

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

CENTRE DE RECHERCHE ET DE
FORMATION DOCTORALE EN
SCIENCES,
TECHNOLOGIE ET GEOSCIENCES



REPUBLIC OF CAMEROON

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

POSTGRADUATE SCHOOL
OF SCIENCES, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE

UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE DOCTORALE EN GEOSCIENCES
ET APPLICATIONS

LABORATOIRE DE GEOSCIENCES DES FORMATIONS SUPERFICIELLES
ET APPLICATIONS

CARACTERISATION SEDIMENTOLOGIQUE ET GEOCHRONOLOGIQUE
DES DEPOTS TITANES DE NYETE (KRIBI, SW-CAMEROUN)

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur/PhD en Sciences de la Terre

Spécialité : Géologie Minière et Ressources Pétrolières

Option : Géologie des Formations Superficielles

Par

BELINGA BELINGA Cédric

08X0057

Master en Sciences de la Terre



Soutenue publiquement le 11 janvier 2024 devant le jury composé de :

Président : NGOS Simon III, Professeur, Université de Yaoundé I

Rapporteur : EKOMANE Emile, Professeur, Université de Yaoundé I

Membres : ONANA Vincent Laurent, Professeur, Université de Yaoundé I

MVONDO OWONO François, Maître de Conférences, Université de Douala

NGUEUTCHOUA Gabriel, Maîtres de Conférences, Université de Yaoundé I

NGO BIDJECK Louise-Marie, Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Année 2024

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

CENTRE DE RECHERCHE ET
DE FORMATION DOCTORALE
EN SCIENCES TECHNOLOGIE
ET GÉOSCIENCES



REPUBLIC OF CAMEROON

THE UNIVERSITY OF YAOUNDE I

POSTGRADUATE SCHOOL OF
SCIENCE, TECHNOLOGY
AND GEOSCIENCES

ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE DE DOCTORAT/PhD

Spécialité : **Géologie Minière et Ressources Pétrolières**

Option : **Géosciences des Formations Superficielles**

Nom et Prénoms du candidat : **BELINGA BELINGA Cédric**

Matricule : **08X0057**

Titre de la thèse : « **Caractérisation sédimentologique et géochronologique des dépôts titanés de Nyété (Kribi, SW-Cameroun)** ».

Date de soutenance : **Jeudi, le 11 janvier 2024.**

Nous soussignés, membres du jury de soutenance de la thèse de Doctorat PhD, attestons que le candidat a effectué toutes les corrections, conformément aux observations formulées lors de la soutenance.

En foi de quoi, la présente **Attestation de correction** lui est délivrée, pour servir et valoir ce que de droit.

Fait à Yaoundé, le

06/03/2024

Le Président du Jury


Pr NGOSIM Simon

Les Membres



BIDJECK L. N.

*À mon petit frère,
Zo'onyabe Besinga Eric[†]*

REMERCIEMENTS

La thèse de doctorat représente un travail qui s'inscrit dans la durée. Pour cette raison, elle constitue le fil conducteur d'une tranche de vie de son auteur, parfois au crépuscule de la candeur étudiante, et souvent à l'aube de la maturité scientifique. De nombreuses personnes se trouvent ainsi de manière fortuite ou non entre le doctorant et son doctorat. Ce sont ces personnes que j'aimerais mettre en avant dans ces remerciements.

Je remercie **JE SUIS** à travers le Professeur Ekomané Emile, Directeur de cette thèse, pour m'avoir accueilli dans son équipe de recherche, proposé ce sujet et mis tous les moyens à ma disposition et avoir permis que les portes me soient toujours ouvertes pour réaliser ce travail de thèse. Qu'il soit aussi remercié pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je tiens vivement à remercier le Professeur Bineli Betsi Thierry, qui a pris en charge la réalisation des analyses spécifiques sur le rutile et l'ilménite. En me permettant d'obtenir ces résultats, il a rendu possible la réalisation de ce travail. Il a donc mon entière gratitude.

Vivement merci à Alexandra Elbakyan qui, à travers son site web scraping, m'a permis de consulter gratuitement plusieurs articles scientifiques payants.

Au Professeur Ndjigui Paul-Désiré, Chef du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Yaoundé I à qui, j'exprime mes remerciements les plus sincères pour sa bienveillance et ses précieux conseils.

J'adresse mes sincères remerciements à tous les enseignants qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé mes réflexions et ont accepté de répondre à mes questions durant mes recherches. Je pense particulièrement aux Professeurs Ngos III Simon, Ndam Ngoupayou Jules Rémy, Yongue Fouateu Rose, Kamgang Pierre, Nkoumbou Charles, Onana Vincent Laurent, Yéné Atangana Joseph Quentin, Ngueutchoua Gabriel, Bisso Dieudonné, Tchouankoué Jean Pierre, Ganno Sylvestre, Ngo Bidjeck Louise Marie, Temga Pierre, Njilah Isaac Konfor, Abossolo Monique, Mbida Yem, les docteurs Eyong John Takem, Feumba Roger.

Je remercie tous mes aînés académiques, camarades et thésards avec qui j'ai partagé mes études et notamment ces années de thèse, Dr Bissé Salomon Bertrant, Dr Bokanda Eric Ekoko, Dr Yugyé Jules Alex, Dr Ekoka Armel, Dr Ngo'o Ze Arnaud, Dr Mbanga Nyobè Jules, Dr Nkoa Serge, Dr Menanga Renaud, Dr Akono Daniel Florent ; Ashukem Ethel Nkongho, Onana Eman Léande, Ngo Mapuna Elise, Ngo Bilong Totancine, Nzeusseu Valentino, Tonye Marie Diane, Ngo Maih Marie Priscille, Tsamnye Justin-Junior, Deffo Ferdinand et Enock Embom christophe.

Mes sincères remerciements vont également aux doctorants Onana Jacques Bertrand, Wongolo Djombol Michel, Abou'ou Ango Thierry et Ngo Bandong Patricienne, pour leur participation active aux travaux de terrain. Je ne pourrais pas oublier de remercier le défunt monsieur Bidou Robert, ancien Chef du village de Nkolembonda, ainsi que le guide Mefo Edmond pour leur hospitalité et leur aide inconditionnelle lors des différentes campagnes de terrain.

Je remercie mes parents, mon père Belinga Blaise et ma mère Mendo Eveline pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis. Ma reconnaissance envers eux est inexprimable. Merci à vous mes chers frères et sœurs, oncles et tantes ; vous qui m'avez toujours poussé vers l'avant et cru en moi.

Je ne peux oublier Abossolo Paul Franck et Mbiam Obame Huster Maginot qui, m'ont offert l'amitié. Une amitié plus précieuse que l'argent, plus que le talent, c'est presque la famille. Une amitié comme celle-là, c'est immense, c'est l'étoffe même de la vie, alors merci, merci pour ma vie.

J'ai une pensée toute particulière pour le Professeur Eno Belinga Samuel Martin dont la mémoire partagée n'est pas étrangère à mon goût pour la géologie.

Au demeurant, que tous ceux dont j'oublie certainement les noms et qui m'ont soutenu d'une manière ou d'une autre, trouvent ici mes sentiments de reconnaissance renouvelée.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	ii
TABLE DES MATIERES	iv
LISTE DES FIGURES	ix
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES ABREVIATIONS	xiv
RESUME.....	xv
ABSTRACT	xvi
INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : MILIEU NATUREL	5
Introduction	6
I.1. Contexte géographique	6
I.1.1. Localisation de la zone d'étude.....	6
I.1.2. Climat.....	6
I.1.3. Flore	10
I.1.4. Sols.....	10
I.1.5. Orographie	13
I.1.6. Hydrographie	13
I.2. Milieu socioculturel et activités économiques.....	16
I.2.1. Milieu socioculturel	16
I.2.2. Activités économiques	16
Conclusion.....	16
CHAPITRE II : REVUE DE LITTERATURE	17
Introduction	18
II.1. Définition et formation des placers	18
II.2. Caractères pétrographiques et géochimiques des sédiments.....	20
II.2.1. Définition et classification des minéraux lourds	20
II.2.2. Stabilité des minéraux lourds	20

II.2.3. Caractères physiques des particules sédimentaires	22
II.2.4. Caractères géochimiques des sédiments	24
II.3. Généralités sur le titane	25
II.3.1. Ressources en titane.....	26
II.3.2. Evolution minéralogique des minéraux de titane	28
II.3.3. Principaux dépôts de titane.....	29
II.4. Minerais de titane : ilménite, rutile	31
II.4.1. Propriétés physico-chimiques de l'ilménite et modes d'occurrence	31
II.4.2. Généralités sur le rutile.....	33
II.4.2.1. Composition chimique du rutile.....	33
II.4.2.2. Propriétés physiques du rutile.....	34
II.4.2.3. Chimie des roches hôtes du rutile	34
II.5. Rutile et ilménite dans les études de provenance	39
II.6. Utilisations et applications du titane	42
II.6.1. Utilisation du pigment de dioxyde de titane.....	42
II.6.1.1. Revêtements, plastique et peinture	42
II.6.1.2. Encres d'imprimerie et papier.....	44
II.6.1.3. Industries pharmaceutiques et cosmétiques.....	44
II.6.1.4. Textiles.....	45
II.6.1.5. Industrie alimentaire	45
II.6.1.6. Nanomatériaux de dioxyde de titane.....	45
II.6.2. Utilisation du titane métal.....	46
II.7. Productions minières et réserves du dioxyde de titane	46
II.8. Minéraux de titane au Cameroun	47
II.9. Contexte géologique.....	48
II.9.1. Complexes du Ntem et du Nyong.....	48
II.9.2. Groupe de Yaoundé	49

II.9.3. Syénites néphéliniques panafricaines	51
Conclusion.....	52
CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES	53
Introduction	54
III.1. Enquêtes	54
III.2. Travaux de terrain	54
III.2.1. Prospection alluvionnaire des minéraux de titane.....	54
III.2.2. Prospection géologique des différents types pétrographiques de la zone d'étude	57
III.3. Travaux en laboratoire	57
III.3.1. Analyses sédimentologiques	57
III.3.1.1. Analyse granulométrique.....	57
III.3.1.2. Analyse des minéraux lourds.....	58
III.3.1.3. Analyse morphoscopique	60
III.3.2. Analyse géochimique des sédiments.....	60
III.3.3. Analyses géochimiques des minéraux de titane	61
III.3.3.1. Analyse des éléments traces du rutile.....	61
III.3.3.2. Géochronologie U/Pb du rutile.....	62
III.3.3.3. Analyse des éléments majeurs de l'ilménite.....	63
III.3.4. Analyse pétrographique des roches.....	63
Conclusion.....	63
CHAPITRE IV : RESULTATS	64
Introduction	65
IV.1. Description macroscopique des ensembles lithologiques.....	65
IV.1.1. Métasyénites.....	65
IV.1.2. Quartzites micacés	67
IV.2. Description microscopique	68

IV.2.1. Métasyénites à texture granoblastique hétérogranulaire (MER01, MER10)....	68
IV.2.2. Syénites (MR02, MER05).....	70
IV.3. Caractérisation lithologique.....	72
IV.3.1. Description des concentrés de sédiments.....	72
IV.3.2. Description des puits.....	73
IV.3.2.1. Puits P1.....	73
IV.3.2.2. Puits P2.....	75
IV.3.2.3. Puits P3.....	75
IV.3.2. 4. Puits P4.....	76
IV.3.2. 5. Puits P5.....	77
IV.4. Caractérisation granulométrique.....	77
IV.4.1. Courbes granulométriques cumulatives.....	77
IV.4.2. Indices granulométriques des sédiments.....	81
IV.4.3 Histogrammes.....	81
IV.5. Caractérisation morphologique.....	84
IV.5.1. Morphologie du rutile et de l'ilménite.....	84
IV.5.2. Morphologie des grains de quartz.....	85
IV.6. Cortège des minéraux lourds.....	87
IV.7. Géochimie des sédiments.....	91
IV.7.1. Eléments majeurs.....	91
IV.7.2. Eléments traces.....	91
IV.7.3. Terres rares.....	97
IV.8. Géochimie des minéraux de titane.....	100
IV.8.1. Géochimie du rutile.....	100
IV.8.1.1. Thermométrie Zr dans le rutile.....	100
IV.8.1.2. Géochronologie U-Pb du rutile.....	102
IV.8.2. Géochimie de l'ilménite.....	103

Conclusion.....	106
CHAPITRE V : INTERPRETATION ET DISCUSSION.....	108
Introduction	109
V.1. Caractéristiques générales des dépôts	109
V.1.1. Environnement sédimentaire des dépôts	109
V.1.2. Nature des roches sources et degré d'altération	113
V.1.3. Contexte paléotectonique	118
V.2. Pétrogenèse du rutile	120
V.3. Formation du rutile pendant le métamorphisme panafricain	125
V.4. Types d'ilménite de Nyété	126
V.5. Aspects industriels de l'ilménite de Nyété.....	127
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	131
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	134
PUBLICATIONS	135

LISTE DES FIGURES

Figure 1.1. Carte de localisation.....	7
Figure 1.2. Carte climatique du Cameroun	8
Figure 1.3. Histogramme de précipitations (P) et de températures (T) de la zone de Kribi.	9
Figure 1.4. Type de végétation dans le plateau sud Cameroun.....	11
Figure 1.5. Vues partielles des végétations du site d'étude	12
Figure 1.6. Organisation générale du profil d'un sol ferrallitique	12
Figure 1.7. Carte orographique de la zone d'étude.	14
Figure 1.8. Carte hydrographique de la zone d'étude.	15
Figure 2.1. Diagramme de Hjülstrom. Relation entre la taille des particules et la vitesse du courant.	19
Figure 2.2. Détermination visuelle de la sphéricité et l'émoussé	23
Figure 2.3. Espèces minérales formées d'oxyde de titane	27
Figure 2.4. Teneur théorique en TiO ₂ dans diverses phases d'oxyde de Fe-Ti.....	27
Figure 2.5. Maille élémentaire de l'ilménite	32
Figure 2.6. Maille élémentaire du rutile	35
Figure 2.7. Utilisation du titane en 2020	43
Figure 3.1. Carte d'échantillonnage des alluvions et des roches dans le site d'étude.....	55
Figure 3.2. Schéma du protocole de traitement des minéraux de titane sur le terrain.	56
Figure 3.3. Pannage sur le terrain.....	56
Figure 3.4. Oxydes de fer issus des éluvions à 392 m d'altitude.	56
Figure 3.5. Colonne de tamis et tamiseuse.....	59
Figure 3.6. Balance de précision.	59
Figure 3.7. Disposition des équipements pour la séparation des minéraux par décantation gravitaire.....	59
Figure 4.1. Affleurements de métasyénites	66
Figure 4.2. Aspect macroscopique des métasyénite.....	66

Figure 4.3. Lit quartzo-feldspathique portant une bande d'oxyde de fer.....	76
Figure 4.4. Quartzite micacé à manganèse dendritique.....	67
Figure 4.5. Aspects macroscopique et microscopique (LPNA et LPA) des métasyénites.....	69
Figure 4.6. Aspects macroscopique et microscopique (LPNA et LPA) des syénites.	71
Figure 4.7. Composition des concentrés de sédiments.....	74
Figure 4.8. Rutile inclus dans un fragment de quartzite.....	74
Figure 4.9. Logs lithologiques des puits	76
Figure 4.10. Courbes cumulatives semi-logarithmiques.....	80
Figure 4.11. D Histogrammes) et proportion des classes granulométriques des sables de rivières de Nyété.....	83
Figure 4.12. Photographies des grains de rutile et de l'ilménite de Nyété.....	84
Figure 4.13. Microphotographie des grains d'ilménite de Nyété.....	84
Figure 4.14. . Morphoscopie des grains de quartz des refus de tamis 0,250 mm et 0,50 mm des échantillons ME01, ME14, ME20 et ME23	85
Figure 4.15. Répartition des différentes formes de quartz dans les échantillons.....	85
Figure 4.16. Vue microscopique des différents minéraux lourds.....	87
Figure 4.17. Distribution des minéraux lourds de la fraction granulométrique 63–125 µm des échantillons analysés.	90
Figure 4.18. . Diagrammes de dispersion des éléments majeurs et traces dans les concentrés de sédiments en fonction de TiO ₂	94
Figure 4.19. Spectres des éléments.	95
Figure 4.20. Spectres multi-éléments t normalisés par rapport au manteau primitif pour les sédiments de Nyete.....	99
Figure 4.21. Spectres des terres rares des concentrés de sédiments normalisés pa rapport à la chondrite	99
Figure 4.22. Graphes de Tera-Wasserburg concordia et histogrammes pour les grains de rutile des alluvions de Nyété.....	102
Figure 5.1. Test de Friedman et Sanders appliqué aux sables de rivières de Nyété.....	111

Figure 5.2. Diagramme de discrimination binaire pour des échantillons de concentrés de sédiments provenant des rivières Nyété.	116
Figure 5.3. Diagrammes de discrimination du contexte tectonique pour les sédiments de rivières de Nyété.....	119
Figure 5.4. Discrimination Nb-Cr des roches sources et histogrammes de fréquence des estimations de la température du Zr dans le rutile.....	122
Figure 5.5. Cartes u-xrf du rutile alluvial de Nyété.	122
Figure 5.6. Diagrammes de ratio des éléments	124
Figure 5.7. Diagrammes de dispersion des compositions d'ilménite de Nyété.	127
Figure 5.8. Diagrammes de dispersion des compositions Mg en fonction de Mn d'ilménite de Nyété	129

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1. Données de précipitations et températures de la station météorologique de Kribi	9
Tableau 2.1. Echelle et dénomination granulométrique.....	22
Tableau 2.2. Classification de certains gisements de minéraux de titane en fonction de leur cadre géologique et des processus par lesquels ils se sont formés.....	30
Tableau 2.3. Propriétés physiques de l'ilménite.	32
Tableau 2.4. Paramètres physiques de certains polymorphes de TiO ₂	35
Tableau 2.5. Exemples de quelques travaux antérieurs sur la provenance du rutile.....	41
Tableau 2.6. Liste des roches naturelles contenant du rutile avec des éléments économiquement importants.	41
Tableau 2.7. Production minière (en milliers de tonnes) et réserves estimées (en millions de tonnes) de minerai de titane.....	47
Tableau 4.1. Masse des refus, pourcentages simples et cumulés des échantillons par maille des sédiments.	78
Tableau 4.2. Caractéristiques granulométriques des sables de rivières de Nyété.	82
Tableau 4.3. Inventaire des grains de quartz en pourcentage.....	86
Tableau 4.4. Caractéristiques microscopiques des minéraux lourds.....	88
Tableau 4.5. Inventaire des minéraux lourds en pourcentage (%).	89
Tableau 4.6. Teneurs en éléments majeurs (%) et rapports dans les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.....	92
Tableau 4.7. Teneurs en éléments traces (ppm) dans les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.	93
Tableau 4.8. Coefficient de corrélation entre les paramètres chimiques pour les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.....	96
Tableau 4.9. Teneurs en terres rares (ppm) et quelques rapports inter-élémentaires dans les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.....	98
Tableau 4.10. Compositions en éléments traces (ppm) et températures calculées (°C) des grains de rutile.....	101

Tableau 4.11. Composition chimique des grains d'ilménites des sédiments de Nyété : oxydes (%).....	104
Tableau 4.12. Synthèse des données chimiques (%) des ilménites des sédiments de Nyété.	105
Tableau 4.13. Chimie de l'ilménite des sédiments de Nyété.	105
Tableau 5.1. Résumé des âges métamorphiques enregistrés dans le Groupe de Yaoundé. ...	125
Tableau 5.2. Teneurs maximales d'impuretés dans les concentrés de l'ilménite convenant au procédé de pigmentation au sulfate	130

LISTE DES ABREVIATIONS

Amp	: Amphibole
Ap	: Apatite
CIA	: Chemical Index Alteration
DRX	: Diffraction des rayons X
DSSC	: Dye-sensitized solar cell
GPS	: Global positioning system
HREE	: Heavy rare earth element
ICP-AES	: Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry
ICP-MS	: Inductively coupled plasma-mass spectrometry
ICV	: Index compositional variation
IRGM	: Institut de recherches géologiques et minières
Kt	: Milliers de tonnes
LA-ICP-MS	: Laser ablation- inductively coupled plasma-mass spectrometry
LPA	: Lumière polarisée analysée
LPNA	: Lumière polarisée non analysée
LREE	: Light rare earth element
Mc	: Muscovite
Mz	: Grain moyen
Op	: Orthopyroxène
PAAS	: Post-archean average australian shale
PIA	: Plagioclase index alteration
Per	: Perthite
Pl	: Plagioclases
PVC	: Concentration volumique du pigment
Qtz	: Quartz
REE	: Rare earth element
Ski	: Skewness
So	: Sorting index
SW	: Sud-Ouest
UCC	: Upper continental crust
UNB	: University of New Brunswick
u-XRF	: Microfluorescence aux rayons X
USGS	: U.S. Geological survey
UV	: Ultra-violet

RESUME

La zone côtière dans le Sud-Ouest Cameroun abrite des indices de minéraux de titane dans les dépôts alluvionnaires, plus précisément dans les sédiments de rivières de Nyete. Afin de caractériser les minéraux de titane et de déterminer leurs roches sources, les observations sur le terrain, ainsi que les analyses de géochimie minérale et géochronologique U-Pb ont été effectuées sur des grains de rutile et d'ilménite. De plus, divers paramètres sédimentologiques et géochimiques ont été appliqués aux sédiments associés aux minéraux de titane sus-évoqués. A partir des observations sur le terrain, il a été constaté que la succession générale des dépôts est constituée, du haut vers le bas, de deux principaux lithofaciès, les argiles et les sables graveleux. Dans ces sables sont différenciés les grains de rutile et d'ilménite anguleux à subarrondis.

En utilisant les données géochimiques des sédiments étudiés, il est constaté que les sédiments sont immatures et que les roches sources felsiques et mafiques qui, sont associées à un cadre initial de marge continentale passive, ont subi une intense altération chimique.

La géochimie du rutile montre des concentrations de Cr, Nb et Zr variant de 418 à 582 ppm, de 201 à 4070 ppm et de 60 à 272 ppm, respectivement. Le diagramme discriminant des zones sources basé sur les concentrations de Cr-Nb indique que la majorité du rutile étudié provient des métapélites, tandis que quelques grains de rutile dérivent des roches métamaïfiques. Les températures de formation du rutile calculées à $P = 10$ kbar (basées sur la géothermométrie du Zr-*in* rutile) varient de 528 à 635 °C, avec une température moyenne de 595 °C. Le géothermomètre Zr-*in* rutile a donné des températures concordantes pour les rutilites d'origines métapélitique et métamaïfique. Ceci démontre que les roches sources des rutilites alluviaux ont subi un métamorphisme similaire du faciès des amphibolites. La datation U-Pb LA-ICP-MS du rutile a donné des âges compris entre 534 et 760 Ma environ (Néoprotérozoïque moyen à tardif), ce qui correspond à l'âge de l'orogénèse panafricaine.

Par ailleurs, les grains d'ilménite étudiés présentent des teneurs moyennes en TiO_2 (48,41%), MnO (3,06 %) et V_2O_5 (2,15%), indiquant des roches composites, felsiques et mafiques, probablement des syénites de la zone d'étude. Les roches métamorphiques du faciès des amphibolites du Groupe de Yaoundé et les métasyénites qui affleurent dans la zone côtière du Sud-Ouest du Cameroun semblent être les principales roches sources des grains de rutile et d'ilménite alluviaux dans la zone d'étude.

Mots clés : *SW Cameroun, rutile et ilménite, éléments majeurs et traces, roches sources, orogénèse panafricaine, marge passive.*

ABSTRACT

The coastal zone in southwest Cameroon hosts indices of titanium minerals in alluvial deposits, more precisely in the river sediments of Nyété. In order to characterise the titanium minerals and determine their source rocks, field observations as well as mineral geochemistry and geochronological analyses were carried out on rutile and ilmenite grains. In addition, various sedimentological and geochemical parameters were applied to sediments associated with the above-mentioned titanium minerals were discussed. From the field observations, it was found that the general succession of the deposits is made up, from top to bottom, of two main lithofacies, namely clays and sands. In these sands, rutile and ilmenite grains are differentiated from angular to subrounded.

Using the geochemical data of the studied sediments, it is found that the sediments are immature and that the felsic and mafic source rocks, which are associated with an initial passive continental margin setting, have undergone a high degree of chemical alteration.

The rutile geochemistry shows Cr, Nb and Zr concentrations ranging from 418 to 582 ppm, 201 to 4070 ppm and 60 to 272 ppm, respectively. The source zone discriminant diagram based on Cr-Nb concentrations indicates that the majority of the rutile studied is derived from metapelitic rocks, while a few rutile grains are derived from metamafic rocks. The calculated rutile formation temperatures at $P = 10$ kbar (based on Zr-in rutile geothermometry) range from 528 to 635 °C, with an average temperature of 595 °C. The Zr-in rutile geothermometer gave concordant temperatures for rutiles of metapelitic and metamafic origins. This demonstrates that the source rocks of the alluvial rutiles underwent similar amphibolite facies metamorphism. U-Pb LA-ICP-MS dating of the rutile yielded ages between about 534 and 760 Ma (Middle to Late Neoproterozoic) which corresponds to the age of the Pan-African orogeny.

Furthermore, the ilmenite grains studied have average TiO_2 (48.41%), MnO (3.06%), and V_2O_5 (2.15%) contents, indicating composite rocks, felsic and mafic, probably syenites in the study area. The amphibolite facies metamorphic rocks of the Yaoundé Group and the metasyenites that outcrop in the southwestern coastal zone of Cameroon appear to be the main source rocks for the alluvial rutile and ilmenite grains in the study area.

Keywords: *SW Cameroon, rutile and ilmenite, major and trace elements, source rocks, Pan-African orogeny.*

INTRODUCTION GENERALE

Les minéraux de titane tels que le rutile, l'ilménite et le leucoxène sont principalement utilisés comme matière première dans l'industrie mondiale du pigment, sous la forme d'oxyde TiO_2 (Elsner, 2010). Outre le titane, plusieurs éléments tels que le vanadium, le phosphore, le hafnium et le fer sont également extraits de ces minéraux. Les minéraux de titane sont généralement extraits des roches cristallines saines et altérées, et des sédiments non consolidés (Rahman et al., 2020). Les processus magmatiques, hydrothermaux, métasomatiques et métamorphiques sont des processus importants pour le développement des dépôts primaires, tandis que l'altération, l'érosion et le transport des sédiments sont des processus importants pour le développement des dépôts secondaires (Dill, 2010). Ces derniers peuvent être subdivisés en dépôts fluviaux et dépôts alluviaux littoraux. Le titane utilisé dans l'industrie provient en majorité des minéraux lourds de sables, dépôts de placers, enrichis en agrégats rutile-ilménite (Force, 1991).

Puisque la forte croissance économique des pays émergents a entraîné une augmentation des prix, l'expansion du marché du pigment de titane sera également plus forte au cours des prochaines années. Ces nouvelles perspectives dans le marché du titane entraînent un regain de l'exploration des indices de titane en Afrique. Au Cameroun, les minéraux lourds présents dans les dépôts alluviaux et résiduels (Stendal et al., 2006 ; Tonje et al., 2014) et contenant les minéraux de titane, notamment le rutile, sont principalement associés aux occurrences métasédimentaires de degré moyen à élevé (Maurizot et al., 1986 ; Nzenti et al., 1988). Cette ressource rutilifère se trouve surtout dans le Groupe de Yaoundé (Stendal et al., 2006 ; Ngo Bidjeck et al., 2020), qui est une vaste zone couvrant environ 50 000 km^2 (Maurizot et al., 1986) dans la ceinture mobile d'Afrique centrale (Bessoles et Trompette, 1980). En raison de sa forte teneur en titane (95 à 98 %), plus de 15 000 tonnes de rutile ont été exploitées dans le Groupe de Yaoundé de 1935 à 1957 (Maurizot et al., 1986).

Le rutile est principalement associé génétiquement aux roches métamorphiques de degré moyen à élevé, et accessoirement aux roches métamorphiques de faible degré (Force, 1991, 1980b) et aux roches plutoniques (Deer et al., 1992). Le rutile, en tant que minéral lourd, présente des caractéristiques physiques particulières et une grande résistance aux agressions chimiques et physiques, favorisant ainsi sa concentration dans les environnements sédimentaires (Zack et al., 2004b ; Stendal et al., 2006 ; Ngo Bidjeck et al., 2020). La stabilité du rutile et sa solide affinité pour les éléments chimiques tels que le Nb, le Ta, et d'autres éléments du groupe des éléments à charge élevée (HFSE) sont largement utilisés comme empreintes géochimiques pour les processus géologiques et les études de provenance (Zack et al., 2004a ; Triebold et al., 2007). En outre, le rutile peut être utilisé pour retracer la proximité

des roches sources (Dill, 2007). La géochronologie U-Pb effectuée sur le rutile donne soit son âge de cristallisation ou le temps où le plomb (Pb) a cessé de diffuser dans la structure du rutile (fermeture/blocage) au cours du métamorphisme (Zack et al., 2011), et le géothermomètre Zr-in-rutile avec un étalonnage approprié (Watson et al., 2006) reflète les conditions du dernier événement métamorphique (Zack et al., 2004b ; Triebold et al., 2007). Lorsque les données de l'âge U-Pb sont combinées aux informations de la géochimie des éléments traces des grains de rutiles détritiques, il est possible d'identifier les potentielles lithologies sources (Sengün et al., 2020).

Les études géochimiques et isotopiques menées sur le rutile au Cameroun se sont largement concentrées dans la partie centrale du Groupe de Yaoundé (Stendal et al., 2006 ; Tonje et al., 2014 ; Nyobe et al., 2018 ; Ngo Bidjeck Bondje et al., 2020 ; Bineli Betsi et al., 2020) par rapport à sa partie côtière qui chevauche le Complexe du Nyong. Cependant, dans cette partie côtière, la présence des minéraux de dioxyde de titane est significative, et particulièrement dans les sédiments de rivières de Nyété où le groupe de Yaoundé est en contact avec d'autres sources potentielles comme les intrusions de métasyénites et de gneiss paléoprotérozoïques, qui couvrent une grande variété de conditions tectoniques et métamorphiques. En outre, par rapport au rutile, les autres minéraux de titane (ilménite, anatase, leucoxène) n'ont suscité aucun intérêt pour les essais de caractérisation de la chimie minérale, pour comprendre la nature et le mode d'apparition des éléments d'impuretés.

L'objectif principal associé à cette problématique est de caractériser les différentes variétés de minéraux de titane dans les sédiments de rivières de Nyété, ainsi que leurs roches sources. Par conséquent, cela implique quatre objectifs spécifiques :

- déterminer les caractéristiques sédimentologiques et géochimiques des sédiments ;
- identifier l'origine et les conditions de formation du rutile ;
- établir une connexion géochronologique entre le rutile alluvial et le contexte géologique ;
- discuter des implications chimiques de l'ilménite ainsi qu'une évaluation initiale des options potentielles de valorisation pour un éventuel traitement ultérieur.

Ce manuscrit est organisé en cinq chapitres précédés par cette introduction générale, et suivis par une conclusion générale et perspectives. Ce qui conduit au plan du mémoire de thèse suivant :

- le premier chapitre s'intéresse essentiellement aux généralités concernant le cadre naturel de la zone d'étude ;

- le deuxième chapitre s'attache au travers d'une étude bibliographique, à poser les bases scientifiques de l'étude. Cette revue de littérature indique les caractéristiques générales du titane et de ses minéraux, notamment l'ilménite et le rutile (matériels étudiés), fait un état des lieux sur l'étude des minéraux de titane dans le monde et au Cameroun et présente enfin la géologie de la zone d'étude ;
- le troisième chapitre décrit l'essentiel des outils ainsi que les étapes de préparation des échantillons et les techniques de caractérisation utilisées sur le terrain et en laboratoire ;
- le quatrième chapitre présente les résultats de terrain caractérisant les sédiments de rivières de Nyété. Il comprend également les données sédimentologiques et géochimiques des sédiments. Les caractéristiques pétrographiques pour les différents ensembles lithologiques de Nyété sont également présentées. En plus des résultats ci-dessus, les caractéristiques géochimiques des éléments traces pour le rutile et des éléments majeurs pour l'ilménite sont présentées. Il mentionne également les âges U-Pb pour ces grains de rutilés ;
- le cinquième chapitre interprète et discute des principales caractéristiques de dépôts et la nature des minéraux lourds avec une référence particulière du rutile et de l'ilménite vis-à-vis de leur origine.

CHAPITRE I : MILIEU NATUREL

Introduction

Ce chapitre permet de situer la zone d'étude en fonction de sa localisation, sa situation climatique actuelle, sa végétation, ses sols, son système de drainage et son relief, ainsi que ses indices socioculturels et activités économiques.

I.1. Contexte géographique

I.1.1. Localisation de la zone d'étude

Le secteur d'étude Nkolembonda est situé dans la Région du Sud-Cameroun (Figure 1.1a), Département de l'Océan (Figure 1.1b), Arrondissement de Nyété (Figure 1.1c), à une trentaine de kilomètres au sud de la ville de Kribi. Il est dominé par un métapluton de forme ellipsoïdale orienté de façon perpendiculaire à la côte selon une direction est-ouest, plongeant vers le nord et couvrant une superficie de 21 Km² avec une altitude de 481 m (Nsifa et al., 2013 ; Figure 1.1c). La zone de la présente étude est limitée par les longitudes 9°54'00''–10°05'45''E et les latitudes 2°45'45''–2°54'15''N (Figure 1.1).

I.1.2. Climat

En fonction du régime des précipitations, de la succession des saisons et accessoirement du régime thermique, le territoire camerounais a été divisé en différentes zones climatiques que l'on peut regrouper dans deux grandes classes séparées par une ligne qui correspond approximativement à la latitude 4°30' N (Suchel, 1987) : le climat tropical à deux saisons au nord et le climat équatorial à quatre saisons au sud (Figure 1.2). En tenant compte des nuances régionales imprimées par les principaux facteurs du climat soulignés plus haut, notamment le contraste du relief, la situation en latitude et par rapport à la mer, le schéma climatique de Nyété a été établi (Figure 1.3).

Les données de précipitations et de températures (1991 à 2021, Tableau 1.1) recueillies auprès de la station météorologique de Kribi permettent d'apprécier les différentes saisons (Bagnouls et Gaussen, 1975). Le climat de la zone d'étude est caractérisé par le régime équatorial côtier (Suchel, 1987), avec des précipitations annuelles comprises entre 2000–3000 mm. Ce climat est caractérisé par deux saisons de pluies (la grande saison se déroule entre août et novembre, la petite entre mars et juin) et deux saisons sèches (la grande saison s'étale de décembre à février et la plus petite le mois de juillet). Le mois le plus pluvieux est le mois de septembre avec 340 mm d'eau et le mois le moins pluvieux est le mois de janvier avec 67 mm d'eau. La température ne varie pas significativement durant l'année, moyennant de 25,7 °C

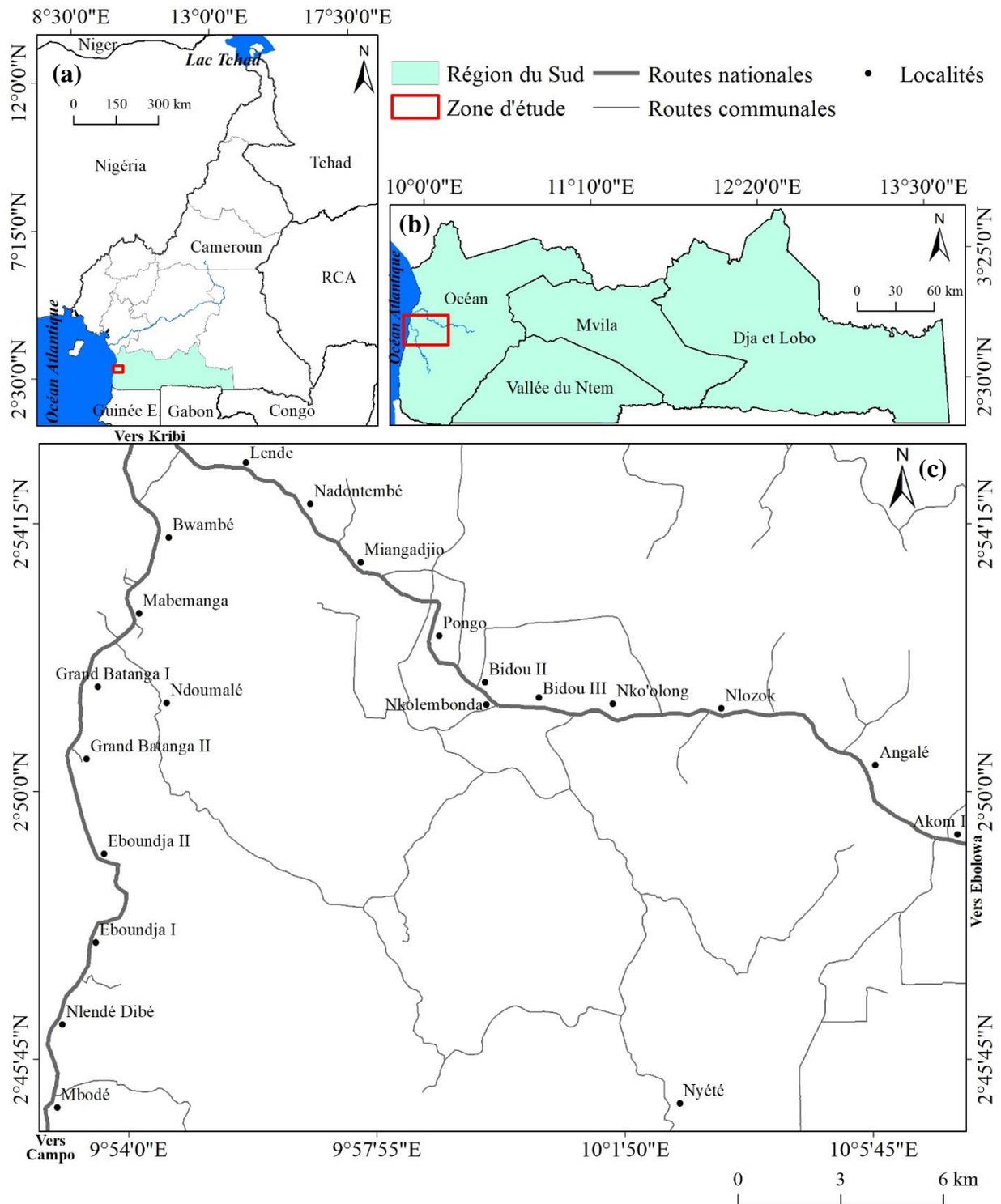


Figure 1.1. Carte de localisation de la zone d'étude (a) Cameroun en Afrique Centrale (b) carte administrative de la Région du Sud (c) zone d'étude.

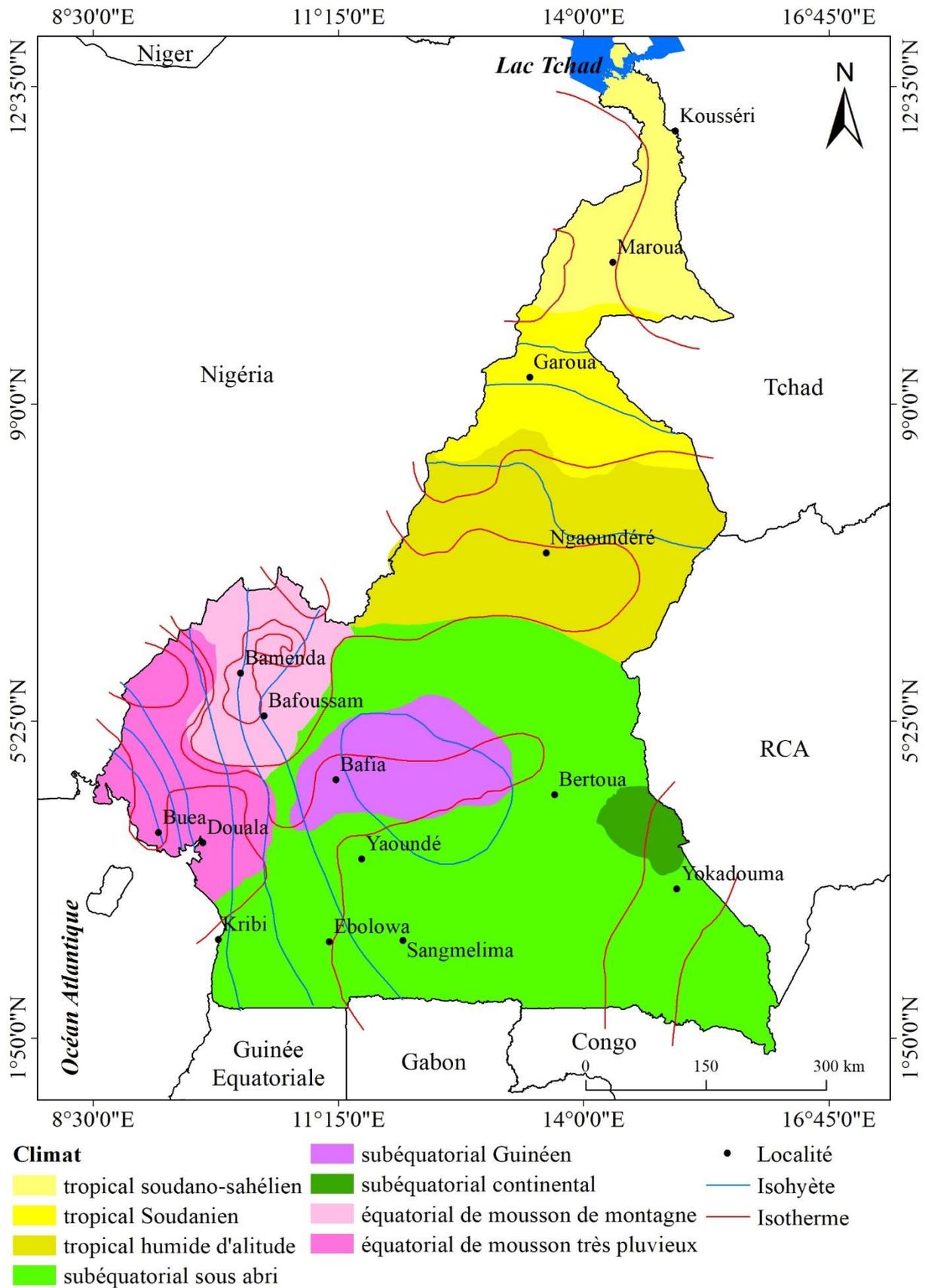


Figure 1.2. Carte climatique du Cameroun (Suchel, 1987).

Tableau 1.1. Données de précipitations et températures de la station météorologique de Kribi
(moyennes mensuelles de 1991 à 2021).

