne.
- BURGT, A.V.D. & CUCHET, S. (2000): Découverte de torbernite au Gischgletscher, Binntal, VS, CH. – *Le Cristallier suisse*, 12/2, 85–88.
- BURKHARD, D. J. M. (1982): Zur Genese von Uran-(Cu)-Mineralisationen im Helvetischen Verrucano der Ostschweiz. – Diplomarb. Univ. Zürich (unpubl.).
- BURKHARD, D. J. M., RYBACH, L. & BÄCHTIGER, K. (1985): Uranium and copper ore minerals in a Lower Permian lapilli-agglomerate tuff in Eastern Switzerland (Weisstannental, Kanton St. Gallen). – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 65, 335–352.
- BURNS, P. C. (1997): A new uranyl oxide hydrate sheet in vandendriescheite: implications for mineral paragenesis and the corrosion of spent nuclear fuel. – *Amer. Mineralogist* 82, 1176–1186.
- (1998a): The structure of compreignacite, $K_2[(UO_2)_3O_2(OH)_2](H_2O)_7$. – *Canad. Mineralogist* 36, 1061–1067.
- (1998b): CCD area detectors of X-rays applied to the analysis of mineral structures. – *Canad. Mineralogist* 36, 847–853.
- (2001): A new uranyl sulfate chain in the structure of uranopilite. – *Canad. Mineralogist* 39, 1139–1146.
- BUSEK, P. R., TSIPURSKY, S. J. & HETTICH, R. (1992): Fullerenes from the geological environment. – *Science* 257, 215–217.
- BUSSY, F., DERRON, M. A., JACQUOD, J., SARTORI, M. & THÉLIN, P. (1996): The 500 Ma-old Thyon metagranite; a new A-type granite occurrence in the western Penninic Alps (Wallis, Switzerland). – *Europ. J. Mineral.* 8, 565–575.
- BUSSY, F., RAUMER, J. VON & CAPUZZO, N. (2001): Mont Blanc – Aiguilles Rouges Massifs (external massifs). In: STAMPFLI, G. M. (Ed.): *Geology of the western Swiss Alps, a guide-book* (p. 53–85). – *Mém. Géol. Lausanne* 36.
- CAPUZZO, N. & BUSSY, F. (2000): High-precision dating and origin of synsedimentary volcanism in the late Carboniferous Salvan-Doré basin (Aiguilles Rouges Massif, Western Alps). – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 80, 147–167.
- CAROTHERS, W. W. & KHARAKA, Y. K. (1980): Stable carbon isotopes of HCO_3^- in oil-field waters, implications for the origin of CO_2 . – *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 323–332.
- CATHELINÉAU, M. (1988): Cation site occupancy in chlorites and illites as a function of temperature. – *Clay Miner.* 23/4, 471–485.
- CATHELINÉAU, M., BANKS, D., AYT OUGOUDAL, M., BOIRON, M. C. & POTY, B. (1996): Fluid penetration and faulting in Alpine granites (Mont Blanc and Aar Massifs): a multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. – PRACOFI VI, Madison, WI.
- CATHELINÉAU, M., CUNÉY, M., LEROY, M., LHOÏE, F., NGUYEN TRUNG, C., PAGEL, M. & POTY, B. (1982): Caractères minéralogiques des pechblendes de la province hercynienne d'Europe. – Int. atomic Energy Agency, Vienna, tech. Rep. 291/21, 159–177.
- CAVALLI, D., HALDEMANN, E. G., KÜNDIG, R., REBER, D., SCHAFFER, M., HOFMANN, B., JAFFE, F., MEISSER, N. & PLANCHEREL, R. (1999): Carte des matières premières minérales de la Suisse 1:200 000, feuille 2, Valais–Oberland bernois. – *Comm. géotech. suisse et CRSFA*.
- (2002): Notice explicative pour la carte des matières premières minérales de la Suisse 1:200 000, feuille 2, Valais–Oberland bernois. – *Comm. géotech. suisse et CRSFA*.
- ČECH, F. & VAVŘIN, I. (1978): Poubaité, $PbBi_2(Se,Te,S)_4$, a new mineral. – *N. Jb. Mineral. Mh.* 1, 9–19.
- CEDRA (1993): Résultats des recherches effectuées sur le site potentiel du Bois de la Glaive (Commune d'Ollon, VD). – *Nagra Rapp. tech.* NTB 93-29.
- ČEJKA, J., SEJKORA, J., MRÁZEK, Z., URBANEC, Z. & JARCHOVSKÝ, T. (1996): Jáchymovite, $(UO_2)_8(SO_4)(OH)_{14} \cdot 13H_2O$, a new uranyl mineral from Jáchymov, the Krusné Hory Mts., Czech Republic, and its comparison with uranopilite. – *N. Jb. Mineral. Abh.* 170, 155–170.
- CESBRON, F., BROWN, W. L., BARIAND, P. & GEFFROY, J. (1972): Rameauite and agrinierite, two new hydrated complex uranyl oxides from Margnac, France. – *Mineral. Mag.* 38, 781–789.
- CESBRON, F., ILDEFONSE, P. & SICHERE, M. C. (1993): New mineralogical data on uranophane and β -uranophane; synthesis of uranophane. – *Mineral. Mag.* 57, 301–308.
- CESBRON, F., OOSTERBOSCH, R. & PIERROT, R. (1969): Une nouvelle espèce minérale: la marthozite, uranyl-sélénite de cuivre hydraté. – *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 92/3, 278–283.
- CHEN, Z., HUANG, Z. & GU, X. (1990): A new uranium mineral: yingjiangite. – *Acta mineral. sinica* 10, 102–105.
- CHIAPPERO, P. J. (1993): Les arséniate de cuivre naturels. Systématique et approche des conditions de genèse par les synthèses. Application au gisement plumbocuprifère de Cap Garonne (Var, France). – Thèse Univ. Orléans.
- (1998): Patrimoine Terre «Splendeurs minérales de la collection Elf Aquitaine constituée pour le Muséum». – *Dir. Comm. Elf, Mus. natl. Hist. nat. Paris*.
- CHIAPPERO, P. J. & SARP, H. (1993): Nouvelles données sur la znucalite et seconde occurrence: Le Mas d'Alary, Lodève (Hérault, France). – *Arch. Sci. Genève* 46, 291–301.
- CHIARADIA, M. (1993): The scheelite-skarn of Salanfe (Valais, Switzerland). – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 73, 41–51.
- CHRIST, C. L. & CLARK, J. R. (1960): Crystal chemical studies of some uranyl oxide hydrates. – *Amer. Mineralogist* 45, 1026–1061.
- CLAYPOOL, G. E., HOLSER, W. T., KAPLAN, I. R., SAKAI, H. & ZAK, I. (1980): The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation. – *Chem. Geol.* 28, 199–260.
- COLLET, L. W. (1943): La nappe de Morcles entre Arve et Rhône. – *Matér. Carte géol. Suisse* [n.s.] 79.
- COLLET, L. W., OULIANOFF, N. & REINHARD, M. (1952): Feuille Finhaut [1324 Barberine]. – *Atlas géol. Suisse, Notice expl.* 24
- CUCHET, S., BRUGGER, J., MEISSER, N., ANSERMET, S. & CHIAPPERO, P. J. (2000): Les minéraux du filon Sainte-Barbe, Les Montmins, Allier (France). – *Le Règne minéral* 33, 5–25.
- CUMMING, G. L. & RICHARDS, J. R. (1975): Ore lead in a continuously changing Earth. – *Earth and planet. Sci. Lett.* 28, 155–171.
- CUNÉY, M. (2009): The extreme diversity of uranium deposits. – *Miner. Deposita* 44, 3–9.
- CUNÉY, M., LEROY, M. & PAGEL, M. (1992): L'uranium. – *Que sais-je?* 1070, Presses univ. France.