Mois	jan.	fév.	mar.	avr.	mai	jui.	juil.	août.	sept.	oct.	nov.	déc.	T (P)	M (T)
P (mm)	67	95	194	259	294	182	84	138	340	338	267	77	2335	-
T (°C)	26,2	26,5	26,7	26,6	26,2	25,3	24,6	24,4	24,7	25,2	25,6	26	-	25,7

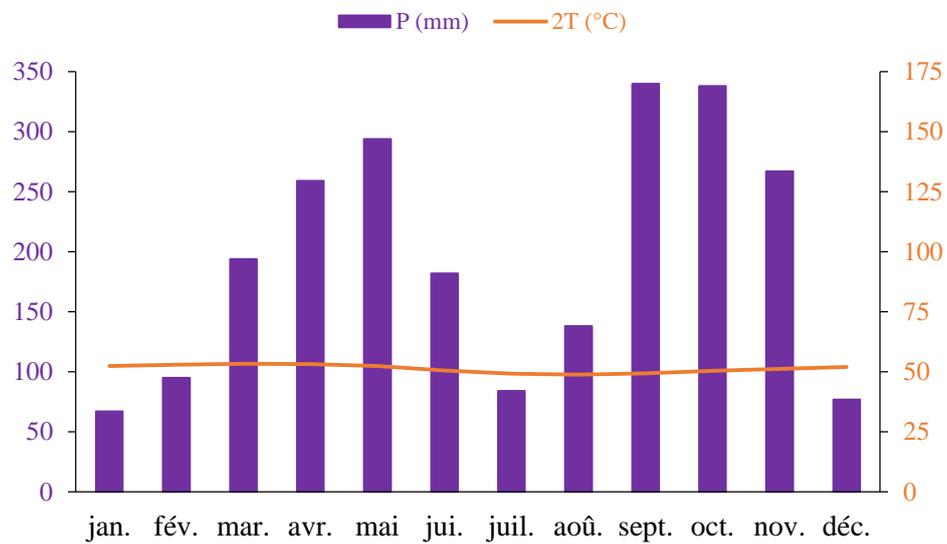


Figure 1.3. Histogramme de précipitations (P) et de températures (T) de la zone de Kribi.

(Tableau 1.1). Le mois le plus chaud est le mois de mars avec une température de 26,7 °C, alors que le mois le plus frais est le mois d'août avec une température de 24,4 °C.

I.1.3. Flore

La végétation camerounaise est répartie en trois, selon une zonalité nord-sud en relation étroite avec le climat et le régime des précipitations (i) forêt dense et humide dans le sud (ii) savane dans le centre (iii) steppe dans le nord. A cette répartition il conviendrait d'ajouter les forêts et prairies de montagne.

La végétation de la zone d'étude, qui appartient à la zone de forêt dense et humide, s'inscrit dans le contexte général de l'étagement des ceintures de végétation sud-Cameroun (Figure 1.4). Elle correspond au demeurant à un mélange ou une juxtaposition de groupements d'espèces forestières de type atlantique, notamment dominé par *Terminalia catapa*, *Manilkara obovata*, *Barteria nigritiana*, *Uapaca heudelotti*, *Lophira alata*, *Pycnanthus angolensis*, et *Dalbergia ecastaphyllum*, et de type marécageux dominé par *Rhizophora racemosa*, *Raphia hookeri* et *Ceiba pentandra* (Angoni et al., 2013 ; Letouzey, 1985). Outre ces espèces qui croissent naturellement, le secteur d'étude est dominé par des forêts secondaires, occupées par de vastes plantations industrielles de palmiers à huile de la socapalm (Figure 1.5a) et d'hévéa d'hevecam (Figure 1.5b). Cependant, on rencontre des galeries de forêts primaires dans les zones d'accès difficile comme les flancs et le sommet du Mont des Eléphants (Figure 1.5c, d).

I.1.4. Sols

La grande variété des sols du Cameroun est liée à celle des roches-mères, des facteurs topographiques, mais aussi aux milieux bioclimatiques où ils se forment. La ferrallitisation est de loin le processus pédogénétique le plus important au Cameroun. Il en découle que les sols les plus répandus sont de types ferrallitiques (Figure 1.6).

L'altération des roches dans le Sud-Cameroun conduit à la formation des sols ferrallitiques et hydromorphes. Les sols ferrallitiques sont rouges ou jaunes, acides et fortement désaturés (Vallerie, 1995). Ils sont localisés sur les interfluves et caractérisés par la présence d'un régolithe très épais, d'un horizon induré plus ou moins épais et d'un horizon argileux superficiel constitué essentiellement de kaolinite associée à l'hématite et à la goethite (Ndjigui et al., 2013 ; Nguetnkam et al., 2006 ; Yongue Fouateu, 1986 ; Ekodeck, 1984). Les sols hydromorphes, dont l'évolution est dominée par un engorgement d'eau, se caractérisent par une accumulation de matière organique peu décomposée, au-dessus d'un ensemble sableux et

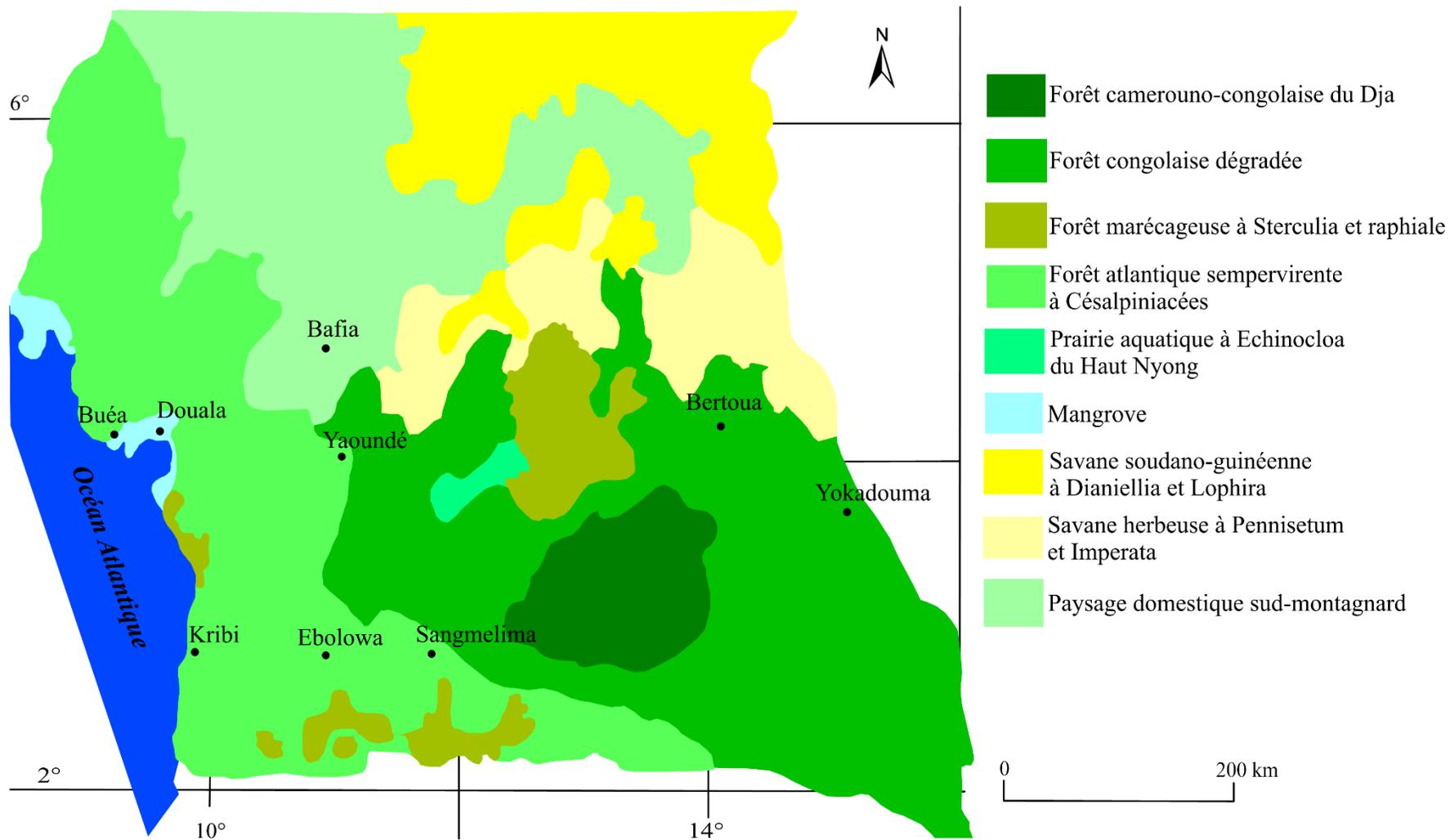


Figure 1.4. Type de végétation dans le plateau sud Cameroun (Letouzey, 1985).



Figure 1.5. Vues partielles des végétations du site d'étude (a) plantation de palmier à huile (b) plantation d'hévéa (c) et (d) espèces végétales sur le flanc et au sommet.

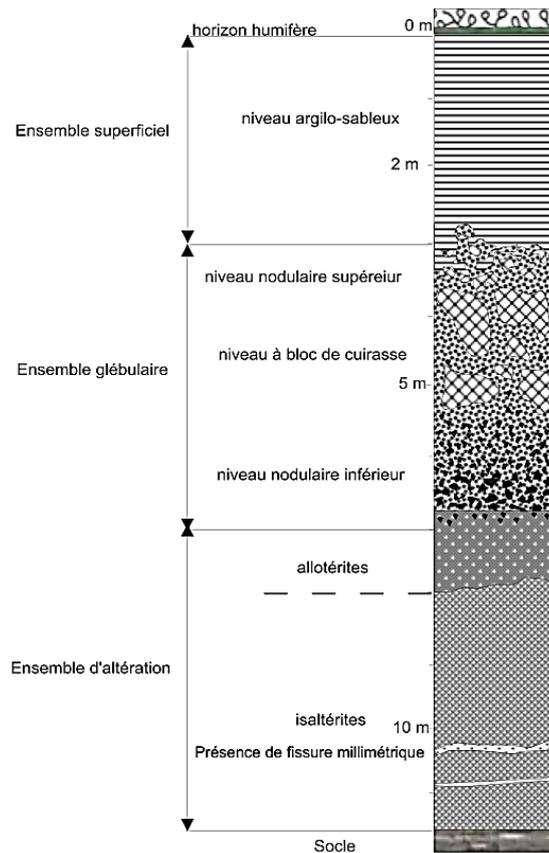


Figure 1.6. Organisation générale du profil d'un sol ferrallitique (Ekodeck, 1984).

argileux gris (Bekoa, 1994 ; Martins et Ségalen, 1966). On les retrouve surtout dans les bas-fonds.

I.1.5. Orographie

Le Cameroun a un relief contrasté, formé de plateaux, de hautes terres inégalement réparties et ceinturées de plaines étroites.

Basée sur la carte topographique au 1/200000, feuillet Kribi, la zone d'étude est organisée en trois unités orographiques en termes d'altitudes, comprenant (Figure 1.7) :

- une unité orographique comprise entre 0–50 m, comprenant les vallées et les bas-fonds (plaine alluviale). Cette unité est la seconde unité la plus répandue et occupe surtout la partie Ouest de la zone d'étude ;
- une unité orographique comprise entre 50–100 m, correspondant à la plaine côtière. Cette unité est la plus répandue et est plus représentée dans la partie Est de la zone d'étude ;
- enfin, une unité orographique comprise entre 100–480 m, la moins étendue et se présente comme un mont isolé dans la partie centrale de la zone d'étude.

I.1.6. Hydrographie

De part et d'autre du Plateau de l'Adamaoua, la dorsale camerounaise a créé deux grands domaines hydrographiques : au Sud, les bassins hydrographiques de l'Atlantique et du Congo, et au Nord, les bassins du Niger et du Tchad.

Le régime hydrographique de la zone d'étude est commandé par deux principaux fleuves : la Kienké au nord et la Lobé au sud et à l'ouest. Les deux fleuves appartiennent au bassin versant des fleuves côtiers et ayant pratiquement un cours général est-ouest. Le sous bassin de la Kienké couvre une superficie totale de 1435 Km², tandis que celui de la Lobé s'étend sur 2305 km² (Olivry, 1987). Les cours d'eau *Sonkwé* et *Minkolo* sont les principaux affluents de la Kienké. La Lobé qui prend sa source dans le massif du Ntem au centre du parc national de Campo-Ma'an, à 490 m d'altitude, a pour principal affluent la *Niété*.

Le secteur d'étude est abondamment drainé par une multitude de rivières et de ruisseaux permanents et temporaires. *Mvomba*, *Naléa*, *Bogando*, *Ndingui* sont les principaux cours d'eau qui drainent autour du Mont des Eléphants, et entraînent d'énorme quantité de sédiments fournis par des roches environnantes (Figure 1.8). Ils sont alimentés pendant les périodes de pluies, et forment un schéma hydrographique densément ramifié, de type dendritique.

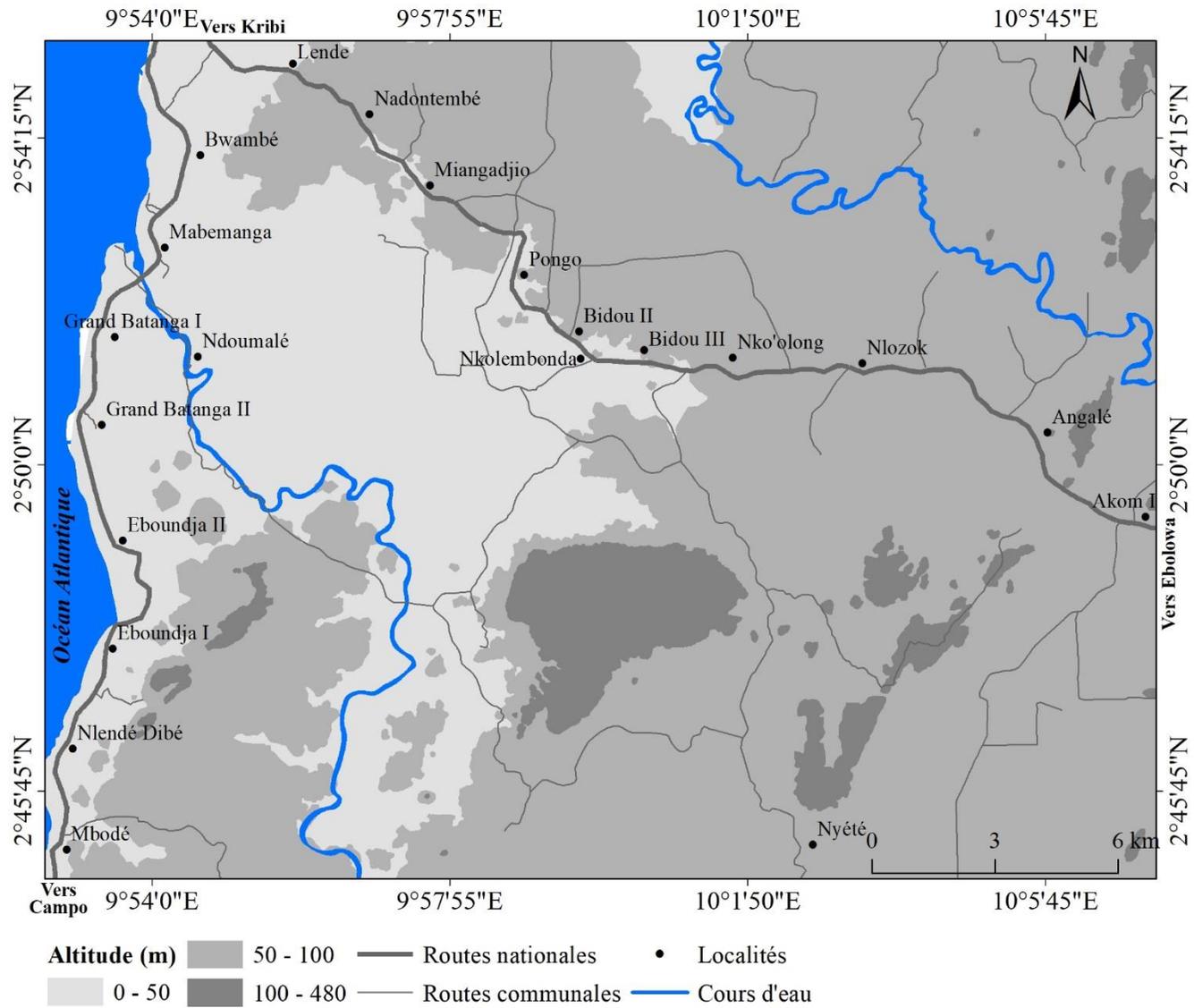


Figure 1.7. Carte orographique de la zone d'étude.

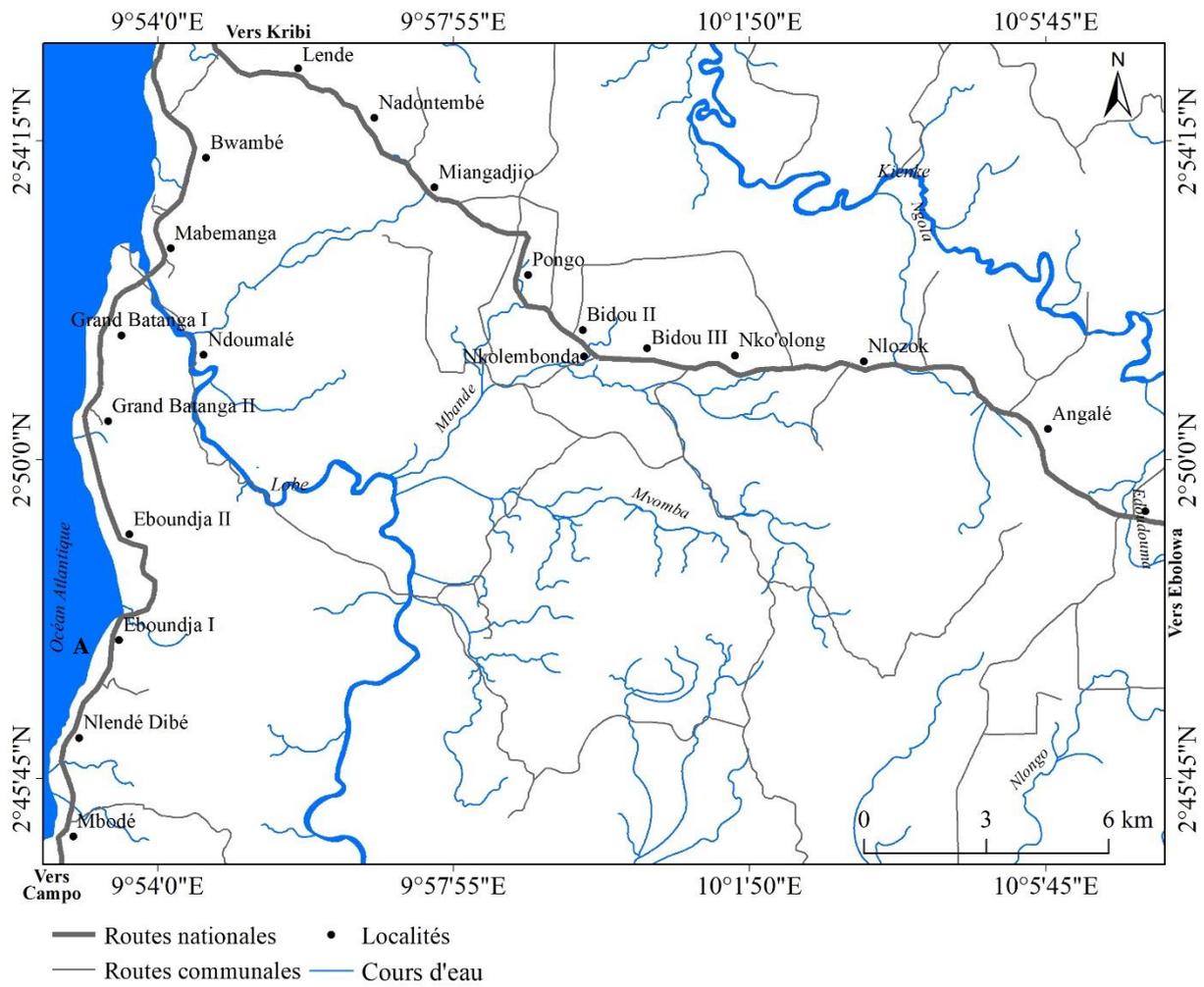


Figure 1.8. Carte hydrographique de la zone d'étude.

I.2. Milieu socioculturel et activités économiques

I.2.1. Milieu socioculturel

La population de Nyété est composée en grande partie du grand groupe linguistique Bulu, auxquels il faut ajouter les Fangs, les Bagyéli (pygmées) et les allogènes. La population, surtout autochtone, est regroupée en petits villages le long des routes. Mais, les plus grandes zones de concentrations des populations sont dans les pôles économiques que sont les villages de socapalm et d'hévécam.

I.2.2. Activités économiques

L'agriculture reste la base de l'économie de la zone d'étude et occupe 80 % de la population. Les cultures vivrières sont des champs de polyculture pour une production destinée en priorité à l'autoconsommation. Mais de plus en plus, elles sont écoulées dans les pôles économiques des sociétés socapalm et hévécam. Elles sont dominées par la banane-plantain et les tubercules (manioc, igname, macabo) et accessoirement le maïs et les arachides. Ces produits vivriers sont accompagnés par les produits de chasse et de pêche. La chasse se pratique le long des cours d'eau ou au sommet des collines. La pêche, qui se pratique dans les principaux cours d'eau ainsi que dans leurs principaux tributaires est artisanale. Les principales cultures de rentes sont l'hévéa, le palmier à huile et plus ou moins le cacao. Le petit commerce et l'élevage de la volaille constituent également une autre source de revenus. L'activité de la taille des quartzites schisteux et le sciage sauvage des essences forestières sont aussi menés.

Conclusion

La région de Nyété se caractérise sur le plan pédologique par des sols ferrallitiques, sur lesquels se développent de vastes champs de palmiers à huile et d'hévéa. Sa morphologie est dominée par un métapluton et, il y règne un climat équatorial côtier. L'activité économique est axée principalement sur l'agriculture.

CHAPITRE II : REVUE DE LITTERATURE

Introduction

Ce chapitre est une synthèse des travaux antérieurs réalisés sur les sédiments et certaines minéralisations associées, plus particulièrement sur les minéraux de titane, comme le rutile et l'ilménite au Cameroun et dans le monde. Il aborde aussi les contextes géologiques général et local.

II.1. Définition et formation des placers

Les placers sont des corps stratiformes lenticulaires, formés par la concentration mécanique de minéraux lourds économiques d'un milieu de transport lorsque l'énergie d'écoulement diminue. Les définitions les plus courantes des placers font référence à la concentration de minéraux détritiques de valeur formés par le processus sédimentaire. La formation des placers débute par l'altération. La source peut être primaire ou secondaire, par reprise d'anciennes séquences sédimentaires. L'altération tropicale humide permet de dégager les minéraux de manière efficace. Les minéraux sont séparés mécaniquement et se concentrent par hydrodynamisme. Les placers se forment lorsqu'il y a rupture d'un équilibre morphologique, par exemple à l'occasion de mouvements épi-orogéniques. Les placers sont généralement associés à une reprise de l'érosion, dont la vitesse peut parfois dépasser 10 cm/1000 ans. Trois mécanismes interviennent : variations du type d'érosion d'une vallée (variations du niveau de base), variations climatiques, ou variations morphologiques dans la zone source. Les périodes jeunes et séniles de l'évolution morphologique d'une rivière sont les plus favorables. La concentration de minéraux denses implique une genèse par des mécanismes hydrodynamiques qui jouent sur la granulométrie, la densité et la forme des particules (Figure 2.1) (Force, 1991). Les placers peuvent être classés selon leur contexte géomorphologique (Macdonald, 1983). On les trouve, entre autre, dans les cours d'eau.

Les placers fluviaux se forment principalement sous climats arides à semi-arides des régions de transition, entre les montagnes et les plaines. Avec la diminution de l'énergie de relief et la réduction de la force de transport, les minéraux lourds se déposent d'abord dans les cônes de déjection, tandis que les minéraux légers peuvent encore être transportés plus loin. Dans de rares cas, les placers peuvent être formés par les crues des rivières. Celles-ci peuvent briser leurs berges et déposer des matériaux fins dans les plaines d'inondation environnantes. En raison de la grande diversité des énergies d'écoulement, cela peut conduire à des accumulations de minéraux lourds, comme l'or en particulier.

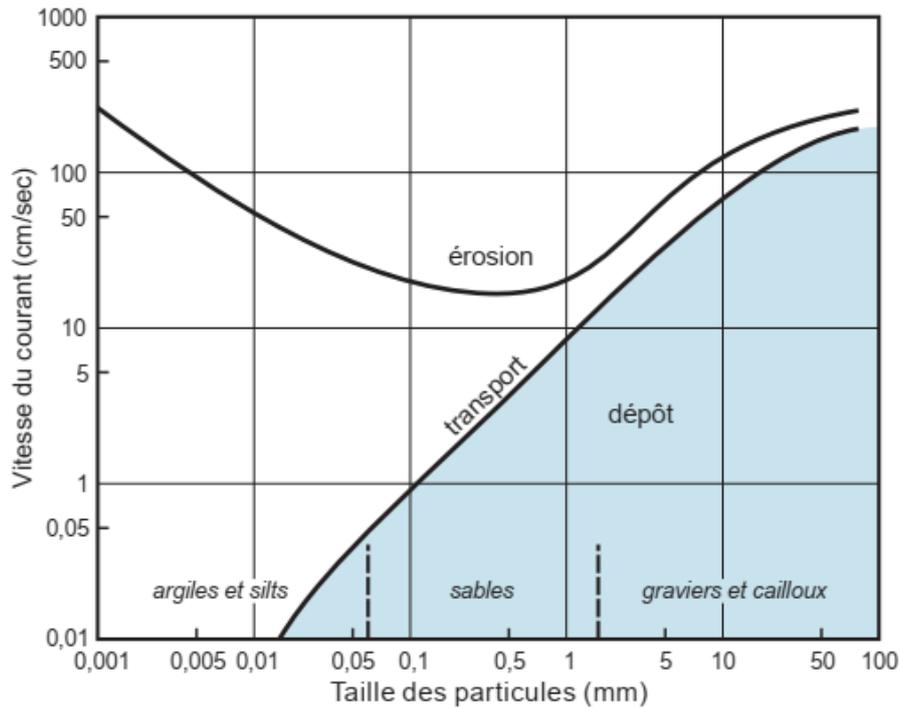


Figure 2.1. Diagramme de Hjulstrom. Relation entre la taille des particules et la vitesse du courant.

L'intense diminution de la vitesse d'écoulement dans les pentes de glissement des cours d'eau à méandres (point bars) réduit la puissance de transport de l'eau. La sédimentation des minéraux les plus lourds qui en résulte peut former des placers à forte concentration d'or, par exemple.

Les placers fluviaux exploitables se forment également sur les berges des cours d'eau où se produisent de brusques changements de vitesse d'écoulement. Cela permet de balayer les minéraux plus légers et de concentrer les minéraux lourds, notamment l'or, mais aussi la cassitérite, etc.

On peut trouver de grandes accumulations de minéraux lourds dans les lits de rivières lorsque de fortes vitesses d'écoulement empêchent la sédimentation des minéraux légers, ou érodent ces accumulations de minéraux légers. Les espaces poreux entre les particules de gravier qui migrent le long des lits de rivières offrent une autre possibilité d'accumulation de minéraux lourds (piégeage interstice). Les irrégularités (par exemple, les affleurements de couches rocheuses) dans le lit de la rivière ou les affouillements modifient également les vitesses d'écoulement et entraînent souvent la formation de placers.

II.2. Caractères pétrographiques et géochimiques des sédiments

Les empreintes minéralogiques et géochimiques des sédiments clastiques sont principalement contrôlées par la lithologie des roches mères initiales, mais aussi par un ensemble complexe de paramètres tels que l'altération, le transport, le dépôt et la diagenèse qui modifient les sédiments au cours du cycle sédimentaire (Morton, 1985 ; Morton et Hallsworth, 1999). Les caractéristiques géochimiques donnent également un aperçu des conditions tectoniques qui contrôlent ces facteurs.

II.2.1. Définition et classification des minéraux lourds

Les roches sédimentaires clastiques sont généralement composées de quartz, de feldspath et de mica comme principaux constituants, et en quantités mineures de minéraux lourds tels que le zircon, le rutile, la tourmaline, le grenat, l'épidote et le chrome spinelle. En pratique, seuls les minéraux qui sont plus lourds que les liquides denses les plus couramment utilisés en laboratoire, le bromoforme (2,84–2,89 g/cm³) ou tétrabromométhane (2,94 g/cm³), c'est-à-dire qui coulent dans ces liquides, sont inclus dans le groupe des minéraux lourds (Duplaix, 1958). En revanche, les minéraux dont la densité est inférieure à celle des minéraux lourds, par exemple la plupart des micas, la dolomite, l'aragonite, l'anhydrite, la magnésite et le quartz, sont appelés minéraux légers. Les concentrations (exploitables) de minéraux relativement lourds ou durs qui se sont accumulés à la suite de processus physiques sont appelées placers ou dépôts alluviaux. Comme de nombreux minéraux lourds sont opaques, ils assombrissent les sédiments lorsqu'ils atteignent de grandes concentrations.

II.2.2. Stabilité des minéraux lourds

Les assemblages de minéraux lourds dans les roches et sédiments silico-clastiques ne sont pas identiques à ceux de leurs roches mères. Les assemblages initiaux de minéraux lourds sont modifiés tout au long du cycle sédimentaire par un tri hydraulique (comportement différent des minéraux durant le transport, influencé par leur gravité spécifique et leur forme), la dissolution, la croissance des minéraux authigènes et l'abrasion mécanique (Morton et Hallsworth, 1999 ; van Loon et Mange, 2007 ; Garzanti et al., 2011).

Certains auteurs (Morton et Hallsworth, 1999, 2007) soutiennent que dans tous les contextes géologiques, les minéraux se dissolvent dans un ordre similaire. Les minéraux silicatés ferromagnésiens (olivine, pyroxène et amphibole) sont les plus susceptibles de se dissoudre, tandis que les minéraux de titane (rutile et anatase), la tourmaline et le zircon sont les plus stables. Il est également avancé que l'apatite est sensible à l'altération mais résistante à la dissolution diagenétique parce que l'altération se produit dans des conditions de pH acide,

tandis que la dissolution diagenétique se produit dans des conditions de pH salin et alcalin (Morton, 1985). Cependant, des études récentes montrent que pour la plupart des minéraux, et pas seulement pour l'apatite, les taux de dissolution augmentent à un pH plus bas et à des températures plus élevées (Chairat et al., 2007).

Les taux de dissolution peuvent également varier en fonction des hétérogénéités dans la composition chimique générale du minéral, de la présence de défauts et de dislocations dans la structure cristalline, des caractéristiques d'exsolution héritées, des valeurs Eh, de la présence de bactéries et autres facteurs (Duro et al., 2005). Dans la subsurface, la dissolution est également influencée par la contrainte des pores, la pression des fluides et la saturation des fluides interstitiels. Une combinaison de ces processus peut entraîner non seulement la dissolution le long des limites des grains, mais aussi des précipitations secondaires à partir de fluides interstitiels sursaturés (Sheldon et Wheeler, 2003).

Il est difficile de prévoir le temps ou la profondeur d'enfouissement nécessaire pour dissoudre complètement une certaine espèce minérale d'un assemblage. Par exemple, dans les grès du Paléocène-Eocène de la mer du Nord centrale, l'amphibole calcaire disparaît de l'assemblage de minéraux à 600 m de profondeur. La diminution de la diversité des assemblages de minéraux lourds induite par la profondeur et l'avancée des marques de corrosion sur les grains minéraux suggèrent que cette disparition est due à une dissolution diagenétique (Morton et Hallsworth, 2007). Cependant, dans d'autres bassins, les amphiboles calcaires sont communes à de plus grandes profondeurs, par exemple jusqu'à 2 km dans le bassin Miocène du Bengale et jusqu'à 4 km dans le bassin pliocène de Kura (Morton et Hallsworth, 2007).

Les minéraux lourds qui sont considérés comme sensibles à la dissolution (Morton et Hallsworth, 1999) sont également fréquents dans les grès d'âges très différents. Sans surprise, la hornblende, le pyroxène, et localement l'olivine, sont abondants dans les sédiments récents et dans les sédiments provenant d'arcs volcaniques. Cependant, les amphiboles et les pyroxènes ainsi que d'autres minéraux "instables" sont trouvés dans des gisements beaucoup plus anciens. Ils sont préservés dans les grès de l'arrière-arc du Miocène supérieur-Pliocène de Halmahera en Indonésie orientale (Nichols et al., 1991), dans le bassin à fond mouvant de Barrême d'Oligocène en France (Evans et al., 2004), des complexes volcanoclastiques du Crétacé au Paléogène de Sikhote-Alin et du Kamtchatka (Malinovsky et Markevich, 2007), des complexes volcanoclastiques de conglomérats et de grès du Jurassique moyen à supérieur en Nouvelle-Zélande (Noda et al., 2004), et dans des roches sédimentaires de l'arc océanique ordovicien

dans les Southern Uplands en Écosse (Mange et al., 2005). D'abondantes hornblendes sont préservées dans les grès du Crétacé inférieur des Alpes orientales (von Eynatten et Gaupp, 1999) et même dans des conglomérats et des grès arkoseux du Néoprotérozoïque et du Cambrien inférieur d'Arabie (Weissbrod et Bogoch, 2007). Ces exemples indiquent que la compréhension de la stabilité des minéraux lourds, par rapport à leur dissolution au cours de l'altération et de la diagenèse, est encore relative et qu'il est difficile de faire la différenciation entre la provenance réelle et les effets de dissolution dans les assemblages anciens de minéraux lourds.

II.2.3. Caractères physiques des particules sédimentaires

Les tailles des particules sédimentaires sont extrêmement diverses, depuis les fines poussières jusqu'aux gigantesques blocs erratiques. La diminution de la taille des grains au cours du transport s'effectue par fragmentation et par abrasion, selon des mécanismes encore mal quantifiés. Bien que de formes très variées, les particules sont soumises à une analyse de la taille ou granulométrie (Rivière, 1977). La répartition des grandes catégories de tailles comme les sables (2–0,063 mm), les silts (0,063–0,004 mm) et les argiles (<0,004 mm ; terme à signification strictement granulométrique ici, sans connotation minéralogique), conduit généralement à définir d'abord les sédiments de manière qualitative. La progression la plus utilisée est celle de Udden-Wentworth (US Standard), pour laquelle chaque classe principale correspond à un diamètre du double ou de la moitié de la classe voisine, la classe de base correspondant à 1 mm (Tableau 2.1).

Tableau 2.1. Echelle et dénomination granulométrique (Wentworth, 1922).

Taille de grain (mm)	Classe des sédiments	Groupe de sédiments
	Wentworth (1922)	
> 256	Blocs	Rudites
256 – 64	Galets	
64 – 4	Cailloux	
4 – 2	Granules	
2 – 1	Sable très grossier	Arénites
1 – 0,5	Sable grossier	
0,5 – 0,25	Sable moyen	
0,25 – 0,125	Sable fin	
0,125 – 0,063	Sable très fin	Lutites
0,063 – 0,004	Limon	
< 0,004	Argile	

De nombreuses applications de l'étude quantitative des formes des grains (morphométrie) ont été développées, notamment depuis Cailleux et Tricart (1959). Les formes

observées dépendent à la fois du modelé, du débit et de la dureté des matériaux d'origine, ainsi que du mode et de la durée du transport. Lorsqu'ils sont présents, les grains de quartz sont utilisés de manière préférentielle pour exprimer d'une manière comparative et reproductible le façonnement mécanique au cours du transport.

Les études de microscopie optique (morphoscopie) sont également classiques : grains non usés issus de l'altération physique des roches, du transport par les glaces ou les torrents et rivières ; grains émoussés-luisants façonnés par suite de frottements répétés lors du transport prolongé dans l'eau (plages marines ou des grands lacs, cours inférieur des grands fleuves) ; grains ronds-mats, dépolis par suite d'entrechocs multiples lors du transport dans l'air ; grains de façonnement intermédiaire issus d'actions mixtes ou de remaniements sédimentaires (Pettijohn et al., 1975 ; Figure 2.2).

Sphéricité	forte						
	faible						
		0	1	2	3	4	5
		très anguleux	anguleux	subanguleux	subémoussé	émoussé	très émoussé

Figure 2.2. Détermination visuelle de la sphéricité et l'émoussé (Pettijohn et al., 1975).

Les caractères évoqués ci-avant, combinés aux informations fournies par la granulométrie, permettent d'apprécier le stade d'évolution, l'histoire et le degré de maturité texturale d'un sédiment. Les dépôts dits immatures présentent le plus souvent un vaste éventail granulométrique, une matrice argileuse abondante entre les éléments figurés, un classement faible, des grains anguleux, une porosité et une perméabilité élevées. Ils reflètent des actions hydrodynamiques brutales, faibles ou brèves, propres notamment à certains milieux fluviaux, glaciaires ou de résédimentation marine. Les dépôts matures montrent des caractéristiques opposées, témoins d'actions hydrodynamiques ou aérodynamiques intenses et prolongées : dunes littorales et déserts, plages exposées, petits fonds marins de milieu ouvert, etc. La maturité minéralogique reflète également le degré d'évolution d'un sédiment. Les sédiments minéralogiquement matures comprennent une forte proportion de minéraux très résistants à l'altération (quartz, zircon, tourmaline...), au contraire des sédiments immatures d'un point de

vue minéralogique, plus riches en minéraux peu résistants, notamment les feldspaths, voire des amphiboles.

II.2.4. Caractères géochimiques des sédiments

La composition chimique des sédiments clastiques a été largement utilisée pour déterminer la provenance et l'altération dans la région source (Condie et al., 1992 ; Nesbitt et al., 1996 ; Fedo et al., 1996). Ainsi, de nombreux diagrammes de classification ont été proposés pour distinguer les sédiments en fonction de leur origine et de leur cadre tectonique utilisant des données pétrographiques et des données sur les oxydes majeurs (Bhatia, 1983 ; Roser et Korsch, 1988).

Le rapport des fonctions discriminantes de Roser et Korsch (1988) utilise les rapports de TiO_2 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{T}$, MgO , CaO , Na_2O et K_2O par rapport à Al_2O_3 , et classe les sédiments en quatre types de provenance sédimentaire tels que la provenance ignée mafique, la provenance ignée intermédiaire, la provenance ignée felsique et les détritiques quartzeux polycycliques recyclés-matures.

Les diagrammes à deux variables se sont également avérés utiles pour distinguer les sédiments terrigènes de la croûte continentale supérieure (UCC) en termes de teneur en SiO_2 , Na_2O et K_2O . Roser et Korsch (1986) ont proposé un diagramme de discrimination tectonique bivarié utilisant $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ en fonction de SiO_2 pour déterminer le cadre tectonique des roches sédimentaires terrigènes. Les concentrations de SiO_2 et de $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ augmentent des milieux volcaniques-arc aux marges continentales actives et aux marges passives. Cependant, Armstrong-Altrin et Verma (2005) ont démontré, dans leur étude des sédiments néogènes provenant de contextes tectoniques connus, que les diagrammes à deux variables et à fonction discriminante des oxydes majeurs ne donnent pas de résultats fiables. Néanmoins, Armstrong-Altrin et Verma (2005) ont proposé que le diagramme de classification tectonique $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ vs. SiO_2 (Roser et Korsch, 1986) donne de meilleurs résultats que les autres, et présente un bon taux de réussite de la classification.

Les produits d'altération des roches silicatées sont particulièrement utiles pour évaluer l'altération des continents (Price et Velbel, 2003). Le degré d'altération chimique sur les continents est contrôlé par de nombreux facteurs, notamment le type de roche mère, le régime climatique, le cadre tectonique et topographique, la végétation, le développement du sol et les activités humaines (Oliva et al., 2003). Diverses variables géochimiques des sédiments ont été proposées pour étudier l'intensité de l'altération chimique sur les continents, principalement sur la base du comportement géochimique variable des éléments spécifiques. Parmi ces indices d'altération, l'indice chimique d'altération (CIA ; Nesbitt et Young, 1982), l'indice d'altération

du plagioclase (PIA ; Fedo et al., 1995), et l'indice chimique d'altération (CIW ; Harnois, 1988) sont les méthodes les mieux établies pour quantifier le degré d'altération de la source.

On pense que les HFSE tels que Zr, Nb, Hf, Y et Th reflètent les compositions de provenance, en raison de leur comportement immobile (Armstrong-Altrin, 2020 ; Hussain et al., 2021). L'utilisation de ces éléments immobiles dans la détermination de la provenance est basée sur l'hypothèse que ces éléments immobiles subissent peu de fractionnement géochimique pendant les processus de dégradation (Singh, 2009). Ils sont généralement concentrés dans les sédiments à grain fin parce que leurs minéraux hôtes se trouvent dans cette granulométrie. Par conséquent, au cours du processus de transport et de dépôt des sédiments, ces éléments immobiles ont tendance à se concentrer dans la charge en suspension de la rivière, laissant les sédiments du lit appauvris en eux. En revanche, les sédiments à gros grains peuvent présenter des effets de tri, notamment pour le zircon et les oxydes de titane (Sugitani et al., 2006).

En outre, les concentrations des éléments terres rares et de Th sont généralement plus élevées dans les roches mères ignées felsiques que dans les roches mères ignées mafiques et dans leurs produits d'altération, tandis que les concentrations de Co, Sc et Cr sont généralement plus élevées dans les roches mères ignées mafiques que dans les roches mères ignées felsiques et/ou dans leurs produits d'altération. Les roches mères mafiques et felsiques diffèrent également de façon significative dans les rapports des éléments tels que Eu/Eu*, (La/Lu)_N, La/Sc, Th/Sc, La/Co, Th/Co et Cr/Th, et fournissent donc des informations utiles sur la provenance des roches sédimentaires (Cullers, 2000). L'utilisation des rapports des éléments a l'avantage d'être indépendante des effets de dilution, tels que ceux produits par le quartz dans les sédiments. Les rapports des éléments peuvent être fractionnés pendant l'altération et le transport, ainsi que pendant le tri et la concentration des minéraux lourds (Roser et al., 2000).

II.3. Généralités sur le titane

Le titane a été découvert en 1791 par l'ecclésiastique et minéralogiste britannique William Gregor, lors de l'analyse des sables magnétiques noirs de Menaccan en Cornwall (Angleterre). Il a produit un oxyde métallique blanc à partir du minéral menachanite, une variété d'ilménite, et a nommé le nouvel élément menachite. Quelques années après Klaproth, un chimiste allemand a séparé le TiO₂ du minéral rutile. Klaproth a nommé le nouvel élément titane, d'après les géants de la mythologie grecque. En 1825, Berzelius, un chimiste suédois, a effectué une séparation grossière du titane métallique. Cependant, ce n'est qu'en 1910 que Hunter, un chimiste américain, a produit du titane pur. Le titane, de numéro atomique 22 et de

symbole Ti, est l'un des éléments de transition du groupe IVB du tableau périodique. Sa chimie présente de nombreuses similitudes avec celle du silicium et du zirconium, bien que la chimie de ses solutions aqueuses présente quelques ressemblances avec celle du vanadium et du chrome. Le titane est un élément métallique blanc argenté de faible densité, de bonne résistance à la corrosion, de très faible conductivité électrique et thermique, et est paramagnétique. Le titane est aussi solide que l'acier, mais 45 fois plus léger. Il est 60 fois plus lourd que l'aluminium, et deux fois plus résistant. Le titane a un coefficient de dilatation et une conductivité thermique inférieurs à ceux de l'acier et de l'aluminium. Le titane pur est malléable et ductile, mais il devient cassant lorsqu'il est contaminé par d'autres éléments tels que le carbone et l'azote. Il peut être poli pour obtenir un éclat élevé. Le titane naturel se compose de cinq isotopes stables, ^{46}Ti (8%), ^{47}Ti (7,3%), ^{48}Ti (73,8%), ^{49}Ti (5,5%) et ^{50}Ti (5,4%), mais plusieurs isotopes instables (radioactifs) sont également connus, dont ^{51}Ti , l'isotope radioactif ayant la demi-vie la plus élevée (5,76 min). Le titane n'est pas présent à l'état pur dans la nature, en raison de sa forte affinité avec l'oxygène, le carbone et l'azote, ce qui le rend difficile à obtenir à l'état pur (Budinski, 1988).