- DELIENS, M. (1977a): Review of the hydrated oxides of U and Pb, with new X-ray powder data. – *Mineral. Mag.* 41, 51–57.
- (1977b): Associations de minéraux secondaires d'uranium à Shinkolobwe (région du Shaba, Zaïre). – *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 100, 32–38.
- DELIENS, M., PIRET, P. & COMBLAIN, G. (1981): Les minéraux secondaires du Zaïre. – *Ed. Mus. r. Afrique cent., Tervuren.*
- (1984): Les minéraux secondaires du Zaïre – complément. – *Ed. Mus. r. Afrique cent., Tervuren.*
- (1993): Rabecite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_4(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new uranyl and calcium sulfate from Lodève, Hérault, France. – *Europ. J. Mineral.* 5, 873–877.
- (1996): Les masuyites de Shinkolobwe (Shaba, Zaïre) constituent un groupe formé de deux variétés distinctes par leur composition chimique et leurs propriétés radiocristallographiques. – *Bull. Mus. r. Afrique cent., Tervuren, Sci. Terre* 66, 187–192.
- DELIENS, M., PIRET, P. & MEERSCHKE, E. VAN DER (1990): Les minéraux secondaires du Zaïre – deuxième complément. – *Ed. Mus. r. Afrique cent., Tervuren.*
- DEMARTIN, F., PILATI, T., DIELLA, V., GENTILE, P. & GRAMACCIOLI, C. M. (1993): A crystal-chemical investigation of alpine gadolinite. – *Canad. Mineralogist* 30, 127–136.
- DEMATHEU, G. & WEIDMANN, M. (1982): Les empreintes de pas de reptiles dans le Trias du Vieux Emosson (Finhaut, Valais, Suisse). – *Eclogae geol. Helv.* 75, 721–758.
- DOMINIK, J., CUCCODORO, S., GOURCY, L. & SANTIAGO, S. (1992): Uranium enrichment in the surface and ground waters of the Alpine Rhone watershed. In: VERNET, J.-P. (Ed.): *Impact of heavy metals on the environment* (p. 397–416). – Elsevier, Amsterdam.
- DOMINIK, J. & MANGINI, A. (1986): High natural content of uranium in the upper Rhône and Lake Geneva (Switzerland). In: SLY, P. (Ed.): *Sediments and water interactions* (p. 27–37). – Springer, Berlin.
- DUBESSY, J., PAGEL, M., BENY, J. M., CHRISTENSEN, H., HICKEL, B., KOSZTOLANYI, C. & POTY, B. (1988): Radiolysis evidenced by H_2 - O_2 and H_2 -bearing fluid inclusions in three uranium deposits. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 1155–1167.
- DUGERDIL, A. (1982): Potentiel du charbon valaisan. – *Trav. Dipl. Univ. Genève* (inééd.).
- EIKENBERG, J. & KÖPPEL, V. (1995): Application of U-Xe and U-Kr systems for dating U minerals – a key for interpreting discordant U-Pb ages. – *Chem. Geol.* 123/1–4, 209–223.
- ELTON, N. J. & HOOPER, J. J. (1995): Supergene U-Pb-Cu mineralization at Loe Warren, St. Just, Cornwall, England. – *J. Russel Soc.* 6, 17–26.
- ELTON, N. J., HOOPER, J. J. & RYBACK, G. (1994): Compreignacite: a second occurrence from St. Just, Cornwall. – *Mineral. Mag.* 58, 339–341.
- EPARD, J. L. (1990): La nappe de Morcles au sud-ouest du Mont-Blanc. – *Mém. Géol. Lausanne* 8.
- FAYEK, M. & KYSER, T. K. (1997): Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth-element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca basin, Saskatchewan. – *Canad. Mineralogist* 35, 627–658.
- FEHLMANN, H. (1919): *Der schweizerische Bergbau während des Weltkrieges.* – Kümmerly & Frey, Bern.
- FELDMANN, M. (1986): Uran und Seltene Erden Mineralisationen im Raum Embd-Törbel, Mulde von St. Niklaus, Mattertal, Wallis. – *Diplomarb. eidg. tech. Hochsch. [ETH] Zürich* (unpubl.).
- FINCH, R. J. & EWING, R. C. (1992a): Alteration of uranyl oxide hydrates in Si-rich groundwaters: Implications for uranium solubility. – *Proc. Mater. Res. Soc. Symp.* 257, 465–472.
- (1992b): The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. – *J. nucl. Mater.* 190, 133–156.
- FINCH, R. J., HAWTHORNE, F. C. & EWING, R. C. (1998): Crystallographic relations among schoepite, metaschoepite and dehydrated schoepite. – *Canad. Mineralogist* 36, 831–845.
- FINCH, R. J., HAWTHORNE, F. C., MILLER, M. L. & EWING, R. C. (1997): Distinguishing among schoepite, $[(\text{UO}_2)_8\text{O}_2(\text{OH})_{12}](\text{H}_2\text{O})_{12}$, and related minerals by X-ray powder diffraction. – *Powder Diffraction* 12, 230–238.
- FINCH, R. J. & MURAKAMI, T. (1999): Systematics and paragenesis of uranium minerals. In: BURNS, P. C. & FINCH, R. (Ed.): *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment* (p. 91–179). – *Rev. in Mineral.*
- FISCHER, W., GIBERGY, P. & GLASTRE, P. (1989): Découverte de cookéite dans un filon à carbonates et sulfures du dôme de la Mure (Isère, France). – *Géol. alp.* 65, 39–44.
- FLEET, A. J. (1984): Aqueous and sedimentary geochemistry of the rare earth elements. In: HENDERSON, P. (Ed.): *Rare earth element geochemistry* (p. 343–373). – Elsevier, Amsterdam.
- FLINK, G. (1910): *Bidrag till Sveriges mineralogi II.* 21. Platynit. – *Arkiv Kem. Mineral. Geol.* 3, 35, 5–7.
- FÖRSTER, H.-J. (1998a): The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part I: The monazite-(Ce)-brabantite solid solution series. – *Amer. Mineralogist* 83, 259–272.
- (1998b): The chemical composition of REE-Y-Th-U-rich accessory minerals in peraluminous granites of the Erzgebirge-Fichtelgebirge region, Germany. Part II: Xenotime. – *Amer. Mineralogist* 83, 1302–1315.
- FREY, A. (1974): Nouveaux minéraux dans le Bas-Valais. – *Le Cristallier suisse* 3/6, 243–248.
- (1977): Synchisite du Bas-Valais. – *Le Cristallier suisse* 4/5, 206–207.
- FREY, A. & RAUMER, J. VON (1977): Uranmineralien aus dem Val du Trient. – *Uerner Mineralienfreund* 1, 1–4.
- (1982): Neues Uranmineral aus dem Vallée du Trient (VS). – *Schweizer Strahler* 6, 124.
- FRONDEL, C. (1958): Systematic mineralogy of Uranium and Thorium. – *Bull. U. S. geol. Surv.* 1064.
- FRONDEL, C., ITO, J., HONCA, R. M. & WEEKS, A. M. (1976): Mineralogy of the zippeite group. – *Canad. Mineralogist* 14, 429–436.
- GEFFROY, J., SARCIA, J. A. & CHERVET, J. (1960): Les minéraux uranifères français. – *Inst. natl. Sci. Tech. nucl. Saclay-PUF*, tome I.
- GIESEMANN, A., JÄGER, H. J., NORMANN, A. L., KROUSE, H. R. & BRAND, W. A. (1994): Online sulphur-isotope determination using an elemental analyser coupled to a mass spectrometer. – *Analyt. Chem.* 66, 2816–2819.
- GILLIÉRON, F. (1981): Bericht zu den Prospektionsarbeiten bei den Uran-Indikationen von La Creusaz (VS). – *Bundesamt für Bildung und Wissenschaft*, 30.4.1981.
- (1986): Bericht über die 1966–1984 ausgeführten und mit Bundesmitteln geförderten Uranprospektions-Arbeiten in den Schweizeralpen. – *Schriftenr. Bundesamt f. Energiewirtsch.* 41.
- (1988): Zur Geologie der Uranmineralisation in den Schweizer Alpen. – *Beitr. Geol. Schweiz, geotech. Ser.* 77.
- GOLDSMITH, J. R. (1983): Phase relations of rhombohedral carbonates. In: REEDER, R. J. (Ed.): *Carbonates, mineralogy and chemistry* (p. 49–76). – *Rev. in Mineral.* 11.
- GOLUBEV, V. N., CHERNYSHEV, I. V., VELICHKIN, V. I., CUNNEY, M. & POTY, B. (2002): Isotopic constraints on the age at the Schlemalberoda uranium deposit (Erzgebirge). In: KRÍBEK, B. & ZEMAN, J. (Ed.): *International workshop 'uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects'* (p. 57–60). – *Czech geol. Surv.*
- GONET, P. A. (1978): Histoire et actualité des chercheurs d'or en Suisse. – *P. M. Favre, Lausanne.*
- GRAESER, S., SCHWANDER, H. & STALDER, H. A. (1973): A solid solution series between xenotime (YtPO_4) and chernovite (YtAsO_4). – *Mineral. Mag.* 39, 302, 145–151.
- GYSIN, M. & DESBAUMES, P. (1947): Les minerais de la région Chamonix-Le Fayet (Haute-Savoie). – *Bull. Soc. franç. Minéral.* 70, 215–250.