II.3.1. Ressources en titane

Le titane est le neuvième élément le plus abondant de la croûte terrestre, représentant environ 0,6 %, et le septième métal le plus abondant de toute la Terre (Knittel, 1983 ; Rudnick et Gao, 2003). On le trouve dans pratiquement toutes les roches et tous les sédiments, et il est aussi présent dans les plantes, les animaux et les eaux naturelles (Gázquez et al., 2014). Son abondance élémentaire est environ cinq fois plus petite que celle du fer et 100 fois supérieure à celle du cuivre. L'utilisation du métal Ti est environ 200 fois inférieure à celle du cuivre et 2000 fois inférieure à celle du fer. Les minerais de titane se trouvent essentiellement dans la nature sous forme d'ilménite (le minéral économique le plus important), initialement FeTiO_3 . Mais, l'ilménite (Figure 2.3a) est souvent altérée, sous forme de sable, de rutilé (Figure 2.3b), d'anatase (Figure 2.3c) et de brookite (Figure 2.3d), qui bien qu'ils aient tous la même formule, différents par leur structure cristalline et aussi comme leucoxène ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{TiO}_2$) (Stwertka, 1998), un produit d'oxydation de l'ilménite dont il est composé de rutilé finement cristallin.

Aussi, le titane est commun dans la magnétite, avec des variétés riches en Ti (2–20%) appelées magnétite titanifère ou titanomagnétite. La magnétite titanifère, en tant que groupe de minéraux de minerai d'oxyde de fer-titane, contient environ 1 % et 15 % de titane (Figure 2.4 ; Rose, 1969 ; Reyneke et Wallmach, 2007). D'autres minéraux moins courants contenant de l'oxyde de titane sont : la pseudobrookite (Fe_2TiO_5), la perovskite (CaTiO_3), la géikielite ((Mg,

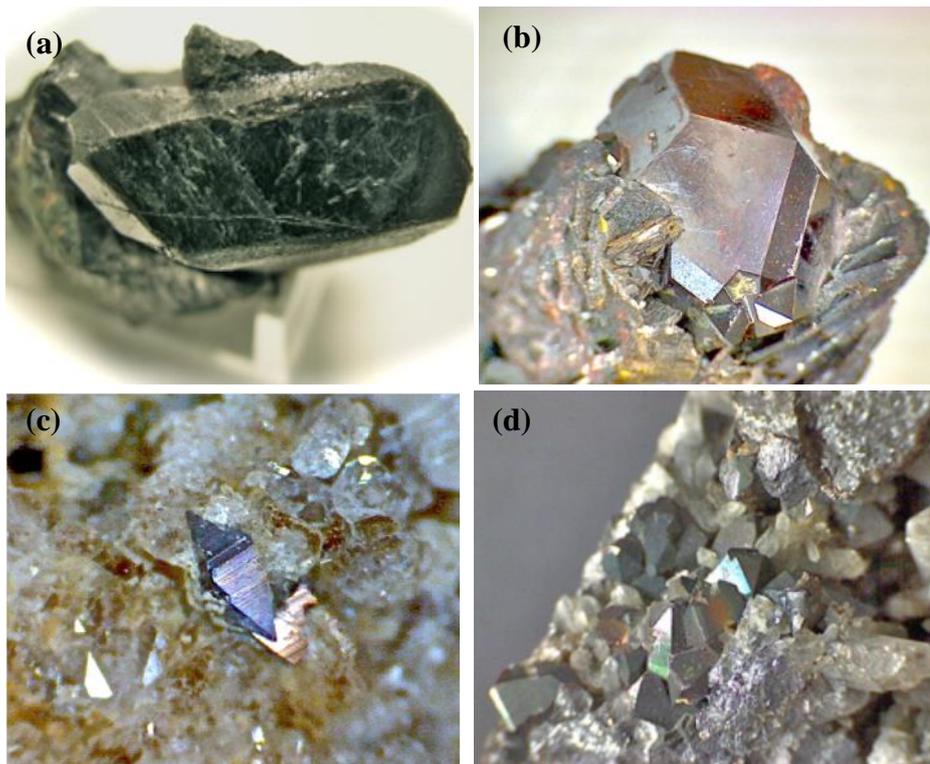


Figure 2.3. Espèces minérales formées d'oxyde de titane (a) ilménite (b) rutile (c) anatase (d) brookite (Gázquez et al., 2014).

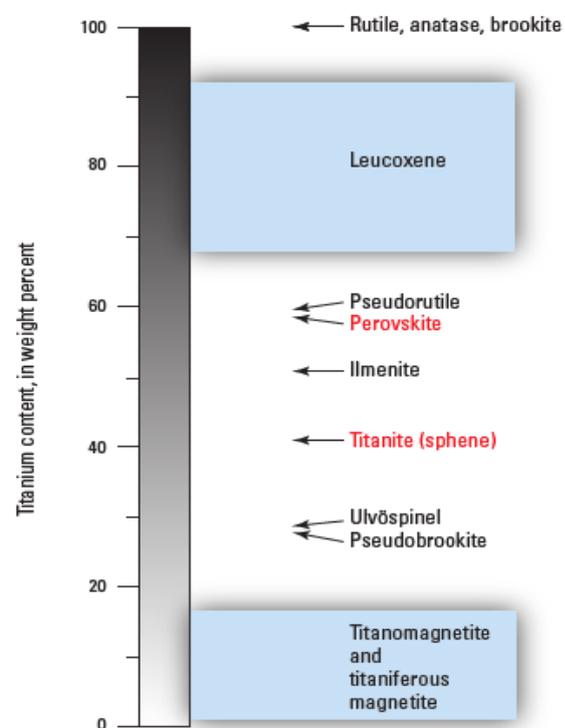


Figure 2.4. Teneur théorique en TiO₂ dans diverses phases d'oxyde de Fe-Ti (Rose, 1969 ; Reyneke et Wallmach, 2007).

FeTiO_3) et la pyrophanite (MnTiO_3). Le seul minéral silicaté dont le titane est un composant majeur est la titanite, anciennement appelée sphène (Williams, 1990).

II.3.2. Evolution minéralogique des minéraux de titane

La minéralogie des oxydes de fer-titane dans les gisements magmatiques dépend de plusieurs facteurs (1) la composition initiale du magma (2) la fugacité en oxygène du magma et (3) le refroidissement. À des températures magmatiques > 700 degrés Celsius ($^{\circ}\text{C}$), les liquides riches en fer-titane sont dans une phase unique et homogène, après quoi, pendant le refroidissement les liquides se séparent en deux ou plusieurs minéraux d'oxyde. Dans un magma riche en titane à haute température, une petite quantité d'hématite (Fe_2O_3) se séparera de la phase oxyde en cours de refroidissement pour former de fines lamelles à l'intérieur des cristaux d'ilménite. Dans les magmas plus riches en fer et dans des conditions magmatiques variables, une phase riche en titane (généralement l'ilménite ou l'ulvöspinel (Fe_2TiO_4)) se sépare de la magnétite (Fe_3O_4) pour former soit la titanomagnétite, qui est un mélange complexe d'oxydes de fer-titane avec de fines lamelles d'exsolution d'ilménite ou d'ulvöspinel dans la magnétite, soit des grains discrets granulaires et imbriqués d'ilménite, d'ulvöspinel et de magnétite. La magnétite titanifère est un terme minier général appliqué aux agrégats à basse température d'hématite, d'ilménite, de magnétite, de titanomagnétite et d'autres membres intermédiaires de la série des solutions solides d'oxyde de fer-titane (Rose, 1969). La substitution de l'aluminium, du calcium, du chrome, du cuivre, du magnésium, du manganèse, du silicium, du vanadium, et du zinc dans la structure cristalline de l'ilménite peut diminuer la qualité du concentré d'ilménite, car ces éléments diminuent la teneur en TiO_2 (Chernet, 1999). L'ilménite est aussi un minéral détritique commun, étant assez résistant aux processus d'érosion. L'altération de l'ilménite implique généralement la lixiviation progressive du fer à partir de sa structure minérale, et donc enrichissant l'ilménite altérée en titane et formant potentiellement du pseudorutile ($\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$), du leucoxène et du rutil (Figure 2.4). Le rutil est présent en tant que minéral accessoire dans de nombreuses roches ignées et dans tous les types de roches métamorphiques (Meinhold, 2010). Avec l'augmentation du degré de métamorphisme, la décomposition de l'ilménite et des silicates libère du titane, qui se cristallise ensuite en rutil. La présence d'éléments traces dépend en partie de la disponibilité des constituants en traces pendant la formation du rutil. L'anatase et la brookite sont des produits d'altération à basse température de l'ilménite ou de la titanite (Rose, 1969).

II.3.3. Principaux dépôts de titane

Les gisements minéraux de titane potentiellement économiques, initialement classés par type de roche et par environnement, ont été examinés par Force (1991) (tableau 2.2). La classe la plus importante de gisements d'ilménite magmatique est associée aux complexes anorthosites ou anorthosite-gabbros et dans certains complexes ignés lités mafiques et ultramafiques principalement d'âge précambrien. Ces minerais se trouvent typiquement dans les lentilles, les dykes et les filons-couches riches en ilménite qui coupent les anorthosites et de moindre importance disséminés dans les anorthosites. L'ilménite a probablement cristallisé à partir d'une phase liquide lourde riche en fer-titane non miscible d'un magma de ferrodiorite (Force, 1991), qui a formé des couches et des ségrégations syngénétiques, ainsi que des auto-intrusions dans un gabbro-anorthosite partiellement ou entièrement solidifié. Les minéraux comprennent de l'ilménite, de la magnétite titanifère (avec des exsolutions de titanohématite et de l'ulvospinel), du plagioclase, du pyroxène, de l'olivine, du grenat, de la biotite, de l'apatite, du rutile et de la pyrrhotite. Dans une deuxième classe de gisements magmatiques, la pérovskite, le rutile, la brookite et/ou l'ilménite sont présents dans des complexes annulaires alcalins composés principalement de syénites néphéliniques, mais sont particulièrement associés à des phases pyroxénitiques. Les minéraux de titane se trouvent principalement dans des dykes de magnétite-pérovskite pénétrant dans la pyroxénite (la pyroxénite est une roche plutonique constituée de minéraux sombres du groupe des pyroxènes et d'un peu d'olivine ou d'amphibole). La présence du nobium, du thorium et des éléments terre rares dans les minéraux oxydés de cette classe de gisement rend le raffinage difficile, et il n'existe actuellement aucun procédé commercial de récupération du TiO_2 à partir de la pérovskite. D'autre part, certains complexes anorthositiques alcalins ont des gisements métasomatiques de rutile de contact sur leurs marges. Des tonnages significatifs de minerai de rutile peuvent être développés là où des swarms de dykes et de sills d'anorthosite pénètrent dans les roches (Force, 1991).

Les gisements de minéraux lourds, qui contiennent des concentrations de minéraux d'oxyde de fer-titane plus denses que le quartz, restent donc à la traîne pendant l'érosion et l'altération. Les minéraux plus légers étant plus rapidement transportés ou décomposés. L'assemblage minéralogique typique des gisements de minéraux lourds peut comprendre du rutile, de l'ilménite et des minéraux produits par l'altération de l'ilménite (l'anatase, le leucoxène et le pseudorutile), ainsi que d'autres minéraux à haute densité, résistants à l'érosion, comme la chromite, le grenat, le disthène, la monazite, la staurolite, la tourmaline et le zircon. Les gisements de minéraux lourds se développent lorsque des minéraux d'oxyde de fer-titane relativement résistants et d'autres minéraux lourds, comme la monazite et le zircon, sont érodés

Tableau 2.2. Classification de certains gisements de minéraux de titane en fonction de leur cadre géologique et des processus par lesquels ils se sont formés (Force, 1991).

Types dépôts	Minéralogie caractéristique	Exemple de dépôts
Magmatique		
Massif anorthosite	Hémo-ilménite	Lac Tio, Quebec; Tellnes, Norvège
Anorthosite-gabbro	Ilménite, titanomagnétite	Sanford Lake district, New York
Intrusion mafique stratifiée	Ilménite, titanomagnétite	Magpie, Quebec; Panzihua, Chine
Troctolite/ultramafique	Ilménite, titanomagnétite	Longnose, Minnesota
Albititique/métasomatisé	Rutile	Kragerø, Norvège
Alcalin /métasomatisé	Pérovskite, brookite, rutile	Iron Hill, Colorado
Roches alcalines altérées	Anatase	Catalão, Salitre, et Tapira, Brésil
Roches anorthositiques altérées	Ilménite, rutile	Roseland, Virginie
Métamorphique		
Eclogite	Rutile	Engelbøfjellet, Norvège; Piampaludo, Italie
Amphibolite	Rutile	Daixian, Chine
Schiste verte	Rutile	Dinning, Maryland
Contact anorthosite métasomatisée	Ilménite, rutile	Roseland, Virginie
Schiste riche en aluminium métasomatisé	Rutile	Evergreen, Colorado
Hydrothermal (ignées et [ou] métamorphique)		
Gisements de minerai hydrothermal porphyrique	Rutile	Bingham, Utah; El Teniente, Chili
Sédimentaire		
Fluvial	Rutile, ilménite	Mogbwemo et Sherbo River, Sierra Leone
Plage (strandline) et (ou) dune côtière	Ilménite, ilménite altérée, rutile, leucoxène	North Stradbroke Island, Est Australie; Richards Bay, Afrique du Sud; Trail Ridge, Floride
Paléo-placers stratifiés (fluvial et/ou plage)	Ilménite, ilménite altérée, rutile, leucoxène	Bothaville, Afrique du Sud
Dépôts sédimentaires altérés	Ilménite altérée, leucoxène	Trail Ridge, Floride

des roches mères, transportés et triés, et finalement déposés dans des contextes fluviaux, littoraux, éoliens, alluviaux ou des équivalents lithifiés plus anciens. De nombreuses provinces de concentration en minéraux lourds sont situées sur des marges continentales passives qui sont habituellement soutenues par des arrière-pays métamorphiques ou ignés mafiques élevés et souvent très altérés (Force, 1991).

II.4. Minerais de titane : ilménite, rutile

II.4.1. Propriétés physico-chimiques de l'ilménite et modes d'occurrence

L'ilménite est un minéral contenant de l'oxyde de fer et de titane (FeTiO_3) avec une composition théorique de Fer (Fe) 36,8%, titane (Ti) 31,6% et 31,6% d'oxygène. La structure de l'ilménite est similaire à celle de l'hématite, mais avec une certaine distorsion dans les couches d'oxygène. Le long de la direction de l'axe trigonal (Figure 2.5), les paires d'ions Ti^{4+} alternent avec les paires d'ions Fe^{2+} ; ainsi, chaque couche cationique est un mélange de Fe^{2+} et de Ti^{4+} . L'ilménite forme deux séries isomorphes avec la pyrophanite MnTiO_3 et la geikielite MgTiO_3 . La formule de l'ilménite peut être exprimée de manière plus complète comme $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{TiO}_3$ avec seulement une quantité limitée de Mg et de Mn (Deer et al., 1992). Les éléments tels que Mn et Mg peuvent remplacer Fe dans le réseau initial de l'ilménite, tandis que des éléments tels que Al, Si, Th, P, V et Cr sont généralement incorporés dans les grains d'ilménite au cours de l'altération chimique. Les principaux minéraux accessoires de l'ilménite sont : le zircon, l'hématite, la magnétite, le rutile, le spinelle, l'albite, l'apatite, la monazite, la calcite, le microcline, l'olivine, la pyrrhotite, la biotite et le quartz. L'exposition prolongée à des environnements oxydants et/ou acides peut également entraîner des changements dans la chimie des grains d'ilménite avec des éléments tels que le Fe et le Mn, lessivés de manière significative (Pownceby et al., 2008).

L'ilménite est un minéral de couleur noire, de fracture conchoïdale, à éclat métallique avec une transparence opaque. Suivant l'échelle de Mohs, sa dureté varie de 5,5 à 6,0, et sa densité est entre 4,5 à 5,0. Généralement, elle ne présente pas de clivage et sa susceptibilité magnétique est faible (Tableau 2.3). L'ilménite appartient au système cristallin trigonal (Figure 2.5). Son réseau est rhomboédrique et son groupe d'espace est $R\bar{3}$. Ses paramètres de mailles sont exprimés dans la base hexagonale, $a=5,088 \text{ \AA}$ et $c= 14,088 \text{ \AA}$ ($V = 315,84 \text{ \AA}^3$, $Z = 6$)

Tableau 2.3. Propriétés physiques de l'ilménite.

Couleur	Eclat	Transparence	Clivage	Dureté de Mohs	Densité	Susceptibilité	Fracture	Système cristallin
Noir	Métallique/ submétallique	Opaque	Aucun	5,5 à 6	4,5 à 5	Faiblement magnétique	Conchoïdale	Trigonal

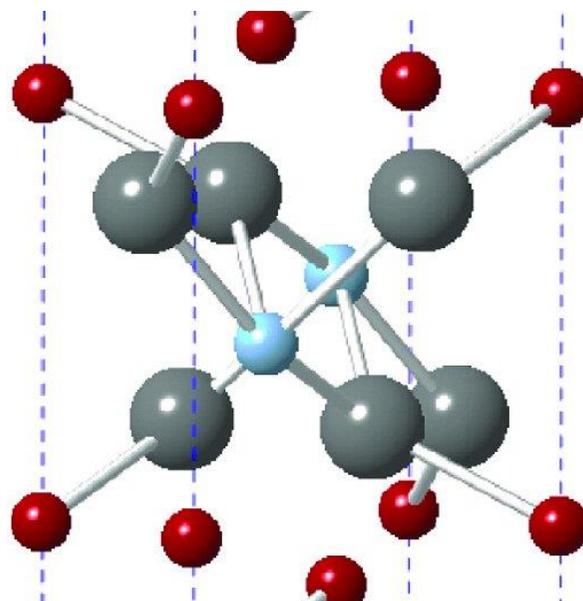


Figure 2.5. Maille élémentaire de l'ilménite (O=gris, Ti=bleu, Fe=rouge ; Harrison et al., 2000).

(Harrison et al., 2000). A température ambiante, l'ilménite est paramagnétique, mais elle devient antiferromagnétique à 56 K (Stickle et al., 1967). Les impuretés dans la structure et/ou la composition de l'ilménite auront un impact sur la valeur marchande et potentiellement sur les options de traitement. Les propriétés physiques et chimiques des ilménites provenant de différentes sources, et peuvent ne pas être essentiellement les mêmes. Par conséquent, les propriétés déterminées pour un minéral d'ilménite particulier doivent être considérées comme se rapportant uniquement à ce minéral. Ainsi, sa composition chimique change et elle présente des caractéristiques chimiques spécifiques en fonction du type de roche d'origine (Buddington et Lindsley, 1964). Il est donc d'une importance capitale de comprendre l'effet de la composition chimique et minéralogique sur les différentes propriétés d'un minéral. Les impuretés dans la structure et/ou la composition de l'ilménite peuvent affecter ses différentes propriétés, et par conséquent les différents procédés de séparation.

II.4.2. Généralités sur le rutile

Dénoté par Abraham Gottlob Werner (Ludwig, 1803), le rutile dérive du latin *rutilus* qui signifie rougeâtre. La couleur du rutile varie du noir au rouge foncé et jaune, mais il est généralement jaune à brun-rougeâtre en lame mince. La couleur bleue du rutile n'a été décrite jusqu'à présent comme inclusion aciculaire dans le grenat des roches méta-sédimentaires de haute pression (Mposkos et Kostopoulos, 2001), et signalé dans plusieurs météorites (El Goresy, 1971). Le rutile peut être translucide ou opaque. Il est insoluble dans les acides. La densité du rutile varie de 4,23 à 5,50 (Deer et al., 1992). Cette densité est fonction de la substitution des éléments à fort potentiel ionique ou HFSE dans le réseau cristallin du rutile. Le rutile fait donc partie de la suite des minéraux lourds, de densité $\geq 2,9$. Il est généralement diamagnétique. De ce fait, le rutile peut facilement être séparé de la fraction des minéraux lourds paramagnétique (faiblement magnétique) et ferromagnétique (fortement magnétique), à l'aide du séparateur isodynamique de Frantz (Buist, 1963). Toutefois, le rutile peut aussi contenir du Fe en très grandes proportions, lui permettant d'être magnétique et maintenu dans la fraction des minéraux lourds magnétiques (Buist, 1963 ; Hassan, 1994). Le point de fusion du rutile se situe entre 1825–1830 °C (Deer et al., 1992).

II.4.2.1. Composition chimique du rutile

Le rutile est essentiellement constitué de TiO_2 . Toutefois, il peut contenir des quantités considérables de fer ferreux et ferrique (nigrine), ainsi que de niobium (ilménorutile) et de tantale (tantalo-rutile ; strüverite). Le rutile à teneur élevée en tantale peut également être riche en étain. Tandis que le chrome, le vanadium, le zirconium et le hafnium peuvent également

remplacer le titane dans le réseau cristallin du rutile (Rozendaal et al., 2009). La plage de couleur du rutile, du rouge au rouge foncé est fonction de la teneur en fer ferrique, tantale et niobium (Deer et al., 1992). La diversité des éléments traces peut cependant être présente, et inclut Si, Al, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Sb, Cs, Ba, U, Th, Sb, Pb, W, Hf, Mn et des éléments terres rares (Zack et al., 2002 ; 2004b). Lorsque la concentration en éléments de substitution dépasse la capacité du réseau cristallin, des lamelles d'exsolution de l'hématite (Fe), de l'ilménite (Fe-Ti) et de la colombite (W) peuvent se produire (Rozendaal et al., 2009).

II.4.2.2. Propriétés physiques du rutile

Le rutile est un minéral du système quadratique ou tétragonal, cristallisant dans le groupe spatial P42/mnm. Les paramètres de mailles conventionnelles sont $a = 4,594 \text{ \AA}$ et $c = 2,959 \text{ \AA}$ (Baur, 1956) (Tableau 2.4). Ces paramètres peuvent être plus élevés lorsque le rutile est enrichi en éléments traces tels que Nb, V, et Fe (Černý et al., 1999). La maille cristalline possède une liaison ionique Ti-O, caractérisée par un ion de Ti^{4+} entouré de six oxygènes disposés aux sommets d'un octaèdre presque régulier (Figure 2.6). Chaque oxygène est quant à lui entouré par trois ions de Ti^{4+} , et se trouve aux sommets d'un triangle approximativement équilatéral (Deer et al., 1992 ; Baur, 2007). Le rutile se présente sous forme de grains en prismes idiomorphes suivant l'axe c (Rozendaal et al., 2009), ce qui explique la forme aciculaire des cristaux. Le cristal possède un bon clivage sur [110], une dureté de 6 à 6,5 ; il est souvent maclé sur [101] et [321].

Des trois formes polymorphes du TiO_2 , le rutile est la phase thermodynamiquement stable. Il est trimorphe avec l'anatase et la brookite. C'est la variété polymorphique à pression et à température élevées. Les polymorphes de basse température du dioxyde de titane sont l'anatase (tétragonal) et la brookite (orthorhombique). Outre le rutile, l'anatase et la brookite, il existe au moins trois polymorphes supplémentaires de TiO_2 (Tableau 2.5). Le polymorphe de $\text{TiO}_2(\text{B})$ a une structure très proche de celle de $\text{VO}_2(\text{B})$ (Marchand et al., 1980), le polymorphe de $\text{TiO}_2(\text{II})$ a une structure de type $\alpha\text{-PbO}_2$ (Simons et Dachille, 1967) et le polymorphe hautement métastable de $\text{TiO}_2(\text{H})$ a une structure de type hollandite (Latroche et al., 1989).

II.4.2.3. Chimie des roches hôtes du rutile

II.4.2.3.1. Rutile lié aux dépôts de placers

Les principales sources sédimentaires du rutile sont les sédiments clastiques à grains fins et les sables de minéraux lourds (dépôts de placers). Les gisements de sable à minéraux lourds se développent lorsque des minéraux relativement résistants contenant du titane et d'autres minéraux lourds sont érodés à partir de roches mères primaires, puis transportés et

Tableau 2.4. Paramètres physiques de certains polymorphes de TiO₂.

	Rutile	Anatase	Brookite	TiO₂(B)	TiO₂(II)	TiO₂(H)
Densité (g cm ⁻³)	4,23–5,5	3,82–3,97	4,08–4,18	3,64	4,33	3,46
Système cristallin	Tétragonal	Tétragonal	Orthorhombique	Monoclinique	Orthorhombique	Tétragonal
Group Spatial	P42/mnm	I41/amd	Pbca	C2/m	Pbcn	I4/m
Paramètres de maille (Å)	a=4,594 c=2,959	a=3,785 c=9,514	a=9,184 b=5,447 c=5,145	a=12,16 b=3,74 c=6,51 β=107,29°	a=4,59 b=5,44 c=4,94	a=10,18 c=2,97
Commentaire				Type Bronze de Wadsely	Type α-PbO ₂	Type Hollandite
Référence	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)

Références : (1) Deer et al. (1992) ; (2) Deer et al. (1992) ; Howard et al. (1991) ; (3) Deer et al. (1992) ; (4) Marchand et al. (1980) ; (5) Hwang et al. (2000) ; (6) Latroche et al. (1989).

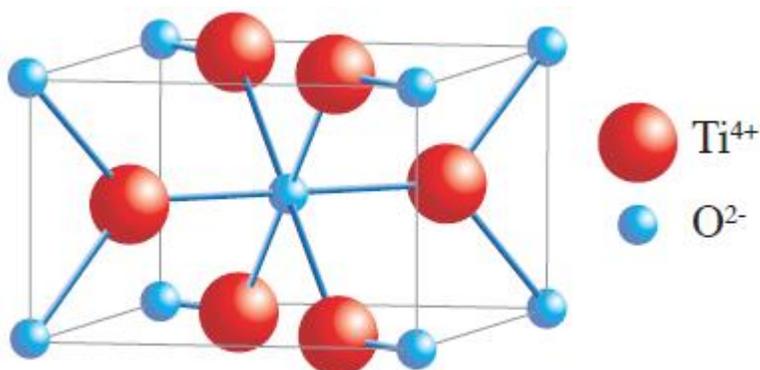


Figure 2.6. Maille élémentaire du rutile (Baur, 2007 ; Deer et al., 1992).

triés, et enfin déposés dans des environnements fluviaux, de plages ou éoliens. Dans les placers continentaux, les minéraux de titane se trouvent principalement dans les agrégats de rutile – ilménite appelés « nigrine » contenant des proportions élevées en Fe (Clark, 1993 ; Dill et al., 2007 ; Dill, 2007).

Les dépôts fluviaux consistent en des minéraux lourds déposés par les ruisseaux et les rivières au-dessus du niveau de la mer, y compris les dépôts deltaïques dans les rivières et les lacs. Les dépôts fluviaux de minéraux lourds dans les anciens cours de drainage du district de Ghangbama en Sierra Leone sont dominés par le rutile, et contiennent des quantités moindres de zircon et d'ilménite. Ces dépôts ont été érodés à partir d'amphibolite à grenat profondément altérée et de hauts plateaux de granulite à grenat leucocrate (Force, 1991). De nombreux dépôts fluviaux sont petits et géologiquement jeunes, et ont un assemblage de minéraux lourds qui ressemble de près à celui de la roche mère non altérée (Force, 1991). L'abondance et la distribution des minéraux lourds dans les placers de plage et les dépôts éoliens actifs et anciens (principalement pléistocènes) sont liées à la géologie, à la physiographie et à la dynamique côtière de la région. De nombreuses provinces productives de sables à minéraux lourds présentent les caractéristiques suivantes (Force, 1991 ; Pirkle et al., 2007 ; Hou et al., 2017):

- les dépôts sont situés sur des marges continentales passives, qui sont presque toujours soutenues par des arrière-pays métamorphiques ou ignés mafiques élevés (généralement très altérés), qui fournissent des détritiques aux sables ;
- les régions littorales sont dominées par des changements du niveau de la mer et des taux de sédimentation relativement faibles ;
- les sables ont été remaniés à plusieurs reprises lors de transgressions marines et (ou) par des vagues à haute énergie, et la dérive littorale ;
- de nombreux corps sableux forment des sommets topographiques qui représentent d'anciennes îles-barrières et (ou) des dunes éoliennes.

II.4.2.3.2. Rutile associé aux régolites

Le régolite est une formation superficielle, meuble, qui résulte de l'altération d'une roche en place. Les régolites se développent en général dans des climats chauds, tropicaux et subtropicaux. Les dépôts les plus connus de régolite à rutile ou à anatase se sont développés sur des roches anorthositiques et sur des roches intrusives alcalines (harben, 1984).

II.4.2.3.3. Rutile associé aux complexes anorthositiques

L'anorthosite est une roche intrusive composée essentiellement de plagioclases dont la composition varie de l'andésine au labrador. Des concentrations élevées de rutile se trouvent

dans un type spécial d'anorthosites, où le plagioclase est de l'andésine et où on retrouve des oxydes tels que l'hémo-ilménites. Dans ces anorthosites, l'andésine est fortement antiperthitique et contient 3 à 4% de K_2O (double de la normale). Ce type de roches est appelé anorthosites alcalines (Herz, 1976a).

Les anorthosites à andésine sont généralement associées aux roches charnockitiques. Elles sont d'âge précambrien et forment des intrusions dans des terrains fortement métamorphisés. Le rutile se trouve généralement dans les zones marginales de ces massifs (Herz et Force, 1987).

Le rutile, qui est associé à l'ilménite et à l'apatite, se trouve dans des dykes de nelsonite (roches à ilménite et à apatite avec ou sans rutile) situés à l'extérieur de l'anorthosite dans des charnockites et des granulites de la zone de bordure. Ces dykes sont généralement de dimensions restreintes. Les plus importants ont une longueur de 600 m et une largeur de 60 m. La teneur en rutile de ces dykes peut atteindre parfois 60% (Herz et Force, 1987).

Le rutile se trouve aussi disséminé dans l'anorthosite et dans d'autres roches dans la zone de contact. Une quantité appréciable de rutile se trouve dans la zone où l'anorthosite est interstratifiée avec la granulite ou dans les veines mafiques qui recoupent ces deux types de roches. Le rutile est abondant aussi dans les zones de fractures où l'anorthosite est saussuritisée. Dans ces zones, la dimension des grains de rutile varie de 0,2 mm à 4 cm, et la teneur en rutile est de 5%. Le rutile formé dans cette anorthosite a une teneur inhabituelle de TiO_2 (99,43%) (Herz et Force, 1987).

II.4.2.3.4. Rutile associé aux gîtes de silicates d'alumine

Les gîtes de silicates d'alumine où la quantité de rutile est plus grande que la normale sont d'un type bien spécial. L'assemblage minéralogique comprend principalement du quartz et des silicates d'alumine (andalousite, disthène et sillimanite). Les minéraux accessoires sont le rutile, la topaze et les phosphates (l'apatite, la monazite, la lazulite et la wagnérite). La pyrophyllite, l'ilménite, la magnétite, la tourmaline, la pyrite, le mica chromifère et le zircon sont beaucoup plus rares (Marsh and Sheridan, 1976 ; Owens et Pasek, 2007). Les roches sont considérées comme des métasédiments, des métavolcaniques ou des produits d'altération chimique métamorphisés. Le rutile est formé soit par le métamorphisme régional, soit par le métamorphisme de contact, ou par le processus hydrothermal (Marsh et Sheridan, 1976). Selon Force (1980), le type de gîte le plus favorable pour la concentration de rutile est celui d'origine volcanique, lessivé par les fluides sulfuriques hydrothermaux et ensuite métamorphisé. Tout le

titane contenu dans la roche se concentre dans le rutile à cause de la non-disponibilité de fer et de calcium nécessaires pour former d'autres minéraux titanifères.

Les occurrences de rutile associées aux gîtes de silicate d'alumine ont été signalées dans plusieurs endroits dans le monde, tels qu'aux États-Unis, en Australie, en Inde, en Suède, en Norvège et en Afrique du Sud. Leur âge varie du Précambrien au Mésozoïque, mais la plupart sont précambriennes (Marsh et Sheridan, 1976).

II.4.2.3.5. Rutile associé aux porphyres cuprifères

Dans ce type de roches, le rutile est un des minéraux titanifères majeurs. Il est d'origine secondaire, se formant au cours de l'altération hydrothermale de porphyres cuprifères (Force, 1991 ; Clark et Williams-Jones, 2004). Initialement, le titane est dispersé dans les silicates tels que le sphène, la biotite, les amphiboles et dans les oxydes comme l'ilménite et la magnétite titanifère. L'introduction des fluides hydrothermaux, riches en soufre, provoque la destruction de ces minéraux. Certains d'entre eux récrystallisent sous forme de variétés secondaires moins riches en titane, ou sont remplacés par des espèces différentes. L'excès de titane forme le rutile (Force 1980 ; Rabbia et al., 2009).

L'abondance du rutile dépend de la teneur initiale en titane dans la roche, mais surtout de l'intensité de l'altération hydrothermale (zone potassique à biotite et à feldspath potassique, zone phyllique à quartz et à séricite, zone propylitique à chlorite et à épidote). Les analyses chimiques de ce rutile révèlent l'absence de niobium et de tantale, et la présence du cuivre (100–500 ppm) (Williams et Cesbron 1977).

II.4.2.3.6. Rutile dans les pegmatites et les aplites

Le rutile représente habituellement un constituant mineur des pegmatites et des aplites, où il se forme soit à l'étape magmatique soit grâce à l'activité métasomatique.

A Kragero en Norvège, le rutile se présente sous forme de bandes ou de petites lentilles dans un granite folié, entouré d'un côté par un immense dyke de pegmatite granitique et de l'autre côté par un dyke d'hypérite à olivine, associé à une amphibolite (Rose, 1969).

II.4.2.3.7. Rutile associé aux roches alcalines

Dans les roches alcalines, le rutile est un des minéraux primaires. Il contient une importante portion de niobium, de terres rares (Fleischer et al., 1952) et de fer (Herz, 1976b). Les gîtes de ce type qui ont fourni une production des minéraux titanifères sont ceux de Magnet Cove (à rutile) et de Christy (à brookite) aux États-Unis. Dans le gîte de Magnet Cove, le rutile se trouve dans les dykes carbonatés, dans les veines de quartz et dans le régolite (Heinrich, 1980). Le rutile contient 2,2% de niobium, 1,8% de fer et 0,6% de vanadium.

II.4.2.3.8. Rutile dans les roches à faible métamorphisme

Dans les conditions métamorphiques de basse température et de basse pression, les seuls minéraux de titane qui se forment sont le sphène et le leucoxène. Cependant, le rutile peut être présent dans les circonstances bien spéciales, par exemple dans les roches riches en Al_2O_3 et pauvres en CaO (en général roches alumineuses, pélitiques par exemple). Dans d'autres roches métamorphiques de faible intensité, il peut se former par l'introduction des fluides (contenant le magnésium, le soufre ou le CO_2) qui provoquent la destruction d'ilménite ou de la biotite (Force, 1976).

II.4.2.3.9. Rutile associé aux élogites

Les élogites représentent une source potentielle de titane. Selon Blake et Morgan (1976), le rutile pourrait cristalliser à partir de l'ilménite, des clinopyroxènes titanifères ou de la magnétite dans des basaltes et des gabbros, pendant leur conversion en amphibolites et en élogites. Cependant, les teneurs en rutile généralement observées dans ces roches sont très faibles.

II.5. Rutile et ilménite dans les études de provenance

Outre le zircon, le rutile et l'ilménite sont aussi considérés comme des indicateurs pétrogénétiques (Zack et al., 2004a ; Triebold et al., 2007 ; Luvizotto et al., 2009 ; Meinhold, 2010). Ils sont physiquement et chimiquement stables pendant l'altération, l'érosion, le transport et la diagenèse (Parfenhoff et al., 1970 ; Zack et al., 2004b ; Stendal et al., 2006). Ainsi, les éléments traces et isotopiques composant le rutile et l'ilménite sont des indicateurs discriminants pour l'élaboration de l'histoire géologique d'un secteur et pour l'exploration (Zack et al., 2004b ; Stendal et al., 2006 ; Triebold et al., 2007 ; Meinhold et al., 2008 ; Morton et Chenery, 2009 ; Okay et al., 2011 ; Belinga et al., 2022). Ils fournissent potentiellement les informations significatives sur la lithologie et le degré de métamorphisme dans les roches métasédimentaires de haute pression (Zack et al., 2002, 2004a ; Meinhold et al., 2008 ; Morton et Chenery, 2009).

Les variations de la composition géochimique qui sont des spécificités de la roche porteuse permettent de déterminer la provenance du rutile (Tableau 2.5) et aussi de caractériser les propriétés physiques et chimiques de sa formation. Les données géochimiques du rutile des roches sédimentaires clastiques anciennes et modernes peuvent aussi fournir des empreintes pour identifier le type de minéralisation (Tableau 2.6). Lorsque, des éléments tels que V, Ni, Cu, Sn, Sb et W ont des concentrations élevées dans le rutile, ils peuvent être considérés comme indicateurs des minéralisations métalliques (Urban et al., 1992 ; Clark and Williams-Jones,

2004 ; Scott, 2005). Par exemple, les concentrations fortement élevées en W et Sb dans le rutile suggèrent une source de dépôt d'or mésothermal. La teneur du V dans le rutile peut être utilisée comme guide de minéralisation même dans les roches très altérées (Scott, 2005). Le rapport Nb/Ta du rutile est employé comme traceur des processus géochimiques de la différenciation de croûte-manteau pendant l'évolution du magma et du métamorphisme des zones de subduction (Foley et al., 2000 ; Rudnick et al., 2000 ; Schmidt et al., 2009). De plus, les abondances de Cr et de Nb permettent de distinguer les origines métamafiques et métapélitiques (Zack et al., 2002, 2004b), tandis que la teneur en Fe peut être utilisée comme un indicateur de l'origine métamorphique, puisque le rutile métamorphique contient principalement 1000 ppm de Fe (Zack et al., 2004a). Triebold et al. (2005, 2007) ont introduit des valeurs $\log(\text{Cr/Nb})$ pour distinguer le rutile d'origine métapélitique (micaschistes, paragneiss, granulites felsiques) et métamafique (éclogites, granulites mafiques). Le rutile provenant d'amphibolites se situe dans les deux champs, car les protolithes des amphibolites sont d'origine sédimentaire ou ignée mafique. Smythe et al. (2008) ont noté que les teneurs Al et Mg discriminent le rutile issu de la croûte et du manteau.

Le rutile est un outil important pour évaluer les températures du métamorphisme, particulièrement dans des roches de facies d'éclogite et de granulite (Zack et al., 2002 ; Luvizotto et al., 2009 ; Liu et al., 2015), avec le calibrage des thermomètres du Zr dans la maille cristalline du rutile (Zack et al., 2004b ; Watson et al., 2006 ; Tomkins et al., 2007). Les données des isotopes de l'oxygène fournissent également les informations sur la température de cristallisation, mais aussi sur l'extension et la nature de l'interaction fluide-minéral (Moore et al., 1998 ; Zheng et al., 2003). De même, le rutile provenant des roches métamorphiques de degré élevé peut contenir suffisamment de Pb, U, Th, He permettant d'avoir l'âge de cristallisation du rutile par la méthode U-Pb (Meinhold, 2011 ; Bineli et al., 2020 ; Belinga et al., 2022) ou Pb-Pb (Stendal et al., 2006 ; Harrison et al., 2007) et la datation thermochronologique par la méthode U-Th/He, pour calculer l'âge lié au temps de refroidissement du rutile à environ 200°C (Crowhurst et al., 2002 ; Stockli et al., 2007). Enfin, l'isotope Hf du rutile permet d'identifier la source magmatique par référence à un modèle terrestre (Choukroun et al., 2005 ; Ewing et al., 2009).

Par ailleurs, les teneurs en Ti, Fe, Mn, Mg et V de l'ilménite ont été utilisées comme indicateur de provenance (Basu et Molinaroli, 1989 ; Bhattacharya et al., 1997 ; Dinesh et al., 2007). Ainsi, les grains avec $\text{V}_2\text{O}_3 > 0,5\%$ sont généralement limités aux sables provenant de roches mafiques. Les grains avec $\text{MgO} > 1,5\%$ se trouvent dans les sables de sources mafiques

Tableau 2.5. Exemples de quelques travaux antérieurs sur la provenance du rutile.

Localités	Provenance des roches et origine	Références
Menderes Massif Kula-Esme (Manisa-Uşak), Turkey	Veines de quartz	Mustafa Kuscu et al. (2018)
Menderes Massif Çiniyeri-Küre (Izmir), Turkey	Schiste à disthène-grenat et veines	Gültekin (1992)
Sud Cameroun, région de Matomb, Afrique	Métapelites, amphibolites et pegmatites	Tonje et al. (2014)
Sud Cameroun Yaoundé Groupe (Afrique Centrale)	Schistes de faible à moyen degré, pegmatique, ou hydrothermal	Stendal et al. (2006)
Canadian Shield	Quartzites	Bracciali et al. (2013)
Big Bell, Est Australie	Micaschiste, pegmatite	Graham et Morris (1973)
McGuire pegmatite, Park County Colorado	Pegmatite granitique	Cerný et al. (1999)
Hagendorf Pegmatite, NE Bavaria, Allemagne	Gneiss	Dill et al. (2007)
Greenbushes, Est Australie	Pegmatite granitique	Klementova et Rieder (2004)
Salamanca, Espagne	Batholite granitique	Llorens et Moro (2012)
Mont Perry, Queensland	Hydrothermal-Metasomatique	Putnis et Wilson (1978)
Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada	Metagrès, Metaargilite, hydrothermal	Dostal et al. (2009)
Kori Kollo gold mine, Bolivie	Hydrothermal	Rice et al. (1998)
Hemlo gold deposit, Ontario, Canada	Hydrothermal	Urban et al. (1992)
Wheal Remfry, SW Angleterre	Brèche à tourmaline, hydrothermal	Müller et Halls (2005)

Tableau 2.6. Liste des roches naturelles contenant du rutile avec des éléments économiquement importants.

Types de dépôt	Caractéristiques des éléments dans le rutile
Dépôts de sulfures massifs volcanogènes Cu – Zn	Sn (W et/ou Cu)
Dépôts d'or mésothermal et connexes	Sb, W et/ou V
Dépôts de Pd-Ni-Cu magmatique et hydrothermal	Ni, Cu
Dépôts de Sn liés au granite	Sn, W
Dépôts de granite et de pegmatite Sn-W	Sn, W, Nb, Ta
Dépôts de porphyre et de skarn Cu et Cu-Au	Cu, W (et parfois V)

et intermédiaires. Les grains avec $\text{MnO} > 2,0 \%$ sont plus fréquents dans les sables provenant de roches felsiques. Les grains d'ilménite détritique provenant de roches mères ignées présentent des teneurs en TiO_2 variant entre 40 – 52%. Cette variabilité est plus importante dans les grains provenant de roches felsiques ($48 \pm 2\%$) et intermédiaires ($48 \pm 3\%$).

De nombreuses recherches sur la minéralogie de l'ilménite ont été menées, notamment en ce qui concerne la terminologie et les processus impliqués dans la formation de nombreuses phases d'altération de l'ilménite. Frost et al. (1983), ont adopté les rapports $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe})$ comme base pour la classification des produits d'altération de l'ilménite et ont regroupé en ordre croissant les phases comme suit (a) ilménite ferrique désigne les grains non altérés, dont la composition est proche de la stœchiométrie définie par la formule FeTiO_3 , où la teneur en TiO_2 varie entre 48 et 53 % et le rapport $\text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe}) < 0,5$ (b) ilménite hydratée, ce terme est appliqué pour décrire les grains d'ilménite contenant de l'eau cristalline, des teneurs en TiO_2 allant de 53 à 60 %, et $0,5 \leq \text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe}) < 0,6$ (c) pseudorutile est la phase oxyhydroxyde hexagonale issue d'une solution solide entre un pôle de formule proche de $\text{Fe}^{3+}2\text{Ti}^{4+}3\text{O}_9$ (41 % de TiO_2) et un autre $\text{Fe}^{3+}1,5\text{Ti}_3\text{O}_{7,5}(\text{OH})_{1,5}$, avec TiO_2 compris entre 60 et 71 % et $0,6 \leq \text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe}) < 0,7$ (d) le leucoxène est défini comme un agrégat microcristallin d'ilménite et de rutile fortement altérés. La teneur en TiO_2 est supérieure à 71 % et $0,7 \leq \text{Ti}/(\text{Ti}+\text{Fe}) < 0,9$.

II.6. Utilisations et applications du titane

II.6.1. Utilisation du pigment de dioxyde de titane

Environ 95 % du titane mondial est raffiné en TiO_2 pour la production du pigment blanc, principalement par le biais du processus de fabrication du chlorure (Stanaway, 1996 ; Korneliussen et al., 2000). Le dioxyde de titane possède des propriétés de blancheur, d'opacité et d'inertie chimique qui le rendent particulièrement adapté à une utilisation comme pigment pour conférer une couleur blanche durable aux peintures, au papier, au plastique, aux écrans solaires, au dentifrice et aux panneaux muraux (Stamper, 1970).

La consommation mondiale de dioxyde de titane par utilisation finale en 2020 était la suivante : peintures, 50% ; plastiques et caoutchouc, 22% ; papier, 7% ; encres d'imprimerie, 2% ; textile, 2% ; catalyse, 3% et autres, 9% (Figure 2.7 ; Eramet, 2021).

II.6.1.1. Revêtements, plastique et peinture

L'utilisation du pigment de dioxyde de titane dans les industries de la peinture et du revêtement est très étendue. La quantité de pigment dans un revêtement est généralement spécifiée comme étant la Concentration Volumique de Pigment (PVC). Les différents types de peintures (brillantes, mates) auront des niveaux différents de PVC.

Les revêtements industriels couvrent plusieurs services. Cela inclut les produits en bois, les meubles en métal, les revêtements de bobines, les appareils électroménagers et les équipements de transport. Les revêtements pour l'automobile et le marché secondaire de l'automobile sont généralement considérés comme une activité distincte. Les finitions automobiles ont les exigences de performance les plus critiques de l'industrie. Il s'agit notamment du besoin de photodurabilité, de protection contre la corrosion et de résistance aux copeaux (Huntsman Pigments, 2008).

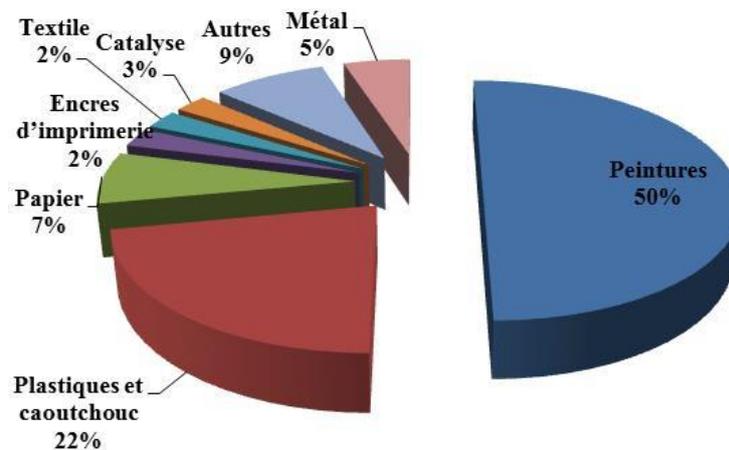


Figure 2.7. Utilisation du titane en 2020 (Eramet, 2021).

De plus, le pigment de dioxyde de titane est utilisé pour opacifier les matériaux plastiques. Le plastique non pigmenté est translucide à transparent, et donc peu attrayant d'un point de vue esthétique. Dans certaines applications, le TiO_2 est utilisé pour améliorer la photodurabilité. Les exigences pour le TiO_2 dans les plastiques sont une bonne dispersibilité dans un système polymère, un sous-ton bleu et une bonne stabilité thermique (Alinec, 1989). Les objets en plastique ont généralement une concentration de pigments beaucoup plus faible que les revêtements, car ils sont généralement beaucoup plus épais que les films. L'opacité peut donc être obtenue avec moins de TiO_2 . La grande quantité de plastique produite fait de l'industrie plastique un utilisateur majeur de TiO_2 . En ce sens, il est largement utilisé dans les matériaux de construction en plastique tels que tuyaux et stores de fenêtres, meubles, articles ménagers, revêtements de sol et murs. Dans les plastiques stabilisés tels que les polyoléfinés, le TiO_2 accélère le jaunissement du plastique (Braun et al., 1992).

II.6.1.2. Encres d'imprimerie et papier

Dans le domaine des arts graphiques (impression), l'encre est généralement appliquée en un film beaucoup plus fin qu'un revêtement normal (moins de 100 microns), et on utilise pour cela de très fines particules de dioxyde de titane. Les encres ont des exigences de performance différentes de celles des revêtements. Pour un blanc caché et une haute brillance, le dioxyde de titane est le pigment de choix. Le type de TiO_2 peut affecter la rhéologie, l'abrasivité, la brillance et la redispersibilité de l'encre. D'autres applications d'encre avec le TiO_2 comprennent des encres pour moulage du bois, les stylos marqueurs et les feuilles décoratives. Le fluide correcteur d'encre pour le papier dépend du dioxyde de titane pour masquer les erreurs. Les encres pour écriture cachée (tickets de loterie à gratter) utilisent également le TiO_2 en raison de son pouvoir de dissimulation supérieur.

Le dioxyde de titane est ajouté aux papiers de haute qualité ou aux papiers fins pour leur conférer brillance et opacité (Braun et al., 1992). En raison de la surface rugueuse du papier, la brillance et la stabilité photochimique ne sont pas aussi importantes pour le papier que pour la peinture. Par conséquent, les pigments d'anatase et de rutile non traités et moins vigoureusement broyés peuvent être utilisés. Comme le papier est fabriqué dans des systèmes aqueux, la plupart du dioxyde de titane est vendu à l'industrie sous forme de pâte. Le rutile, en raison de son efficacité optique supérieure, est le pigment de choix, notamment dans les cartons couchés (Braun et al., 1992). L'industrie du papier utilise les pigments dans deux applications : l'addition par voie humide et les revêtements de papier. Dans l'addition par voie humide, une dispersion aqueuse de pigment est ajoutée à la pâte à papier (Alinec, 1989).

II.6.1.3. Industries pharmaceutiques et cosmétiques

Le TiO_2 est largement utilisé comme pigment pour la coloration de différents produits dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques. L'objectif principal est de fournir au produit final une couleur appropriée qui provoquera des sensations agréables chez le consommateur final, en fonction de la réfraction causée par le pigment ajouté. Les caractéristiques du dioxyde de titane permettent d'obtenir des couleurs intéressantes et confèrent de nouvelles propriétés aux produits pharmaceutiques avec de très petites quantités de pigments.

Il existe de nombreux produits dans ce domaine qui contiennent du dioxyde de titane, notamment : shampooings, baumes, lotions, crèmes, savons, crèmes solaires, rouges à lèvres, dentifrices, teintures pour cheveux, traitements anti-rides, crèmes de protection pour bébés, traitements contre les vergetures et la cellulite, traitements capillaires, etc.

II.6.1.4. Textiles

La teinture des fibres synthétiques a nécessité l'utilisation de colorants plus hydrophobes et le développement de nouvelles techniques pour rompre délibérément la régularité structurale, et accepter le colorant. Le pigment de dioxyde de titane est caractérisé par une blancheur élevée, une bonne dispersibilité, un bon pouvoir couvrant, une bonne résistance à la chaleur, à la lumière et aux rayons UV. Parmi les produits où ils peuvent être appliqués, on trouve : les fibres de polyester, le polyéthylène téréphtalate, l'acrylique et le polyamide (Braun et al., 1992). Pour ce type d'application, le pigment anatase est préféré. Enfin, dans le domaine des fibres synthétiques, on utilise beaucoup un paramètre physique appelé "Shine", qui est contrôlé par la quantité de dioxyde de titane ajoutée dans le processus de fabrication ou de polymérisation ; Bright contient 0,06% de dioxyde de titane ; semi-opaque, 0,3% de dioxyde de titane ; et opaque, 2 % de dioxyde de titane.

II.6.1.5. Industrie alimentaire

En raison de sa très faible toxicité, le TiO_2 est largement utilisé dans l'industrie alimentaire comme colorant sous forme d'anatase. Il est souvent utilisé comme additif afin de diminuer ou de mélanger toute couleur indésirable dans l'aliment. Normalement, dans une proportion ne dépassant pas 1% en poids, il est utilisé dans les confiseries, les pâtisseries, les fromages, les glaçages, les nappages et les compléments alimentaires. Il est également utilisé pour blanchir le lait écrémé, obtenant un lait plus blanc avec une texture crémeuse. En outre, il a été utilisé pour rehausser la couleur de la morue, atteignant environ 1000 ppm de dioxyde de titane, sans changement du goût du produit cuit (Meacock et al., 1997).

II.6.1.6. Nanomatériaux de dioxyde de titane

Les recherches importantes menées dans le domaine des nanotechnologies au cours de la dernière décennie ont révélé de nouvelles applications prometteuses pour le dioxyde de titane. Par exemple, les nanoparticules de dioxyde de titane sont utilisées dans les cellules solaires à colorant ("DSSC"), une nouvelle technologie photovoltaïque qui imite la façon dont les plantes convertissent la lumière du soleil en énergie, même si, dans ce cas, la lumière du soleil est transformée en courant électrique (Kron et al., 2002 ; Durant et al., 2004).

D'autres domaines de recherche pour l'application des nanoparticules de dioxyde de titane sont : comme agent d'élimination de l'arsenic dans les installations de traitement de l'eau (Nabi et al., 2009 ; Xu et al., 2010), dans les traitements contre le cancer (capacité à cibler et à détruire les cellules cancéreuses) (Lagopati et al., 2010) et dans le ciment contenant du TiO_2 avec des propriétés autonettoyantes (Maury et De Belie, 2010).

II.6.2. Utilisation du titane métal

Le titane est différent de la plupart des autres éléments métalliques en ce sens qu'il est extrait principalement pour satisfaire la demande d'un produit chimique (TiO_2 pour le pigment) plutôt que pour le métal lui-même (Murphy et Frick, 2006). En 2020, 5 % de la production mondiale de titane sont utilisées pour la fabrication de titane métallique résistant à la corrosion (Figure 2.7 ; Eramet, 2021).

Les alliages métalliques de titane sont recherchés pour leur rapport résistance/poids élevé et leur résistance à la corrosion, et ils sont largement utilisés dans la fabrication des avions. En 2010, les livraisons de produits de titane ont augmenté de 62 % en raison de l'augmentation des taux de construction d'avions et des niveaux de stock plus élevés dans toute la chaîne d'approvisionnement en titane (Gambogi, 2012). L'industrie aérospatiale (67 %) était le principal utilisateur final des produits de titane.

En raison de la résistance du titane à la corrosion dans l'eau salée, il est utilisé dans la construction navale, l'exploration et la production pétrolières en eaux profondes et les installations de production d'énergie géothermique. Une quantité importante de titane sous forme de ferrotitane, de déchets et d'éponge (une forme poreuse de titane créée au cours de la première étape du traitement) est consommée dans les industries de l'acier et des alliages de métaux non ferreux. Dans l'industrie de l'acier, le titane est utilisé pour la désoxydation, le contrôle de la taille des grains et le contrôle et la stabilisation de la teneur en carbone et en azote. Les aciers à forte teneur en titane comprennent les aciers sans interstices, les aciers inoxydables et les aciers faiblement alliés à haute résistance. Le titane possède la propriété d'ostéo-intégration, ce qui signifie qu'il peut être structurellement accepté par l'os. Comme le titane n'est pas réactif, il est de plus en plus utilisé pour fabriquer des dispositifs médicaux, tels que les articulations de la hanche et du genou, les vis et plaques osseuses et les implants dentaires.

II.7. Productions minières et réserves du dioxyde de titane

L'un des sujets majeurs des géologues est l'exploration et l'évaluation des matières premières minérales, notamment les hydrocarbures, l'or, les diamants, le chrome, le fer, le nickel et les métaux du groupe du platine, mais aussi les minéraux de titane. Les réserves mondiales totales de rutil sont estimées à être de 46 millions de t et celles d'ilménite d'environ 700 millions de t, l'ilménite fournissant environ 92% de la demande mondiale en minéraux de titane (USGS, 2021 ; Tableau 2.7).

Selon USGS en 2020, les principaux pays producteurs d'ilménite étaient la Chine (2300 Kt), l'Afrique du Sud (900 Kt), le Canada (680 Kt), l'Australie (600 Kt), la Mozambique (594 Kt), la Norvège (400 Kt), l'Ukraine (376 Kt), le Sénégal (301 Kt), le Madagascar (300 Kt) et le Kenya (116 Kt), tandis que la production totale mondiale s'est élevée à 7,6 Mt. Par ailleurs, les principaux producteurs de rutile sont les suivants : l'Australie (200 Kt), la Sierra Leona (120 Kt), l'Afrique du Sud (100 Kt), l'Ukraine (94 Kt), le Kenya (74 Kt), le Sénégal (9 Kt) et la Mozambique (6 Kt), pour une production mondiale totale de 630 Kt (Tableau 2.7).

Tableau 2.7. Production minière (en milliers de tonnes) et réserves estimées (en millions de tonnes) de minerai de titane (USGS, 2021).

Pays	Ilménite		Rutile	
	Production minière	Réserves	Production minière	Réserves
Chine	2300	230	-	-
Australie	600	150	200	27
Inde	-	85	-	7,4
Brésil	-	43	-	-
Norvège	400	37	-	-
Afr. du Sud	900	35	100	6,8
Canada	680	31	-	-
Mozambique	594	26	6	0,89
Madagascar	300	23	-	-
Ukraine	376	5,9	94	2,5
Sénégal	9	-	-	-
Kenya	116	-	74	-
Sierra Léone	-	-	120	-
Total	76000000	700	630000	46

II.8. Minéraux de titane au Cameroun

Au Cameroun, le potentiel titanifère est énorme. Plusieurs travaux de prospection ont été effectués et le rutile a été exploité au Cameroun entre 1935 et 1955, avec un total de 15 000 tonnes extraites de gisements alluviaux et résiduels (Maurizot et al., 1986), connus dans les régions de Nanga Eboko, Akonolinga, Eséka, Dschang-Foumban. Le rutile présent sous forme de minéralisations alluviale et éluviale se serait mis en place par suite de l'altération météorique des roches sources contenant des minéralisations primaires, principalement des roches métasédimentaires de moyen à haut degré de métamorphisme. Il proviendrait également, selon Gazel (1956), des venues pegmatitiques, des lentilles et filons de quartz qui sont des manifestations tardives de la fin du métamorphisme. Cette ressource rutilifère se trouve et apparaît comme un trait de caractère dominant du groupe de Yaoundé, principalement de

sédiments métamorphisés contenant du grenat tels que les schistes et les grès (Maurizot et al., 1986 ; Stendal et al., 2006). Dans ces deux types de minéralisations, le rutile apparaît sous différents habitus et tailles. Les cristaux peuvent atteindre une taille d'un centimètre (Maurizot et al., 1986), des rutiles de plus petite taille (moins de 0,8 mm) (Nyobe et al., 2018) et le rutile à gros grains dont la taille varie de quelques millimètres à 5 x 2 cm (Ngo Bidjeck et al., 2020). Les rutiles alluviaux sont anguleux, non usés, sub-émoussés à émoussés (Nyobe et al., 2018 ; Ngo Bidjeck et al., 2020).

L'événement métamorphique qui a affecté les sédiments a été lié à l'orogénèse Pan-Africaine et à la formation du supercontinent Gondwana. Au Cameroun, l'orogénèse Pan-Africaine a été provoquée par la collision du craton du Congo au sud avec le bouclier nigérien au nord (Bessoles et Trompette, 1980). Dans les secteurs où des gisements de rutile de placers sont trouvés, la roche en place se compose souvent du schiste à mica contenant du disthène, indiquant des conditions métamorphiques de haute pression durant cette orogénèse (Knudsen et al., 2013). Le rutile se produit généralement avec le grenat et le disthène, et a été formé par fragmentation des minéraux contenant du titane tels que l'ilménite, la biotite et la muscovite. Au Cameroun, le rutile est généralement trouvé dans des cristaux de disthène et de grenat, qui sont formés pendant le métamorphisme à haute pression, et le rutile devrait avoir été formé ainsi pendant le même épisode, quand la pression et la température montaient (le métamorphisme prograde). Cependant, Stendal et al. (2006) suggèrent qu'il est possible que certains grains de rutile dans les roches du groupe de Yaoundé soient hérités des roches plus anciennes vers 900 Ma. L'étude pétrostructurale des métamorphites de la région de Matomb montre que le rutile serait contemporain avec les formations micaschisteuses syndépositionnelles (Tonje et al., 2014).

II.9. Contexte géologique

II.9.1. Complexes du Ntem et du Nyong

Le Complexe du Ntem dans le Sud Cameroun représente la portion nord du craton du Congo (Castaing et al., 1994). Le Complexe du Ntem est dominé par des roches plutoniques massives et rubanées de la suite des charnockites, et par des roches intrusives de type TTG. Certaines de ces formations rocheuses étaient datées à 2,9 Ga (Toteu et al., 1994). Malgré sa renommée d'entité stable, les orogénèses éburnéenne et panafricaine ont affecté sa partie NW constituant ainsi le Complexe du Nyong. Les deux complexes sont limités au nord par la zone mobile d'Afrique Centrale.

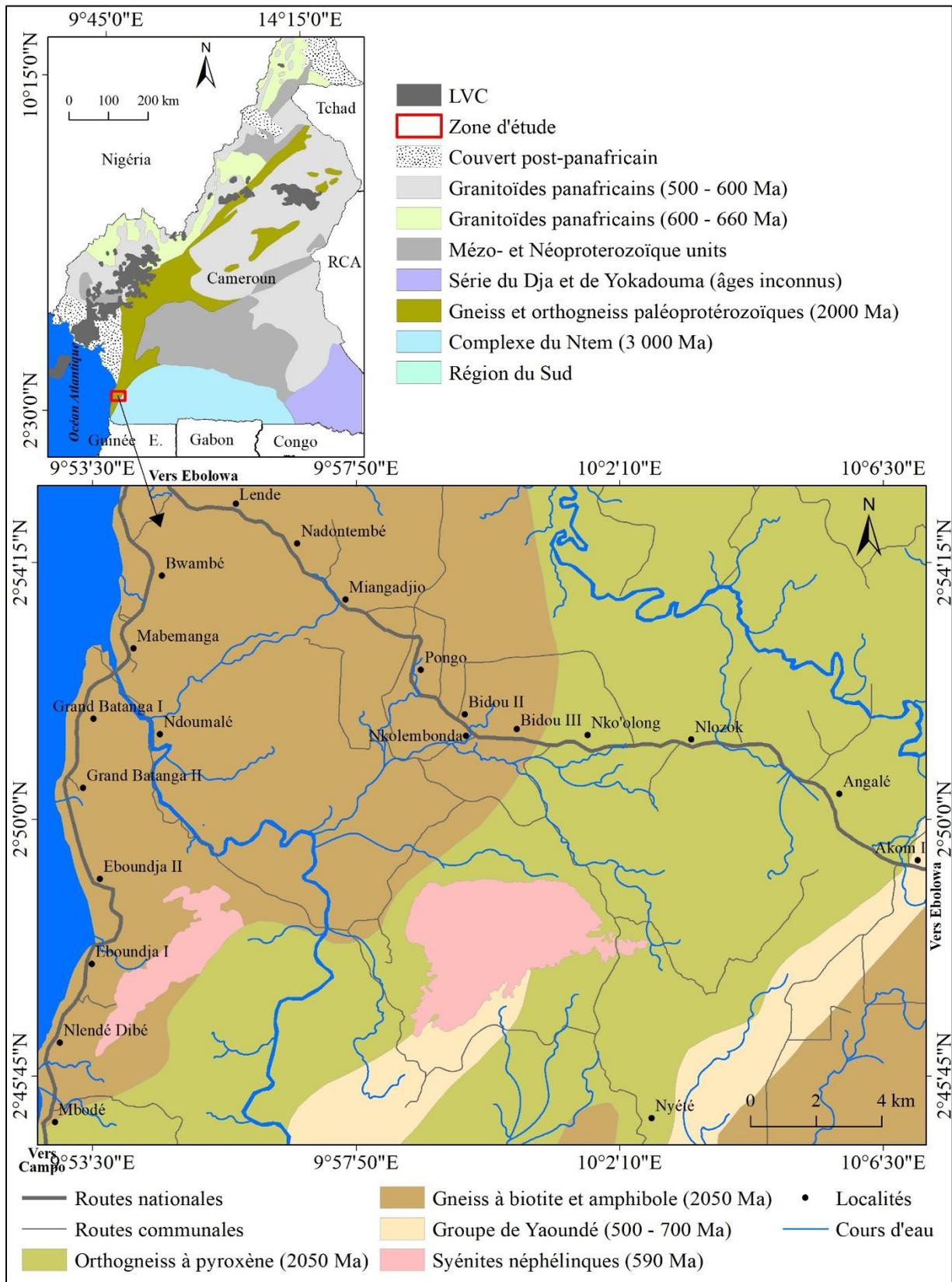
Le Complexe du Nyong (zone d'étude, Figure 2.8) est constitué principalement de roches métasédimentaires et métavolcaniques qui ont subi un métamorphisme du faciès des granulites associé à l'intrusion de roches charnockitiques (Toteu et al., 1994, 2001 ; Lerouge et al., 2006). Il comprend de la tonalite, de la trondhjemite, de la granodiorite (TTG), des dolérites, des syénites alcalines, des ceintures de roches vertes (épidotites, serpentinites), des gneiss à orthopyroxène et à grenat (charnockites), des pyroxénites à grenat et amphibole, des gneiss à biotite et à hornblende et des banded iron formations (BIF) (Ganno et al., 2015, 2017 ; Lerouge et al., 2006 ; Nga Essomba Tsoungui et al., 2020). Les études géochronologiques des zircons détritiques des métasédiments, y compris des BIFs, ont présenté un âge maximum de dépôt du Complexe du Nyong à 2423 ± 4 Ma ou 2422 ± 50 Ma (Lerouge et al., 2006 ; Soh Tamehe et al., 2021). Les différents faciès métamorphiques, principalement des granulites et des amphibolites, datés de 2,05 Ga (Toteu et al., 1994) dans le Complexe du Nyong sont interprétés comme le produit de la collision entre le Craton du Congo et le Craton de São Francisco au Brésil (orogénèse Eburnean-Transamazonien, Alkmim et Marshak, 1998). Le Complexe du Nyong a été également affecté sur sa bordure par le métamorphisme panafricain (Nzenti et al., 1988 ; Barbey et al., 1990 ; Mvondo et al., 2003 ; Toteu et al., 2006) au cours duquel des corps plutoniques comme les métasyénites néphéliniques du Rocher du Loup, d'Eboundja et du Monts des Eléphants (591 ± 19 Ma) ont été mis en place (Figure 2.8).

II.9.2. Groupe de Yaoundé

Le Groupe de Yaoundé constitue la marge sud de la Chaîne panafricaine d'Afrique Centrale, qui s'étend de la côte atlantique au Cameroun jusqu'au sud-ouest du Soudan. Le socle du Groupe de Yaoundé comprend :

- la Série de Yaoundé, de métamorphisme moyen à très élevé (Nzenti et al., 1988) ;
- les séries de faible degré métamorphique de Mbalmayo, Ayos et Bengbis (Nédélec et al., 1986) reposant sur le complexe du Ntem et sur les séries du Dja et de Yokadouma (Nédélec et al., 1986 ; Nzenti et al., 1988).

La Série de Yaoundé correspond aux roches métasédimentaires et méta-ignées recristallisées dans des conditions du métamorphisme granulitique ($P = 9-12$ kbars ; $T = 600-800$ °C) pendant l'orogénèse panafricaine (Nzenti et al., 1988 ; Stendal et al., 2006 ; Yonta-Ngouné et al., 2010 ; Owona et al., 2011). L'unité méta-sédimentaire est constituée de migmatites, gneiss à disthène et grenat, gneiss à grenat et plagioclase, micaschistes à disthène grenat, micaschistes à grenat, micaschistes avec intercalations de marbres, talc-schistes avec des roches à silicate de calcium, quartzites et orthopyroxénites à magnétite (Nzenti et al., 1988



; Nkoumbou et al., 2006, 2014 ; Owona et al., 2011, 2012). L'unité méta-ignée est constituée de pyriclasiques, pyribolites à grenat, métadiorites, amphibolites, pyroxénites et de roches riches en biotite (Nzenti et al., 1988 ; Nkoumbou et al., 2006, 2014 ; Owona et al., 2011, 2012). Par contre, les roches métasédimentaires des séries de Mbalmayo-Bengbis-Ayos et de Yokadouma comprennent des schistes et des quartzites (Nédélec et al., 1986).

Les estimations de l'âge des pics de température du métamorphisme restent sans contrainte dans la fourchette 600–620 Ma (Owona et al., 2011) ; 522–719 Ma (Bineli et al., 2020) et 620 Ma (Penaye et al., 1993). Les données sur les zircons U-Pb donnent des âges plus anciens 620 Ma (Penaye et al., 1993 ; Toteu et al., 2006 ; Owona, 2008), comparable à l'âge de 628 ± 68 Ma obtenu dans les gneiss de Bafia (Tchakounté et al., 2007). Les datations U-Th-Pb de monazite métamorphique donnent un âge similaire (622 ± 43 ; Yonta-Ngouné et al., 2010) ou des âges plus jeunes (613 ± 33 Ma pour la monazite incluse dans le grenat, et 605 ± 13 à 586 ± 15 Ma pour la monazite matricielle ; Owona et al., 2011). Les isochrones internes Sm-Nd des grenats de la roche totale donnent des résultats intermédiaires à 616 Ma et 611 ± 20 Ma (Stendal et al., 2006 ; Toteu et al., 1994).

II.9.3. Syénites néphéliniques panafricaines

Les syénites à néphéline sont en intrusion le long du contact entre les quartzites à muscovite et des micashistes de faible degré appartenant aux métasédiments néoproterozoïques du Groupe de Yaoundé, et des gneiss à orthopyroxènes de haut degré appartenant au Complexe Paléoproterozoïque du Nyong (Figure 2.8 ; Nsifa et al., 2013 ; Lerouge et al., 2006 ; Penaye et al., 2004). Les syénites néphéliniques se présentent sous la forme d'une bande rocheuse discontinue le long de la côte Atlantique dans le sud-ouest Cameroun. Elles sont hétérogènes, caractérisées par des bandes d'origines magmatiques et métamorphiques (Nsifa et al., 2013).

Ces caractéristiques indiquent l'implication de sources du manteau supérieur préalablement contaminées par un composant recyclé. En outre, les concentrations élevées de Nb et de Zr sont également typiques des roches alcalines caractéristiques des contextes tectoniques intracontinentaux, liés à l'extension ou à la tectonique transcurrente (Thompson et Fowler, 1986). Un mouvement transcurrent s'est produit dans la zone de cisaillement du sud-ouest du Cameroun, le long de la frontière occidentale du craton du Congo, impliquant probablement une déformation de la croûte et du manteau subcontinental en profondeur. De petits volumes de fusion dérivés du manteau lithosphérique se sont formés, puis se sont différenciés et mis en place le long de la marge nord-ouest du craton.

Conclusion

Le rutile et l'ilménite, contenus dans les sédiments, sont des minéraux de valeur économique utilisés à la fois dans les peintures et dans de nombreuses autres industries. Ces minéraux présentent des caractéristiques morphologiques, géochimiques et/ou géochronologiques qui ont été utilisées pour caractériser et comprendre le cadre géologique de l'environnement où ils se trouvent (études pétrogénétiques et de provenance).

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODES

Introduction

Ce chapitre se concentre sur les méthodes et les techniques analytiques utilisées dans ce travail. Le chapitre commence par présenter des enquêtes bibliographiques ensuite des explications sur la façon dont le travail sur le terrain, la collecte et la préparation des échantillons ont été entreprises. Ceci est complété par une présentation détaillée des différentes techniques analytiques utilisées en laboratoire, à savoir : la granulométrie, la morphoscopie, la minéralogie, la géochimie, la microscopie optique et la microsonde au Laser ablation (chimie élémentaire et géochronologie).

III.1. Enquêtes bibliographiques

La recherche bibliographique a permis de définir les contextes géographique et géologique de la zone de Nyété, et de faire une synthèse des travaux antérieurs sur le matériel de l'étude, afin de discerner la problématique de recherche, fixer les objectifs et de choisir les différentes méthodes appropriées.

III.2. Travaux de terrain

Les échantillons de sédiments de rivières contenant les minéralisations de titanes associées ont été collectés dans les cours d'eau drainant le Mont des Eléphants, pendant les saisons sèches des mois de janvier des années 2019 et 2020. En outre, des échantillons de roches saines ont été prélevés à l'affleurement.

Ces travaux de terrain ont nécessité l'utilisation des outils constitués d'une carte topographique au 1/200000 feuillet Kribi, d'une massette, d'un marteau, d'une loupe, des pelles, des batées, des sacs à échantillons, des barres à mines, d'un GPS, d'un aimant, d'une boussole, d'un carnet de terrain, d'un double décimètre, d'un appareil photo, d'une machette, des marqueurs et des crayons ordinaires.

Ainsi, faisant suite aux prélèvements précédents, deux principales méthodes ont été utilisées pour acquérir les données de terrain : la prospection systématique des alluvions et la prospection géologique au marteau du secteur d'étude.

III.2.1. Prospection alluvionnaire des minéraux de titane

La prospection systématique des alluvions s'est effectuée le long des cours d'eau drainant le Mont des Eléphants (Figure 3.1). L'échantillonnage a été opéré dans les lits vifs des cours d'eau, ainsi que sur les berges. Chaque point d'échantillonnage dans les lits vifs représente trois prises (extrémités et centre) sur une ligne perpendiculaire au cours de la rivière. Les puits ont été implantés au niveau des méandres, zones favorables à l'accumulation des

sédiments, et creusés manuellement jusqu'au niveau graveleux, niveau susceptible de contenir les minéralisations. Par la suite, les puits ont été décrits en fonction des propriétés physiques de chaque niveau (couleur, taille des particules et texture, épaisseur du niveau et profondeur). Les colonnes lithologiques ont été construites pour chaque puits décrit.

Les sédiments prélevés sur le lit vif et les niveaux graveleux ont été soumis à chaque fois au lavage jusqu'à l'obtention par différence de densité, des concentrés de sédiments riches en minéraux lourds. Les techniques d'échantillonnage et de panning (Figure 3.2) sont celles décrites dans Chaussier et Morer (1981) : les sédiments sont placés dans un pan et secoués latéralement en mouvement circulaire tout en étant maintenus sous l'eau ; les minéraux lourds coulent au fond du pan et les minéraux légers montent et se répandent par-dessus par le lavage constant du mélange et le mouvement circulaire répétitif, les grains très fins sont séparés des grains fins, des grossiers aux très grossiers.

Les concentrés de sédiments et les minéraux titanés obtenus in-situ (Figure 3.3b, c) ont été décrits et conditionnés dans des sachets plastiques, codés et conservés pour des analyses en laboratoires. Aussi, il faut noter l'échantillonnage d'un dépôt éluvionnaire situé au sommet du Mont à une altitude de 392 m (Figure 3.4).

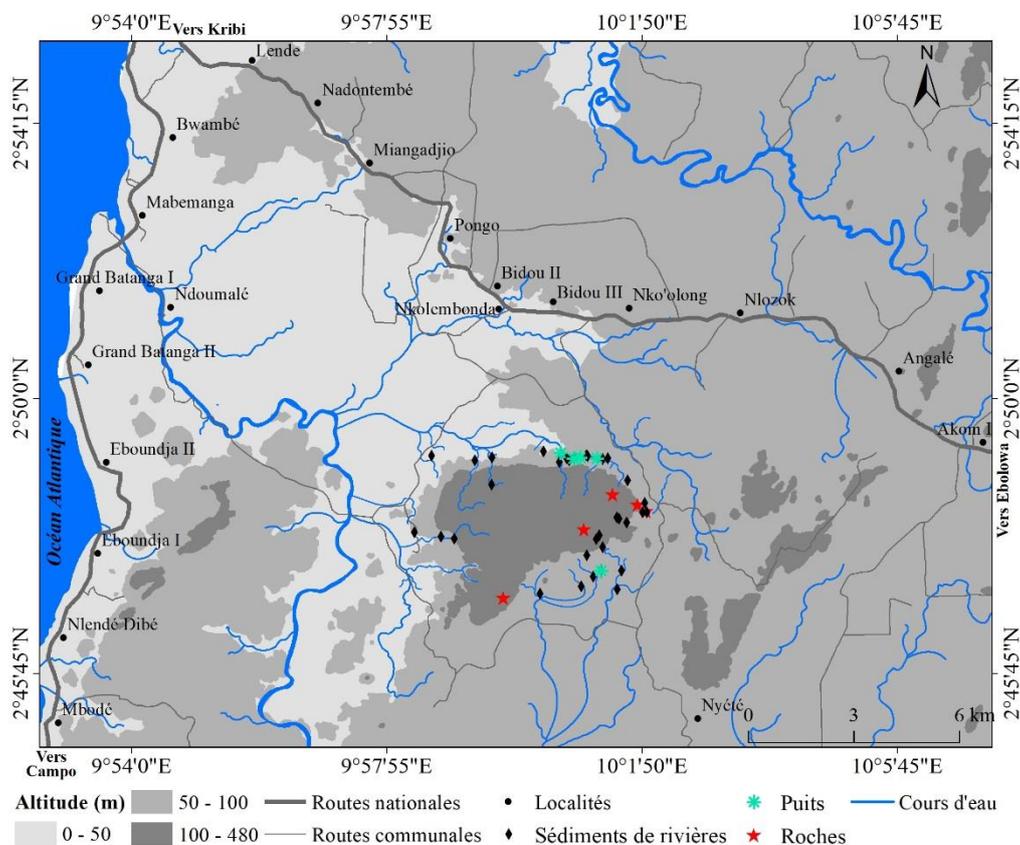


Figure 3.1. Carte d'échantillonnage des alluvions et des roches dans le site d'étude.

Les codes des échantillons sont constitués du nom du site d'étude (Mont des Eléphants), suivi du numéro du point de prélèvements (ME07, par exemple). Les positions des points de prélèvement ont été obtenues au moyen d'un système de positionnement global (GPS), et la carte d'échantillonnage (Figure 3.1) a pu être réalisée à l'aide du logiciel ArcGIS.

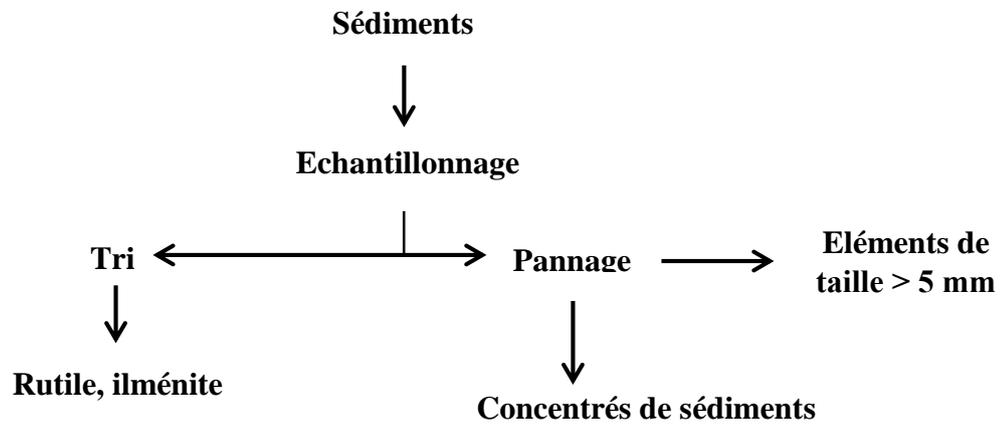


Figure 3.2. Schéma du protocole de traitement des minéraux de titane sur le terrain.

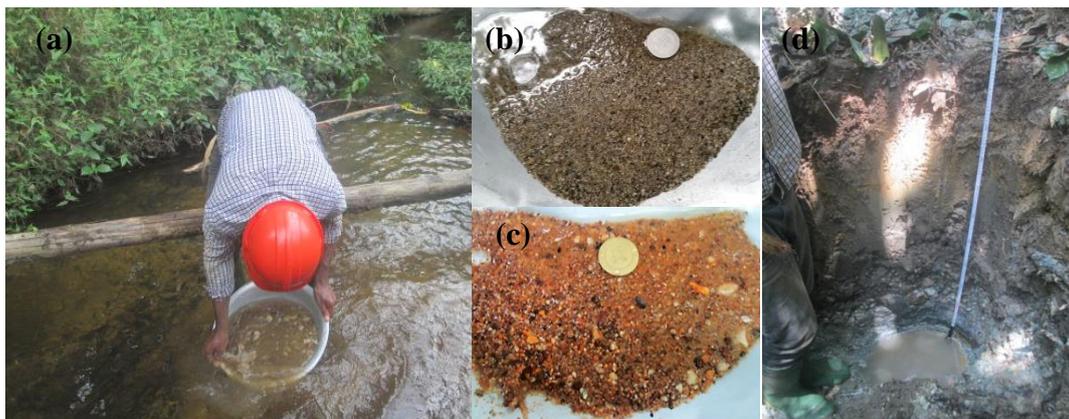


Figure 3.3. Pannage sur le terrain (a) pannage (b, c) concentrés de sédiments (d) puits de sondage.



Figure 3.4. Oxydes de fer issus des éluvions à 392 m d'altitude.

III.2.2. Prospection géologique des différents types pétrographiques de la zone d'étude

Une exploration géologique a été réalisée sur les unités lithologiques observées sur les flancs du Mont des Eléphants. Les différents affleurements ont été décrits à l'échelle macroscopique. Les échantillons de roches ont été systématiquement collectés et caractérisés en suivant la même procédure que celle utilisée pour la description des affleurements.

III.3. Travaux en laboratoire

Les travaux en laboratoire impliquent les analyses sédimentologiques et géochimiques des concentrés de sédiments, les analyses pétrographiques des différents types lithologiques et des minéraux de titanes au laser ablation.

III.3.1. Analyses sédimentologiques

Les analyses granulométrique, pétrographique (étude des minéraux lourds) et morphoscopique ont été réalisées au laboratoire de Géosciences des Formations Superficielles et Applications du Département des Sciences de la Terre de l'Université de Yaoundé 1.

III.3.1.1. Analyse granulométrique

La détermination de la taille des grains de la fraction sableuse des 200 g de chaque échantillon, a été effectuée par tamisage à sec à l'aide d'un agitateur mécanique pour séparer les différentes classes dimensionnelles, dont les mailles respectent l'ordre de progression géométrique de Wenworth suivant : 2000, 1000, 500, 250, 125 et 63 μm ; Figure 3.5, 3.6). Pour chaque échantillon, une courbe cumulative semi-logarithmique et un histogramme ont été tracés. Ceux-ci représentent respectivement le pourcentage cumulé et le pourcentage simple du refus en fonction du diamètre correspondant des grains de sable. Les percentiles Q_5 , Q_{16} , Q_{25} , Q_{50} , Q_{75} , Q_{84} et Q_{95} , des tailles de grains ont été déduits de chaque courbe cumulative. Ces percentiles ont été utilisés pour déterminer des indices et des ordres de classement numérique.

Les indices granulométriques sont exprimés en Phi (\emptyset). L'échelle Phi est définie par la relation : $\emptyset (x) = [- \log (qx)] \times 3,3219$ (1) avec qx : la taille des grains (mm) qui correspond à x % du poids cumulé.

- Grain moyen

La moyenne définit la taille moyenne des grains (Folk et Ward, 1957) :

Mz (en Phi) = $(Q_{16} + Q_{50} + Q_{84}) / 3$ (2) ; elle permet d'individualiser les faciès suivants :

- ✓ sables grossiers et graviers: $Mz < 1\emptyset$ ($Mz > 500 \mu\text{m}$) ;
- ✓ sables moyens: $1\emptyset < Mz < 2\emptyset$ ($250 < Mz < 500 \mu\text{m}$) ;
- ✓ sables fins: $2\emptyset < Mz < 3\emptyset$ ($125 < Mz < 250 \mu\text{m}$) ;

✓ siltes et argiles: $Mz > 4 \text{ } \emptyset$ ($Mz < 63 \text{ } \mu\text{m}$).

- **Sorting index (So)**

Le sorting index est un indice granulométrique défini par la relation suivante :

So (en Phi) = $(Q_{84} - Q_{16}) / 4 + (Q_{95} - Q_5) / 6,6$ (3) ; suivant sa valeur, on distingue plusieurs types de sables :

- ✓ sables très bien classés : $\sigma < 0,35 \text{ } \emptyset$;
- ✓ sables bien classés : $0,35 \text{ } \emptyset < \sigma < 0,5 \text{ } \emptyset$;
- ✓ sables modérément classés : $0,5 \text{ } \emptyset < \sigma < 1 \text{ } \emptyset$;
- ✓ sables mal classés : $1 \text{ } \emptyset < \sigma < 2 \text{ } \emptyset$;
- ✓ sables très mal classés : $2 \text{ } \emptyset < \sigma < 4 \text{ } \emptyset$.

- **Skewness ou coefficient d'asymétrie (Sk)**

Le Skewness est défini par l'expression suivante :

$$Sk = (Q_{16} + Q_{84} - 2Q_{50}) / 2 (Q_{84} - Q_{16}) + (Q_5 + Q_{95} - 2Q_{50}) / 2 (Q_{95} - Q_5). \quad (4)$$

Il permet de déterminer la déviation de la courbe granulométrique par rapport à la courbe de Gauss. En fonction de sa valeur, on distingue :

- ✓ $Sk = 0$, le mode coïncide avec la médiane et la moyenne, les fractions fines et grossières sont classées symétriquement par rapport à la médiane ;
- ✓ $Sk > 0$, la fraction grossière est plus importante, donc mieux classée que la fraction fine. La médiane et le mode se situent à gauche de la moyenne ;
- ✓ $Sk < 0$, la fraction fine est mieux classée que la fraction grossière. La médiane et le mode sont cette fois à droite de la moyenne.

- **Kurtosis**

Le Kurtosis est représentatif de la finesse du pic (sa largeur), $Kg = (Q_{95} - Q_5) / 2,44 (Q_{75} - Q_{25})$ (5):

- ✓ quand $Kg = 0$, la courbe est dite mésokurtique, ou moyennement classée ;
- ✓ quand $Kg > 0$, la courbe est dite leptokurtique, cela signifie que la distribution est bien classée, ce qui est un marqueur de mode de transport à puissance constante ;
- ✓ si $Kg < 0$, cela signifie que la distribution est mal classée (platy-kurtique).