- HANCHAR, J. M. (1999): Spectroscopic techniques applied to uranium in minerals. In: BURNS, P. C. & FINCH, R. (Ed.): Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment (p. 499–520). – Rev. in Mineral.
- HARRIS, D. C., CABRI, L. J. & KAIMAN, S. (1970): Athabascaite: a new copper selenide mineral from Martin Lake, Saskatchewan. – *Canad. Mineralogist* 10, 207–215.
- HAYNES, D. W., CROSS, K. C., BILLS, R. T. & REED, M. H. (1995): Olympic Dam ore genesis: a fluid-mixing model. – *Econ. Geol.* 90/2, 281–307.
- HAZEN, R. M., PAPINEAU, D., BLEEKER, W., DOWNS, R. T., FERRY, J. M., MCCOY, T. J., SVERJENSKI, D. A. & YANG, H. (2008): Mineral evolution. – *Amer. Mineralogist* 93, 1693–1720.
- HENY, D. & BRUGGER, J. (2000): Mineralogy of acid mine drainage at Ranger Mine, Northern Territories, Australia. – *Abstr. 4th int. Conf. on Minerals and Museum, Melbourne, December 2000.*
- HEYMANN, D., CHIBANTE, L. P., BROOKS, R. R., WOLBACH, W. S. & SMALLEY, R. E. (1994): Fullerenes in the Cretaceous-Tertiary boundary layer. – *Science* 265/5172, 645–647.
- HOEFS, J. (1980): Stable isotope geochemistry. In: WYLLIE, P. J., EL GORESY, A. & ENGELHARDT, W. VON (Ed.): *Minerals and rocks 9.* – Springer, Berlin.
- HOFMANN, B. (1988): Genese, Alteration und rezentes Fließ-System der Uranlagerstätte Krunkebach (Menzenschwand, Südschwarzwald). – *Diss. Univ. Bern.*
- (1995): A regional anomaly of arsenic and cesium in northern Switzerland and SW-Germany. – *Terra Abstr.* 7, Suppl. 1.
- HOFMANN, B. & EIKENBERG, J. (1991): The Krunkebach uranium deposit, Schwarzwald, Germany: correlation of radiometric ages (U-Pb, U-Xe-Kr, K-Ar, ²³⁰Th-²³⁴U with mineralogical stages and fluid inclusions. – *Econ. Geol.* 86/5, 1031–1049.
- HOGARTH, D. D. & MILES, N. (1969): Wakefieldite, natural YVO₄. – *Canad. Mineralogist* 10, 136–137.
- HOLSER, W. T. (1977): Catastrophic chemical events in the history of the ocean. – *Nature* 267/5610, 403–408.
- HOLTSTAM, D. & SODERHJELM, J. (1999): The discreditation of platynite. – *Canad. Mineralogist* 37, 1313–1315.
- HSI, C. K. & LANGMUIR, D. (1985): Adsorption of uranyl onto ferric oxy-hydroxides: application to the surface complexation site-binding model. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 1931–1941.
- HUBACHER, W. (1982): L'exploration de 1971 à 1976 de fluorine à la Tête des Econduits. – *Minaria helv.* 3, 9–20.
- HÜGI, T. & JEDWAB, J. (1966): Distribution de la radioactivité et phénomènes optiques dans le charbon de Dorénaz (Canton du Valais, Suisse). – *Mat. géol. Suisse* 40, 377–387.
- HÜGI, T., KOEPEL, V., QUERVAIN, F. DE & RICKENBACH, E. (1967): Die Uranvererzungen bei Isérables (Wallis). – *Beitr. Geol. Schweiz, geotech. Ser.* 42.
- IOSET, P. (1982): Etude minéralogique et géochimique du granite de Vallorcine (région de Salvan). – *Trav. Diplôme Univ. Lausanne* (inéd.).
- IVANOVICH, M. & HARMON, R. S. (1992): Uranium-series disequilibrium: applications to earth, marine and environmental sciences. – Clarendon Press, Oxford.
- 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. – *Mineral. Mag.* 60, 665–669.
- JANECZEK, J., EWING, R. C., OVERSBY, V. M. & WERME, L. O. (1996): Uraninite and UO₂ in spent nuclear fuel: a comparison. – *J. nucl. Mater.* 238, 121–130.
- JEDWAB, J. (1964): Observation microscopique des effets des radiations dans les matières organiques solides. In: HOBSON, G. D. & LOUIS, M. C. (Ed.): *Advances in organic geochemistry* (p. 189–196). – Pergamon, Oxford, New York.
- JENSEN, K. A., PALENIK, C. S. & EWING, R. C. (2002): U⁶⁺ phases in the weathering zone of the Bangombé U-deposit: observed and predicted mineralogy. – *Radiochim. Acta* 90, 1–9.
- JOHAN, Z. (1989): Merenskyite, Pd(Te,Se)₂, and the low-temperature selenide association from the Předbořice uranium deposit, Czechoslovakia. – *N. Jb. Mineral. Mh.* 4, 179–191.
- JOHAN, Z. & PICOT, P. (1976): Définition nouvelle de la weibullite et de la wittite. – *C. R. Acad. Sci. Paris* 282, 137–139.
- JOHAN, Z., PICOT, P. & RUHLMANN, F. (1982): Evolution paragenétique de la minéralisation uranifère de Chaméane (Puy-de-Dôme), France: chaméanite, geffroyite et giraudite, trois séléniures nouveaux de Cu, Fe, Ag et As. – *Tscherm. mineral. petrogr. Mitt.* 29, 151–167.
- (1987): The ore mineralogy of the Otish Mountains uranium deposit, Quebec: skippenite, Bi₂Se₂Te, and watkinsonite, Cu₂PbBi₄(Se,S)₈, two new mineral species. – *Canad. Mineralogist* 25, 625–638.
- JUILLARD, T. (1974): Etude minéralogique de la région des Marécottes. – *Trav. Dipl. Univ. Lausanne* (inéd.).
- KARUP-MØLLER, S. (1970): Weibullite, laitakarite and nismuthinite from Falun, Sweden. – *Geol. Fören. Stockholm Förh.* 92, 181–187.
- KENNGOTT, A. (1866): *Die Minerale der Schweiz.* – W. Engelmann, Leipzig.
- KLEMENT, W., JAYARAMAN, A. & KENNEDY, G. C. (1963): Phase diagrams of arsenic, antimony and bismuth at pressures up to 70 kilobars. – *Phys. Rev.* 131, 632–637.
- KNOBEL, J. & MOIX, R. (1981): Recherche d'uranium à La Creusaz / Les Marécottes (VS), Synthèse des travaux réalisés pendant l'année 1981. – *Alusuisse* (inéd.).
- KOESTLER, A. (1978): Uranmineralisation bei La Creusaz, Wallis. – *Alusuisse* (unpubl.).
- KOŮŘIMSKÝ, J. (1984): *Encyclopédie des minéraux.* – Gründ, Paris.
- KRETSCHMAR, U. & SCOTT, S. D. (1976): Phase relation involving arsenopyrite in the system Fe-As-S and their application. – *Canad. Mineralogist* 14, 364–368.
- KŘÍBEK, B. (2002): Field-trip guide of the international workshop 'uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects'. – *Czech geol. Surv.*
- LABHART, T. P. (1970): Die Radioaktivitätsmessungen in den Stollen der Emosson SA. – *Arbeitsausschuss für die Untersuchung schweizerischer Mineralien und Gesteine auf Atombrennstoffe und seltene Elemente, Ber. Nr. 317* (unpubl.).
- (1973): Prospektion und Schürfarbeiten in Les Marécottes (VS). – *Arbeitsausschuss für die Untersuchung schweizerischer Mineralien und Gesteine auf Atombrennstoffe und seltene Elemente, Ber. Nr. 332* (unpubl.).
- (1974): Prospektion und Schürfarbeiten im Gebiet von La Creusaz / Les Marécottes (VS) im Sommer 1974. – *Arbeitsausschuss für die Untersuchung schweizerischer Mineralien und Gesteine auf Atombrennstoffe und seltene Elemente, Ber. Nr. 339* (unpubl.).
- LABHART T. P. & MÜLLER W. M. (1972): Radioaktivitätsmessungen im Aiguilles-Rouges-Massiv. – *Arbeitsausschuss für die Untersuchung schweizerischer Mineralien und Gesteine auf Atombrennstoffe und seltene Elemente, unpubl. Ber.*
- LABHART, T. P., MÜLLER, W. M. & RYBACH, L. (1971): Die Untersuchung der Uranvorkommen in der Umgebung von Finhaut (VS). – *Arbeitsausschuss für die Untersuchung schweizerischer Mineralien und Gesteine auf Atombrennstoffe und seltene Elemente, unpubl. Ber.*
- LABHART, T. P. & RYBACH, L. (1972): Der Vallorcine-Granit und seine radiometrischen Anomalien. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 52/3, 571–574.
- (1974): Granite und Uranvererzungen in den Schweizer Alpen. – *Geol. Rdsch.* 63/1, 135–147, u. *Beitr. Geol. Schweiz, klein. Mitt.* 60.
- LACROIX, A. (1910): *Minéralogie de la France et de ces anciens territoires d'outre-mer* 3/1. – Béranger, Paris.