III.3.1.2. Analyse des minéraux lourds

L'analyse des minéraux lourds a été effectuée sur des grains de la fraction de sable fin (125–63 μm) de 10 échantillons. Cette fraction a été choisie en raison de son abondance en minéraux lourds par rapport à d'autres fractions plus pauvres (Mange et Mauer, 1992). Après

séchage, les échantillons ont été traités à l'acide chlorhydrique (HCl) dilué et à chaud pour éliminer le composant oxyde de fer, lorsqu'il est présent. Pour séparer la fraction lourde, les échantillons ont été traités avec du bromoforme, d'une densité de 2,89 (Figure 3.7). Les minéraux lourds ont été montés dans du baume de Canada, sur des lames de frottis, et identifiés au microscope polarisant selon leur type minéral en fonction de leurs propriétés optiques (Mange et Maurer, 1992).

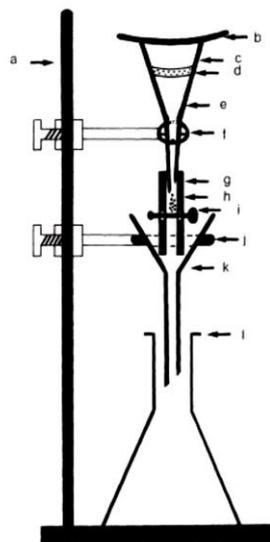
Les abondances relatives des minéraux lourds ont été déterminées par comptage de grains. Pour cela, la lame du microscope a été déplacée le long de traverses linéaires et tous les grains entre deux lignes parallèles ont été comptés (c'est le comptage en ruban). Dans ce travail, environ 100 grains de minéraux lourds ont été identifiés par lame, comprenant les minéraux opaques et non opaques. Tous les pourcentages ont ensuite été calculés par rapport à la somme de tous les minéraux lourds transparents et opaques.



Figure 3.5. Colonne de tamis et tamiseuse.



Figure 3.6. Balance de précision.



- (a) Trépied,
- (b) Couvercle en verre,
- (c) Ampoule à décarter,
- (d) Position de la fraction légère,
- (e) Liquide dense,
- (f) Support d'entonnoir,
- (g) Tube en caoutchouc,
- (h) Position du résidu lourd,
- (i) Pince à épingler,
- (j) Support d'entonnoir de filtre,
- (k) Entonnoir à filtre,
- (l) Flacon collecteur.

Figure 3.7. Disposition des équipements pour la séparation des minéraux lourds par décantation gravitaire.

III.3.1.3. Analyse morphoscopique

La méthode utilisée est statistique et basée sur l'examen de la surface des grains de rutile et de quartz. Elle est similaire à celle utilisée par certains auteurs (Cailleux, 1946 ; Berthois, 1975 ; Pettijohn, 1975 ; Mange et Maurer, 1992) pour l'étude morphologique du matériel sédimentaire clastique. Avant la classification, les grains de rutiles et de quartz ont été soigneusement examinés et décrits sous une loupe binoculaire. Chaque grain a été apprécié selon les habitus de cristallisation des grains en fonction de leur forme.

III.3.2. Analyse géochimique des sédiments

Douze échantillons de concentrés de sédiments ont été analysés pour déterminer leur composition géochimique. Ces échantillons ont été pulvérisés à l'Institut de Recherches Géologiques et Minières, Nkolbison. Les échantillons en poudre ont été envoyés au laboratoire commercial accrédité ALS Minerals en Afrique du Sud pour des analyses ICP-AES (spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif) et ICP-MS (spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif).

Les éléments majeurs sont analysés par spectrométrie d'émission à plasma et à couplage inductif avec une ICP-AES Jobin-Yvon JY70 type II. Les éléments en traces sont analysés par spectrométrie de masse à plasma et couplage inductif avec une ICP-MS Perkin Elmer ELAN 5000. Les échantillons ont été préparés pour les analyses ICP-MS selon les mesures de Burnham et Schweyer (2004) et Burnham et al. (2002), tandis que les analyses ICP-AES ont utilisé les mesures de Church (1981) et Thompson et Walsh (1989). Celles-ci consistaient en un mélange de 0,9 gramme de métaborate de lithium (LiBO_2) et 0,6 gramme d'acide borique (H_3BO_3) est ajouté à 0,2 gramme d'échantillon. L'ensemble est ensuite fondu dans un four tunnel automatisé à 1000 °C. Le produit obtenu est ensuite refroidi et dissout dans 100 ml de solution contenant de l'acide nitrique (HNO_3) à 5 %. Ces solutions sont placées sur les distributions automatiques des différents appareils et sont ionisés grâce à une torche à plasma. Cette ionisation va entraîner une émission de photons qui sont analysés pour le dosage des éléments majeurs par spectrométrie de masse ICP-AES. En revanche, le dosage des éléments traces, y compris les terres rares est effectué par spectrométrie de masse ICP-MS. Les teneurs des éléments majeurs sont exprimées en pourcentage de poids d'oxydes tandis que celles des traces sont exprimées en ppm. Les limites de détection en ICP-AES et ICP-MS varient en fonction de chaque élément. En gros, les incertitudes des analyses varient de 0,1 à 0,04 % pour les éléments majeurs, de 0,1 à 0,5 ppm pour les éléments en traces et de 0,01 à 0,5 ppm pour les éléments terres rares.

III.3.3. Analyses géochimiques des minéraux de titane

Des sédiments alluviaux ont été collectés à différents endroits le long des rivières drainant autour du mont des éléphants à Nkolembonda. Ces échantillons de sédiments collectés ont été passés au tamis pour l'extraction des grains du rutile et de l'ilménite. Les grains du rutile et de l'ilménite supérieurs à 0,250 mm ont été sélectionnés pour les analyses géochimiques (rutile, ilménite) et géochronologique (rutile).

III.3.3.1. Analyse des éléments traces du rutile

Quatre échantillons (ME15, ME12, ME20 et MEP3) contenant un total de 10 grains de rutile ont été envoyés au laboratoire du Département des Sciences de la Terre de l'Université du New-Brunswick (UNB), Canada, pour la chimie minérale. Des lames minces polies ont été réalisées à partir de chacun des quatre échantillons de rutile à l'Institut de Recherches Géologiques et Minières (IRGM) Yaoundé, Cameroun, et analysées par spectrométrie de masse à plasma induit par ablation laser (LA-ICP-MS).

Les éléments traces des rutilles alluviaux ont été mesurés au Département des Sciences de la Terre de l'Université de New Brunswick (UNB), Canada, à l'aide d'un système d'ablation par laser Excimer 193 nm Resonetics M-50-LR couplé à un ICP-MS Agilent 7700x et selon la méthode décrite dans Ngo Bidjeck et al. (2020) et brièvement reprise ci-après.

Les éléments traces dans les grains de rutile alluviaux (^{27}Al , ^{53}Cr , ^{56}Fe , ^{29}Si , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{90}Zr , ^{121}Sb , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{184}W , ^{208}Pb , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{118}Sn , ^{232}Th , ^{238}U) ont été déterminés en utilisant une taille de point de 45 microns (μm) avec une énergie de 5 J/cm^2 (fluence laser) et une fréquence de répétition de 3 Hz. Les étalons utilisés étaient NIST610 (pour le réglage), NIST612 (étalon primaire), et BCR-2G (étalon secondaire). Un fond de 30 s avec un temps de comptage d'ablation de 30 s a été utilisé. La quantification élémentaire a été faite en utilisant le schéma de réduction du logiciel Iolite (Paton et al., 2011). Pour les rutilles inconnus, le TiO_2 a été initialement fixé à 100 % en masse lors de la réduction des données. La valeur stœchiométrique de 59,94 % en poids de Ti dans le rutile a été utilisée pour l'étalon interne, le reste étant de 40,06 % en poids. Les débits de gaz étaient de 930 mL/min pour l'argon, 300 mL/min pour l'hélium ultra-pur, et 2 mL/min pour l'azote ultra-pur. L'ICP-MS a été réglé pour une suite complète d'éléments, en surveillant le ^7Li , le ^{47}Ti , le ^{118}Sn et le ^{207}Pb pendant le réglage, afin de garantir une sensibilité maximale dans la gamme des éléments analysés. La production d'ions doublement chargés et la production d'oxydes ont été surveillées pendant le réglage, et maintenues en dessous d'un niveau de 0,3 % pendant toute la durée de l'opération. Une deuxième pompe rotative a également été utilisée, ce qui augmente les sensibilités des

isotopes moyens et lourds. Les limites de détection ont été calculées en utilisant les fonds avant et après chaque ablation.

Les teneurs en Cr et Nb ont été utilisées pour la discrimination géochimique. La température de chaque grain de rutile a été calculée en appliquant la géothermométrie Zr-in-rutile de Watson et al. (2006) qui tient compte du fait que la pression était de 10 kbar et suppose que le rutile était en équilibre avec le zircon et le quartz dans la roche hôte.

III.3.3.2. Géochronologie U/Pb du rutile

La datation U-Pb du rutile alluvial a été réalisée au Département des Sciences de la Terre de l'Université du New Brunswick (NB), Canada, en utilisant un système d'ablation par laser Excimer 193 nm Wavelength Resonetics Resolution M-50-LR, couplé à un ICP-MS Agilent 7700x et suivant la méthode déjà décrite par Bineli Betsi et al. (2020) et résumée ici. Toutes les données d'âge ont été acquises à partir de points de 45 microns pendant un temps d'ablation de 30 secondes et un fond de lavage de 30 secondes entre chaque ablation. La fréquence de répétition du laser (impulsions par seconde) était de 3 Hz, avec une fluence (énergie) sur l'échantillon de 5 J/cm². Les gaz porteurs ont été utilisés à un débit de 930 ml/min pour l'argon, 300 ml/min pour l'hélium ultra-pur, et 2 ml/min pour l'azote ultra-pur. Les standards utilisés étaient NIST610, R10 (standard primaire de géochronologie du rutile) et R13 (standard secondaire de géochronologie du rutile). La quantification élémentaire a été faite en utilisant le schéma de réduction du logiciel Iolite (Paton et al., 2011).

Comme déjà souligné dans Bineli Betsi et al. (2020), lors du réglage, seuls les éléments lourds ont été surveillés (Pb, Th, U) et le réglage a été ajusté pour maximiser la sensibilité sur les isotopes lourds uniquement. La production d'oxyde a été maintenue en dessous de 0,3 %. Les limites de détection ont été calculées en utilisant les fonds avant et après chaque l'ablation. Après l'identification des roches mères basée sur la teneur en Cr et Nb, les grains métamafiques et métapélitiques ont été séparés afin d'établir l'âge de chaque source. Les âges d'interception Terra-Wasserburg ont été calculés à l'aide de Isoplot ver.3.09 (Ludwig, 2003). Les erreurs sont indiquées au niveau 2-sigma (95 % de confiance) et sont propagées de toutes les sources, à l'exception de la sensibilité du spectromètre de masse et de l'âge du moniteur de flux.

Avant l'analyse LA-ICP-MS et la datation, les échantillons de rutile étudiés ont été caractérisés à l'aide d'un appareil de microfluorescence X (μ -XRF) Bruker M4 Tornado, installé dans le Département des Sciences de la Terre de l'UNB. L'échelle de couleurs a été normalisée en fonction du nombre maximum de rayons X pour le Ti (rutile) et le Ti-Fe (ilménite).

III.3.3.3. Analyse des éléments majeurs de l'ilménite

Trois lames minces polies ont été utilisées pour caractériser les éléments du minéral par microscopie à lumière réfléchie et transmise. L'analyse par microsonde électronique (EMPA) a été réalisée à l'Université Internationale des Sciences et Technologie au Botswana, en utilisant un Caméra SX 100 équipé de spectromètres dispersifs en longueur d'onde fixe (WDX) à une tension d'accélération de 15 kV et un temps de comptage de 100 s, à la fois en régime ponctuel et en régime surfacique (environ 25 mm²). Pour l'EMPA, les sections polies ont été préalablement recouvertes de carbone. Le calcul de FeO et Fe₂O₃ à partir de FeO_T (FeO total) obtenu par l'analyse à la microsonde électronique, a été effectué en utilisant GabbroSoft 2012.

III.3.4. Analyse pétrographique des roches

Les lames minces standards de roches saines non recouvertes ont été confectionnées au laboratoire du Département des Sciences de la Terre de l'Université Yaoundé 1, et les observations ont été réalisées, à l'aide d'un microscope polarisant de marque Leitz wetzlar. Les photos numériques montrant les minéraux et les textures des roches ont été réalisées avec un appareil photographique.

Conclusion

La caractérisation des dépôts titanés de Nyété s'est effectuée sur le terrain et en laboratoire. Le travail sur le terrain s'est intéressé à la minéralisation secondaire contenue dans les sédiments de rivières drainant le Mont des éléphants. Les méthodes utilisées concernaient des sédiments des rivières, la localisation et la description des puits de prospection, le prélèvement et le lavage des sédiments. Par la suite, la reconnaissance géologique du site d'étude a consisté à la recherche et la localisation des affleurements. En laboratoire, les travaux ont porté sur les analyses sédimentologiques, minéralogiques et géochimiques des sédiments. Les analyses chimiques ont été réalisées sur les grains de rutil et d'ilménite, et la géochronologie a été effectuée seulement sur le rutil. Enfin, les analyses pétrographiques ont été réalisées sur les échantillons de roches représentant les différents ensembles lithologiques.

CHAPITRE IV : RESULTATS

Introduction

Ce chapitre présente d'une part les résultats de la pétrographie des roches trouvées dans la zone d'étude et de la caractérisation sur le terrain des sédiments de rivières de Nyété et d'autre part les analyses en laboratoire des échantillons importants et représentatifs collectés dans les alluvions. Les résultats obtenus à partir des analyses en laboratoire comprennent : l'analyse pétrographique, granulométrique et des minéraux lourds des sables ; l'examen morphoscopique des grains du rutile, du quartz et de l'ilménite et la géochimie des éléments majeurs, traces et terres rares des sédiments. Les résultats de la géochimie des éléments traces du rutile et des éléments majeurs de l'ilménite et l'âge U-Pb de 10 grains de rutiles moyens à grossiers sont également présentés.

IV.1. Description macroscopique des ensembles lithologiques

Les métasyénites et les quartzites micacés observés et décrits sur le terrain ont été prélevés sur le flanc sud du massif.

IV.1.1. Métasyénites

Les affleurements observés sont sous forme de bandes (Figure 4.1a) et de dalles (Figure 4.1b) peu altérés, métriques à décamétriques. La caractéristique la plus évidente de ces affleurements est une foliation marquée par l'alternance des lits sombres (Figure 4.2a), dont la composition modale et la texture varient continuellement en fonction de la teneur en minéraux mafiques, et des lits clairs quartzo-feldspathiques (Figure 4.2b). Ces affleurements de métasyénites deviennent rares et peu déformés au fur et à mesure qu'on s'approche du sommet.

Les lits sombres sont composés de minéraux fins à grossiers de couleur gris clair. Ils sont soit à biotite, soit à amphibole. Les deux faciès sont associés aux feldspaths et quartz. Les lits sombres à amphibole présentent par endroits des auréoles d'amphibole autour du pyroxène, et de sulfure localisé au cœur de celle-ci (Figure 4.2a). L'épaisseur de ces lits varie de quelques millimètres à plusieurs décimètres.

Les lits quartzo-feldspathiques sont composés dans l'ensemble de cristaux de quartz, de feldspath et d'amphibole (Figure 4.2b). Leur épaisseur varie de 5 à 15 cm. Ils portent parfois des bandes d'oxyde de fer (Figure 4.3), et apparaissent par endroits plissés et boudinés (Figure 4.1), donnant lieu à des structures de pincement et de gonflement.



Figure 4.1. Affleurements de métasyénites (a) bande (b) dalle.



Figure 4.2. Aspect macroscopique des métasyénites (c) lit sombre (d) lit quartzo feldspathique.

IV.1.2. Quartzites micacés

Les quartzites à muscovite entrent en contact avec l'intrusion syénitique néphélinique au flanc sud, et forment un talus vertical de plus 100 m de hauteur. Ces quartzites sont à structure schisteuse, constitués essentiellement de quartz, de muscovite et parfois du grenat et du disthène sur certains feuillets. Certains feuillets de ces quartzites portent également du manganèse sous forme dendritiques (Figure 4.4).



Figure 4.3. Lit quartzo-feldspathique portant une bande d'oxyde de fer.

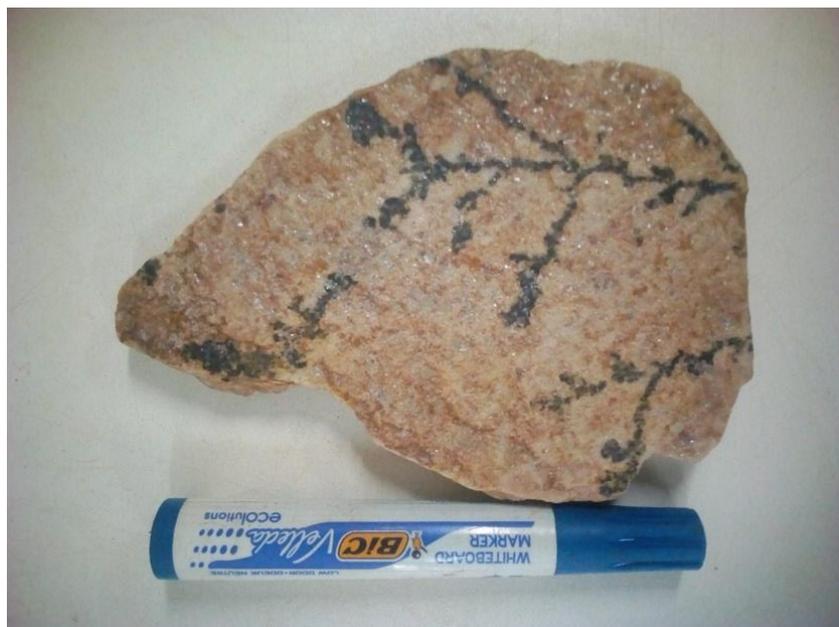


Figure 4.4. Quartzite micacé à manganèse dendritique.

IV.2. Description microscopique

Les différentes variétés pétrographiques observées sur lames minces sont celles prélevées sur des lits sombres du massif (Figure 4.2a). Sur la base de leur texture, on distingue deux types :

IV.2.1. Métasyénites à texture granoblastique hétérogranulaire (MER01, MER10)

Les métasyénites sont constituées de : plagioclase, feldspath alcalin, amphibole, biotite, quartz, sphène, zircon, apatite et minéraux opaques et présentant par endroits des enclaves mafiques composées d'amphibole, de pyroxène et minéraux opaques (Figure 4.5).

Les plagioclases (20 à 25% MER01 et 40% MER10) se présentent sous formes de cristaux subautomorphes à automorphes de dimensions comprises entre 0,45 et 2,5 mm (MER01) et de 0,7 à 2,02 mm (MER10). Certaines sections présentent des macles de déformation en biseau et d'autres sont kinkés (Figure 4.5d). D'autres renferment en inclusion le sphène, l'apatite et le zircon. Ils montrent également une extinction roulante.

L'orthose (25 % MER10), de forme subautomorphe à xénomorphe, a des dimensions comprises entre 0,90 et 1,8 mm. Certaines sections sont perthitiques avec des exsolutions en flammèches de plagioclases. D'autres présentent des macles en kink. Il est fréquemment associé aux cristaux de microcline, de quartz et d'amphibole.

L'amphibole est le minéral ferromagnésien le plus abondant. Il apparaît sous forme de cristaux subautomorphes à sublosangiques et occupe 15 à 20 % du volume de la roche. Ses dimensions varient entre 0,3 à 3,2 mm (MER01) et de 0,27 à 1,1 mm (MER10). On observe également des sections xénomorphes qui se développent aux dépens des cristaux de pyroxène. L'amphibole se déstabilise en minéraux opaques. Certaines sections sont poecilites avec des inclusions de sphène, quartz, apatite et zircon (Figure 4.5c). Elle montre une orientation préférentielle soulignant la schistosité.

Le microcline (10 % MER10) apparaît sous forme de cristaux subautomorphe à xénomorphes avec des tailles entre 0,7 et 2 mm. Il est fréquemment associé aux cristaux d'orthose et de plagioclase. Il referme en inclusion l'apatite, le zircon et l'amphibole.

La biotite (8 à 10% MER01) se présente sous forme de lamelle de dimension comprise entre 0,15 à 1,5 mm. Elle est fréquemment associée aux cristaux d'amphibole. Certaines lamelles contiennent en inclusion l'apatite et le zircon.

Le pyroxène (6 % MER10) se présente sous forme de cristaux subautomorphes à xénomorphes. On note parfois des sections basales suborthogonales. Leur dimension est comprise entre 0,6 et

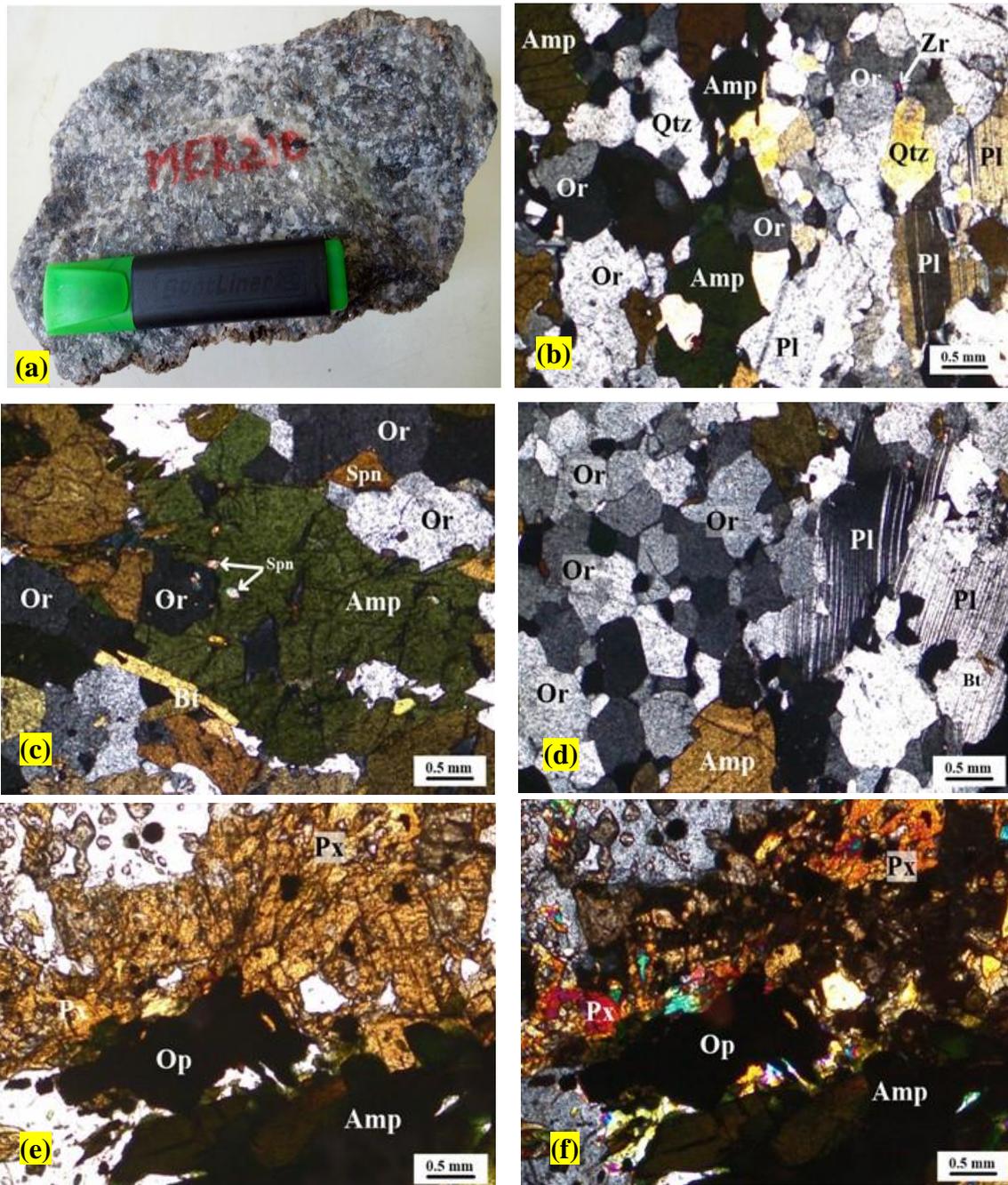


Figure 4.5. Aspects macroscopique et microscopique (LPNA et LPA) des métasyénites : (a) échantillon de métasyénite (b) texture granoblastique hétérogranulaire (c) amphibole montrant des inclusions de sphène, quartz et orthose (d) plagioclase montrant des macles en kink (e, f) déstabilisation des pyroxènes en amphibole libérant les minéraux opaques.

2 mm. Certaines sections se transforment en amphibole et minéraux opaques (Figure 4.5e, f).

Le quartz est subautomorphe et représente une composition modale <5% de la roche. Il apparaît sous forme polycristalline avec des sous grains étirés suivant la schistosité. Leur taille varie entre 0,2 à 2,6 mm. On l'observe aussi en position interstitielle, avec une extinction roulante.

Le quartz se présente également en inclusion dans les cristaux d'amphibole.

Le sphène est subautomorphe et constitue 2% (MER01) de la lame. Il s'observe soit en association avec les cristaux d'amphibole soit en inclusion dans le plagioclase.

Le zircon (< 1% MER01) est sous forme de cristaux subautomorphe. Il se trouve en inclusion dans les cristaux de plagioclase, d'amphibole et de biotite.

L'apatite (< 1%) exhibe des formes automorphes à subautomorphes en inclusion dans l'amphibole et le plagioclase. Leurs tailles sont inférieures à 1,9 mm (MER01) et à 45 mm (MER10).

Les minéraux opaques (1%) sont présents sous forme de cristaux subautomorphes à xénomorphes avec des dimensions comprises entre 0,5 à 2,5 mm, et sont associés aux cristaux d'amphibole. Ils sont disposés suivant la schistosité.

IV.2.2. Syénites (MR02, MER05)

La syénite présente une texture grenue hétérogranulaire (Figure 4.6b) et est composée principalement de : microcline, orthose, plagioclase, amphibole, pyroxène et des minéraux accessoires représentés par le zircon, l'apatite et le sphène. Les autres minéraux en quantités mineures sont constitués de biotite et minéraux opaques.

Le microcline apparaît sous forme de cristaux automorphe à subautomorphe et occupe 45 à 50 % du volume de la roche. Il a une taille comprise entre 0,5 et 3,28 mm. Certains cristaux contiennent en inclusion le plagioclase et l'amphibole.

L'orthose (15 à 20 %) est subautomorphe et apparaît sous forme de mégacristaux de dimension comprise entre 0,8 et 4,1 mm. Les mégacristaux d'orthose sont fréquemment perthitiques (Figure 4.6d) et contiennent en inclusion le plagioclase et le microcline.

Le pyroxène (10 à 12%) subautomorphe à automorphe présente des tailles comprises entre 2,5cm à 0,1 mm. Certaines sections se transforment en amphibole.

Le plagioclase (10 à 15 %) est automorphe avec des tailles qui varient de 0,5 à 1,9 mm. Il se présente sous forme de lattes (Figure 4.6c) associées aux cristaux d'orthose et de microcline.

L'amphibole (8 à 10 %) est automorphe à subautomorphe avec des tailles qui varient de 0,02 à 3,05 mm. Certaines sections proviennent de la déstabilisation du pyroxène, tandis que d'autres se trouvent en inclusion dans le microcline et le plagioclase (Figure 4.6e, f).

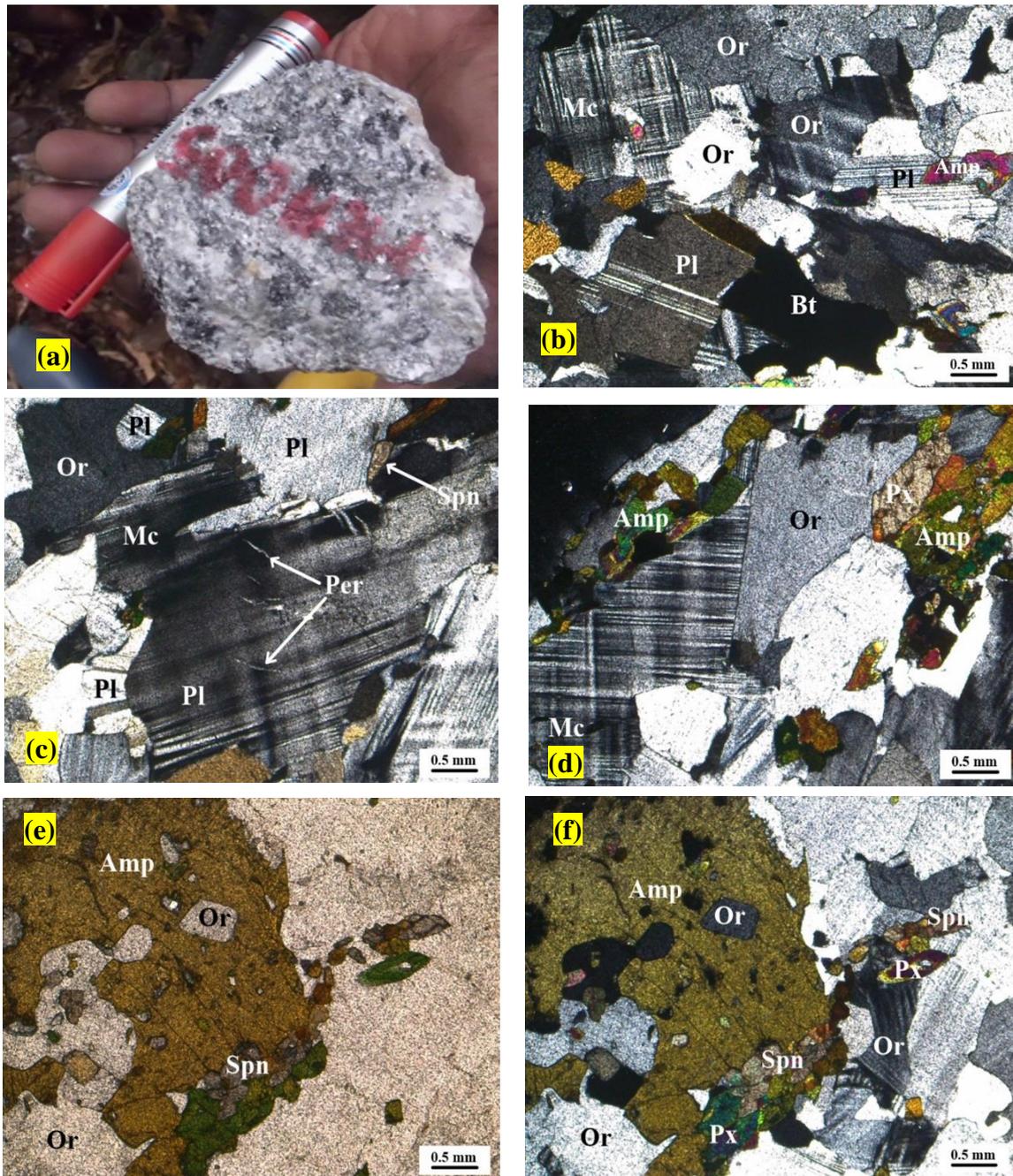


Figure 4.6. Aspects macroscopique et microscopique (LPNA et LPA) des syénites : (a) échantillon de syénite (b) texture grenue hétérogranulaire (c) plagioclase montrant une microtexture perthitiques (d) orthose accolé au microcline, amphibole et pyroxène (e, f) amphibole montrant des inclusions d’orthose, notons une destabilisation des pyroxènes en amphibole dans le coin sud.

La biotite (1 à 2 %) est secondaire et xénomorphe. Elle provient de la déstabilisation des cristaux d'amphibole.

L'apatite (< 1%) est automorphe avec des formes subrectangulaire et sublosangique, fréquemment en inclusion dans le microcline et le plagioclase.

Le sphène se présente sous forme de cristaux automorphe à subautomorphe. Il se trouve en association avec l'amphibole.

Le zircon est automorphe et est inférieur à 1% de la roche. Il se présente en inclusion dans le plagioclase.

Les minéraux opaques (< 1%) sont subautomorphes à xénomorphes. Ils proviennent de la déstabilisation de l'amphibole et la biotite. Ils sont répandus dans la lame.

IV.3. Caractérisation lithologique

IV.3.1. Description des concentrés de sédiments

Les alluvions ont été prélevées dans les lits des différents cours d'eau qui prennent leurs sources au pied des différents flancs du Mont des Eléphants. Sur chaque flanc du mont s'observent les cours qui suivent les grands sens d'orientation géographique (Figure 3.1). Les concentrés de sédiments obtenus in-situ (Figure 4.7) sur les différents prélèvements alluvionnaires présentent une fraction granulométrique plurielle assez abondante, riche en cristaux de quartz, muscovite, amphibole, grenat, disthène, rutile, ilménite, zircon, fragments de quartzites, et nodules latéritiques (Figure 4.7).

Quartz

Les grains de quartz se présentent en cristaux très anguleux à sub-anguleux, incolores, transparents et translucides avec, un éclat viteux (Figure 4.7a, d, e, f).

Muscovite

La muscovite se présente en écailles ou en paillettes millimétriques à centimétriques brillantes sous forme anguleuse, de couleur brun brillant ou verte. Son éclat est argenté (Figure 4.7a).

Amphibole

L'amphibole est de couleur noire. Elle se présente en grains allongés anguleux de 1 mm à 1 cm de long. On observe des inclusions de quartz sur certains grains (Figure 4.7f).

Grenat

Les grains de grenat sont de couleur rouge-rosé, translucides à non transparent dont l'éclat est vitreux (Figure 4.7b).

Disthène

Les grains de disthène se présentent en cristaux prismatique, de couleur bleu pâle, transparent à translucide (Figure 4.7e).

Rutile

Le rutile se présente sous forme de grains anguleux avec des faces lisses, de couleur noire de 1 mm à 1,5 cm de diamètre (Figure 4.7b, d, f).

Ilménite

Les grains de l'ilménite sont anguleux, de couleur noire, et de 1 mm à 1 cm de diamètre (Figure 4.7f).

Zircon

Le zircon se présente sous forme de grains anguleux, de couleur marron bistre, transparent à opaque (Figure 4.7c, f).

Nodules latéritiques

Les nodules latéritiques sont de taille millimétrique à centimétrique, de couleur rouille. Ces nodules latéritiques sont sub-arrondis à anguleux (Figure 4.7b).

Fragments de quartzite

Les fragments de quartzites sont blancs à éclat laiteux, aux arêtes non usées (ME07). Dans certains fragments de quartzites s'observent des inclusions de grains de rutile (Figure 4.8). Ils sont peu altérés et parfois plaqués de rouille ou du noir.

IV.3.2. Description des puits

L'observation macroscopique à travers différents puits de prospection sur le terrain a permis de subdiviser les dépôts en différents niveaux morpho-lithologiques. La description de la base vers le sommet des couches est faite à partir des colonnes lithologiques (Figure 4.9). Les profondeurs sont données en centimètres à partir du plan de référence 0.

IV.3.2.1. Puits P1

Le puits P1 est situé à 02°49'04,0'' de latitude Nord et à 10°01'08,4'' de longitude Est, et suivant le sens d'écoulement, sur la rive gauche de la rivière *Mvomba*. Il a une profondeur de plus de 97 cm et est constituée de cinq (05) niveaux (Figure 4.9). De la base au sommet on a :

- Niveau P1N5: (> 97 cm), dans ce niveau le *bed-rock* se caractérise par l'alternance de lits millimétriques sombres et clairs tachetés de jaune ;

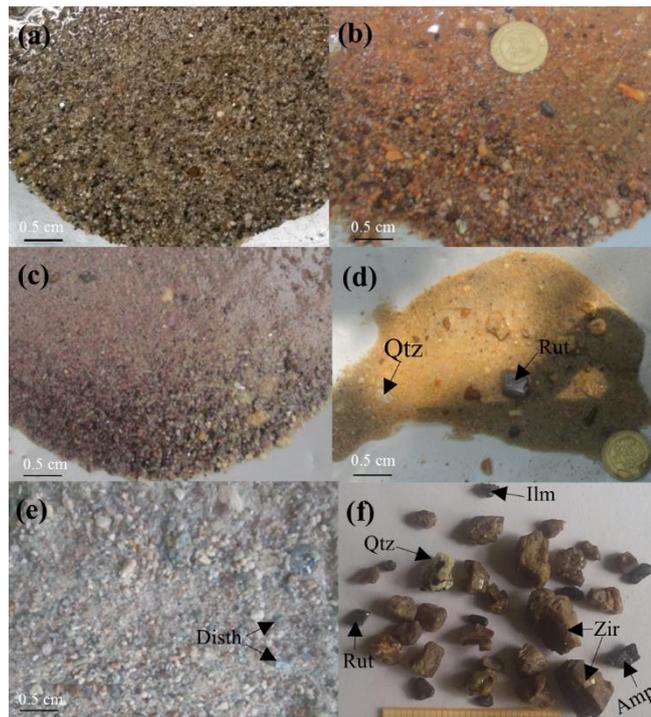


Figure 4.7. Composition des concentrés de sédiments : (a) la muscovite (paillette brillante) (b) grenat (rose), nodules latéritiques (rouge sombre) (c) zircon (bistre) (d) quartz (incolore), rutile (bistre) (e) quartz (incolore), disthène (bleu pâle) (f) rutile (noire), quartz (incolore), ilménite (noire brillant), zircon (bistre), amphibole (noire).

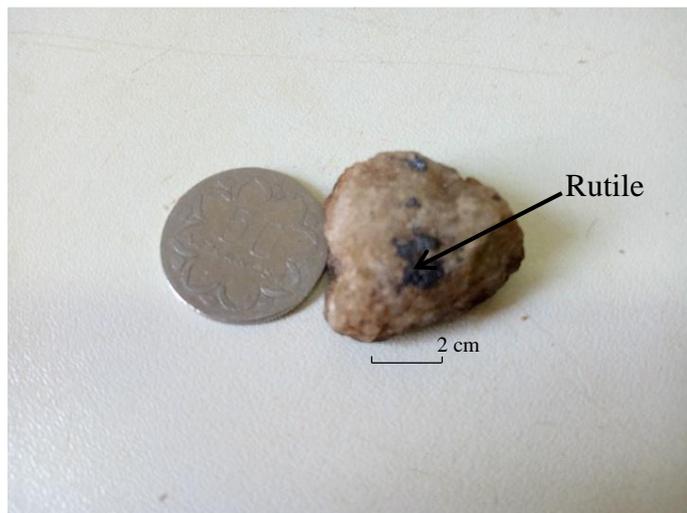


Figure 4.8. Rutile inclus dans un fragment de quartzite.

- Niveau P1N4 : (97 et 81 cm), ce niveau est de couleur gris sombre tacheté de blanc à structure meuble. Il est constitué de graviers, de sables moyens à très grossiers, de fragments de quartzites de taille centimétrique et de nodules ferrugineux ;
- Niveau P1N3 : (81 et 54 cm), il est formé essentiellement d'argile à structure peu compacte, de couleur gris sombre avec quelques tâches jaunes. La limite avec la couche inférieure est nette ;
- Niveau P1N2 : (54 et 13 cm), ce niveau montre une texture argileuse jaune brunâtre mélangée aux racines d'arbres. La limite avec la couche inférieure est confuse ;
- Niveau P1N1 (13 et 0 cm), il est constitué d'argile gris foncée, enrichie en matières organiques, présentant des débris végétaux et de racines d'arbres très abondantes.

IV.3.2.2. Puits P2

Le puits P2 est localisé dans une zone marécageuse de la rive gauche du même cours d'eau précédent (*Mvomba*). Il a pour coordonnées géographiques 02°49'04,8'' de latitude Nord et 10°00'53,3'' de longitude Est, avec une altitude de 3 m. Il est épais de plus de 85 cm, et est constituée de trois (03) niveaux de dépôt (Figure 4.9) :

- Niveau P2N3 (> 54 cm), ce niveau est représenté par des sables moyens à grossiers et des graviers de couleur gris claire ;
- Niveau P2N2 (54 et 1 cm), ce niveau est de couleur gris sombre et formé d'argile à sable très fin, avec quelques racines et moins compact. La limite avec la couche inférieure est nette ;
- Niveau P2N1 (1 à 0 cm), il est constitué d'argile de couleur noire ou très sombre, à racines et débris végétaux. La limite avec la couche inférieure est nette.

IV.3.2.3. Puits P3

Le puits P3 est creusé à une profondeur de plus de 98 cm. Il a pour coordonnées géographiques 02°49'8,9'' de latitude Nord et 10°00'35,0'' de longitude Est. Il est caractérisé par l'existence de cinq (05) niveaux (Figure 4.9) :

- Niveau P3N5 (> 98 cm) il est un niveau constitué de graviers et de sables moyens à grossiers, de couleur blanche avec une couleur rougeâtre, reposant directement sur le *bed-rock* ;
- Niveau P3N4 (98 et 58 cm), il comporte un niveau essentiellement formé d'argile noire. La limite avec la couche inférieure est nette ;

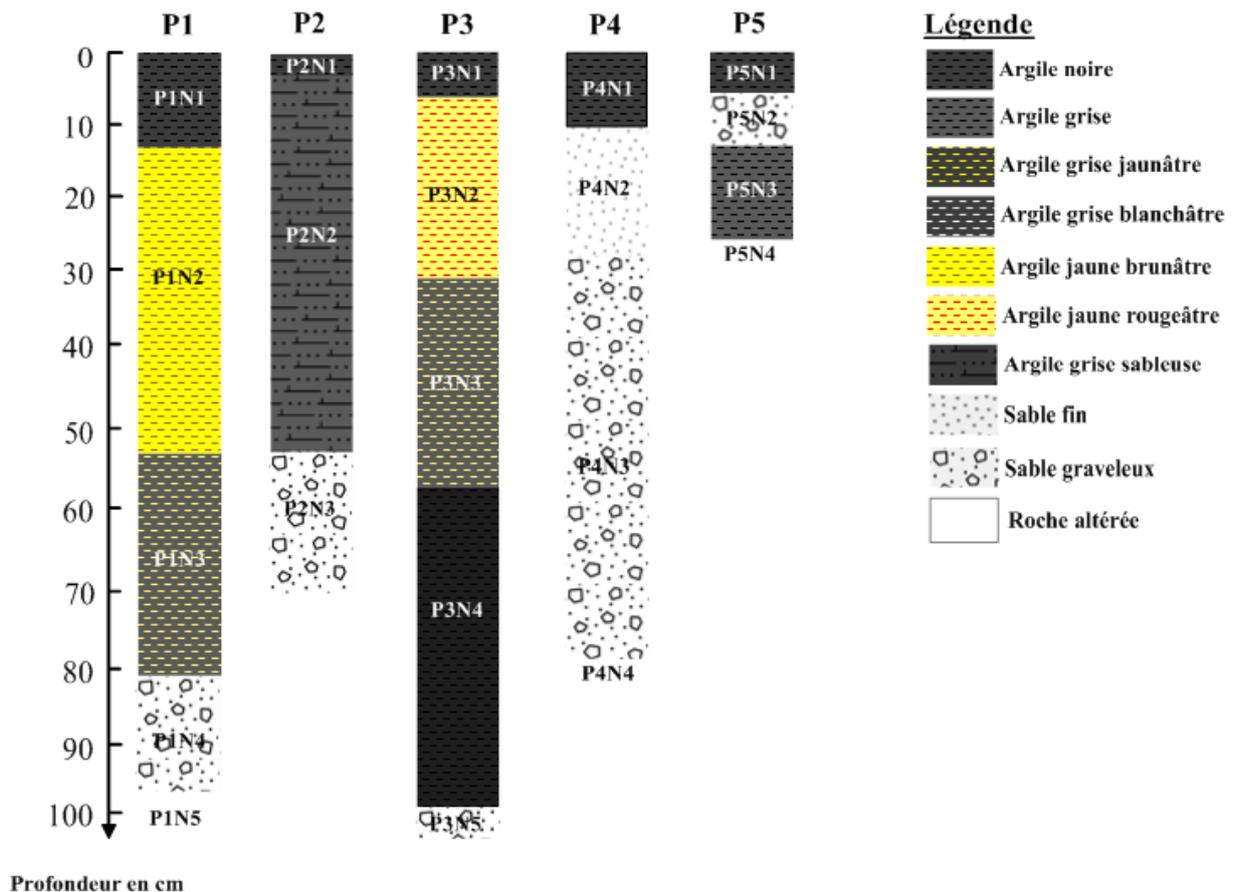


Figure 4.9. Logs lithologiques des puits.

- Niveau P3N3 (58 et 32 cm) forme un niveau argileux moins compact de couleur gris jaunâtre. La limite avec la couche supérieure est visiblement peu nette ;
- Niveau P3N2 (32 et 5 cm), ce niveau est essentiellement argileux de couleur jaune avec des taches rougeâtres de très faible extension ;
- Niveau P3N1 (5 et 0 cm), il est argileux noir ou sombre, riche en matières organiques à feuilles mortes et racines d'arbres.

IV.3.2.4. Puits P4

Le puits P4 est situé dans une plaine alluviale, aux coordonnées N2°49'3,8'' – E10°00'47,3'' à 48 m d'altitude. Il comprend trois niveaux :

- Niveau P4N4 : (> 80 cm), qui est constitué d'un mélange de fragments de roches altérés et de graviers ;
- Niveau P4N3 : (80 et 28 cm) est constitué de sable graveleux de couleur blanchâtre ;

- Niveau P4N2 : (28 et 11 cm), niveau de sable fin mélangé à la matière organique ;
- Niveau P4N1 : (11 et 0 cm), constitué essentiellement d'argile, à matière organique.

IV.3.2.5. Puits P5

Le puits P5 est positionné dans un lit mineur asséché, aux coordonnées N2°47'19,8'' – E10°11'12,3'' et d'altitude 42 m. Sa stratification se présente ainsi qu'il suit de bas vers le haut :

- Niveau P5N3 : (25 et 15 cm), constitué d'argile grise ;
- Niveau P5N2 : (15 et 6 cm), formé de sable graveleux blanchâtre ;
- Niveau P5N1 : (6 et 0 cm), constitué d'argile noire.

IV.4. Caractérisation granulométrique

Les données de la granulométrie, de vingt-deux (22) échantillons des sédiments prélevés dans les rivières drainant le Mont des Eléphants, sont présentées dans le tableau 4.1 sous forme de masses de refus, de pourcentages simples et cumulés. Elles ont permis de tracer les courbes granulométriques et des histogrammes.

IV.4.1. Courbes granulométriques cumulatives

Les courbes granulométriques cumulatives des fractions sableuses brutes présentent des formes plus ou moins hétérogènes (Figure 4.10). Les courbes cumulatives semi-logarithmiques des échantillons ME02, ME04, ME05, ME06, ME07, ME09, ME11, ME12, ME18, ME22 et ME23 montrent un modèle de type sigmoïde (hyperbolique) (Figure 4.10a). Les échantillons ME01, ME03, ME08, ME10, ME13, ME14, ME16, ME17, ME19, ME20 et ME21 ont des courbes cumulatives semi-logarithmiques très semblables à des droites, présentant un faciès logarithmique (Figure 4.10b).

Tableau 4.1. Masse des refus, pourcentages simples et cumulés des échantillons par maille des sédiments.

Ech.	Φ (mm)	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063	Total	Ech.	Φ (mm)	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063	Total
ME01	MR	52,506	40,641	50,094	37,566	16,335	2,487	199,629	ME09		15,085	7,642	67,761	76,6	30,056	2,83	199,974
	%S	26,302	20,358	25,094	18,818	8,183	1,246			%S	7,543	3,821	33,885	38,305	15,030	1,415	
	%C	26,302	46,660	71,754	90,572	98,754	100			%C	7,543	11,365	45,250	83,555	98,585	100	
ME02	MR	16,856	16,922	29,181	67,429	58,818	9,73	198,936	ME10		57,103	37,501	40,872	41,087	21,199	2,23	199,992
	%S	8,473	8,506	14,669	33,895	29,566	4,891			%S	28,553	18,751	20,437	20,544	10,600	1,115	
	%C	8,473	16,979	31,648	65,543	95,109	100			%C	28,553	47,304	67,741	88,285	98,885	100	
ME03	MR	72,452	45,826	44,024	27,386	8,672	1,398	199,758	ME11		16,393	19,382	53,105	57,35	45,353	7,532	199,115
	%S	36,270	22,941	22,039	13,710	4,341	0,700			%S	8,233	9,734	26,671	28,802	22,777	3,783	
	%C	36,270	59,211	81,249	94,959	99,300	100			%C	8,233	17,967	44,638	73,440	96,217	100	
ME04	MR	9,332	17,105	55,279	75,553	38,159	4,121	199,549	ME12		44,906	23,386	33,76	43,665	42,775	9,652	198,144
	%S	4,677	8,572	27,702	37,862	19,123	2,065			%S	22,663	11,803	17,038	22,037	21,588	4,871	
	%C	4,677	13,248	40,950	78,812	97,935	100			%C	22,663	34,466	51,504	73,541	95,129	100	
ME05	MR	29,752	38,402	64,24	50,626	15,49	1,648	199,158	ME13		72,394	33,465	35,645	31,519	19,306	5,747	198,076
	%S	14,864	19,186	32,095	25,293	7,739	0,823			%S	36,549	16,895	17,996	15,913	9,747	2,901	
	%C	14,864	34,050	66,145	91,438	99,177	100			%C	36,549	53,444	71,439	87,352	97,099	100	
ME06	MR	34,265	27,796	53,714	55,66	25,078	3,318	199,831	ME14		78,559	51,54	35,339	23,184	9,156	1,858	199,636
	%S	17,147	13,910	26,880	27,854	12,550	1,660			%S	39,351	25,817	17,702	11,613	4,586	0,931	
	%C	17,147	31,057	57,936	85,790	98,340	100			%C	39,351	65,168	82,870	94,483	99,069	100	
ME07	MR	22,388	22,921	54,121	66,077	29,195	4,38	199,082	ME16		33,108	30,821	51,384	41,897	33,665	8,335	199,21
	%S	11,246	11,513	27,185	33,191	14,665	2,200			%S	16,620	15,472	25,794	21,032	16,899	4,184	
	%C	11,246	22,759	49,944	83,135	97,800	100			%C	16,620	32,091	57,885	78,917	95,816	100	
ME08	MR	53,421	42,099	47,384	36,21	18,613	2,262	199,989	ME17		32,563	35,499	53,928	44,903	25,551	6,749	199,193
	%S	26,712	21,051	23,693	18,106	9,307	1,131			%S	16,347	17,821	27,073	22,542	12,827	3,388	
	%C	26,712	47,763	71,456	89,562	98,869	100			%C	16,347	34,169	61,242	83,785	96,612	100	

Tableau 4.1. Suite

Ech.	Φ (mm)	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063	Total	Ech.	Φ (mm)	2	1	0,5	0,25	0,125	0,063	Total
ME18	MR	22,162	28,244	50,134	56,804	26,898	12,019	196,261	ME21		56,861	34,743	40,942	38,173	21,373	5,529	197,621
	%S	11,292	14,391	25,545	28,943	13,705	6,124			%S	28,773	17,581	20,717	19,316	10,815	2,798	
	%C	11,292	25,683	51,228	80,171	93,876	100,000			%C	28,773	46,353	67,071	86,387	97,202	100,000	
ME19	MR	54,108	44,027	57,071	29,847	12,635	1,87	199,558	ME22		20,625	24,212	46,287	66,284	36,974	5,17	199,552
	%S	27,114	22,062	28,599	14,957	6,331	0,937			%S	10,336	12,133	23,195	33,216	18,529	2,591	
	%C	27,114	49,176	77,775	92,731	99,063	100,000			%C	10,336	22,469	45,664	78,881	97,409	100,000	
ME20	MR	69,334	46,006	49,435	21,891	10,077	2,28	199,023	ME23		22,949	24,813	53,098	63,537	29,466	5,373	199,236
	%S	34,837	23,116	24,839	10,999	5,063	1,146			%S	11,519	12,454	26,651	31,890	14,789	2,697	
	%C	34,837	57,953	82,792	93,791	98,854	100,000			%C	11,519	23,973	50,623	82,514	97,303	100,000	

Ech. : Echantillon

M.R : Masse refus

% S : Pourcentage simple

% C : Pourcentage cumulé

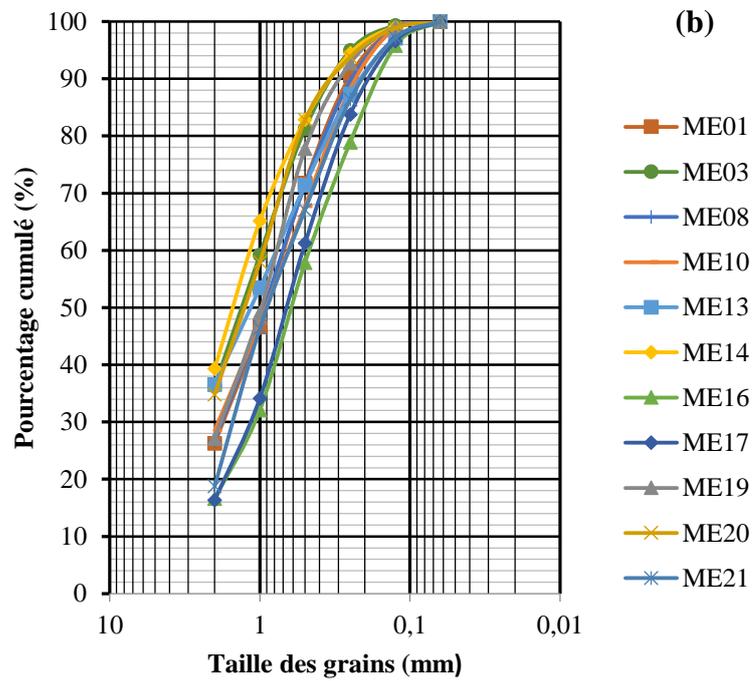
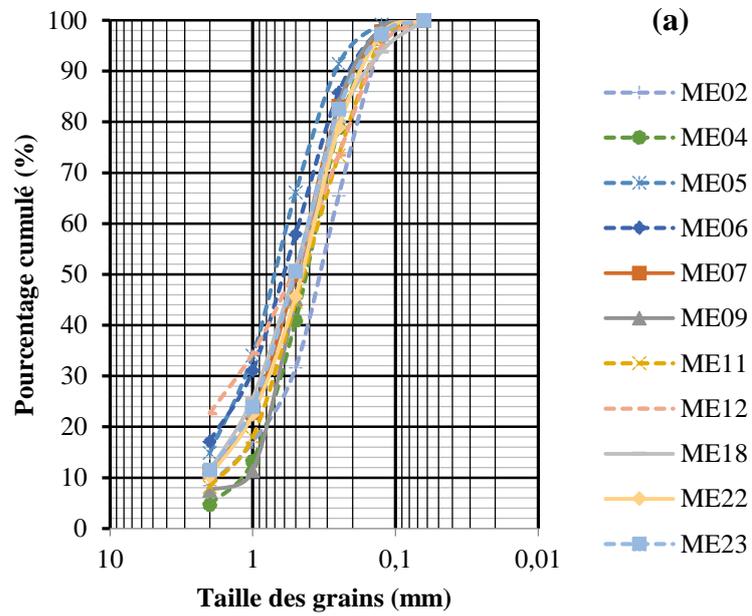


Figure 4.10. Courbes cumulatives semi-logarithmiques (a) hyperbolique (b) droite à faciès logarithmique.

IV.4.2. Indices granulométriques des sédiments

A partir de la distribution de la taille des grains de chaque échantillon, les valeurs des indices granulométriques (moyenne, sorting index, skewness, kurtosis) ont permis de caractériser les sables de rivières de la localité de Nyété (Tableau 4.2). Ces indices indiquent les valeurs du grain moyen comprises entre 0,39 et 1,16 ϕ pour les courbes de type sigmoïde ou hyperbolique. Le sorting index varie entre 0,85 et 1,25. Le skewness ou le coefficient d'asymétrie de trask évolue de -2,51 à 2,11. Le kurtosis varie entre 1,56 et 4,28.

Les valeurs du grain moyen des courbes à faciès logarithmique sont comprises entre 0,12–0,88 ϕ . Le sorting index varie entre 0,58 et 1,24. Le skewness ou le coefficient d'asymétrie de trask évolue de 0,29 à 6,95. Les valeurs du kurtosis s'étalent entre 0,20 et 2,64.

IV.4.3 Histogrammes

Les histogrammes obtenus à partir des données granulométriques sont groupés en fonction des différents modes. Les échantillons dont l'allure des courbes est de type sigmoïde sont essentiellement unimodaux à 0,250 mm (ME02, ME04, ME07, ME09, ME11, ME18, ME22, ME23 ; Figure 4.11a, b, c), sauf l'échantillon ME05 qui a une allure unimodale à 0,5 mm (Figure 4.11d). Seuls les échantillons ME06 et ME12 affichent une distribution bimodale à 2 et 0,250 mm (Figure 4.511). Par contre, les échantillons à faciès logarithmique présentent à la fois des histogrammes bimodaux et unimodaux. Les histogrammes bimodaux (ME01, ME08, ME20, ME21 ; Figure 4.11f) présentent un mode principal à 2 mm et un mode secondaire à 0,5 mm, inversement dans les échantillons ME16 et ME19 (Figure 4.11g). L'échantillon ME10 montre un mode principal à 2 mm et un mode secondaire plutôt à 0,250 mm (Figure 4.11h). Les histogrammes unimodaux (ME03, ME13, ME14) présentent un mode à 2 mm (Figure 4.11e), excepté l'échantillon ME17 dont le mode est à 0,5 mm (Figure 4.11d).

L'étude granulométrique détaillée des échantillons a permis de préciser la répartition générale de ces sables et de caractériser chaque faciès. La répartition générale de ces sables par analyse d'histogramme montre la prédominance des sables fins (51,31 %) pour les courbes de type sigmoïde (Figure 4.11i). Toutefois, les sables moyens et grossiers ne sont pas moins significatifs avec des proportions de 25,60 % et 23,09 % respectivement. En revanche, les courbes de type logarithmique montrent la prédominance des sables grossiers (49,03 %). Les sables moyens (23,09 %) et fins (27,88 %) sont non prépondérants (Figure 4.11j).

Tableau 4.2. Caractéristiques granulométriques des sables de rivières de Nyété.

	Mz (Ø)	So (Ø)	Kg(Ø)	Sk(Ø)	Description
Courbes sigmoïdes ou hyperboliques					
ME02	1,16	1,25	2,37	-2,51	Sables moyens, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules grossières
ME04	1,11	1,13	2,41	-2,30	Sables moyens, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules grossières
ME05	0,39	1,07	2,21	0,99	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrie vers les particules fines
ME06	0,88	0,86	2,61	1,78	Sables moyens, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME07	0,81	1,06	2,17	0,25	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME09	1,08	0,85	1,56	0,46	Sables moyens, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME11	1,09	1,03	2,46	0,53	Sables moyens, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME12	1,06	1,01	4,28	2,11	Sables moyens, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME18	0,83	1,22	2,66	0,84	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME22	0,89	1,11	2,31	0,13	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME23	0,79	1,10	2,38	0,16	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
Courbes logarithmiques					
ME01	0,58	0,76	1,13	3,54	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME03	0,23	0,60	0,57	4,25	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME08	0,88	0,79	1,17	0,29	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME10	0,63	0,82	1,38	4,12	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME13	0,45	0,85	1,37	6,95	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME14	0,15	0,59	0,43	4,90	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME16	0,64	1,24	2,64	2,00	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME17	0,53	1,16	2,45	1,93	Sables grossiers, mal classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME19	0,44	0,66	0,37	3,26	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME20	0,12	0,58	0,20	4,91	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines
ME21	0,66	0,87	2,38	4,74	Sables grossiers, modérément classés, leptokurtique asymétrique vers les particules fines

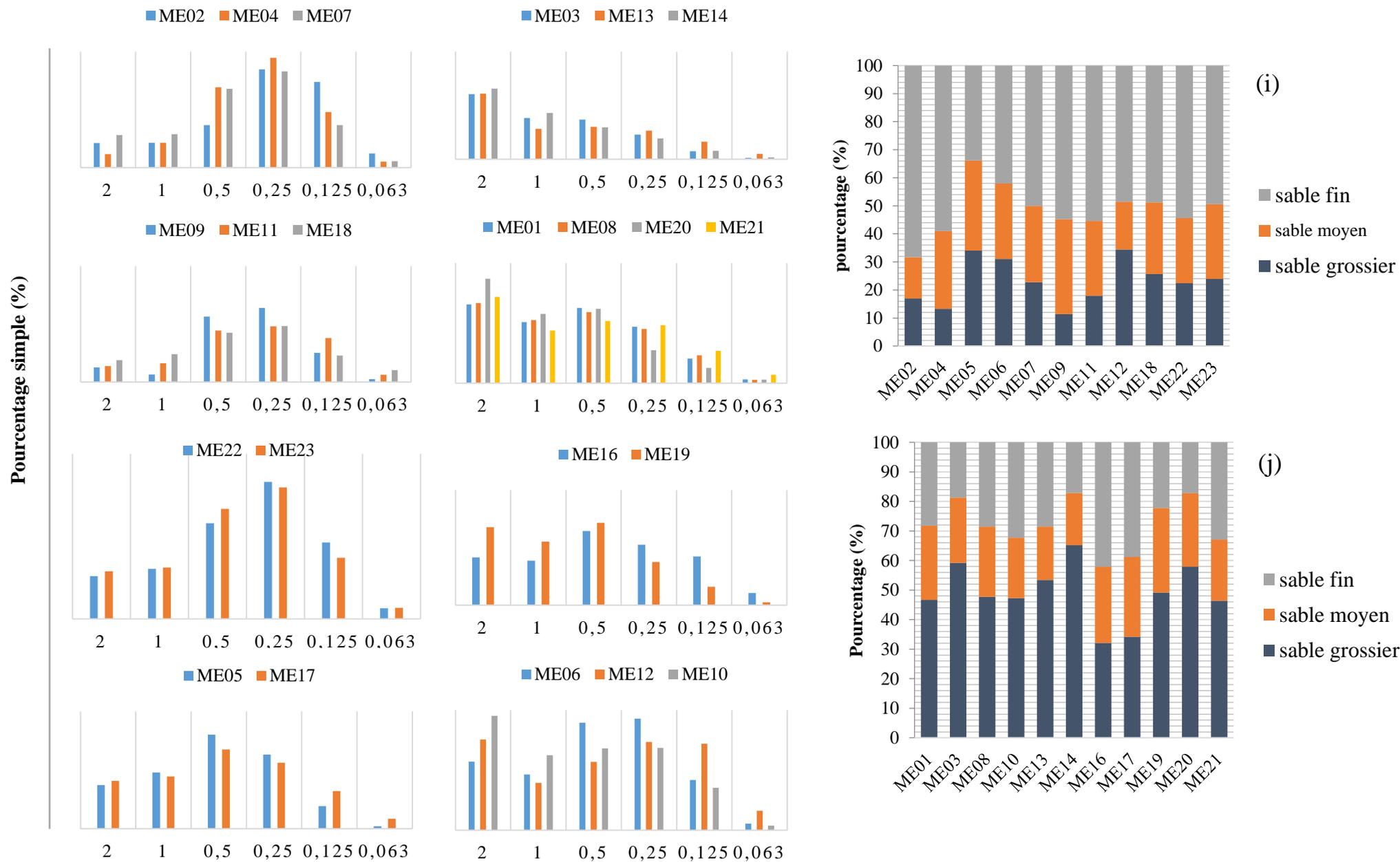


Figure 4.11. Histogrammes (a, b, c, d, e, f, g, h) et proportion des classes granulométriques (i, j) des sables de rivières de Nyété.

IV.5. Caractérisation morphologique

IV.5.1. Morphologie du rutile et de l'ilménite

Les grains de rutile alluvionnaire des échantillons MEP3 et ME20 sont sub-arrondis à allongés, affichant une granulométrie moyenne de 0,3 cm de diamètre (Figure 4.12). Le grain de rutile de l'échantillon ME15 est sub-arrondi avec une taille de $1,3 \times 0,9$ cm (Figure 4.12a). Les grains de rutile de ME12 sont de forme hétérogène (anguleux à sub-anguleux) et de taille (0,4–1,2 cm ; Figure 4.12b). Les grains d'ilménite sont essentiellement fins à moyens, anguleux à sub-anguleux (Figure 4.13).

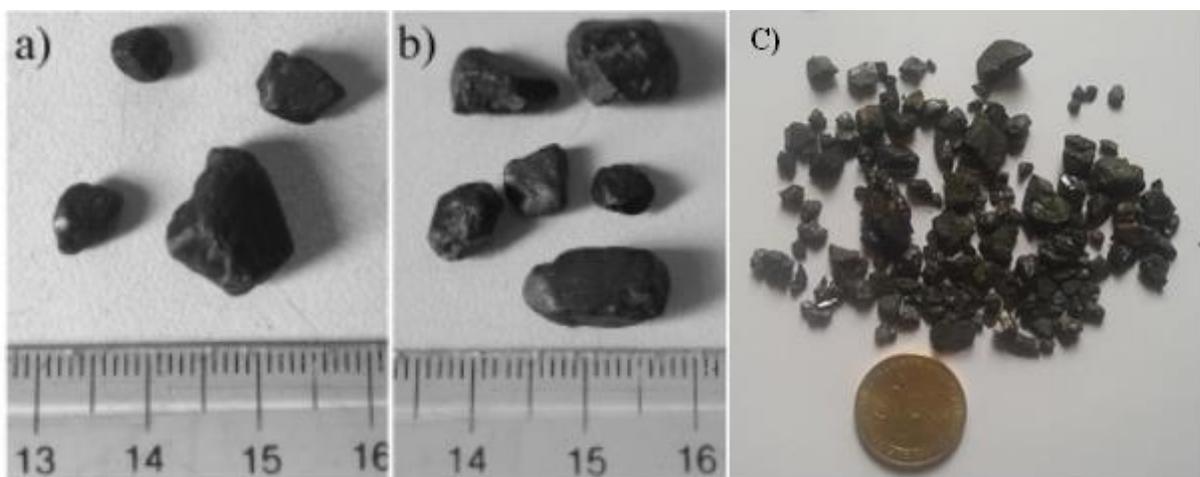


Figure 4.12. Photographies des grains de rutile (a, b) et de l'ilménite (c) de Nyété.

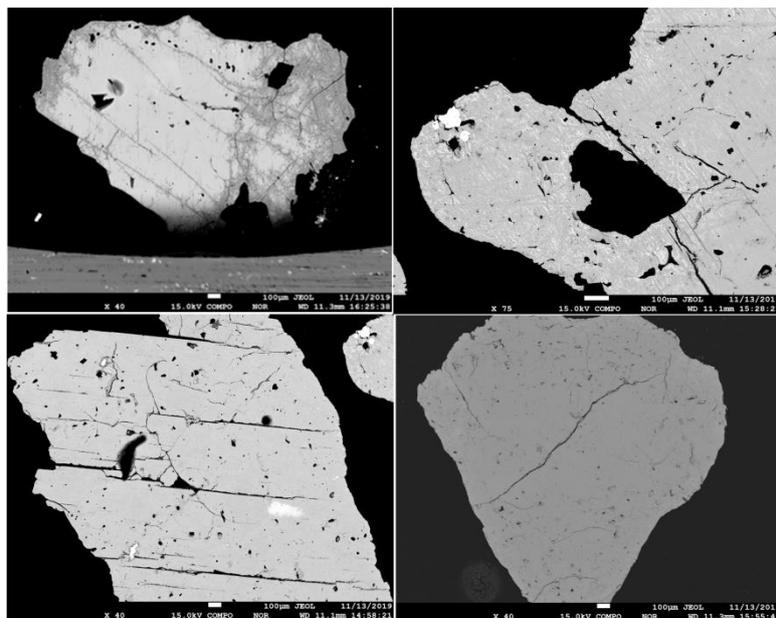


Figure 4.13. Microphotographie des grains d'ilménite de Nyété.

IV.5.2. Morphologie des grains de quartz

L'étude des différentes classes morphologiques et leur abondance relative dans les échantillons, réalisée sur 1400 grains de quartz, montre des grains très anguleux, anguleux, sub-anguleux et sub-émoussés (Figure 4.14). Les grains très anguleux présentent en moyennes 87 %. Les grains anguleux, sub-anguleux et sub-émoussés sont en faible proportion. Leurs pourcentages sont respectivement 10 %, 2,38 % et 0,63 % (Tableau 4.3 ; Figure 4.15). L'ensemble de tous ces grains montre une sphéricité faible.

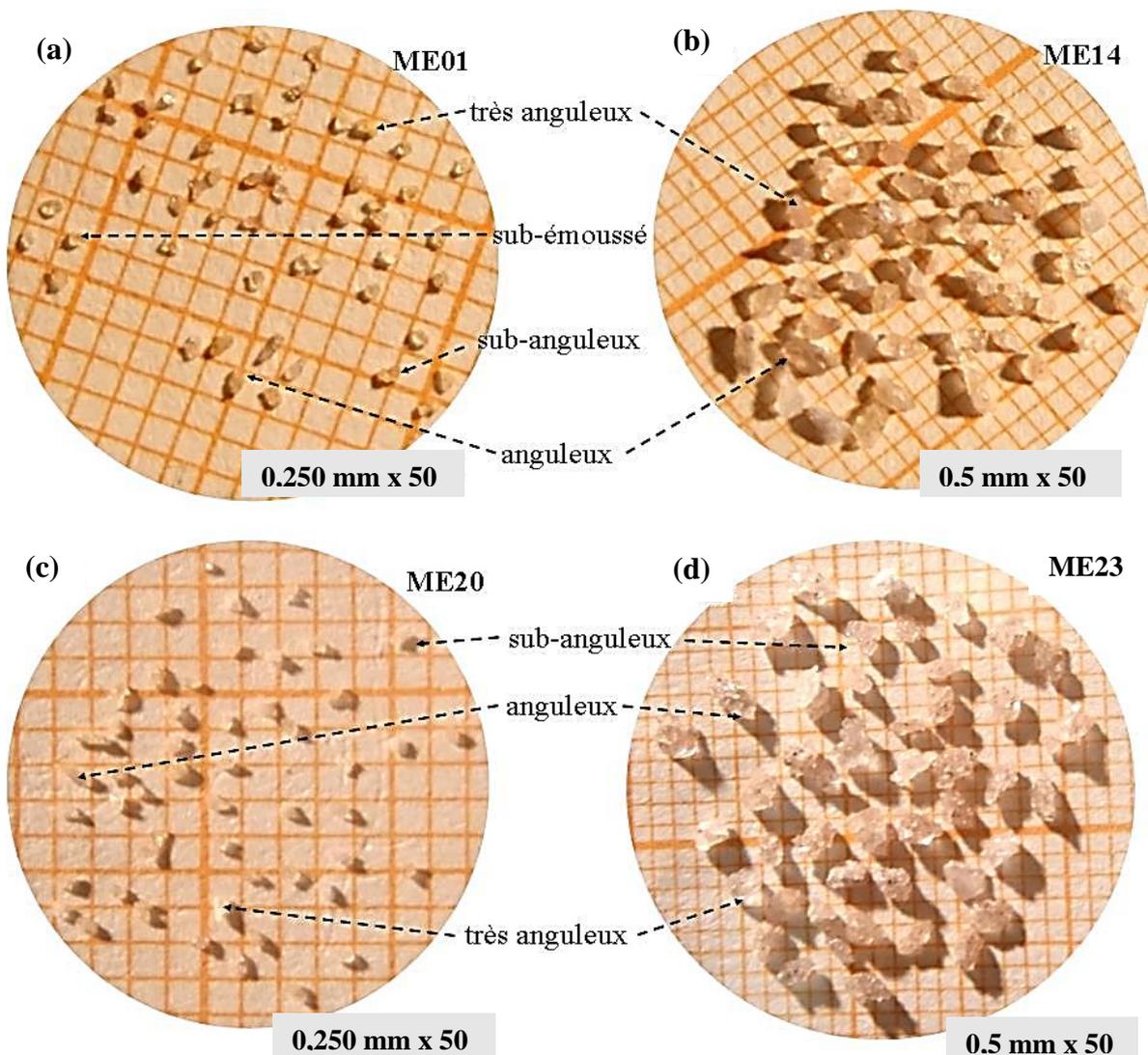


Figure 4.14. Morphoscopie des grains de quartz des refus de tamis 0,250 mm et 0,50 mm des échantillons ME01, ME14, ME20 et ME23.

Tableau 4.3. Inventaire des grains de quartz en pourcentage.

	Mailles (mm)	Formes et aspects des grains						Total
		Très anguleux	Anguleux	Sub-anguleux	Sub-émoussé	Emoussé	Très émoussé	
ME01	0,25	72	12	8	8	0	0	100
	0,5	72	24	4	0	0	0	100
ME10	0,25	88	10	0	2	0	0	100
	0,5	80	20	0	0	0	0	100
ME14	0,25	98	2	0	0	0	0	100
	0,5	80	20	0	0	0	0	100
ME16	0,25	88	8	4	0	0	0	100
	0,5	86	10	4	0	0	0	100
ME20	0,25	94	4	2	0	0	0	100
	0,5	92	8	0	0	0	0	100
ME22	0,25	92	8	0	0	0	0	100
	0,5	90	6	4	0	0	0	100
ME23	0,25	90	6	4	0	0	0	100
	0,5	92	4	4	0	0	0	100
Moyenne (%)		86,71	10,14	2,43	0,72	0	0	100

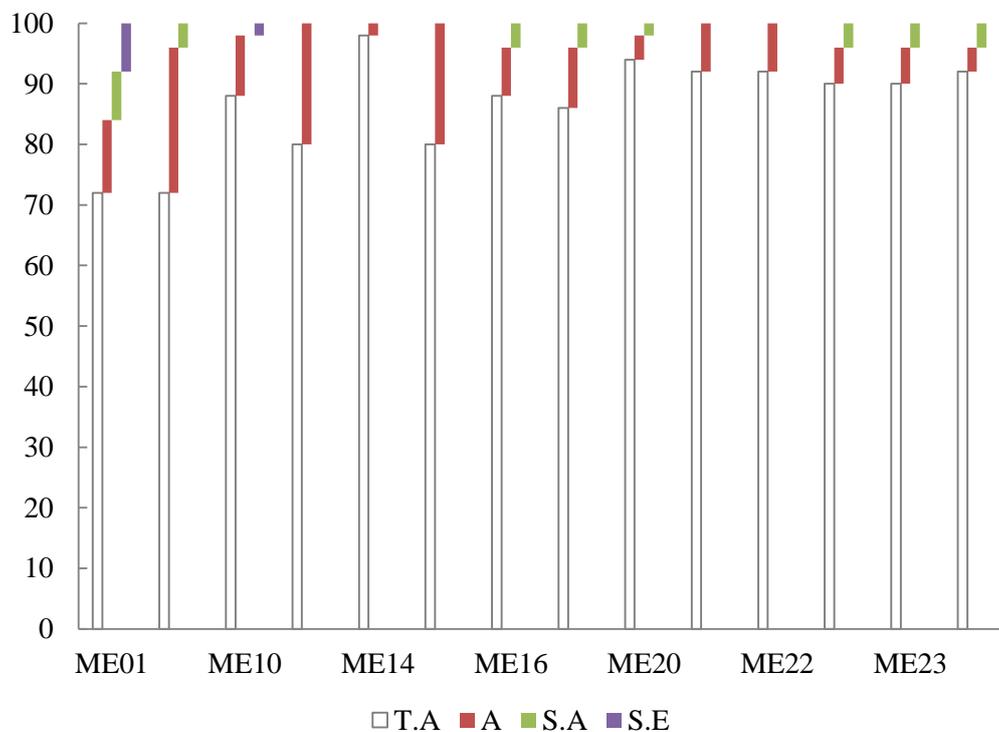


Figure 4.15. Répartition des différentes formes de quartz dans les échantillons (note :

T.A=Très anguleux, A=Anguleux, S.A=Sub-anguleux, S.E=Sub-émoussé).

IV.6. Cortège des minéraux lourds

Les concentrés de sédiments de Nyété ont été caractérisés en fonction de leurs assemblages de minéraux lourds (minéraux lourds transparents et opaques). Treize minéraux transparents différents ont été identifiés dans la fraction 0,063–0,125 mm en fonction de leurs propriétés (Figure 4.16 ; Tableau 4.4).

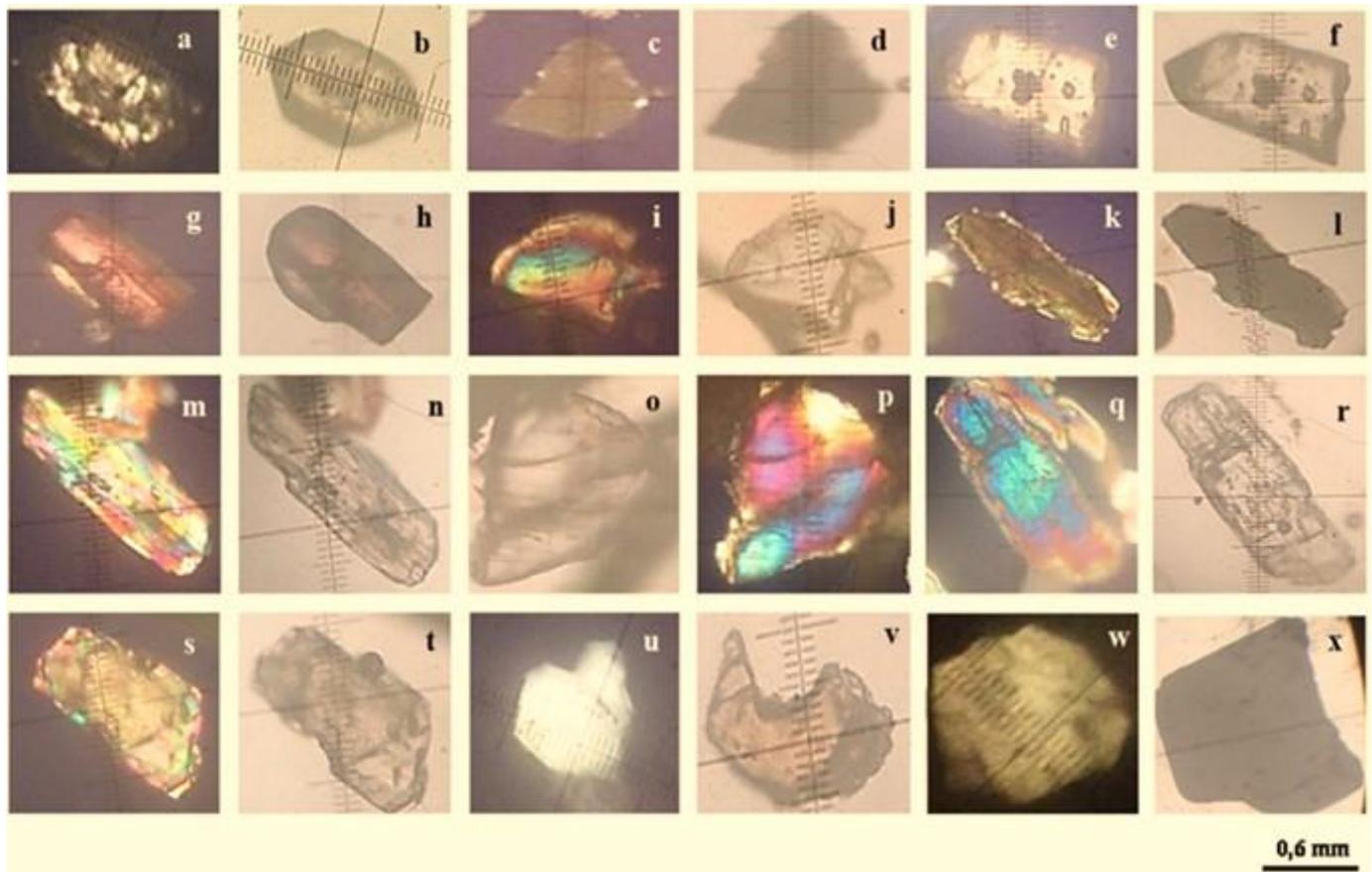


Figure 4.16. Vue microscopique des différents minéraux lourds. (a) Zircon LPA, (b) Zircon LPNA, (c) Anatase LPA, (d) Anatase LPNA, (e) Tourmaline LPA, (f) Tourmaline LPNA, (g) Rutile LPA, (h) Rutile LPNA, (i) Hornblende LPA, (j) Hornblende LPNA, (k) Diopside LPA, (l) Diopside LPNA, (m) Sillimanite LPA, (n) Sillimanite LPNA, (o) Augite LPNA, (p) Augite LPA, (q) Disthène LPA, (r) Disthène LPNA, (s) Staurotide LPA, (t) Staurotide, (u) Zoïsite LPNA, (v) Grenat LPNA, (w) Chloritoïde LPNA, (x) Minéral opaque LPNA.

Tableau 4.4. Caractéristiques microscopiques des minéraux lourds.

Minéraux lourds	Caractéristiques microscopiques
Zircon	Présent sous forme de prisme hexagonale, automorphe, brun en LPA et incolore en LPNA avec un fort relief. Il est présent dans tous les échantillons.
Anatase	C'est un minéral de taille réduite. Il se présente sous forme de grains très anguleux de couleur gris à gris pâle en LPA et LPNA. Son relief est fort.
Tourmaline	Il se présente sous forme de prisme cassé d'un côté avec les inclusions sombres et apparait en relief moyen. Il est brun en LPA, et incolore en LPNA.
Rutile	Il se présente sous forme de prisme court, sub-arrondi et arrondi, de couleur brun rougeâtre en LPA et brun sombre en LPNA. Le minéral est fibreux.
Hornblende	Elle a une forme de prisme allongé sub-anguleuse, à reliefs moyens. Elle a une extinction oblique, polarise dans les teintes du 2 ^e ordre en LPA et incolore en LPNA.
Diopside	C'est un minéral présent dans tous les échantillons (excepté ME19 uniquement). Sous forme de baguette quadratique, il est peu pléochroïque dans les tons vert foncé à brun en LPA.
Sillimanite	Elle est en forme de baguettes allongées, striés verticalement, anguleux, de couleur verte ou jaune en LPA et incolore en LPNA.
Augite	C'est un minéral rare (échantillon ME03 uniquement), moins prismatique et aux arrêtes aciculaires avec des teintes vertes et bleues violacés (pléochroïque) en LPA à incolore en LPNA.
Disthène	Présent sous forme de baguettes hexagonales, incolore en LPNA. En LPA, il a une teinte bleu pâle, à bordure rouge jaune et à relief fort. Il est transparent à translucide.
Staurotide	Elle a une forme de prismes courts, de couleur brun foncé et pléochroïque dans les tons jaune rose vert en LPA, incolore en LPNA. Son relief est fort.
Zoïsite	Elle est incolore en LPNA. Elle a une forme sub-anguleuse et se rencontre dans tous les échantillons.
Grenat	Minéral essentiellement sub-arrondi et craquelé, de couleur rose brun en LPA. Il se présente sous forme d'éclats anguleux dont les surfaces sont couvertes de facettes. Son relief est très fort.
Chloritoïde	Il se présente sous forme de grains arrondis et écailleux. En LPNA, il est incolore.
Minéraux opaques	Minéraux sombres avec des formes variées et toujours éteints en LPNA et en LPA. Ils sont présents dans tous les échantillons.

Les différents minéraux lourds non opaques identifiés sont : le zircon, l'anatase, la tourmaline, le rutile, la hornblende, le diopside, la sillimanite, l'augite, le disthène, la staurotide, la zoïsite, le grenat et le chloritoïde. Ces minéraux sont répartis proportionnellement dans les échantillons (Tableau 4.5 ; Figure 4.17).

Dans l'ensemble, le zircon (38,51 %) et la zoïsite (18,70 %) forment plus de 50 % de minéraux lourds transparents, et à un pourcentage relatif de 42 % pour l'augite, l'anatase, le rutile, le disthène, le chloritoïde, la tourmaline, la hornblende, la sillimanite, la staurotide et le grenat. L'augite figure dans un seul échantillon et sa proportion est de 3,39 %. L'anatase se trouve dans les échantillons ME05, ME09, ME11, ME15, ME19, ME20 et ME24 avec des teneurs variant entre 1,32 et 8,64 %. Le rutile est présent dans les échantillons ME11 et ME19 avec des proportions allant de 1,31 à 2 %. Le diopside (1,89–14 %) existe dans tous les échantillons, sauf dans ME19. Le disthène et le chloritoïde ont des proportions qui se situent entre 3 et 24,35 % et 3 et 25,91 % respectivement. Les autres minéraux lourds comme la tourmaline, la hornblende, la sillimanite, la staurotide et le grenat ont des teneurs comprises entre 1 et 10,18 %. Les minéraux opaques présentent des quantités variant de 5 à 50 % dans l'ensemble des échantillons.

Tableau 4.5. Inventaire des minéraux lourds en pourcentage (%).