- LADAME, G. C. (1930): Le Mont-Chemin: étude géologique et minière. – Thèse Univ. Genève n° 884.
- (1935): La mine de galène des Trappistes, les gîtes similaires du Catogne et de la Tête des Econduits. – Mat. géol. Suisse, Sér. géo-
tech. 19.
- LANCELOT, J., BRIQUEU, L., RESPAUT, J.-P. & CLAUER, N. (1995): Géochimie isotopique des systèmes U-Pb/Pb-Pb et évolution polyphasée des gîtes d'uranium du Lodévois et du sud du Massif central. – Chron. Rech. Min. 521, 3–18.
- LANGMUIR, D. (1978): Uranium solution-mineral equilibria at low temperatures with applications to sedimentary ore deposits. – Geochim. Cosmochim. Acta 42, 547–569.
- LAURENT, R. (1968): Etude géologique et pétrographique de l'extrémité méridionale du massif des Aiguilles-Rouges (Haute-Savoie, France). – Thèse Univ. Genève.
- LEONOVA, V.A. (1959): Mineralogy of uraninites of northern Karelia. – Zap. vsesoj. mineral. Obšč. 88, 1.
- LHEUR, C. & MEISSER, N. (2002): Les minéraux du groupe de la mixite. Le cahier des micromonteurs. – Bull. Assoc. franç. Microminéral. 77, 3–80.
- LOVELY, D. R., PHILLIPS, E. J. P., GORBY, Y. A. & LANDA, E. R. (1991): Microbial reduction of uranium. – Nature 350, 413–416.
- LUMPKIN, G. R. & CHAKOUMAKOS, B. C. (1988): Chemistry and radiation effects of thorite-group minerals from the Harding pegmatite, Taos County, New Mexico. – Amer. Mineralogist 73, 1405–1419.
- MARCOUX, E. (1986): Isotopes du plomb et paragenèses métalliques, traceurs de l'histoire des gîtes minéraux. – Doc. Bur. Rech. géol. min. [BRGM] n° 117.
- MARSHALL, D. D., MEISSER, N. & TAYLOR, R. P. (1998): Fluid inclusion, stable isotope and Ar-Ar evidence for the age and origin of gold-bearing quartz veins at Mont Chemin, Switzerland. – Mineral. Petrol. 62, 147–165.
- MARTIN, J. (1992): Mines de la gorge de la haute vallée de l'Arve (Haute-Savoie). – Minér. Foss. 196, 15–19.
- MAUBERT, H., FACHE, P., JOUVE, A., RONGIER, P. & SCHULTE, E. (1992): Réhabilitation des sols et des surfaces après un accident nucléaire. Le programme RESSAC: bilan et perspectives. – Rev. gén. nucl. 2, 140–142.
- MAURIZIO, R. & MEISSER, N. (1993): Neue Mineralien des Bergells (Schweiz – Italien). – Schweizer Strahler 9/11, 525–557.
- MÉGARD-GALLI, J. & BAUD, A. (1977): Le Trias moyen et supérieur des Alpes nord-occidentales et occidentales: données nouvelles et corrélations stratigraphiques. – Bull. Bur. Rech. géol. min. [BRGM] (2) 1V/3, 233–250.
- MEISSER, N. (1990): L'indice de nickel de Riffelalp sur Zermatt, Valais. – Le Cristallier suisse 8/12, 367–384.
- (1994): A new occurrence of laitarakite, $\text{Bi}_4(\text{Se},\text{S})_3$, and wittite, $\text{Pb}_8\text{Bi}_{10}(\text{S},\text{Se})_{23}$, in a uranium deposit in the Swiss Alps. – Abstr. int. mineral. Assoc., 16th gen. Meet., 4.-9.9.1994, Pisa.
- (1996): Les minéraux d'uranium des Alpes suisses. In: Histoire naturelle de la radioactivité 1896–1898; centenaire de la découverte de la radioactivité, h.s., 80–81.
- (1997): Drei neue Vorkommen des Wismuthminerals Beyerit in der Schweiz. – Lapis 22/4, 32.
- (1998a): Découvertes récentes de minéraux uranifères rares en France. – Le Règne minéral, h.s. IV, 61–62.
- (1998b): Inventaire minéralogique du Mont Chemin. – Minaria helv. 18b, 83–86.
- (1998c): La géologie et les concentrations minérales du Mont Chemin. – Minaria helv. 18b, 66–82.
- (1999a): Les gîtes minéraux du versant suisse du massif du Mont-Blanc. – Le Règne minéral, h.s. V, 28–37.
- (1999b): Les minéraux d'altération des indices de cuivre et d'uranium de la Mürtchenalp (SG/GL). – Le Cristallier suisse III/11, 489–496.
- (1999c): Die Goldvorkommen in der Westschweiz. In: PFANDER, P. & JANS, V. (Ed.): Gold in der Schweiz (2. Aufl., p. 100–118). – Ott, Thun.
- MEISSER, N. & ANSERMET, S. (1993): Topographie minéralogique de la Suisse et des pays voisins: description de minéraux rares ou inédits récemment découverts; partie 1. – Le Cristallier suisse 9/12, 573–608.
- (1996): Mineralogy and ^{230}Th - ^{234}U dating of an exceptional secondary uranium mineral association of the Aiguilles Rouges massif, Switzerland. – Acta mineral.-petrogr. XXXVII, Suppl., 75.
- MEISSER, N. & BECK, B. (2000): La genèse des séléniures de bismuth et de plomb de la minéralisation d'uranium de La Creusaz, Massif des Aiguilles Rouges (Valais, Suisse): Rapport des isotopes du plomb. – Abstr. Metallogeny 2000, review and perspectives, Nancy, France, 101–102.
- MEISSER, N. & BRUGGER, J. (2000): Alluvial native gold, tetraauri-cupride and AuSn_2 from Western Switzerland. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 80, 291–298.
- MEISSER, N., BRUGGER, J., ANSERMET, S., THELIN, P. & BUSSY, F. (2010): Françoisite-(Ce), a new mineral species from La Creusaz uranium deposit (Valais, Switzerland) and from Radium Ridge (Flinders Ranges, South Australia): description and genesis. – Amer. Mineralogist. 95, 1527–1532.
- MEISSER, N., BRUGGER, J. & LAHAYE, Y. (2002): Mineralogy and acid-mine drainage of La Creusaz uranium prospect, Switzerland. In: KRÍBEK, B. & ZEMAN, J. (Ed.): International workshop 'uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects' (p. 147–150). – Czech geol. Surv.
- MEISSER, N. & DELLA VALLE, G. (1993): Hedleyite, Bi_7Te_3 , and Joseite-B, $\text{Bi}_4\text{Te}_2\text{S}$, from Salanfè skarn, Aiguilles-Rouge massif, Switzerland. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 73, 149–150.
- MEISSER, N. & FREY, A. (1996): Présence d'halotrichite à la Tour de la Molière (FR) et de stolzite à Tête-Noire (VS). – Le Cristallier suisse, 10/10, a25–a26.
- MEISSER, N., MEISSER-ISENRING, P. & ANSERMET, S. (1997): Cristal de roche. – Mus. cant. Géol. Lausanne.
- MEISSER, N., SCHENK, K. J. & SPANGENBERG, J. E. (2000a): Rosickýite (monoclinic γ -Sulfur), from La Presta Asphalt Mine, Neuchâtel, Switzerland: new X-ray powder diffraction diagram. – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 80, 299–303.
- MEISSER, N., SPANGENBERG, J. E., BECK, B. & BUSSY, F. (2000b): Sulfur, lead isotopes geochemistry and mineralogical paragenetic study of La Creusaz uranium deposit, Aiguilles Rouges massif, Valais, Switzerland. – Abstr. europ. Soc. Isotope Res., V Isotope Worksh., 118–120.
- MILLER, R. (1981): Kawazulite, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$, related bismuth minerals and selenian covellite from the Northwest Territories. – Canad. Mineralogist 19, 341–348.
- MIOSHI, T., SAKAI, H. & CHIBA, H. (1984): Experimental study of sulphur isotope fractionation factors between sulphate and sulphide in high temperature melts. – Geochem. J. 18, 75–84.
- MOËLO, Y. (1989): Antimoine dans la nuffieldite associée à de la friedrichite (commune des Houches, Alpes de Haute-Savoie); re-définition cristalochimique de la nuffieldite. – C. R. Acad. Sci. Paris 309, sér. II, 1695–1664.
- MOIX, R. (1981a): Approche pétrographique des minéralisations de La Creusaz/V.S. – Rapp. Alusuisse (inéd.).
- (1981b): Mission Valais. – Rapp. ann. Alusuisse (inéd.).
- (1984): Recherches d'uranium aux Marécottes V.S. – Etud. géol. (inéd.).
- MOZGOVA, N. N., MOËLO, Y., BORODAEV, YU. S., NENASHEVA, S. N. & EFIMOV, A. V. (1992): Wittite with Se-rich cosalite and bismuthinite from Nevskoe tin deposit (Magadan district, Russia). – Mineral. Petrol. 46, 137–153.
- MULLIS, J. (1976): Das Wachstumsmilieu der Quarzkristalle im Val d'Illiez (Wallis, Schweiz). – Schweiz. mineral. petrogr. Mitt. 56, 219–268.
- (1991): Le cristal de roche. – Le Cristallier suisse 9/4, 1–24.