Espèces minérales	Proportions des minéraux lourds										
	ME03	ME05	ME09	ME11	ME12	ME17	ME19	ME20	ME22	ME23	Moyenne
Zircon	41	14	21	33	17	60	34	17	17	4	25,8
Anatase	0	5	7	3	1	0	9	5	6	0	3,5
Tourmaline	0	4	9	7	4	6	0	4	0	7	4
Rutile	0	0	0	1	0	0	0	2	0	0	0,33
Hornblende	10	3	0	0	7	0	9	1	0	0	2,92
Diopside	7	2	14	5	10	6	0	8	3	10	6,58
Sillimanite	0	0	0	4	8	0	0	0	0	0	1,19
Augite	3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,34
Disthène	0	0	0	5	5	0	0	3	20	24	5,79
Staurolite	7	4	9	0	8	9	8	2	3	0	4,97
Zoïsite	14	6	3	10	4	9	9	9	26	35	12,53
Grenat	0	7	7	0	3	0	0	6	5	0	2,89
Chloritoïde	13	5	0	12	3	0	26	3	0	0	6,16
Minéraux opaques	5	50	30	20	30	10	5	40	20	20	23
Total (%)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

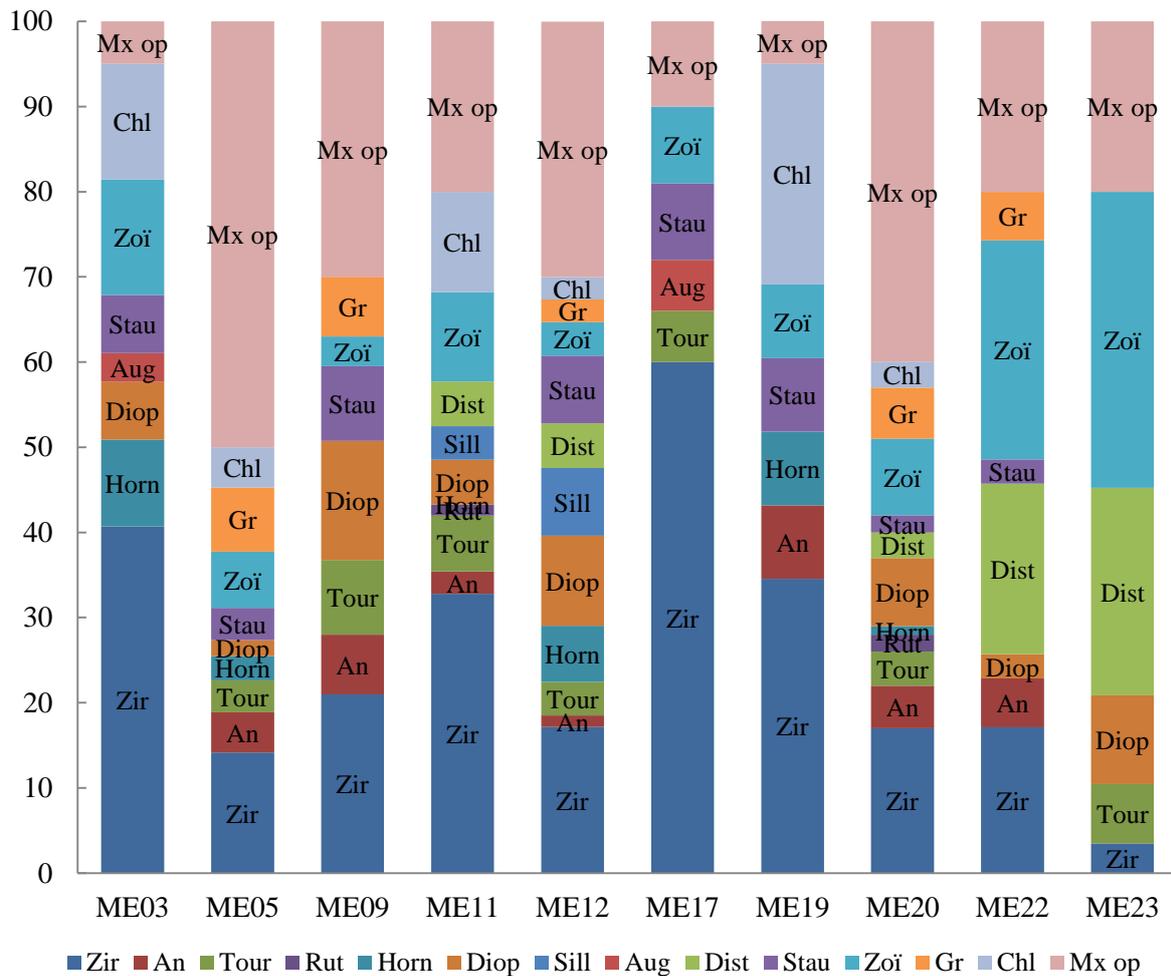


Figure 4.17. Distribution des minéraux lourds de la fraction granulométrique 63–125 µm des échantillons analysés (note : Zir=Zircon, An=Anatase, Tour=Tourmaline, Rut=Ruile, Horn=Hornblende, Diop=Diopside, Sill=Sillimanite, Aug=Augite, Dist=Disthène, Stau=Staurotide, Zoï=Zoïsite, Gr=Grenat, Chl=Chloritoïde, Mx op=Minéraux opaques).

IV.7. Géochimie des sédiments

IV.7.1. Eléments majeurs

Les résultats de l'analyse des éléments majeurs des sédiments de rivières de Nyété sont présentés dans le tableau 4.6. Ces sédiments contiennent en moyenne 74,11 % de SiO₂ (54,68–96,11 %) ; 2,15 % de TiO₂ (0,78–7,21 %) ; 12,99 % de Al₂O₃ (1,22–21,93 %) ; 3,66 % de Fe₂O₃ (0,97–9,85 %) ; 0,15 % de MnO (0,03–0,60 %) ; 0,09 % de MgO (0,01–0,27 %) ; 0,10 % de CaO (0,00–0,23 %) ; 0,41% de Na₂O (0,04–0,84 %) ; 4,27% de K₂O (0,25 –8,67 %) et 0,09 % de P₂O₅ (0,02–0,27 %). Aussi, les rapports des oxydes ont été calculés et présentés dans le tableau 4.6: SiO₂/Al₂O₃ (2,70 à 78,62 ; 14,68) ; K₂O/Na₂O (2,14 à 15,09 ; 10,02) ; Na₂O/K₂O (0,07 à 0,47 ; 0,13) ; K₂O+Na₂O (0,37 à 9,27 ; 4,67) ; K₂O/Al₂O₃ (0,09 à 0,53 ; 0,32) ; Al₂O₃/TiO₂ (1,15 à 27,40 ; 8,99) ; TiO₂/Al₂O₃ (0,04 à 0,87 ; 0,28) ; Fe₂O₃/K₂O (0,37 à 11,84 ; 2,18) ; Chemical Index of Alteration ou CIA (62,86 à 89,54, 73,41) ; Index of Compositional Variability ou ICV (0,53 à 2,13 ; 1,09) et Plagioclase Index of Alteration ou PIA (77,80 à 97,47 ; 92,64).

Les variations des teneurs en Fe₂O₃, MnO, MgO, Na₂O, K₂O, Co et Cu sont fonction des variations des concentrations du titane qui oscillent entre 0,78 et 7,21% (Tableau 4.6) et se traduisant par des corrélations positives entre le titane et quelques oxydes majeurs et éléments traces (Figure 4.18). Les coefficients de corrélations des paires d'oxydes sont de 0,79 pour TiO₂-Fe₂O₃, 0,96 pour TiO₂-MnO, 1 pour TiO₂-Co, 0,77 TiO₂-Cu, 0,68 TiO₂-Ni, 0,62 TiO₂-Ba (Figure 4.18). La normalisation des éléments majeurs par rapport au PAAS (Taylor et McLennan, 1985 ; Figure 4.19a) montre dans la plupart des échantillons un enrichissement distinct en TiO₂, MnO et K₂O et un décalage clair en MgO, CaO et Na₂O.

IV.7.2. Eléments traces

Les concentrations des éléments lithophiles (LILEs) Rb, Ba, Sr, Th et U varient de 8 à 680 ppm, 104 à 4811 ppm, 34 à 1040 ppm, 9 à 604 ppm, et 0 à 48ppm, respectivement (Tableau 4.7). En comparaison au PAAS et à l'UCC, le matériel détritique étudié est fortement enrichi en Rb, Ba, Sr, Th et U.

Les sédiments étudiés ont des teneurs faibles en métaux dits de transition comme V (10 à 71 ppm, moyenne de 27 ppm), Cr (8 à 153 ppm, moyenne de 50 ppm), Cu (10 à 64 ppm, moyenne de 13 ppm), Ni (0 à 15 ppm, moyenne de 6 ppm), Co (8 à 87 ppm, moyenne de 25 ppm), Zn (11 à 233 ppm, moyenne de 62 ppm). En général, les éléments de transition des sédiments étudiés ont des teneurs inférieures à celles du PAAS et de l'UCC, excepté le Co auquel, elles sont supérieures (Figures 4.19b, 19c).

Tableau 4.6. Teneurs en éléments majeurs (%) et rapports dans les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.

Echantillon	MEP3	ME03	ME17	ME20	ME29	ME32	ME39	ME46	ME47	ME48	ME54	ME55	Moyenne
SiO ₂	73,42	96,11	54,68	65,85	62,35	62,69	63,01	77,14	81,22	90,09	81,59	89,14	74,77
TiO ₂	0,80	1,06	7,21	1,81	1,44	4,49	0,78	1,39	1,71	2,57	1,29	1,30	2,15
Al ₂ O ₃	17,29	1,22	20,22	21,93	21,39	16,87	21,24	12,09	8,96	3,00	7,63	4,08	12,99
Fe ₂ O ₃	2,25	0,97	9,85	5,67	2,50	5,23	1,34	1,81	1,97	2,16	5,70	4,51	3,66
MnO	0,03	0,04	0,60	0,20	0,10	0,24	0,05	0,08	0,11	0,18	0,14	0,09	0,15
MgO	0,01	0,05	0,27	0,02	0,03	0,10	0,02	0,13	0,15	0,03	0,25	0,05	0,09
CaO	0,00	0,16	0,04	0,10	0,08	0,23	0,18	0,08	0,14	0,05	0,13	0,06	0,10
Na ₂ O	0,54	0,12	0,44	0,47	0,84	0,67	0,60	0,47	0,37	0,14	0,17	0,04	0,41
K ₂ O	5,58	0,25	6,65	3,83	6,82	7,54	8,67	4,85	3,48	1,58	1,60	0,38	4,27
P ₂ O ₅	0,06	0,02	0,05	0,11	0,06	0,04	0,04	0,16	0,13	0,11	0,27	0,11	0,09
Total	99,99	99,99	100,00	99,99	95,61	98,1	95,92	98,19	98,25	99,91	98,75	99,74	98,70
K ₂ O/Na ₂ O	10,27	2,14	15,09	8,12	8,16	11,31	14,52	10,27	9,37	11,27	9,60	10,11	10,02
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	21,60	1,15	2,80	12,14	14,90	3,76	27,40	8,70	5,23	1,17	5,93	3,14	8,99
Na ₂ O/K ₂ O	0,10	0,47	0,07	0,12	0,12	0,09	0,07	0,10	0,11	0,09	0,10	0,10	0,13
SiO ₂ /Al ₂ O ₃	4,25	78,62	2,70	3,00	2,91	3,72	2,97	6,38	9,06	29,99	10,69	21,87	14,68
Fe ₂ O ₃ /K ₂ O	0,40	3,84	1,48	1,48	0,37	0,69	0,15	0,37	0,57	1,36	3,57	11,84	2,18
ICV	0,53	2,13	1,21	0,54	0,55	1,08	0,55	0,72	0,87	2,17	1,20	1,55	1,09
CIA	73,83	69,78	73,95	83,28	73,45	66,65	69,22	69,10	69,24	62,86	80,07	89,54	73,41
PIA	95,53	77,80	96,61	96,93	94,09	91,23	94,19	92,92	91,53	88,13	95,24	97,47	92,64

CIA= $[\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Al}_2\text{O}_3+ \text{CaO}^*+\text{Na}_2\text{O}+ \text{K}_2\text{O})]*100$ (Nesbitt et Young, 1984) ;

PIA= $[(\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O})/(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{CaO}^* + \text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O})]*100$ (Nesbitt et Young, 1982 ; Fedo et al., 1995, 1996)

ICV = $(\text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}+ \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MgO} + \text{MnO} + \text{TiO}_2)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Cox et al., 1995).

Tableau 4.7. Teneurs en éléments traces (ppm) dans les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.

	MEP3	ME03	ME17	ME20	ME29	ME32	ME39	ME46	ME47	ME48	ME54	ME55	Moyenne
Rb	8,00	680,00	326,00	154,00	433,00	514,00	391,00	353,00	258,00	168,00	83,00	23,00	282,00
Ba	386,00	2671,00	4811,00	937,00	782,00	657,00	611,00	2531,00	2037,00	709,00	503,00	104,00	1395,00
Sr	615,00	36,00	617,00	539,00	1024,00	1040,00	954,00	887,00	693,00	317,00	119,00	34,00	573,00
Th	9,00	41,00	26,00	351,00	81,00	43,00	17,00	536,00	604,00	9,00	12,00	29,00	146,00
U	1,00	15,00	21,00	13,00	8,00	3,00	4,00	31,00	48,00	0,00	1,00	4,00	13,00
Zr	993,00	69,00	314,00	685,00	1209,00	462,00	311,00	1428,00	2179,00	2556,00	79,00	209,00	875,00
Hf	2,00	23,00	7,00	13,00	28,00	15,00	9,00	37,00	46,00	5,00	3,00	5,00	16,00
Y	3,00	15,00	15,00	13,00	14,00	13,00	5,00	46,00	62,00	56,00	17,00	7,00	22,00
Nb	19,00	302,00	676,00	261,00	556,00	344,00	288,00	762,00	841,00	9,00	101,00	130,00	358,00
V	18,00	20,00	33,00	26,00	16,00	49,00	10,00	15,00	13,00	16,00	71,00	40,00	27,00
Co	9,00	11,00	87,00	22,00	16,00	52,00	8,00	15,00	18,00	27,00	18,00	15,00	25,00
Cr	24,00	8,00	41,00	49,00	34,00	66,00	20,00	26,00	25,00	19,00	153,00	132,00	50,00
Cu	16,00	10,00	64,00	15,00	0,00	11,00	8,00	0,00	0,00	0,00	15,00	11,00	13,00
Ni	4,00	0,00	15,00	4,00	9,00	9,00	8,00	7,00	6,00	3,00	9,00	4,00	6,00
Zn	36,00	11,00	233	95,00	47,00	57,00	36,00	40,00	51,00	51,00	55,00	33,00	62,00
Th/Cr	0,36	4,96	0,63	7,10	2,38	0,64	0,83	20,71	24,02	0,47	0,08	0,22	5,20
Th/U	10,75	2,73	1,19	26,80	9,78	12,41	4,23	17,12	12,49	28,14	10,79	7,76	12,02
Th/Co	0,99	3,72	0,29	16,30	5,09	0,81	2,05	34,75	32,90	0,33	0,70	1,97	8,33

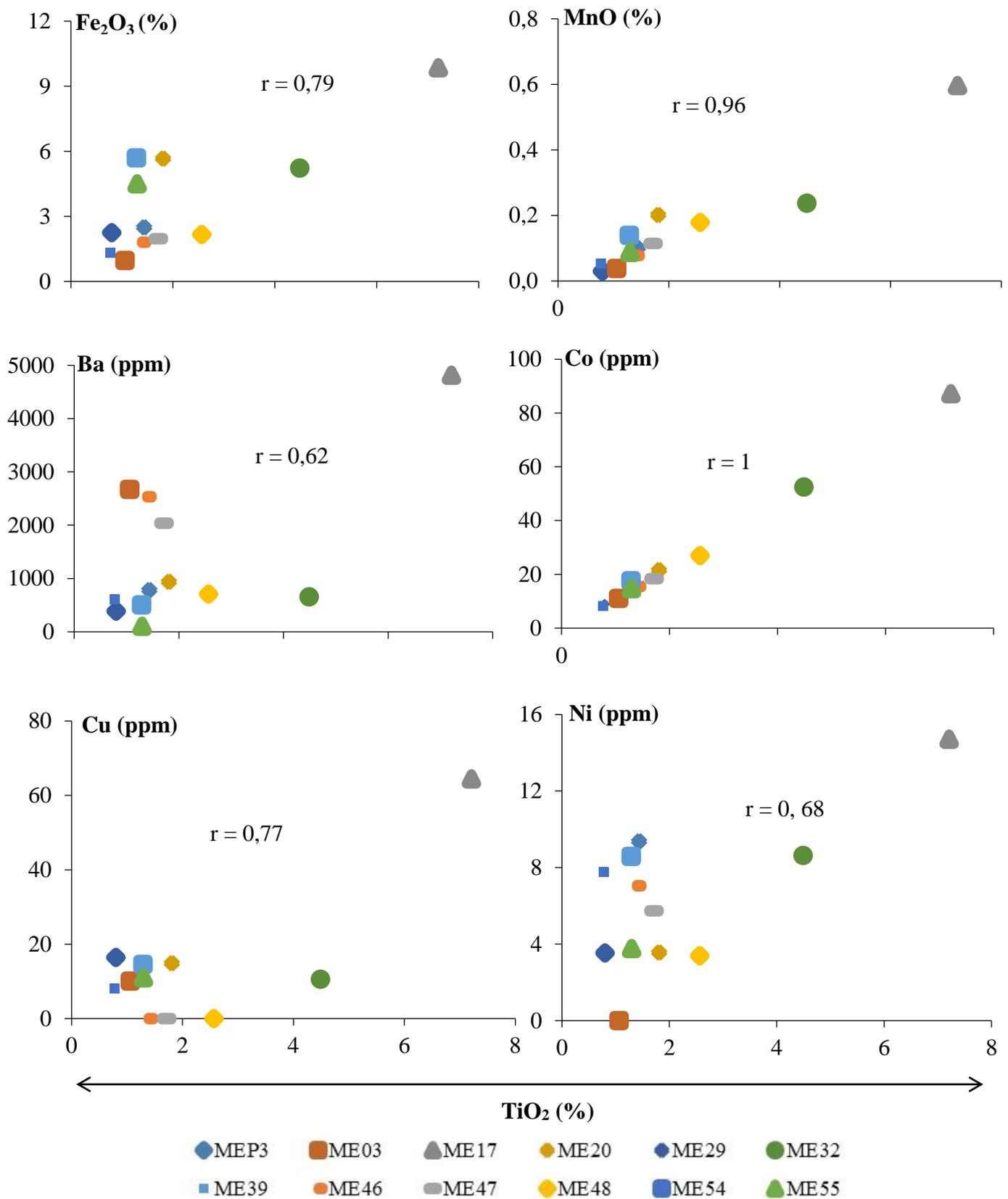


Figure 4.18. Diagrammes de dispersion des éléments majeurs et traces dans les concentrés de sédiments en fonction de TiO_2 .

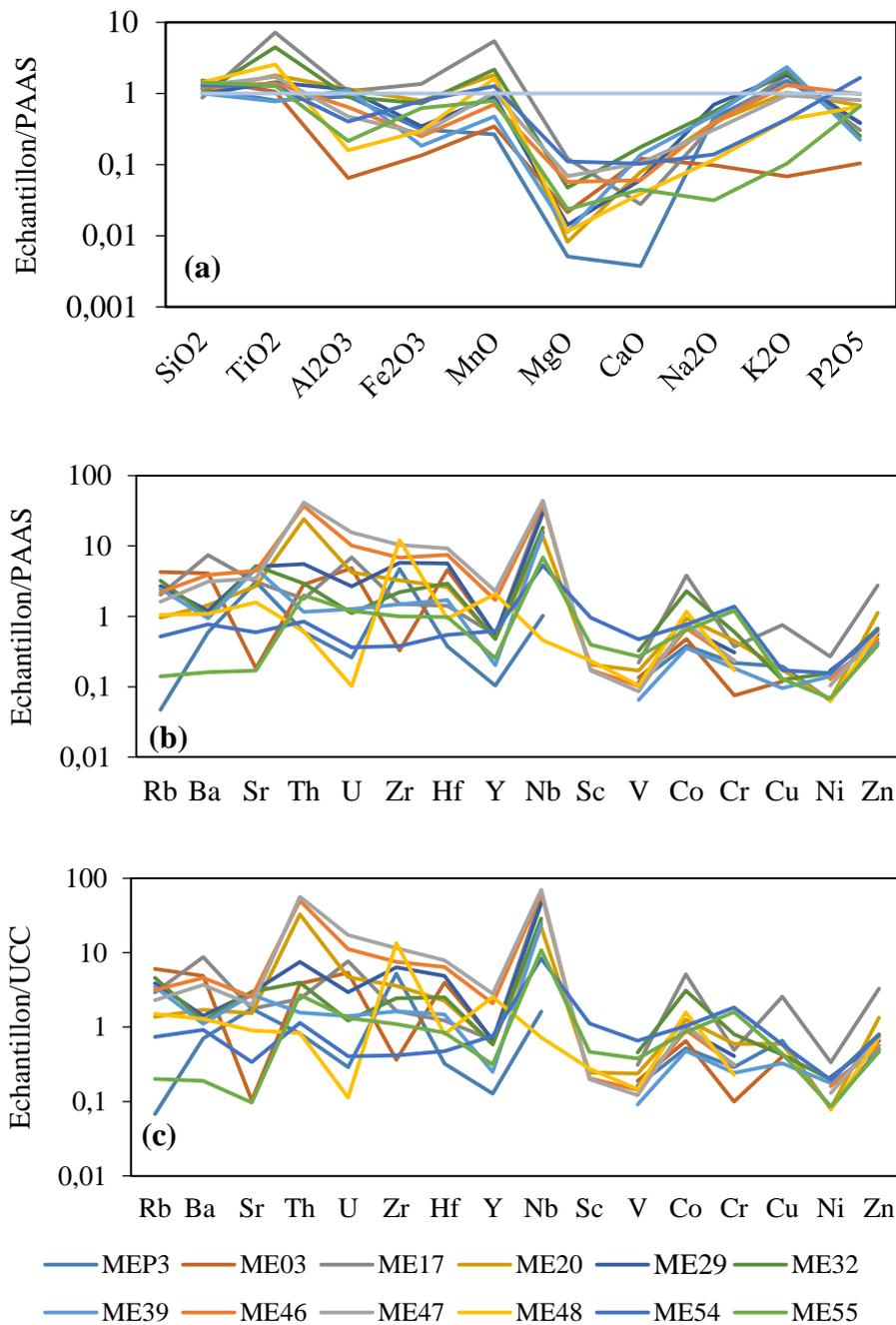


Figure 4.19. Spectres des éléments (a) majeurs normalisés au PAAS (b) traces normalisés au PAAS (c) traces normalisés à l'UCC.

Tableau 4.8. Coefficient de corrélation entre les paramètres chimiques pour les concentrés de sédiments de rivières de Nyeté.

	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Rb	Ba	Th	Zr	Nb	V	Co	Cr	Cu	Ni	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Gd	Dy	Yb	
SiO₂	1																												
TiO₂	-0,51	1																											
Al₂O₃	-0,95	0,27	1																										
Fe₂O₃	-0,50	0,79	0,32	1																									
MnO	-0,53	0,96	0,32	0,87	1																								
MgO	-0,19	0,57	-0,04	0,64	0,63	1																							
CaO	-0,06	-0,05	-0,00	-0,15	-0,16	0,05	1																						
Na₂O	-0,82	0,14	0,87	-0,01	0,08	-0,15	0,14	1																					
K₂O	-0,90	0,32	0,87	0,13	0,26	0,01	0,18	0,91	1																				
P₂O₅	0,28	-0,24	-0,30	0,13	-0,11	0,47	-0,09	-0,37	-0,41	1																			
Rb	-0,12	0,19	0,05	-0,22	0,04	-0,02	0,60	0,30	0,27	-0,55	1																		
Ba	-0,19	0,62	0,05	0,37	0,64	0,58	-0,14	-0,03	0,09	-0,20	0,42	1																	
Th	0,04	-0,16	0,03	-0,21	-0,13	0,11	0,05	0,11	-0,02	0,31	0,01	0,25	1																
Zr	0,20	-0,09	-0,16	-0,40	-0,12	-0,19	-0,29	0,06	-0,05	0,13	-0,17	-0,04	0,48	1															
Nb	-0,34	0,31	0,25	0,07	0,29	0,43	0,12	0,37	0,34	-0,05	0,44	0,66	0,69	0,22	1														
V	0,01	0,25	-0,16	0,61	0,27	0,57	0,24	-0,29	-0,24	0,52	-0,23	-0,16	-0,35	-0,54	-0,30	1													
Co	-0,53	1	0,28	0,82	0,97	0,61	-0,05	0,14	0,32	-0,21	0,17	0,62	-0,17	-0,13	0,30	0,29	1												
Cr	0,13	-0,02	-0,22	0,47	0,05	0,39	0,06	-0,38	-0,35	0,63	-0,49	-0,37	-0,25	-0,46	-0,34	0,88	0,02	1											
Cu	-0,47	0,77	0,32	0,83	0,85	0,57	-0,29	-0,01	0,21	-0,19	-0,05	0,64	-0,32	-0,46	0,11	0,29	0,80	0,10	1										
Ni	-0,76	0,68	0,56	0,64	0,70	0,68	-0,00	0,48	0,63	0,07	0,08	0,41	-0,08	-0,16	0,47	0,28	0,70	0,16	0,56	1									
La	0,07	-0,05	-0,11	-0,18	-0,07	0,35	-0,01	0,05	0,04	0,41	0,12	0,36	0,74	0,35	0,66	-0,16	-0,05	-0,12	-0,23	0,17	1								
Ce	0,05	-0,02	-0,08	-0,17	-0,04	0,35	-0,06	0,07	0,05	0,39	0,11	0,40	0,77	0,38	0,69	-0,21	-0,03	-0,17	-0,20	0,18	1	1							
Nd	0,17	-0,12	-0,22	-0,12	-0,11	0,47	0,01	-0,08	-0,10	0,68	-0,05	0,20	0,62	0,29	0,48	0,10	-0,11	0,15	-0,27	0,20	0,94	0,92	1						
Sm	0,22	-0,12	-0,28	-0,10	-0,10	0,50	0,01	-0,15	-0,16	0,75	-0,09	0,15	0,57	0,32	0,42	0,17	-0,11	0,21	-0,29	0,19	0,89	0,86	0,99	1					
Eu	0,17	-0,04	-0,25	-0,10	-0,03	0,50	0,04	-0,10	-0,11	0,67	0,01	0,25	0,61	0,38	0,51	0,09	-0,03	0,10	-0,26	0,23	0,92	0,90	0,98	0,99	1				
Gd	0,16	-0,09	-0,21	-0,17	-0,10	0,41	0,00	-0,04	-0,07	0,59	0,02	0,26	0,71	0,41	0,57	-0,04	-0,09	0,00	-0,30	0,16	0,97	0,96	0,99	0,97	0,98	1			
Dy	0,18	-0,09	-0,24	-0,19	-0,10	0,43	0,09	-0,04	-0,10	0,60	0,06	0,24	0,76	0,47	0,62	-0,03	-0,09	-0,00	-0,35	0,15	0,93	0,92	0,95	0,94	0,97	0,98	1		
Yb	0,19	-0,12	-0,21	-0,26	-0,14	0,34	0,18	0,00	-0,11	0,43	0,13	0,26	0,87	0,52	0,73	-0,17	-0,13	-0,12	-0,39	0,05	0,80	0,80	0,76	0,75	0,79	0,82	0,92	1	

Les concentrations des éléments à charge et à rayon ionique élevés (*HFSE*), comme Zr, Hf, Nb et Y varient de 69 à 1556 ppm, 2 à 46 ppm, 9 à 841 ppm et 3 à 62 ppm, respectivement. Par rapport au PAAS et à l'UCC, les sédiments étudiés sont également enrichis en HFSE, excepté l'Yttrium, qui enregistre une concentration moyenne faible (Figure 4.19b, 19c). Le diagramme multiéléments montre l'homogénéité des spectres et les anomalies positives en Ba, Zr et Y (Figure 4.20).

IV.7.3. Terres rares

Les paramètres caractéristiques (ΣREE , ΣLREE , ΣHREE et $\Sigma\text{REE-Y}$) des teneurs en éléments terres rares (REE) ont été répertoriés dans le tableau 4.9. Les paramètres varient de 74 à 1766 ppm pour ΣREE (moyenne : 426 ppm), 72–1728 ppm pour ΣLREE (moyenne : 413 ppm), 2–39 ppm pour ΣHREE (moyenne : 14 ppm), 19–46 pour $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}$ (moyenne : 29) et 71–1720 ppm pour $\Sigma\text{REE-Y}$ (moyenne : 401 ppm). Le spectre de REE normalisé à la chondrite des sédiments de rivières de Nyeté (Figure 4.21) montre un fractionnement sub-parallèle, avec les rapports $\text{La}/\text{Yb}_{\text{CN}}$ variant entre 14 et 50, moyennant de 28. La composition de LREE et HREE dans les échantillons étudiés montre un fractionnement variable avec des valeurs $\text{La}/\text{Sm}_{\text{CN}}$ variant entre 4,20 et 12,78, avec une moyenne de 9,02. En outre, les valeurs $\text{Gd}/\text{Yb}_{\text{CN}}$ varient de 1,16 à 3,89, avec une moyenne de 2,64. Cependant, les échantillons présentent une anomalie négative en Eu (moyenne $\text{Eu}/\text{Eu}^*=0,85$), avec des valeurs comprises entre 0,44 et 1,10.

Tableau 4.9. Teneurs en terres rares (ppm) et quelques rapports inter-élémentaires dans les concentrés de sédiments de rivières de Nyété.

Echantillon	MEP3	ME03	ME17	ME20	ME29	ME32	ME39	ME46	ME47	ME48	ME54	ME55	Moyenne
La	18,00	51,00	103,00	40,00	77,00	86,00	56,00	522,00	241,00	69,00	121,00	56,00	120,00
Ce	36,00	72,00	188,00	84,00	117,00	103,00	77,00	827,00	399,00	113,00	160,00	63,00	186,00
Pr	4,00	7,00	16,00	7,00	15,00	15,00	11,00	78,00	37,00	14,00	40,00	13,00	21,00
Nd	12,00	18,00	41,00	21,00	42,00	44,00	29,00	235,00	112,00	54,00	132,00	42,00	65,00
Sm	2,00	3,00	5,00	3,00	6,00	6,00	3,00	26,00	14,00	9,00	18,00	5,00	8,00
Eu	0,00	1,00	2,00	1,00	2,00	2,00	1,00	7,00	4,00	3,00	4,00	1,00	2,00
Gd	2,00	3,00	6,00	3,00	6,00	6,00	4,00	34,00	18,00	9,00	15,00	4,00	9,00
Tb	0,00	0,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	3,00	2,00	1,00	2,00	1,00	1,00
Dy	1,00	2,00	3,00	2,00	4,00	4,00	2,00	15,00	11,00	5,00	8,00	2,00	5,00
Ho	0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	0,00	3,00	2,00	1,00	1,00	0,00	1,00
Er	0,00	2,00	2,00	2,00	3,00	3,00	1,00	8,00	8,00	2,00	4,00	1,00	3,00
Tm	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	0,00	1,00	0,00	0,00
Yb	0,00	2,00	2,00	2,00	3,00	2,00	1,00	7,00	10,00	2,00	3,00	1,00	3,00
Lu	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	0,00	0,00	1,00	2,00	0,00	0,00	0,00	0,00
ΣREE	74,00	163,00	369,00	166,00	278,00	274,00	186,00	1766,00	862,00	283,00	508,00	191,00	427,00
ΣLREE	72,00	154,00	361,00	159,00	264,00	262,00	181,00	1728,00	826,00	271,00	489,00	185,00	413,00
ΣHREE	2,00	8,00	8,00	8,00	13,00	11,00	5,00	39,00	37,00	12,00	19,00	6,00	14,00
ΣLREE/ΣHREE	44,00	18	46,00	21,00	20,00	23,00	36,00	45,00	23,00	23,00	26,00	29,00	29,00
ΣREE-Y	71,00	148,00	354,00	153,00	263,00	261,00	180,00	1720,00	800,00	227,00	491,00	184,00	405,00
La/Sm	10,85	19,74	20,19	14,32	13,26	15,31	16,43	20,45	17,61	7,93	6,72	10,36	14,43
Gd/Yb	4,44	1,36	3,90	1,62	1,99	2,55	3,44	4,57	1,92	4,28	4,26	2,97	3,11
Eu/Eu*	0,44	1,1	1,03	0,88	0,92	0,92	0,94	0,72	0,75	0,92	0,79	0,75	0,85
(La/Yb)N	37,32	15,62	46,68	13,77	17,51	24,64	38,04	49,84	17,91	23,46	24,7	27,46	28,08
(La/Sm)N	6,78	12,34	12,62	8,95	8,29	9,57	10,27	12,78	11,01	4,96	4,2	6,47	9,02
(Gd/Yb)N	3,77	1,16	3,32	1,37	1,69	2,17	2,93	3,89	1,63	3,64	3,62	2,53	2,64

$$Ce/Ce^* = (Ce_{éch}/Ce_{cl}) / (La_{éch}/La_{cl})^{1/2} (Pr_{éch}/Pr_{cl})^{1/2}; Eu/Eu^* = (Eu_{éch}/Eu_{cl}) / (Sm_{éch}/Sm_{cl})^{1/2} (Gd_{éch}/Gd_{cl})^{1/2}$$

$$(La/Yb)N = (La_{éch}/La_{cl}) / (Yb_{éch}/Yb_{cl}); (La/Sm)N = (La_{éch}/La_{cl}) / (Sm_{éch}/Sm_{cl}); (Gd/Yb)N = (Gd_{éch}/Gd_{cl}) / (Yb_{éch}/Yb_{cl})$$

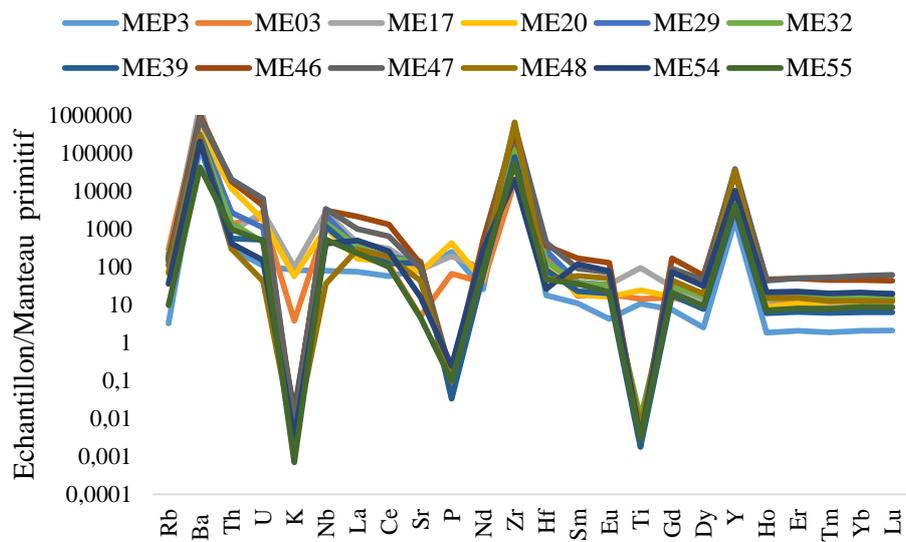


Figure 4.20. Spectres multi-éléments t normalisés par rapport au manteau primitif (Sun et McDonough, 1989) pour les sédiments de Nyete.

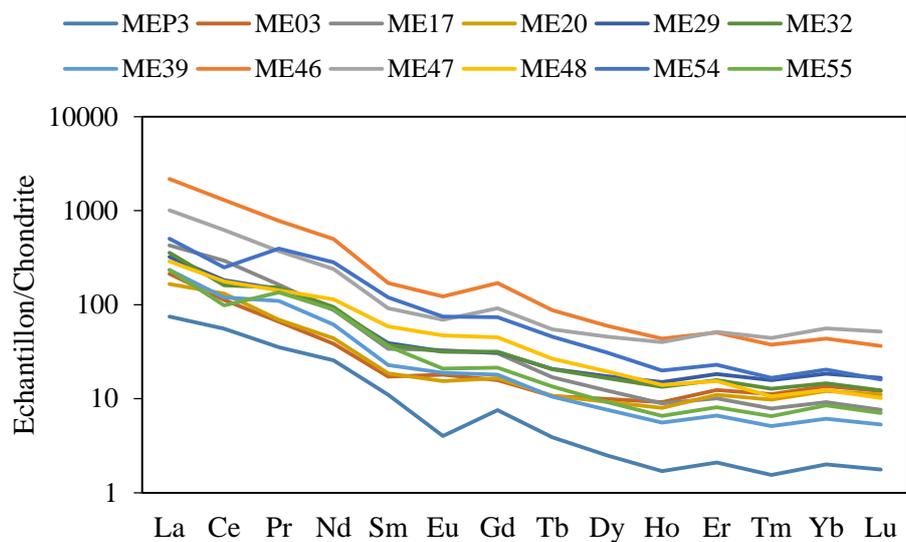


Figure 4.21. Spectres des terres rares des concentrés de sédiments normalisés par rapport à la chondrite (Taylor et McLennan, 1985).

IV.8. Géochimie des minéraux de titane

IV.8.1. Géochimie du rutile

Les concentrations en éléments traces dans dix grains de rutile (dont 3 dans l'échantillon MEP3, 2 dans l'échantillon ME20, 4 dans l'échantillon ME12 et 1 dans l'échantillon ME15) des sédiments alluvionnaires ont été mesurées. Les résultats sont présentés dans le tableau 4.10. Dans l'échantillon MEP3, les concentrations de Cr et de Nb vont de 418 à 559 ppm et de 2142 à 4022 ppm, respectivement. Les teneurs en Ta et Hf varient respectivement entre 77 et 151 ppm, et entre 5,08 et 6,74 ppm. Les trois grains de l'échantillon MEP3 présentent des rapports Nb/Ta allant de 24 à 33 avec une moyenne de 29. D'autres éléments traces montrent des teneurs tels que Fe (2296–13700 ppm), Sn (192–226 ppm), W (74–405 ppm), V (1491–1753) et U (0,24–1,36 ppm).

Les teneurs en Cr du grain de rutile de l'échantillon ME15 sont légèrement variables (439–521 ppm ; en moyenne 472 ppm), tandis que celles du Nb montrent une variation de 201 à 983 ppm ; en moyenne 341. Les teneurs en Ta et Hf vont de 13 à 30 ppm (en moyenne 17 ppm) et de 5,45 à 7,21 ppm (en moyenne 5,98 ppm), respectivement. La teneur en Fe varie entre 1413 et 3760 ppm. Sn et W ont des teneurs comprises entre 130 et 192 ppm (en moyenne 153 ppm) et 9–76 ppm (en moyenne 16 ppm), respectivement. La teneur en V est caractérisée par une valeur similaire (1796 ppm) pour tous les points d'analyses. Les rapports Nb/Ta varient entre 15 et 33.

Les teneurs en Cr et Nb des grains de rutile de l'échantillon ME20 vont de 426 à 582 ppm et de 4070 à 2108 ppm, respectivement. Ils ont également 61 à 176 ppm Ta, 1,99 à 8,49 ppm Hf, 101 à 292 ppm Sn, 104 à 114 ppm W, 1130 à 1992 ppm V et 1037 à 9937 ppm Fe (tableau 4.10). Les rapports Nb/Ta vont de 34 à 19.

Les grains de rutile de l'échantillon ME12 contiennent des teneurs en Nb (201–2356 ppm), V (1712–1778 ppm), Fe (1047–9403 ppm) et aussi de Cr (444–505 ppm), Ta (18–161 ppm), Sn (111 à 230 ppm), W (8 à 420 ppm), Hf (5,30 à 6,29 ppm), Mo (0,14 à 2,5 ppm) et U (0,20 à 2,13 ppm).

IV.8.1.1. Thermométrie Zr dans le rutile

Les températures du Zr-*in* rutile obtenues à partir de l'étalonnage de Watson et al. (2006) sont répertoriées dans le tableau 4.10 et illustrées dans la figure 5.9b. Dans le MEP3, les teneurs en Zr du rutile alluvial se situent entre 103 et 158 ppm, et les températures correspondantes vont de 599 à 629 °C, avec une moyenne de 605 °C. Les teneurs en zirconium dans le grain du

Tableau 4.10. Compositions en éléments traces (ppm) et températures calculées (°C) des grains de rutile.

Eléments	Nombre d'analyses	ME15	MEP3-1	MEP3-2	MEP3-3	ME20-1	ME20-2	ME12-1	ME12-2	ME12-3	ME12-4
		30	12	11	11	15	14	11	11	12	12
Al (ppm)	Max.	1700	332	389	406	204	237	373	214	807	962
	Min.	58	153	161	158	118	160	144	101	11	61
	Moy.	164	230	251	264	149	190	291	151	217	575
V (ppm)	Max.	1796	1693	1753	1718	1940	1992	1778	1756	1719	1717
	Min.	1796	1491	1588	1583	1130	1180	1662	1560	1713	1712
	Moy.	1796	1617	1657	1679	1536	1689	1743	1596	1716	1714
Cr (ppm)	Max.	521	559	539	550	582	500	505	503	490	493
	Min.	439	435	440	418	468	426	472	444	487	488
	Moy.	472	509	498	494	521	442	497	457	489	490
Fe (ppm)	Max.	3760	7040	13700	3289	9937	9505	9403	8664	3532	3642
	Min.	1413	2296	2375	2400	1037	1053	1142	1239	1047	1217
	Moy.	2175	3563	4406	2765	4039	4309	3348	3831	2452	2458
Zr (ppm)	Max.	132	154	158	117	272	147	173	198	182	196
	Min.	111	104	103	105	81	60	122	139	115	139
	Moy.	116	113	114	109	150	105	138	168	158	178
Nb (ppm)	Max.	983	3632	4022	3648	4040	4070	1960	2356	941	912
	Min.	201	2142	2354	2348	2108	2310	1750	1511	233	201
	Moy.	341	3061	3214	2946	2426	2450	1795	2048	372	350
Mo (ppm)	Max.	1,75	1,41	1,54	1,55	2,9	3,7	1,94	2,5	1,31	1,42
	Min.	0,98	1,08	1,07	1,03	1,43	0,87	1,33	0,14	1,15	1,16
	Moy.	1,22	1,25	1,32	1,22	2,4	1,85	1,59	0,63	1,21	1,24
Sn (ppm)	Max.	192	224	217	226	292	282	199	230	176	176
	Min.	130	197	194	192	104	101	112	111	117	112
	Moy.	153	205	203	206	167	199	169	191	152	140
Hf (ppm)	Max.	7,21	6,5	6,74	5,95	8,49	5,29	6,29	6,11	5,41	5,38
	Min.	5,45	5,08	5,30	5,34	2,75	1,99	5,85	5,35	5,33	5,30
	Moy.	5,98	5,55	5,72	5,58	4,99	3,5	6,1	5,55	5,38	5,34
Ta (ppm)	Max.	30	111	151	115	118	176	125	161	32	40
	Min.	13	77	100	89	61	121	108	119	12	23
	Moy.	17	99	111	100	68	140	116	151	18	25
W (ppm)	Max.	76	177	405	294	114	113	420	218	81	94
	Min.	9	74	99	102	107	104	12	12	8	33
	Moy.	16	148	191	149	100	108	119	72	39	61
U238 (ppm)	Max.	3,85	1,36	1,17	0,67	11,48	4,98	1,28	1,34	1,36	2,13
	Min.	0,31	0,34	0,31	0,24	2,76	2,15	0,20	0,21	0,29	0,30
	Moy.	0,89	0,66	0,56	0,38	6,5	3,48	0,35	0,52	0,78	0,80
log(Cr/Nb)	Moy.	0,14	-0,78	-0,81	-0,78	0,67	-0,74	-0,56	-0,65	0,12	0,15
Zr/Hf	Max.	18,31	23,69	23,44	19,66	32,04	27,79	28,00	32,00	34,00	36,00
	Min.	20,37	20,47	19,43	19,66	29,45	30,15	21,00	26,00	22,00	26,00
	Moy.	19,40	20,36	19,93	19,53	30,06	30,00	23,00	30,00	29,00	33,00
Nb/Ta	Max.	33	33	27	32	34	23	16	15	29	23
	Min.	15	28	24	26	35	19	16	13	19	9
	Moy.	20	31	29	29	36	18	15	14	21	14
T (°C)	Max.	616	627	629	608	635	588	600	610	603	609
	Min.	604	600	599	600	547	528	575	584	571	584
	Moy.	607	605	606	603	589	564	583	598	593	602

rutile alluvial de l'échantillon ME15 varie de 111 à 132 ppm, et correspondent à des températures de Zr-in rutile allant de 604 à 616 °C, avec une moyenne de 607 °C.

Les grains de rutile de l'échantillon ME20 ont des concentrations de Zr comprises entre 60 et 272 ppm, correspondant à des températures de 528 à 635 °C, avec une moyenne de 577 °C. Tandis que l'échantillon ME12 a une teneur en Zr de 122 à 198 ppm, ce qui a donné des températures de 571 à 610 °C avec une moyenne de 594 °C.