- MULLIS, J., DUBESSY, J., POTY, B. & O'NEIL, J. (1994): Fluid regimes during late stages of a continental collisions: Physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2239–2267.
- MUMME, W. G. (1980): Seleniferous lead-bismuth sulphosalts from Falun, Sweden: weibullite, wittite and nordströmite. – *Amer. Mineralogist* 65, 789–796.
- MUMME, W. G., NIEDERMAYR, G., KELLY, P. R. & PAAR, W. H. (1983): Aschamalmite, $Pb_{5.92}Bi_{2.06}S_9$, from Untersulzbach Valley in Salzburg, Austria; 'monoclinic heyrovskytite'. – *N. Jb. Mineral. Mh.* 10, 433–444.
- NEGGA, H. S. (1984): Comportement de l'uranium lors des métamorphismes tardi-hercynien et alpin dans les massifs des Aiguilles Rouges et de Belledonne (Vallorcine, Lauzière). Alpes occidentales. – Thèse Univ. Nancy.
- NEGGA, H. S., SHEPPARD, S. M. F., ROSENBAUM, J. M. & CUNEY, M. (1986): Late Hercynian U-vein mineralization in the Alps; fluid inclusion and C, O, H isotopic evidence for mixing between two externally derived fluids. – *Contr. Mineral. Petrol.* 93/2, 179–186.
- NEKL, M. & GOLIŠ, V. (2002): Contamination of roads in Klatovy by natural radionuclides from waste rock dumps of the former uranium mine Ustaleč. In: KRÍBEK, B. & ZEMAN, J. (Ed.): International workshop 'uranium deposits: from their genesis to their environmental aspects' (p. 155–156). – *Czech geol. Surv.*
- NESBITT, H. W. (1979): Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. – *Nature* 279, 206–210.
- NICKEL, E. H. (1995): Definition of a mineral. – *Canad. Mineralogist* 33, 689–690.
- OHMOTO, H. (1972): Systematics of sulfur and carbon isotopes in hydrothermal ore deposits. – *Econ. Geol.* 67/5, 551–578.
- OHMOTO, H. & LASAGA, A. C. (1982): Kinetics of reactions between aqueous sulphates and sulphides in hydrothermal systems. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 46, 1727–1745.
- OHMOTO, H. & RYE, R. O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon. In: BARNES, H. L. (Ed.): *Geochemistry of hydrothermal ore deposits* (2nd Ed., 509–567). – Wiley, New York.
- ONDRUŠ, P., VESELOVSKÝ, F. & HLOUSEK, J. (1997c): A review of mineral associations and paragenetic groups of secondary minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. – *J. Czech. geol. Soc.* 42, 109–114.
- ONDRUŠ, P., VESELOVSKÝ, F., HLOUSEK, J., SKÁLA, R., VAVRÍN, I., FRYDA, J., CEJKA, J. & GABASOVÁ, A. (1997a): Minerals of the Jáchymov (Joachimsthal) ore district. – *J. Czech. geol. Soc.* 42, 3–76.
- ONDRUŠ, P., VESELOVSKÝ, F. & RYBKA, R. (1990): Znucalite, $Zn_{12}(UO_2)Ca(CO_3)_3(OH)_{22} \cdot 4H_2O$, a new mineral from Příbram, Czechoslovakia. – *N. Jb. Mineral. Mh.* 393–400.
- ONDRUŠ, P., VESELOVSKÝ, F., SKÁLA, R., CÍSAŘOVÁ, I., HLOUSEK, J., FRYDA, J., VAVRÍN, I., CEJKA, J. & GABASOVÁ, A. (1997b): New naturally occurring phases of secondary origin from Jáchymov (Joachimsthal). – *J. Czech. geol. Soc.* 42, 77–108.
- ORLANDI, P., PASERO, M. & VEZZALINI, G. (1990): Calcioancylite-(Nd), a new REE-carbonate from Baveno, Italy. – *Europ. J. Mineral.* 2/3, 413–418.
- PARFENOFF, A., PERONNE, Y. & QUIN, J. P. (1973): Sur la découverte de fergusonite dans la région d'Evisa (Corse). – *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 96/3, 227–230.
- PARKER, R. L. (1973): Die Mineralfunde der Schweiz. (Neubearbeitung durch STALDER, H. A., QUERVAIN, F. DE, NIGGLI, E. & GRAESER, S.) – Wepf, Basel.
- PARTHASARATHY, G., SRINIVASAN, R., VAIRAMANI, M., RAVIKUMAR, K. & KUNWAR, A. C. (1998): Occurrence of natural fullerenes in low grade metamorphosed Proterozoic shungite from Karelia, Russia. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 3541–3544.
- PAULING, L. (1960): The nature of the chemical bond (3rd Ed.) – Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.
- PECHMANN, E. VON (1985): Mineralogische Untersuchungen an 12 Handstücken von den Uranvorkommen Trun/Graubünden, Finhaut, Col des Mines, Grand-Alou und Gisiger – Les Marécottes/Wallis. – Schweiz. Uranerzbergbau-GmbH (unpubl.).
- PERROUD, P., MEISSER, N. & SARP, H. (1987): Présence de zincocopiapite en Valais. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 67, 115–117.
- PETIT, J. R., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., BARKOV, N. I., BARNOLA, J.-M., BASILE, I., BENDERS, M., CHAPPELLAZ, J., DAVIS, M., DELAYQUE, G., DELMOTTE, M., KOTLYAKOV, V. M., LEGRAND, M., LIPENKOV, V. Y., LORIUS, C., PÉPIN, L., RITZ, C., SALTZMAN, E. & STIEVENARD, M. (1999): Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostok ice core, Antarctica. – *Nature* 399, 429–436.
- PEZZOTA, F., DIELLA, V. & GUASTONI, A. (1999): Chemical and paragenetic data on gadolinite-group minerals from Baveno and Cuasso al Monte, southern Alps, Italy. – *Amer. Mineralogist* 84, 782–789.
- PFEIFER, H., VUST, M., MEISSER, N., DOPPENBERG, R., TORTI, R., DOMERGUE, F., KELLER, C. & HUNZIKER, J. (1994): Uranium-enrichment in soils and plants in the vicinity of a pitchblende vein at La Creusaz, Les Marécottes (W of Martigny, Valais, Switzerland). – *Eclogae geol. Helv.* 87, 491–501.
- PILLOUD, C. (1989): Structures de déformations alpines dans le synclinal de permo-carbonifère de Salvan-Dorénaz (massif des Aiguilles Rouges). – Thèse Univ. Lausanne.
- PIRET, P. & DELIENS, M. (1986): La kamotoïte-(Y), un nouveau carbonate d'uranyle et de terres rares de Kamoto, Shaba, Zaïre. – *Bull. Minéral.* 109, 643–647.
- PIRET, P., DELIENS, M. & PIRET-MEUNIER, J. (1988): La françoisite-(Nd), nouveau phosphate d'uranyle et de terres rares; propriétés et structure cristalline. – *Bull. Minéral.* 111, 443–449.
- PIRET, P., PIRET-MEUNIER, J. & DELIENS, M. (1990): Composition chimique et structure cristalline de la dewindtite $Pb_3[H(UO_2)_3O_2(PO_4)_2] \cdot 12H_2O$. – *Europ. J. Mineral.* 2, 399–405.
- POLLIAUD, M. & MORITZ, R. (1999): Basement-hosted quartz-barite sulfide veins in the French Alps: a record of Alpine tectonic fluid expulsion in the external crystalline massifs – structural, fluid inclusion, and isotope (S and Sr) evidences. – *Econ. Geol.* 94, 37–56.
- PONCERRY, E. (1981): Contribution à l'étude géologique des granitoïdes de Vallorcine, Beaufort, Lauzière, de leur encaissant et des minéralisations uranifères associées. – Thèse Univ. Grenoble.
- POTY, B., STALDER, H. A. & WEISSBROD, A. M. (1974): Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 54, 717–752.
- PRING, A. (1995): The place of descriptive mineralogy in modern science. – *Austral. Mineral.* 1, 3–7.
- PROTAS, J. (1964): Une nouvelle espèce minérale: la compreignacite, $K_2O.6UO_3 \cdot 11H_2O$. – *Bull. Soc. franç. Mineral. Cristallogr.* 87, 365–371.
- PUSTAZERI, L. & BLANC, P. (1966): Rapport sur des mesures de radioactivité dans la région de Dorénaz/Alesse 1965–1966. – Arbeitsausschuss für die Untersuchung schweizerischer Mineralien und Gesteine auf Atombrennstoffe und seltene Elemente (unpubl.).
- QUERVAIN, F. DE (1973): Die Uranvererzungen Valsorey südlich Bourg-St-Pierre (Valais). – *Beitr. Geol. Schweiz, klein. Mitt.* 59.
- RAUMER, J. F. VON (1974): Zur Metamorphose amphibolitischer Gesteine im Altkristallin des Mont-Blanc- und des Aiguilles-Rouges-Massivs. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 54, 471–488.
- (1984): The external massifs, relics of Variscan basements in the Alps. – *Geol. Rdsch.* 73, 1–31.
- RAUMER, J. F. VON & BUSSY, F. (2004): Mont Blanc and Aiguilles Rouges; geology of their polymetamorphic basement (external massifs, Western Alps, France–Switzerland). – *Mém. Géol. Lausanne*.

- RAUMER, J. F. VON, MENOT, R. P., ABRECHT, J. & BIINO, G. (1993): The pre-Alpine evolution of the external massifs. In: RAUMER, J. F. VON & NEUBAUER, F. (Ed.): Pre-Mesozoic geology in the Alps (p. 221–240). – Springer, Heidelberg.
- RICK, B. (1990): Sulphur and oxygen isotopic composition of Swiss Gipskeuper (Upper Triassic). – *Chem. Geol.* 80, 243–250.
- RICKENBACH, E. & KAENEL, F. VON (1953): Die Arsen-Gold-Lagerstätte von Salanfè (Wallis). – *Beitr. Geol. Schweiz, geotech. Ser.* 31.
- ROBINSON, S. C., EVANS, H. T., SCHALLER, W. T. & FAHEY, J. J. (1957): Nolanite, a new iron-vanadium mineral from Beaverlodge, Saskatchewan. – *Amer. Mineralogist* 42, 619–628.
- RÖGNER, P. (2005): Riominerit, ein neues Wismutmineral vom Abbau Falcacci, Rio Marina, Elba (Italien). – *Aufschluss* 56, 53–60.
- ROSE, D. (1980): Brabantite, $\text{CaTh}(\text{PO}_4)_2$, a new mineral of the monazite group. – *N. Jb. Mineral. Mh.*, 247–257.
- ROTH, P. (2007): Minerals first discovered in Switzerland and minerals named after Swiss individuals. – *Kristallographik-Verlag, Achberg*.
- RUHLMANN, F. (1985): Mineralogy and metallogeny of uraniferous occurrences in the Carswell structure. – *Spec. Pap. geol. Assoc. Canada* 29, 105–120.
- RUHLMANN, F., GILLET, Y. & LISSILLOUR, J. (1980): Une occurrence uranifère et bismuth dans la ceinture métamorphique du leucogranite de Mortagne-sur-Sèvre (Vendée). – *Bull. Minéral.* 103, 245–249.
- SARCIA, J. A. (1978): Visite des secteurs de La Lauzière et Vallorcine, 6 et 7 juillet 1978. – *Rapp. intern. Minatome S.A.*
- SARP, H. & BERTRAND, J. (1985): Gysinite, $\text{Pb}(\text{Nd,Lu})(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, a new lead, rare-earth carbonate from Shinkolobwe, Shaba, Zaïre and its relationship to ancylite. – *Amer. Mineralogist* 70, 1314–1317.
- SAUSSURE, H. B. DE (1779–96): *Voyages dans les Alpes*. – S. Fauche, Neuchâtel.
- SCHAUBERGER, O. (1986): Bau und Bildung der Salzlagerstätten des ostalpinen Salinars. – *Arch. Lagerstförsch. geol. Bundesanst.* 7, 217–254.
- SCHMIDT, C. (1920): *Texte explicatif de la carte des gisements des matières premières minérales de la Suisse*. – Birkhäuser, Basel.
- SCHMIDT, E. (1914): Ueber den Nachweis sehr kleiner Mengen seleniger Säure in der Schwefelsäure. – *Arch. Pharmazie* 252/3–5, 161–165.
- SCHMUTZ, L., GRAESER, S., EICHIN, R., STOECKLIN, D., RÜEGG, H. R. & DÜGGELIN, M. (1982): Kupfer-Sekundärminerale aus der Schweiz, Teil II. – *Urner Mineralienfreund* 20, 29–56.
- SEJKORA, J., ČEJKA, J. & ONDRUŠ, P. (2000): New data of rabejacite (Jáchymov, the Krusné Hory Mts., Czech Republic). – *N. Jb. Miner. Abh.*, 289–301.
- SHARP, Z. D., ESSENE, E. J. & KELLY, W. C. (1985): A re-examination of the arsenopyrite geothermometer; pressure considerations and applications to natural assemblages. – *Canad. Mineralogist* 23, 517–534.
- SHARP, Z. D., MASSON, H. & LUCCHINI, R. (2005): Stable isotope geochemistry and formation mechanisms of quartz veins; extreme paleoaltitudes of the Central Alps in the Neogene. – *Amer. J. Sci.* 305, 187–219.
- SINCLAIR, A. J. (1966): Anomalous lead from the Kootenay arc, British Columbia. – *Canad. Inst. Min. Metall. spec. Vol.* 8, 249–262.
- SMITH, D. K. JR. (1984): Uranium mineralogy. In: DE VIVO, B., IPPOLITO, F., CAPALDI, G. & SIMPSON, P. R. (Ed.): *Uranium geochemistry, mineralogy, geology, exploration and resources* (p. 43–88). – *Instn. Min. Metall.*, London.
- SMITH, J. W. & BATTS, B. D. (1974): The distribution and isotopic composition of sulfur in coal. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 38, 121–133.
- STACEY, J. S. & KRAMERS, J. D. (1975): Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. – *Earth and planet. Sci. Letters* 26, 207–221.
- STALDER, H. A. & BÜHLER, C. (1987): Geochemische Untersuchungen an Mineralien der Crichtonit-Gruppe aus alpinen Zerrklüften. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 67, 93–102.
- STALDER, H. A., WAGNER, A., GRAESER, S., STUKER, P., OFFERMANN, E. & MEISSER, N. (1998): *Mineralienlexikon der Schweiz*. – Wepf, Basel.
- STALDER, H. A. & WENGER, C. (1988): Scheelit aus dem Aar- und Gott-hardmassiv. – *Schweizer Strahler* 8/2, 45–82.
- STAUB, T. (1983): Die Fahlerz- und Uranvorkommen bei Affeier (Vorderrheintal, Graubünden). – *Beitr. Geol. Schweiz, geotech. Ser.* 62.
- STERN, T. W., STIEFF, L. R., GIRHARD, M. N. & MEYROWITZ, R. (1956): The occurrence and properties of metatuyamunite, $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. – *Amer. Mineralogist* 41/3–4, 187–201.
- STÜSSI-LAUTERBURG, J. (1995): Historischer Abriss zur Frage einer Schweizer Nuklearbewaffnung. – *Eidg. Militärbibl.*, Bern.
- SUNDER, S., CRAMER, J. J. & MILLER, N. H. (1996): Geochemistry of the Cigar Lake deposit: XPS studies. – *Radiochim. Acta* 74, 303–307.
- SZABO, G. (1974): Fluorine rose à Miéville, Bas Valais. – *Le Cristallier Suisse* 3/5, 209.
- TAYLOR, B. E., WHEELER, M. C. & NORDSTROM, D. K. (1984): Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 2669–2678.
- THIBÉROZ, J. (1982): Typologie des gîtes de fluorine. Répartition des gisements en France et dans les régions voisines. – *Bull. Bur. Rech. géol. min. [BRGM] (2) IV*, 437–449.
- THODE, H. G. & REES, C. E. (1970): Sulfur isotope geochemistry and Middle East oil studies. – *Endeavour* 29, 24–28.
- USPENSKY, E., BRUGGER, J. & GRAESER, S. (1998): REE geochemistry systematics of scheelite from the Alps using luminescence spectroscopy: from global regularities to local control. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 78, 33–56.
- VALSARDIEU, C. (1982): Tournée Alpes, travaux Alusuisse et Agip nucléaire, 17/18 mai et 8/9 juin 1982. – *Rapp. intern. Minatome S.A.*
- VOCHTEN, R. & BLATON, N. (1999): Synthesis of rutherfordine and its stability in water and alkaline solutions. – *N. Jb. Miner. Mh.* 199, 372–384.
- VOCHTEN, R., GRAVE, E. DE & PELSMAEKERS, J. (1984): Mineralogical study of bassetite in relation to its oxidation. – *Amer. Mineralogist* 69, 967–978.
- VOCHTEN, R., HAVERBEKE, L. VAN & SOBRY, R. (1991): Transformation of schoepite into the uranyl oxide hydrates: of the bivalent cations Mg^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} . – *J. Mater. Chem.* 1, 637–642.
- VOCHTEN, R., HAVERBEKE, L. VAN, SPRINGEL, K. VAN, BLATON, N. & PEETERS, O. M. (1995): The structure and physicochemical characteristics of synthetic zippeite. – *Canad. Mineralogist* 33, 1091–1101.
- WOLERY, T. J. (1996): LLNL Database, a software package for geochemical modeling of aqueous systems: package overview and installation guide. – *Livermore, Univ. California*.
- VORMA, A. (1960): Laitakarite, a new Bi-Se-mineral. – *Bull. Comm. géol. Finlande* 188/32, 1–10.
- VUST, M., DOPPENBERG, R. & CROCI TORTI, R. (1993): Etude sur la mobilité de l'uranium dans les sols entourant le gisement uranifère de la Creusa, Les Marécottes, VS. – *Trav. Certif. Sci. Terre, Univ. Lausanne*.
- WALENTA, K. (1976): Widenmannit und Joliotite, zwei neue Uranylcarbonatminerale aus dem Schwarzwald. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 56, 167–185.
- WEHRLI, L. (1921): Der Flussspat von Sembrancher im Wallis. – *Schweiz. mineral. petrogr. Mitt.* 1/1, 160–214.
- WEISS, S., DUTHALER, R., GRAESER, S., MEISSER, N., PARODI, G. C. & STALDER, H. A. (2002): Allanit aus alpinen Klüften (I), Aussehen, typische Begleitminerale und Fundstellen. – *Lapis* 27/9, 29–45.

- WELTEN, M. (1982): Pollenanalytische Untersuchungen im Jüngerem Quartär des nördlichen Alpenvorlandes der Schweiz. – Beitr. geol. Karte Schweiz [N.F.] 156.
- WILSON, A. (1960): The microdetermination of ferrous iron in silicate minerals by a volumetric and colorimetric method. – *Analyst* 85, 823–827.
- (1987): Prospection minière en Valais: le projet Uromine. – *Mat. Géol. Suisse, Sér. géotech.* 72.
- WOODTLI, R., JAFFE, F., RAUMER, J. VON, ESCHER, A. & DELLA VALLE, G. (1985): Rapport final du projet Uromine. – Inst. Minéral., Univ. Lausanne (inéd.).
- WRONKIEWICZ, D. & BUCK, E. (1999): Uranium mineralogy and the geologic disposal of spent nuclear fuel. In: BURNS, P. C. & FINCH, R. (Ed.): *Uranium: mineralogy, geochemistry and the environment* (p. 475–498). – *Rev. Mineral.*
- WÜLSER, P. A., MEISSER, N., SCHENK, K., BONIN, M. & BUSSY, F. (2003): Cleusonite, (Pb,Sr) (U⁴⁺,U⁶⁺) (Fe²⁺,Zn)₂(Ti,Fe²⁺,Fe³⁺)₁₈(O,OH)₃₈, a new mineral species of the crichtonite group from the Lake of Cleuson area, Nendaz Valley, Switzerland. – *Résumés Congr. Uranium 2003*, Nancy, France, 13–16 avril 2003.
- WUTZLER, B. (1983): Geologisch-lagerstättenkundliche Untersuchungen am Mont Chemin (nordöstliches Mont-Blanc-Massiv). – *Clausthaler geol. Abh.* 42.
- YOUNG, E. J., WEEKS, A. D. & MEYROWITZ, R. (1966): Coconinoite, a new uranium mineral from Utah and Arizona. – *Amer. Mineralogist* 51, 651–663.
- ZWAAN, P. C., ARPS, C. E. S. & GRAVE, E. DE (1989): Vochtenite, (Fe²⁺,Mg)Fe³⁺ [(UO₂)/PO₄]₄(OH) · 12–13H₂O, a new uranyl phosphate mineral from Wheal Bassett, Redruth, Cornwall, England. – *Mineral. Mag.* 53, 473–478.

Index

Index des espèces et variétés minérales décrites ou citées dans ce travail. Les espèces qui n'ont pas été rencontrées dans la région étudiée, mais qui sont citées à titre comparatif, sont en italique.

A

Actinolite. *Voir* Amphibole
Adulaire. *Voir* Orthoclase
Aeschynite-(Y) 38, 53, 67
Agardite
 Agardite-(La) 120
 Agardite-(Nd) 120
 Agardite-(Y) 26, 115
Albite 26, 29, 30, 33, 34, 37, 38, 39, 46, 51, 52, 56, 67, 70, 73, 75, 110, 115, 117, 127
Al-coconinoïte. *Voir* Coconinoïte
Allanite 26, 27, 29, 31, 35, 54, 55, 71, 72, 74, 75, 76, 80, 97, 100, 137
 Allanite-(Ce) 71, 72, 158
Almandin. *Voir* Grenat
Alunite 115, 117
Amphibole 12, 29, 42
 Actinolite 41
 Magnésio-hornblende 29, 41
Anatase 29, 34, 37, 38, 39, 51, 53, 54, 56, 67, 68, 69, 75, 115
Andalousite 34, 166
Anglésite 24, 25, 29, 30, 75, 89, 101, 104, 113, 115, 116
Anhydrite 132, 135, 156, 169
Anthozonite. *Voir* Fluorite
Anthracite uranifère 21, 36, 56, 57, 58, 79, 127
Antlerite 29, 115
Apatite 117, 167
 Chlorapatite 93
 Fluorapatite 31, 33, 34, 38, 41, 54, 55, 70, 75, 76, 79, 90, 97, 158
Arséniates 38, 81, 90, 93
Arséniates et phosphates d'uranyle 89
 Arséniates d'uranyle 90, 93
Arsenic natif 41
Arsénopyrite 24, 25, 29, 30, 34, 38, 41, 42, 59, 60, 61, 62, 79, 80, 90, 95, 104, 116, 122, 124, 155, 159, 163, 166
Arsenuranospathite 29, 91, 92, 93, 95, 140. *Voir aussi* Uranospathite
Aschamalmite 26, 62
Astrocyanite-(Ce) 120
Athabascaïte 63
Autunite 24, 25, 29, 37

B

Barytine 25, 29, 31, 34, 36, 38, 39, 40, 42, 51, 70, 73, 74, 75, 115, 121, 125, 128, 130, 131, 132, 133, 134, 135, 137, 154, 155, 156, 158, 159, 163, 167
Barytine plombifère 24, 25, 75

Bassetite 24, 25, 27, 29, 63, 82, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 121
 Bassetite-vochtenite 24
Becquerelite 29, 33, 81, 82, 84
Berthiérine 117
Berzelianite 63, 104
Beudantite 29, 30
 Beudantite-hidalgoïte 101, 115
Beyerite 24, 25, 115, 116
Bijvoetite-(Y) 120
Billiétite 27, 29, 32, 35, 81, 82, 84, 90, 111
Biotite 17, 24, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 41, 51, 118, 125, 126, 127
Bismuthinite 26, 29, 41, 60, 62, 63
Bismuth natif 26, 29, 30, 41, 57, 59, 61, 62, 63, 79, 136
Bismutite 29, 30, 89, 91, 101, 103, 104, 113, 116, 117
Bohdanowiczite 63
Bornite 41
Borosilicate de Fe 41
Bournonite 39, 40
Brannérite 31, 33, 37, 51, 54, 69, 75, 128, 153
Brochantite 29, 30, 91, 106, 116
Brookite 34, 37, 38, 53, 68, 69, 75
Bursaite 63

C

Calcioancylite 120
 Calcioancylite-(Nd) 33, 97, 117, 119, 120, 121, 127, 157
Calcite 24, 25, 26, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 38, 40, 41, 43, 45, 46, 51, 52, 53, 54, 59, 60, 67, 68, 70, 71, 73, 75, 76, 78, 80, 86, 100, 106, 116, 120, 124, 125, 126, 127, 129, 130, 131, 133, 158, 163, 163 183, 167, 169
Cannizzarite 67, 79
Carbonate d'uranyle 86, 89, 116, 157
Carbonates 67, 70, 81, 82, 86, 104, 106, 129, 130, 167, 169
Carnotite 24, 25, 26, 81, 82, 100, 140
Cassitérite 34, 37, 42, 68, 78, 80, 162
Célestine 132, 135, 137, 156
Cérianite-(Ce) 33, 120, 121, 157
Cérusite 24, 25, 27, 29, 30, 89, 101, 115, 116
 Hydrocérusite 143
Chalcopryrite 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 34, 38, 40, 41, 45, 46, 59, 60, 62, 64, 65, 89, 91, 103, 106, 107, 111, 115, 116, 133, 135, 136, 139, 154, 155, 162
Chalcostibite 40
Chamosite 29, 30, 31, 53, 63, 73, 80, 119, 124, 127, 129, 159, 163
Chernikovite 93
Chernovite-(Y) 38, 42, 51, 55, 56, 57, 79, 159, 163, 164
Chlorapatite. *Voir* Apatite

Chlorite 12, 24, 28, 29, 31, 32, 33, 34, 38, 39, 41, 46, 51, 52, 61, 62, 69, 70, 73, 74, 79, 80, 89, 93, 95, 100, 101, 106, 115, 116, 118, 119, 120, 153
Clausthalite 35, 63, 64, 104
Cleusonite 37, 52
Clinochlore 24, 25, 26, 29, 30, 56, 59, 67, 73, 100, 157
Clinochlore vanadifère 24, 31, 32, 60, 73, 100
Clinozoïsite 71
Coconinoïte 29, 82, 106, 113, 115
Al-coconinoïte 82
Coffinite 24, 25, 26, 29, 30, 31, 35, 38, 46, 52, 53, 54, 55, 61, 73, 74, 75, 78, 79, 80, 89, 91, 93, 95, 101, 127, 136, 157, 163, 164
Compreignacite 33, 34, 81, 82, 83, 84, 86, 89, 121
Cookéite 38, 73
Copiapite 118, 135, 154
Coquimbite 29, 118
Cosalite 26, 62, 63, 136, 138, 139, 155
Covellite 41, 166
Crichtonite 37, 51
Cubanite 41
Cuivre natif 29, 30, 116
Cuprite 29, 116
Cuprobismutite 41
Curiénite 26, 100, 101
Curite 85, 86

D

Datolite 74
Decrespignyite-(Y) 120
Dendrite de Mn 24, 117
Dendrites 25
Descloizite 115
Devilline 89, 116
Dewindtite 33, 82, 93, 95, 96
Diopside. *Voir* Pyroxène
Djurléite 29, 30, 116
Dolomite 31, 51, 70, 74, 104
Dumontite 95

E

Épidote 27, 29, 37, 41, 43, 67, 71, 72, 73, 79, 100, 157
Épidote vanadifère 31, 67, 73
Epsomite 156
Érythrite 29, 107, 117
Eskebornite 63

F

Feldspath 12, 26, 31, 32, 36, 39, 51, 76, 93, 125, 128, 131
Fergusonite-(Y) 37, 52
Ferroselite 104
Fluorapatite. *Voir* Apatite
Fluorite 22, 24, 26, 28, 29, 30, 32, 38, 39, 42, 51, 69, 70, 72, 74, 120, 121, 128, 131, 133, 158, 159
Anthozonite 69
Fluorocarbonate 34, 38
Fourmariérite 29, 82, 84, 86, 92

Françoisite
Françoisite-(Ce) 27, 29, 30, 82, 91, 92, 95, 96, 97, 98, 99, 121, 157, 157 183, 164
Françoisite-(Nd) 29, 82, 92, 96, 97, 120
Fullerènes 57, 79, 168

G

Gadolinite 74
Gadolinite-(Y) 74
Galène 24, 25, 29, 30, 32, 34, 38, 39, 40, 41, 42, 49, 57, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 70, 78, 101, 113, 115, 116, 130, 132, 133, 134, 137, 138, 139, 143, 152, 154, 155, 156, 162, 163, 166, 167
Galène sélénifère 24, 25, 26, 30, 31, 60, 61, 62, 63, 73, 79, 168
Graphite 26, 28, 29, 31, 41, 57, 79, 128, 129, 130, 149, 150, 151, 152, 153, 167
Grenat 12, 34, 37, 76
Almandin 28, 29, 37
Grossulaire 29
Grossulaire. *Voir* Grenat
Groupe gadolinite-datolite 74
Guanajuatite 60
Guilleminite 82, 99, 103, 104, 117, 121
Pb-guilleminite 82, 103, 157
Gummite 12, 19, 20, 32, 84, 86, 102 *Voir aussi* Pechblende
Gypse 18, 24, 25, 29, 30, 87, 91, 93, 106, 107, 108, 116, 117, 118, 132, 135, 155, 156, 169
Gysinite-(Nd) 120

H

Halogénure 69
Halotrichite 29, 118
Hedleyite 41
Hématite 29, 32, 33, 34, 37, 38, 41, 51, 56, 70, 73, 122, 127, 128, 167
Hémimorphite 24, 25, 115
Heyrovskýite 62
Hidalgoïte 101, 115
Hingannite
Hingannite-(Y) 26, 73, 74
Hingannite-(Yb) 74
Huttonite 75
Hyalite 24, 25, 37, 87, 89, 102, 117, 118
Hydrocérusite. *Voir* Cérusite
Hydrozincite 41

I

Illite 18, 29, 30, 106, 118, 119, 144, 159
Ilménite 29, 38, 41, 51, 67, 75

J

Jáchymovite 29, 82, 105, 106, 107, 112
Jarosite 24, 25, 26, 27, 29, 30, 36, 37, 39, 70, 87, 90, 91, 92, 93, 95, 106, 108, 115, 117
Plumbojarosite 115

Johannite 29, 82, 106, 107, 108, 111, 112, 135, 155, 159
Pseudojohannite 29, 82, 105, 106, 107, 108, 109, 112, 157
Joséite-B 41, 65

K

Kahlerite 93
Métakahlerite 82, 93, 95
Kaïnosite-(Y) 26, 34, 55, 74, 79
Kamotoïte-(Y) 33, 82, 84, 86, 87, 88, 89, 120, 121, 157, 164
Kaolinite 93, 97, 119
Kasolite 24, 25, 27, 29, 30, 31, 34, 37, 82, 85, 86, 87, 89, 90,
101, 116, 143, 144
Kténasite 29, 30, 106, 108, 116, 117

L

Laïtakarite 29, 30, 46, 57, 60, 61, 63, 64, 65, 66, 67, 79, 103,
104, 116, 117, 136, 137, 138, 139, 154, 157, 157 183, 162,
163
Lanarkite 143
Langite 29, 101, 116
Lepersonnite 120
Lépidocrocite 117
Lillianite 26, 29, 30, 38, 62, 63, 64
Limonite 29, 30, 35, 37, 40, 41, 55, 87, 101, 103, 115
Löllingite 41

M

Magnésio-hornblende. *Voir* Amphibole
Magnésiozippéite. *Voir* Zippéite
Magnétite 37, 41, 116
Malachite 24, 29, 30, 34, 41, 91, 103, 104, 116, 117, 143
Marcasite 61
Marécottite 27, 29, 82, 105, 106, 107, 108, 110, 112, 113, 114,
121, 157, 158, 159, 164, 166, 170
Marthozite 29, 82, 103, 104, 117, 121
Masuyite 29, 31, 34, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 101, 120
Matière organique 56, 78
Méta-autunite 24, 25, 29, 81, 82, 90, 91, 92, 93, 95
Métakahlerite. *Voir* Kahlerite
Métanováčekite. *Voir* Nováčekite
Métaschoepite. *Voir* Schoepite
Métatorbernite. *Voir* Torbernite
Métatyuyamunite. *Voir* Tyuyamunite
Mica blanc 36, 67, 100, 125
Mica uranifère 19, 30, 81, 82, 90, 91, 92, 93, 95
Microcline 34
Mirabilite 156
Mixite 29, 30, 89, 101, 116
Molybdénite 76, 78, 131, 156
Monazite 24, 28, 29, 34, 35, 37, 38, 42, 54, 55, 56, 71, 75, 76,
97, 115, 120, 125, 126, 127, 128, 137, 140
Monazite-(Ce) 25, 38, 75, 79, 80, 158
Mottramite 26, 115
Mundite 99
Muscovite 26, 28, 29, 33, 34, 74, 157
Muscovite vanadifère 74, 100
Séricite 28, 33

N

Naumannite 27, 63, 64
Nolanite 24, 25, 67, 68, 78, 79, 100, 157
Nouveau carbonate d'uranyle et de Pb 89
Nováčekite 82, 86, 91, 92, 95
Métanováčekite 82, 92
Nuffieldite 40

O

Olsacherite 104
Or natif 33, 34, 40, 41, 51, 59
Orthoclase 26, 28, 29, 33, 34, 38, 44, 70, 115, 126, 127
Adulaire 70, 115
Oxy-hydroxyde de Mn amorphe 117, 157
Oxy-hydroxyde de plomb 157
Oxy-hydroxyde de vanadium 162
Oxy-hydroxyde d'uranyle 81, 83, 84, 85, 101, 121, 143
Oxy-hydroxydes de fer 162

P

Paragonite 18
Paraguanajuatite 63
Paratooite-(La) 120
Parsonsite 99
Paulscherrerite 82
Pb-barytine. *Voir* Barytine
Pb-guilleminite. *Voir* Guilleminite
Pechblende 19, 20, 24, 26, 27, 28, 29, 31, 32, 34, 35, 41, 43,
45, 46, 49, 50, 97, 137, 158, 168
Pentlandite 29
Phosphate 37, 38, 67, 74, 81, 89, 90, 93, 96, 99, 147
Phosphuranylite 29, 82, 92, 95, 96, 97
Phuralumite 29, 82, 99
Plagioclase 28, 29, 41, 53, 127
Posnjakite 116
Poubaite 63
Prehnite 18, 54
Pseudojohannite. *Voir* Johannite
Pumpellyite 18
Pyrite 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 38, 39,
40, 41, 42, 49, 51, 52, 55, 56, 59, 60, 61, 62, 64, 65, 70, 73,
79, 82, 87, 90, 91, 93, 99, 103, 104, 106, 107, 113, 116, 117,
118, 121, 122, 131, 132, 133, 135, 136, 138, 154, 155, 156,
158, 159, 162, 163, 166, 168
Pyrobitume 24, 25, 26, 43, 70, 78, 80, 129, 131, 155, 163,
164, 169
Pyrophyllite 18
Pyroxène 41
Diopside 29, 41, 42
Pyrrhotite 26, 28, 29, 30, 38, 41, 59, 61, 67, 154, 158

Q

Quartz 18, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36,
37, 38, 39, 40, 41, 43, 45, 46, 47, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 59,
60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 73, 74, 75, 76,
78, 79, 89, 90, 92, 93, 97, 99, 101, 111, 115, 116, 117, 118,
121, 122, 123, 124, 126, 128, 129, 131, 133, 135, 139, 143,
156, 162, 163, 164, 166, 168, 169

R

Rabejacite 29, 82, 105, 106, 107, 108, 112, 113, 121, 157, 159
Clinorabejacite 108, 110
Pseudorabejacite 82
Rameauite 31, 34, 81, 82, 84, 121
Riomarinaite 117
Römerite 29, 118, 135, 155
Roscoélite 26, 67, 74, 100
Rosickýite 116, 117
Rutherfordine 29, 82, 87
Rutile 26, 31, 33, 34, 37, 38, 51, 54, 68, 69, 75, 162

S

Samarskite-(Y) 52
Sauconite 33, 117, 119
Scheelite 28, 29, 31, 37, 41, 42, 51, 75, 76, 77, 78, 80, 115, 116, 162
Schoepite 29, 81, 82, 83, 92, 106, 121
Métaschoepite 81, 82, 83, 84
Schröckingerite 29, 81, 82, 86, 106, 113, 121, 162
Schuilingite
Schuilingite-(Nd) 120
Séléniosels 45, 49, 63, 136, 138
Sélénioewibullite. *Voir* Weibullite
Sélénite d'uranyle 103, 104, 121
Sélénium natif 29, 30, 99, 103, 104, 117
Séléniures 29, 57, 60, 63, 64, 70, 101, 103, 104, 113, 115, 116, 131, 134, 136, 137, 138, 154, 155, 156, 166, 169
Sénaïte 37, 38, 39, 42, 51, 52, 53, 56
Séricite. *Voir* Muscovite
Shabaïte-(Nd) 120
Sidérite 29, 30, 40, 46, 70, 106
Silicate d'uranyle 101
Silicates 37, 67, 71, 81, 82, 85, 89, 101, 166
Sillénite 29, 30, 103, 117
Simplotite 100
Skuppenite 63
Skłodowskite 101, 102
Smectite 119
Soddyite 102
Součekite 63
Soufre natif 99, 117
Sphalérite 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 38, 40, 41, 42, 59, 60, 61, 62, 70, 89, 93, 99, 115, 117, 120, 132, 133, 137, 154, 155, 156, 162
Spriggite 85
Stibine 40, 124, 166
Stilbite. *Voir* Zéolite
Stolzite 38, 115
Studtite 29, 82, 83
Métastudtite 83
Sulfate 29, 67, 74, 82, 83, 86, 90, 99, 104, 105, 106, 107, 110, 113, 116, 117, 118, 121, 128, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 146, 154, 155, 156, 168, 169
Sulfate de bismuth 117
Sulfate de Fe 30, 118, 135
Sulfate d'uranyle 30, 135, 157, 183, 158, 163, 164
Sulfate d'uranyle et de calcium (nouveau) 113, 157
Sulfate d'uranyle (nouveau) 105

Sulfosel 24, 27, 40, 42, 57, 59, 61, 62, 64, 65, 67, 73, 79, 89, 113, 116, 136, 154, 155, 156, 166, 169
Sulfosel Pb-Sb 25
Sulfure 29, 41, 52, 57, 59, 62, 64, 70, 90, 97, 105, 106, 113, 131, 132, 133, 134, 135, 136, 145, 154, 155, 156, 168, 169
Synchysite 34, 38, 70, 75
Synchysite-(Ce) 38, 70, 71, 79

T

Tennantite 41
Tétradymite 65
Tétraédrite 39, 40
Thorite 34, 35, 37, 42, 54, 55, 75, 76, 80, 138, 162
Uranothorite 54
Titanite 29, 30, 31, 33, 35, 38, 41, 54, 55, 75
Todorokite 38
Topaze 33, 34, 68, 162
Torbernite 32, 37, 82, 90
Métatorbernite 24, 25, 33, 82, 90, 91, 95, 96, 143, 144, 145
Tourmaline 12, 33, 34, 37, 52
Schörl 52
Troilite 156
Tungstate 67, 74
Tyuyamunite 24, 25, 26, 29, 82, 90, 100, 101
Métatyuyamunite 82, 100

U

UO₃-CaO-SO₄ (nouveau) 82
UO₃-PbO-CO₃ (nouveau) 82
Upalite 99
Uranates de Pb 30
Uraninite 11, 19, 20, 21, 22, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 37, 41, 42, 43, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 60, 63, 64, 65, 70, 71, 73, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 89, 90, 91, 93, 96, 97, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 106, 107, 111, 112, 116, 117, 119, 120, 121, 127, 128, 129, 136, 137, 138, 139, 140, 141, 143, 145, 146, 157-183, 158-183, 159-183, 162-183, 163-183, 164, 164-183, 168, 169, 170
Uranocircite 91, 140
Uranophane 19, 24, 27, 28, 29, 32, 35, 37, 41, 43, 44, 81, 83, 84, 85, 86, 87, 89, 90, 91, 92, 93, 95, 96, 97, 101, 102, 103, 111, 119, 120, 121, 140, 143, 144, 145, 159
Uranophane- α 25, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 82, 87, 101, 102, 142, 143, 144, 157, 159, 163
Uranophane- β 25, 33, 102, 143, 144
Uranopilite 29, 81, 82, 92, 105, 106, 107, 108, 112, 114, 121, 155, 158, 159, 166
Métauranopilite 107
Uranospathite 29, 82, 91, 95
Arsenuranospathite 82, 91, 92, 93, 95, 111, 140
Uranosphaerite 82, 86
Uranospinite 29, 82, 86, 92

V

Vanadate 100
Vanadates d'uranyle 99
Vanadinite 143, 144

Vandendriesschéite 27, 29, 34, 35, 43, 81, 82, 83, 84, 85, 86,
87, 101, 102, 111, 143
V-clinochlore 67
Vermiculite 29, 30, 118, 119, 144, 159
Vésuvianite 28, 29
Vitrinite 18, 36
V-muscovite. *Voir* Muscovite
Vochtenite 24, 25, 29, 63, 82, 91, 92, 93, 94, 96
Voltaïte 29, 118, 135, 155

W

Wad 33, 38, 117, 119, 120, 121, 157
Wakefieldite-(Y) 55
Walpurgite 29, 82, 99, 103, 117
Watkinsonite 63
Weibullite 29, 30, 45, 64, 65, 66, 67, 79, 136, 138, 139, 154,
157, 163, 166
Séliowiweibullite 29, 30, 64, 65, 66, 67, 79, 157, 157 183
Widenmannite 27, 82, 86, 89
Wittite 29, 30, 45, 63, 64, 65, 67, 79, 99, 103, 111, 117, 136,
138, 139, 154, 157, 157 183, 163
Wölsendorfite 29, 82, 84, 86, 87
Wulfénite 24, 25, 115, 116, 143, 144
Wulfénite arsenicale 24

X

Xénotime 55
Xénotime-(Y) 26, 37, 38, 51, 55, 56, 57, 74, 79, 115

Y

Yingjiangite 24, 25, 82, 95, 96
Yttrocolumbite-(Y) 52
Yttropyrochlore-(Y) 52

Z

Zéolite 37, 54, 102, 143, 145, 159
Stilbite 145
Zeunérite 29, 82, 91, 93, 99, 101, 102, 103, 106, 116
Métazeunérite 19, 29, 82, 91, 92, 95, 143, 144, 145
Zippéite 29, 81, 82, 83, 103, 105, 106, 107, 110, 113, 117, 121,
135, 155, 158, 158 183, 159
Magnésiozippéite 82, 105, 106, 110, 113, 157, 158
Natrozippéite 29, 82, 106, 110, 113
Zircon 26, 29, 31, 33, 34, 36, 37, 39, 42, 51, 54, 125, 137, 140,
158, 162
Znucalite 33, 82, 83, 86, 89
Zoïsite 29, 71
Thulite 71