IV.8.1.2. Géochronologie U-Pb du rutile

Vingt-deux (22) points U-Pb proches de concordia avec des ellipses d'erreur de 2σ (Figure 4.22a, c) et des histogrammes combinés (Figure 4.22b, d) ont été obtenus à partir de dix grains de rutile alluvionnaires. Les teneurs en U des grains datés varient de 0,26 à 11,48 ppm. Huit analyses de grains de rutile métamaïfiques ont donné un âge d'interception inférieur Tera-Wasserburg de 534 ± 21 Ma ($n = 8$, MSWD = 2 ; Figure 4.22a). Les âges $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ varient de 498 à 568 Ma (Figure 4.22b), avec un pic d'âge principal de 530 Ma. D'autre part, 14 analyses de grains de rutile métapélitiques ont donné un âge d'interception inférieur de Tera-Wasserburg

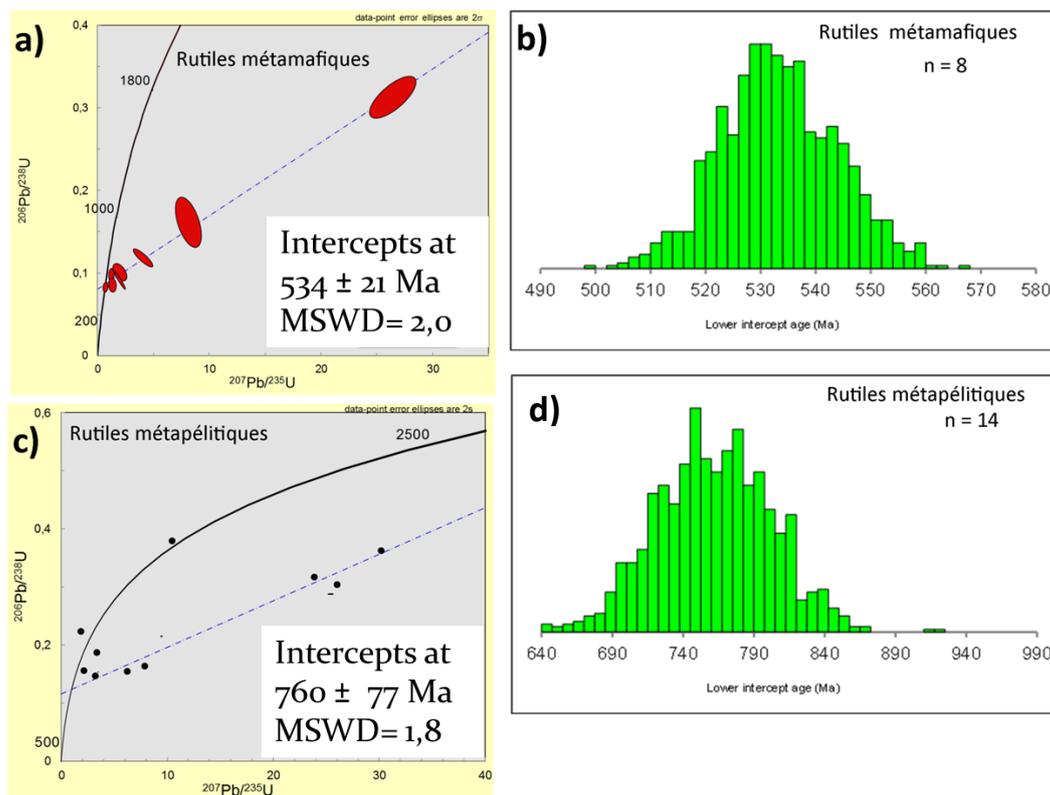


Figure 4.22. Graphes de Tera-Wasserburg concordia (a, c) et histogrammes (b, d) pour les grains de rutile des alluvions de Nyété.

de 760 ± 77 Ma ($n = 34$, MSWD = 1,8 ; Figure 4.22c) et les âges $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ vont de 640 à 920 Ma (Figure 4.22d), avec un pic principal de 752 Ma.

IV.8.2. Géochimie de l'ilménite

Les données de chimie minérale de trois échantillons d'ilménite provenant des sédiments de rivières de Nyété sont présentées dans le tableau 4.11. Le résumé des principales observations de la chimie minérale de l'ilménite des sédiments de Nyété est donné dans le tableau 4.12.

L'analyse des grains d'ilménite a montré que les teneurs en TiO_2 de l'échantillon ME17 varient de 43,75 à 55,07 % avec une moyenne de 49,95 %. La teneur moyenne en FeO est de 42,55 % (variant de 39,20 à 46,85 %). L'impureté la plus importante est le Mn qui varie de 1,93 à 4,99 %. Le vanadium est une autre impureté, dont la teneur moyenne est d'environ 2,15 % sous forme de V_2O_3 . Les teneurs moyennes en HfO_2 , BaO et Nb_2O_5 sont d'environ 0,38 %, 0,40 %, 0,31 % respectivement. Les teneurs d'autres impuretés, notamment MgO, et SiO_2 sont de 0,01 à 0,06 % et de 0 à 0,02 % respectivement.

La teneur moyenne en TiO_2 des ilménites dans l'échantillon ME19 est de 48,34 %. La teneur en FeO est comprise entre 34,31 et 48,19 % avec une moyenne de 43,65 %. Les teneurs en MgO et MnO dans l'échantillon ME19 varient de 0 à 0,13% et de 2,30 à 4,19 % respectivement, tandis que la variation pour le V_2O_5 dans cet échantillon est de 1,92 à 2,97 %. Les teneurs en SiO_2 dans ce même échantillon sont de 0 à 0,09 %.

Les teneurs en TiO_2 des grains d'ilménite de l'échantillon ME20 oscillent entre 44,28 et 46,5 %, avec une moyenne de 45,06 %. En ce qui concerne le FeO, les teneurs vont de 46,06 à 48,86 %, moyennant de 47,32 %. Les teneurs de 2,31 à 3,59 % (moyenne : 2,94 %) et de 0,01 à 0,011 % (moyenne : 0,06 %) correspondent respectivement aux oxydes MnO et MgO. L'oxyde de vanadium présente des teneurs qui se situent entre 1,88 et 2,02% avec une moyenne de 1,95 %. Les teneurs en SiO_2 , HfO_2 et Nb_2O_5 dans les grains d'ilménite de cet échantillon varient de 0 à 0,2%, de 0,34 à 0,43% et de 0,25 à 0,34 % respectivement.

Les rapports Mn/Mg varient de 46,71 à 614,78 ; de 41,72 à 1150,70 et de 27,70 à 575,51 respectivement pour les échantillons ME17, ME19 et ME20. Tandis que les rapports $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe})$ varient de 0,42 à 0,52 pour ME17, de 0,42 à 0,56 pour ME19, et de 0,42 à 0,43 pour ME20 (Tableau 4.13).

Tableau 4.11. Composition géochimique des grains d'ilménites des sédiments de Nyété : oxydes (%).

	ME17 A-1	ME17 A-2	ME17 B-1	ME17 B-2	ME17 B-3	ME17 B-4	ME17 B-5	ME17 C-1	ME17 C-2	ME19 A-1	ME19 A-2	ME19 B-1	ME19 B-2	ME19 B-3	ME19 C-1	ME19 C-2	ME20 A-1	ME20 A-2	ME20 B-1	ME20 B-2
SiO ₂	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00	0,03	0,09	0,20	0,00	0,00	0,00
TiO ₂	46,49	45,48	51,24	54,86	53,79	55,07	54,78	44,10	43,75	44,87	44,81	45,50	44,14	45,46	56,66	56,93	44,28	44,58	46,50	44,87
Al ₂ O ₃	0,04	0,00	0,05	0,03	0,04	0,04	0,09	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,13	0,13	0,12	0,01	0,01	0,00
(FeO)t	43,54	44,64	43,31	39,32	40,25	39,47	39,20	46,85	46,40	48,19	47,47	47,06	46,02	48,00	34,52	34,31	46,62	47,72	48,86	46,06
K ₂ O	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,06	0,01	0,00	0,00
MgO	0,01	0,03	0,01	0,02	0,06	0,03	0,03	0,03	0,03	0,02	0,01	0,02	0,06	0,01	0,00	0,13	0,11	0,07	0,01	0,06
MnO	4,79	4,99	1,93	2,07	2,12	2,10	2,21	2,88	2,82	2,30	2,36	3,49	3,33	3,70	4,19	4,19	2,31	2,51	3,59	3,33
Na ₂ O	0,03	0,01	0,03	0,00	0,03	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,00	0,01	0,00	0,03	0,03	0,03	0,08	0,00	0,00	0,00
BaO	0,42	0,39	0,33	0,45	0,39	0,44	0,47	0,37	0,36	0,38	0,38	0,36	0,37	0,39	0,51	0,45	0,34	0,33	0,35	0,34
HfO ₂	0,42	0,41	0,42	0,34	0,54	0,34	0,35	0,26	0,33	0,39	0,33	0,37	0,38	0,26	0,40	0,40	0,35	0,34	0,39	0,43
Nb ₂ O ₅	0,12	0,17	0,36	0,38	0,40	0,36	0,38	0,36	0,29	0,29	0,31	0,33	0,28	0,32	0,13	0,17	0,30	0,25	0,34	0,34
Cr ₂ O ₃	0,02	0,04	0,01	0,00	0,00	0,04	0,04	0,00	0,02	0,03	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
ZnO	0,07	0,03	0,05	0,05	0,09	0,03	0,00	0,18	0,20	0,01	0,02	0,01	0,00	0,09	0,30	0,24	0,12	0,04	0,13	0,07
V ₂ O ₅	1,89	2,06	2,19	2,36	2,26	2,38	2,33	1,92	1,98	2,00	2,00	1,92	1,94	2,06	2,97	2,91	1,88	2,00	2,02	1,88
Total	97,85	98,25	99,91	99,88	99,97	100,31	99,90	97,97	96,18	98,49	97,71	99,07	96,53	100,35	99,89	99,98	96,75	97,84	102,19	97,38
FeO (c)	37,01	37,94	36,81	33,43	34,21	33,55	33,32	39,83	39,44	40,96	40,35	40,00	39,12	40,80	29,35	29,16	39,63	40,56	41,53	39,15
Fe ₂ O ₃ (c)	6,53	6,70	6,50	5,90	6,04	5,92	5,88	7,03	6,96	7,23	7,12	7,06	6,90	7,20	5,18	5,15	6,99	7,16	7,33	6,91

Tableau 4.12. Synthèse des données géochimiques (%) des ilménites des sédiments de Nyété.

Oxydes (%)	Minimum	Maximum	Moyenne
SiO ₂	0,00	0,20	0,02
HfO ₂	0,26	0,54	0,37
Al ₂ O ₃	0,00	0,13	0,04
MgO	0,01	0,13	0,04
Na ₂ O	0,00	0,08	0,01
Cr ₂ O ₃	0,00	0,04	0,01
V ₂ O ₅	1,88	2,98	2,15
TiO ₂	43,75	56,93	48,41
BaO	0,33	0,51	0,39
ZnO	0,00	0,30	0,09
K ₂ O	0,00	0,06	0,01
FeO	34,31	48,86	43,89
MnO	1,93	4,99	3,06
Nb ₂ O ₅	0,12	0,40	0,29

Tableau 4.13. Géochimie de l'ilménite des sédiments de Nyété.

	MnO	MgO	Mn	Mg	Mn/Mg	FeO	TiO ₂	Fe	Ti	Fe/Ti	Fe+Ti	Ti/(Fe+Ti)
ME 17-A-1	4,79	0,01	3,71	0,01	614,78	43,54	46,49	33,84	27,87	1,21	61,71	0,45
-A-2	5,00	0,03	3,86	0,02	246,43	44,64	45,48	34,70	27,26	1,27	61,96	0,44
-B-1	1,93	0,00	1,49	0,00	465,16	43,31	51,24	33,67	30,72	1,10	64,38	0,48
-B-2	2,07	0,02	1,61	0,01	161,99	39,32	54,86	30,57	32,89	0,93	63,46	0,52
-B-3	2,12	0,06	1,64	0,04	46,71	40,25	53,79	31,29	32,25	0,97	63,53	0,51
-B-4	2,10	0,03	1,63	0,02	90,94	39,47	55,07	30,68	33,02	0,93	63,69	0,52
-B-5	2,21	0,02	1,71	0,02	113,07	39,20	54,78	30,47	32,84	0,93	63,31	0,52
-C-1	2,88	0,03	2,23	0,02	108,75	46,85	44,10	36,42	26,44	1,38	62,86	0,42
-C-2	2,82	0,03	2,19	0,02	113,34	46,40	43,75	36,07	26,23	1,38	62,30	0,42
ME 19-A-1	2,30	0,01	1,78	0,01	196,75	48,19	44,87	37,46	26,90	1,39	64,36	0,42
-A-2	2,36	0,01	1,83	0,01	252,89	47,47	44,81	36,90	26,86	1,37	63,76	0,42
-B-1	3,49	0,02	2,70	0,01	263,58	47,06	45,50	36,58	27,28	1,34	63,86	0,43
-B-2	3,33	0,06	2,58	0,04	67,88	46,02	44,14	35,77	26,46	1,35	62,23	0,43
-B-3	3,70	0,01	2,87	0,01	396,41	48,00	45,46	37,31	27,26	1,37	64,57	0,42
-C-1	4,19	0,00	3,24	0,00	1150,70	34,52	56,66	26,84	33,97	0,79	60,80	0,56
-C-2	4,19	0,13	3,24	0,08	41,72	34,31	56,93	26,67	34,13	0,78	60,80	0,56
ME 20-A-1	2,31	0,11	1,79	0,06	27,70	46,62	44,28	36,24	26,55	1,36	62,78	0,42
-A-2	2,50	0,06	1,94	0,04	49,49	47,72	44,58	37,09	26,72	1,39	63,82	0,42
-B-1	3,58	0,01	2,78	0,00	575,51	48,86	46,50	37,98	27,88	1,36	65,85	0,42
-B-2	3,33	0,06	2,58	0,04	68,96	46,06	44,87	35,80	26,90	1,33	62,70	0,43

Conclusion

Les métasyénites et les quartzites micacés sont les deux types lithologiques qui contribuent à la formation des alluvions de rivières de Nyété. La séquence de dépôt des différents puits présente deux (02) faciès : un faciès argileux au-dessus et un faciès sableux à la base. L'analyse granulométrique sur la fraction des sédiments sableux se manifeste par des arénites grossières, bien classées et asymétriques vers les éléments fins. Le rutile et l'ilménite y sont présents, avec les minéraux suivants : le zircon, l'anatase, la tourmaline, la hornblende, le diopside, la sillimanite, l'augite, le disthène, la staurotide, la zoïsite, le grenat, le chloritoïde et les minéraux opaques. L'analyse morphologique des grains de rutile présente diverses formes : les grains anguleux, les grains sub-anguleux et les grains sub-arrondis. L'analyse géochimique des sédiments étudiés présente, par rapport au PAAS, des teneurs significatives en oxydes majeurs comme SiO_2 , TiO_2 , MnO , MgO et P_2O_5 . Aussi, par rapport au PAAS, les éléments traces sont enrichis en « éléments lithophiles et en *HFSE*, et appauvris en éléments de transition. Par contre, les sédiments étudiés sont tous enrichis en éléments terres rares. L'analyse chimique des grains de rutile (éléments traces) a montré des teneurs significatives en Fe, Al, V, Cr, Nb tandis que celle des grains d'ilménite (éléments majeurs) a montré des valeurs importantes en TiO_2 , FeO , V_2O_5 , MnO , BaO . Les âges U/Pb des grains de rutilites varient entre 534–760 Ma.

CHAPITRE V : INTERPRETATION ET DISCUSSION

Introduction

Dans ce chapitre, les résultats précédemment présentés, vont être interprétés et discutés afin de caractériser les dépôts sédimentaires et de déterminer l'origine des roches sources des minéraux de titane associés, rutilé et ilménite.

V.1. Caractéristiques générales des dépôts

V.1.1. Environnement sédimentaire des dépôts

Les rivières du secteur d'étude, plus précisément dans la localité de Nkolembonda, prennent sources sur les flancs du Mont des éléphants, constituant ainsi un système de drainage qui transporte d'énormes quantités de sédiments. Les dépôts de méandres présentent des profils ayant des épaisseurs pouvant varier d'un endroit à l'autre, et la description lithologique sur le terrain a permis de mettre en évidence deux faciès (Figure 4.9) qui répondent à des processus de dépôts sédimentaires bien distincts. Ce sont les argiles au-dessus et les sables graveleux à la base. La stratification générale liée au granoclassement positif des matériaux alluvionnaires, en fonction de leur volume et de leur densité, suggérerait une modification des forces hydrodynamiques au cours du temps (Chamley et Deconinck, 2013).

Dans les systèmes fluviaux, la taille du matériau est un facteur important dans l'évaluation de la distribution des sédiments, ainsi que des conditions hydrodynamiques nécessaires à la mobilisation de la charge sédimentaire (Liébault et Piégay, 2001), et un indicateur du niveau d'énergie des milieux de dépôts. Dans les sédiments de rivières de Nyété, la granularité de la fraction sableuse (2–0,063 mm) montre une distribution relativement similaire entre les fractions sableuses fine (39,60 %), moyenne (24,34 %) et grossière (36,06 %) (Figure 4.11i, j). Cette granularité hétérogène des grains de sable de la zone d'étude est le résultat de la différence de nature, de l'intensité du processus (Saravanan et al., 2013) et de la morphodynamique le long des flancs du Mont des Eléphants. Les variations dans les environnements sédimentaires sont reflétées par plusieurs distributions modales de la taille des grains, qui représentent des changements dans les processus de transport et de dépôt (Ma et al., 2020). Les distributions affichent essentiellement deux types d'allures : unimodale et bimodale (Figure 4.11 a-h). En effet, la distribution bimodale suppose que l'énergie de transport requise pour la suspension, la saltation et le roulement des sédiments à différentes tailles de particules est différente, et que ces modes de transport sont dominants à différentes tailles de particules (Asadi et al., 2007 ; Garzanti et al., 2011). L'unimodalité impliquerait l'efficacité de l'agent de transport en flux unidirectionnel à faire son propre tri du matériel qui lui est apporté (Folk et Ward, 1957).

Les formes plus ou moins hétérogènes des courbes cumulées obtenues des grains de quartz étudiés peuvent être dues à la variation de la dynamique et à la multiplicité des modes de transport. Le test de Friedman et Sanders (1978) appliqué aux particules de sable de rivières de Nyété (Figure 5.1) permet de montrer la relation entre la granulométrie des sédiments et le mode de transport. Ainsi trois (03) populations de transports de sédiments se distinguent des échantillons caractérisant les courbes de types sigmoïdes (Figure 5.1a). La population 1 regroupant les sables transportés par saltation, la population 2 signale les sables transportés par charriage, et la population 3 est marquée par le transport des grains par suspension. L'analyse statistique de différentes populations révèle que la population 1 est dominante avec 72% des sables, suivie des populations 2 et 3 qui représentent respectivement 21 et 7%. Ainsi, la caractérisation du type de transport dans les différentes classes granulométriques montre que la saltation est le type de transport qui concerne les sables moyens et parfois les sables grossiers et fins. Le transport par suspension reste rattaché aux sables très fins. Les sables très grossiers sont transportés par charriage ou roulement. Ce type de faciès reflète également une réduction progressive de l'énergie de l'agent de transport (Pinot, 1994) et suggère une sédimentation réalisée par accumulation libre (Pinot, 1994). Par ailleurs, deux modes de transport sont mis en évidence par les courbes à faciès logarithmique : la population des sables transportés par saltation dont la proportion est de 94,67 %) et la population des grains de sables transportés par suspension. Leur proportion est de 5,33 % (Figure 5.1b). Ces droites, présentant un faciès logarithmique (Figure 5.1b), indiqueraient un dépôt de charge excédentaire, lorsque la vitesse des courants diminue (Fournier et al., 2012). Cette étude quantitative montre la prédominance de la classe granulométrique du domaine de saltation et, il est mal trié. Les particules de saltation n'ont pas besoin d'une vitesse de sédimentation élevée, lorsque les sédiments sont rapidement déversés, il y a peu de possibilités de tri, car les sédiments, une fois déposés sont rapidement enfouis et aucun remaniement doux n'a lieu dans l'environnement fluvial (Folk et Ward, 1957).

Des études antérieures sur les environnements fluviaux ont mis en évidence certains paramètres des sédiments (grain moyen, asymétrie, kurtosis) correspondant à des régimes énergétiques (Fournier et al., 2012 ; Pinot, 1994). Ainsi, le grain moyen représente la structure granulaire de l'ensemble des grains de l'échantillon, ce qui peut donner une idée de la taille dominante des grains (Nordstrom, 1977). L'asymétrie est une mesure de la proportion de fractions grossières ou fines dans les sédiments, et, elle est le meilleur indicateur et le paramètre

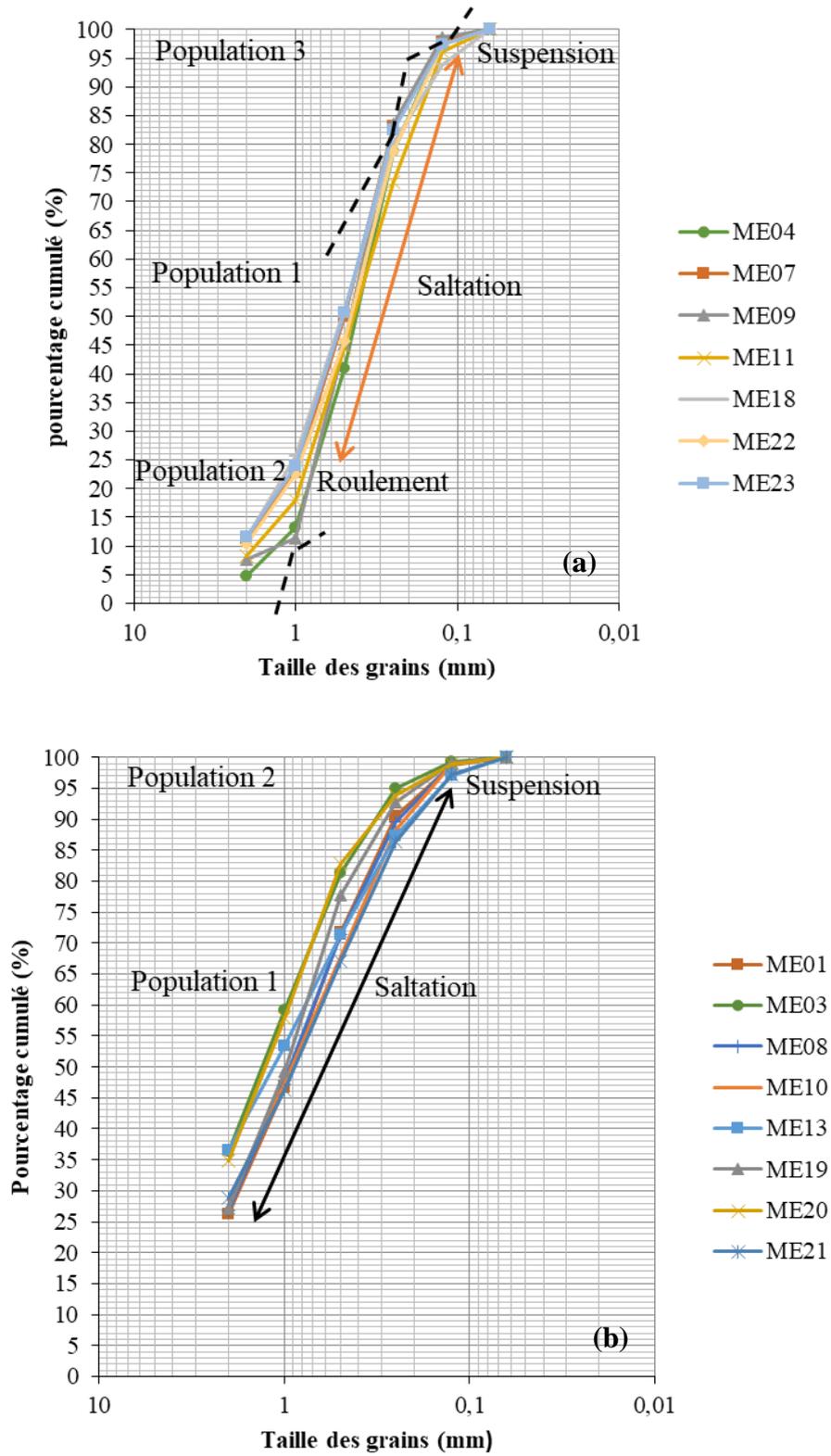


Figure 5.1. Test de Friedman et Sanders (1978) appliqué aux sables de rivières de Nyété (a) courbe sigmoïde (b) courbe logarithmique.

le plus sensible aux changements environnementaux (Folk et Ward, 1957 ; Duane, 1964 ; Friedman, 1967). Le kurtosis est une mesure de l'étroitesse de la distribution granulométrique. Il est également similaire au triage en montrant la dominance du centre ou des extrémités de la population (Cadican, 1961). Les sédiments de rivières de Nyété montrent un grain moyen qui va du grossier à moyen, et le grain moyen dominant étant grossier dans la plupart des échantillons. Les valeurs de skewness des sédiments oscillent entre -2,51 et 6,95 \emptyset et tendent d'un skewness grossier à un skewness fin, avec une domination de l'asymétrie fine. La nature finement asymétrique indique que les sédiments transportés par les rivières ont un excès de particules grossières (Angusamy et Rajamanickam, 2006). L'accumulation du grain grossier laisse supposer un environnement associé à des régimes d'énergie forts à modérés pendant le dépôt. Par contre, l'asymétrie typiquement grossière et la distribution leptokurtique (kurtosis : 0,20 – 4,28) des dépôts fluviaux sont dues à la superposition de matériaux en suspension sur les sédiments transportés sur le fond par roulement et saltation, causée par la réduction de la turbulence du courant fluvial ou une absence de courant, avec des différences dans le régime hydrologique (Folk et Ward, 1957 ; Sahu, 1964).

Les caractéristiques texturales des roches mères influencent fortement la taille des grains des minéraux durs et résistants aux intempéries, tels que le rutile, le quartz, la tourmaline, l'ilménite et le zircon (Roux et Rojax, 2007). Par conséquent, Les caractéristiques morphologiques indiquent la complexité du transport avec les sources proximales et distales des matériaux, avant le dépôt dans le bassin. En effet, les caractéristiques morphologiques des grains de quartz observées (Tableau 4.3) comparées à celles de Pettijohn (1975) montrent des grains de quartz très anguleux, anguleux, sub-anguleux et sub-émoussés (Figure 4.14). La taille des rutilés et ilménites alluviaux étudiés se situe dans la classe des graviers et des sables moyens à fins de la classification des particules clastiques de Wentworth (1922). La morphologie du rutile et d'ilménite est relativement homogène (Figure 4.12, 4.13), ce qui suggère des mécanismes de transport similaires. Ils sont anguleux ou sub-anguleux et sub-arrondis. Ainsi, la nature anguleuse est une caractéristique relique primaire, conservée, qui peut être un produit de la sédimentation locale (Berthois, 1975 ; Cailleux, 1943). Autrement, ces caractéristiques morphologiques sont héritées de la roche mère et ne sont pas modifiées par les processus sédimentaires dans les dépôts placériens proximaux (Dill et al., 2007). La petite proportion de sédiments sub-arrondie et sub-émoussé se serait façonnée à partir du remaniement constant (Cailleux, 1943 ; Kanouo et al., 2012 ; Attal et Lavé, 2009) du matériau dans les ruisseaux qui, sont des jonctions entre les versants et les rivières.

V.1.2. Nature des roches sources et degré d'altération

La composition minéralogique des sédiments fluviaux est fortement influencée par l'altération chimique des roches sources et le tri des sédiments lors du transport et du dépôt. Ainsi, plusieurs auteurs (Parfenoff et al., 1970 ; Pellant, 1994) ont proposé la pétrographie des minéraux lourds pour comprendre les caractéristiques lithologiques des roches sources. L'abondance et la nature des minéraux lourds dans le sédiment dépendent principalement de la composition initiale des roches sources, bien que le tri hydrodynamique et le fractionnement mécanique pendant le transport et l'altération pendant le stockage alluvial dans la plaine d'inondation puissent également fractionner les assemblages de minéraux lourds (Morton et Hallsworth, 1994 ; Morton et al., 2005). Il a été suggéré que la fraction 63–125 μm pour l'examen des minéraux lourds peut minimiser l'effet hydrodynamique (Morton et Hallsworth, 1994 ; Morton et al., 2005). Cette fraction de sable très fin est non seulement riche en minéraux lourds en général, mais elle est aussi relativement enrichie en minéraux ultra denses tels que le zircon, la magnétite, l'ilménite et le grenat, en raison de l'effet d'équivalence de sédimentation (Rubey, 1933 ; Garzanti et al., 2008). Ainsi, les sédiments de rivières de Nyété ont une distribution significative en sables fins (Tableau 4.1 ; Figure 4.13i, j) et donc, la fraction 63–125 μm utilisée dans cette étude peut globalement refléter les assemblages de minéraux lourds des échantillons. De ces échantillons étudiés, les principaux minéraux lourds sont le zircon, l'anatase, la tourmaline, le rutile, la hornblende, le diopside, la sillimanite, l'augite, le disthène, la staurotide, la zoïsite, le grenat et le chloritoïde, associés à une suite de minéraux lourds opaques (Figure 4.16) généralement composés de l'ilménite, de la magnétite et de l'hématite (Stendal et al., 2006 ; Ngo Bidjeck et al., 2020). La présence de nombreuses occurrences de minéraux lourds instables tels que la hornblende, la zoïsite, le grenat, et l'augite dans les sédiments de Nyété suggère ainsi de faibles effets de l'érosion hydraulique et de l'altération pendant le stockage alluvial (Morton et Hallsworth, 1999). Par conséquent, les sédiments échantillonnés sont minéralogiquement immatures.

La grande variété de minéraux lourds observés dans cette étude suppose un grand nombre de sources potentielles d'origine ignée (acide et basique), métamorphique (degré élevé à faible) et sédimentaire. Les minéraux lourds détritiques, stables et de maturité minéralogique élevée sont composés principalement du zircon, de tourmaline et du rutile (Morton, 1985 ; Morton et Hallsworth, 1999). Ils sont communs dans les granitoïdes, dans les sédiments silico-clastiques matures, et certaines roches métamorphiques. L'étude récente de Hou et al. (2017) et les travaux antérieurs de Force (1991) et Van Gosen et al. (2014) suggèrent également qu'une

grande partie du zircon et du rutile que l'on trouve dans les minéraux lourds de sable du monde entier proviendrait à l'origine des terrains métamorphiques de haut degré. L'ilménite est souvent dérivée de roches basiques et acides et de pegmatites, tandis que l'hématite est généralement d'origine sédimentaire et est le produit de l'oxydation de la pyrite, de la magnétite ou d'autres minéraux contenant du fer pendant l'altération, l'abrasion, le transport et le dépôt (Mange et Wright, 2007). La magnétite est présente dans presque toutes les roches ignées, métamorphiques et sédimentaires. Le grenat est présent dans une variété de roches métamorphiques et est également présent dans les roches ignées plutoniques, les pegmatites et dans certaines roches volcaniques acides (Mange et Maurer, 1992). La hornblende (amphibole) est un minéral fréquent dans de nombreuses roches ignées et métamorphiques, et est rapidement affectée par les processus d'altération et de diagénèse en raison de sa faible stabilité chimique (Mange et Maurer, 1992 ; Mange et Wright, 2007). La zoïsite (épidote) est généralement d'origine métamorphique et est un minéral indicateur du métamorphisme régional de faciès des schistes verts, et également du métamorphisme de faciès épidote-amphibolite (Deer et al., 1992) et peut provenir également de l'altération des grenats, pyroxènes, amphiboles et autres silicates calciques et ferrifères (Parfenoff et al., 1970). L'augite (pyroxène) est répandue dans divers types de roches ignées ultramafiques et intermédiaires (Mange et Maurer, 1992). Dans les roches ignées et métamorphiques, l'anatase est le polymorphe à basse température du TiO_2 , et il est commun dans les roches sédimentaires (Mange et Maurer, 1992).

Dans les sédiments de rivières de Nyété, de part l'existence d'un grand nombre de minéraux indicateurs du métamorphisme, le Groupe de Yaoundé serait très probablement la source de provenance la plus importante du rutile, du disthène et du grenat, ainsi que d'autres minéraux comme la sillimanite, la tourmaline, la staurolite et le chloritoïde. En réalité, le rutile, le grenat et le disthène sont des composantes minéralogiques des roches du groupe de Yaoundé (Mvondo et al., 2003 ; Stendal et al., 2006 ; Tonje et al., 2014 ; Ngo bidjeck et al., 2020), notamment des micaschistes à caractère volcanosédimentaire, avec intercalation des quartzites micacés (Ntep Gweth et al., 2001). Le groupe de Yaoundé est situé dans la partie nord du craton du Congo au Cameroun, et est composé de roches méta-sédimentaires d'âge Néoprotérozoïque (Nzenti et al., 1988 ; Owona et al., 2012). L'augite, la hornblende, et rarement le grenat, inclus dans les sédiments étudiés, représentent la phase ferromagnésienne dans les syénites à néphéline au sud Cameroun (Nsifa et al., 2013), et dont le zircon enrichi constitue l'un des minéraux accessoires.

En outre, les indicateurs de provenance à partir des méthodes géochimiques des éléments immobiles et de leurs rapports ont également été proposés par plusieurs auteurs

(McLennan et al., 1993 ; Hossain, 2020) afin de caractériser les roches sources. L'utilisation des caractères géochimiques dans l'évaluation de la source/provenance des roches sédimentaires a conduit à plusieurs diagrammes discriminants d'éléments majeurs et traces (Taylor et McLennan, 1985 ; Roser et Korsch, 1988 ; Bhatia et Crook, 1986 ; Armstrong-Altrin et al., 2004). Roser et Korsch (1988) ont formulé un diagramme de fonction discriminante basé sur les concentrations des oxydes majeurs mobiles et immobiles. Le diagramme de fonction discriminante basé sur les éléments majeurs proposé par Roser et Korsch (1988) est largement utilisé dans diverses études pour déduire la provenance (Rahman et al., 2021 ; Akono et al., 2022). Ce diagramme discrimine les sédiments dérivés de sources mafiques, intermédiaires, felsiques et sédimentaires quartzeuses. Dans ce diagramme (Figure 5.2a), les sédiments de rivières de Nyété se situent dans les champs de provenance sédimentaire quartzeuse, ce qui signifie que les mêmes conditions géochimiques influencent leurs concentrations.

Les éléments terres rares et quelques éléments immobiles reflètent la nature et peuvent différencier les lithologies (felsiques, mafiques ; McLennan, 1989 ; Taylor et McLennan, 1995 ; Large et al., 2018). Des concentrations élevées de Co, Cr et Ni ont été principalement identifiées dans des sédiments provenant de roches mafiques. Tandis que Th et La sont en plus forte concentration dans les roches ignées felsiques que dans les roches ignées mafiques (Garver et al., 1996 ; Armstrong-Altrin et al., 2004). Les teneurs moyennes du Cr (50 ppm) et du Ni (6 ppm), inférieures à celles de l'UCC (Cr = 85 ppm ; Ni = 44 ; Taylor et McLennan, 1985, 1995) et les teneurs moyennes du Th (146 ppm) et du La (120 ppm), supérieures à celles de l'UCC (Th = 11 ppm ; La = 30 ppm ; Taylor et McLennan, 1985, 1995) dans les sédiments de rivières de Nyété impliquent que les roches felsiques sont les principaux contributeurs de ces sédiments. De même, les rapports Th/Cr, Th/Co, La/Th, Th/Yb permettent de déduire les contributions relatives des sources felsiques et mafiques (Taylor et McLennan, 1985 ; Hossain et al., 2017). Des rapports La/Th élevés (> 4) indiquent un caractère plus mafique (McLennan et al., 1980), et faibles pour les roches mères felsiques (Taylor et McLennan, 1985). Le rapport La/Th dans les sédiments de rivières de Nyété varie de 0,11 à 9,87, avec un rapport moyen de 2,89 indiquant ainsi une source felsique avec une influence d'un composant mafique (Figure 5.2b). Aussi, dans le diagramme Th/Cr vs La/Cr (Figure 5.2c), tous les échantillons des sédiments de rivières de Nyété se situent dans le champ felsique, mais avec une certaine contamination d'une source mafique. Le rapport Th/Co est un autre rapport important pour déterminer les caractéristiques des roches mères. Le rapport Th/Co varie généralement de 0,67 à 19,4 et de 0,04 à 1,40 pour les roches mères felsiques et mafiques, respectivement (Cullers, 2000). La valeur du rapport

Th/Co des sédiments de rivières de Nyété varie de 0,29 à 34,75 (moyenne = 8,33). Les rapports élémentaires moyens des sédiments de rivières de Nyété (Tableau 4.7) sont comparés aux rapports élémentaires précédemment rapportés des sédiments dérivés de sources felsiques et mafiques.

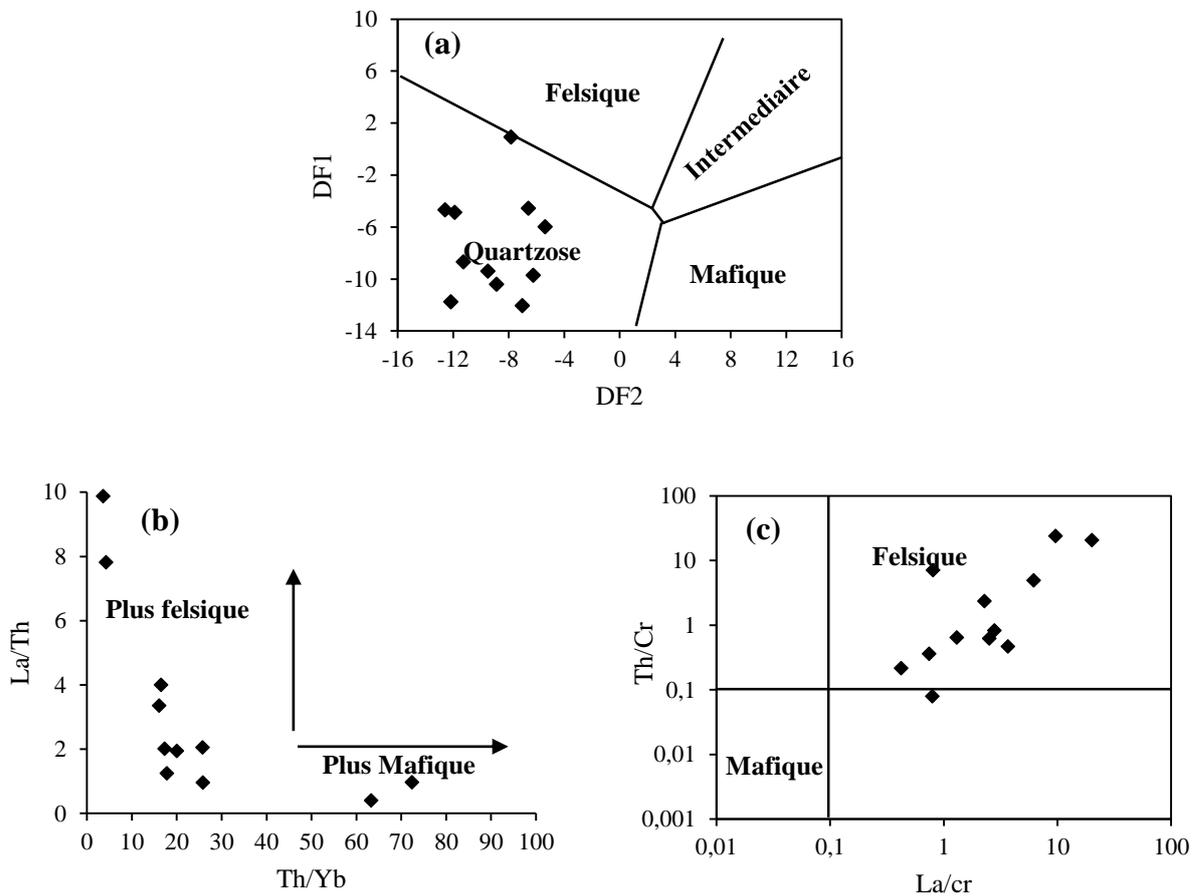


Figure 5.2. Diagramme de discrimination binaire (a) F2 en fonction de F1 (Roser et Korsch, 1988) (b) Th/Yb en fonction de La/Th (McLennan et al., 1993) (c) La/Cr en fonction de Th/Cr (Bhatia et Crook, 1986) pour des échantillons de concentrés de sédiments provenant des rivières Nyété.

Parmi les différents éléments traces utilisés comme indicateurs de provenance des sédiments, les éléments terres rares ont l'avantage de ne pas être significativement fractionnés par les processus sédimentaires, et donc de garder un reflet de la composition source des roches silicoclastiques (McLennan, 1989 ; Dou et al., 2010 ; Um et al., 2013). Les spectres des éléments terres rares normalisés à la chondrite et les anomalies en europium associées des roches sédimentaires clastiques sont également utilisés pour fournir des indices importants concernant la composition de la roche source. Les roches mafiques montrent des spectres normalisés de chondrite moins fractionnés avec de faibles rapports entre les éléments de terres rares légères (LREE) et les éléments de terres rares lourdes (HREE) et des anomalies en Eu nulles ou faibles, alors que les roches felsiques montrent généralement des spectres normalisés de chondrite fractionnés avec des rapports LREE/HREE élevés et des anomalies en Eu négatives (Cullers, 1994). Les échantillons de rivières de Nyété ont montré des spectres d'éléments terres rares normalisés à la chondrite légèrement fractionnés (Figure 4.21), enrichis en LREE et avec de petites anomalies négatives en Eu, ce qui suggère que ces sédiments sont dérivés de roches felsiques de la croûte continentale supérieure. En prenant en compte les signatures géochimiques discutées ci-dessus, il est raisonnable d'attribuer la provenance de ces sédiments à des protolithes sédimentaire et ignée felsique avec une empreinte mafique.

L'altération des sédiments dans la zone source peut être influencée par divers facteurs tels que le climat, la nature des roches mères et le relief (Taylor et McLennan, 1985 ; McLennan et al., 1993). La géochimie des roches mères peut potentiellement être modifiée par l'altération et peut donc être utilisée pour comprendre les conditions de paléo-altération (McLennan, 1993). L'altération tend à appauvrir les éléments alcalins et alcalino-terreux (LILE) mobiles, mais entraîne des variations mineures dans les REE et les HFSE moins mobiles (Harnois, 1988 ; McLennan, 1989 ; McLennan et al., 1993 ; Condie et al., 1995 ; Cullers et al., 1997). En outre, l'altération peut entraîner une augmentation évidente du rapport Th/U des roches sédimentaires. Par conséquent, le rapport Th/U a été utilisé pour évaluer l'intensité de l'altération chimique dans la zone source. Ainsi, le rapport Th/U élevé des sédiments de rivières étudiés (Moyenne : 12,02 ; Tableau 4.7), comparé à celui de l'UCC (3,8), indique une altération oxydative significative et une perte de l'uranium hexavalent dans les sédiments, ce qui entraîne des rapports Th/U élevés (McLennan et al., 1993). Par conséquent, le rapport Th/U élevé implique une forte influence de l'altération chimique sur les roches mères. La teneur en zirconium un paramètre utilisé pour évaluer la maturité texturale des sédiments clastiques (El-Bialy, 2013). Ainsi, l'abondance moyenne du Zr élevée des sédiments (Nyete, Zr = 874, 52 ppm) comparée à celles de l'UCC ; Zr = 190 ppm, reflète leur nature immature.

V.1.3. Contexte paléotectonique

Les propriétés géochimiques des roches sédimentaires sont étroitement contrôlées par des structures tectoniques des bassins sédimentaires. Les roches sédimentaires sous différents contextes tectoniques ont des caractéristiques géochimiques différentes. Par conséquent, la discrimination du contexte tectonique sédimentaire peut être réalisée efficacement en utilisant les caractéristiques géochimiques des roches sédimentaires (Maynard et al., 1982 ; Taylor et McLennan, 1985 ; Bhatia et Crook, 1986 ; Roser et Korsch 1988). Dans cette étude, seules les données géochimiques des éléments majeurs et traces ont été utilisées pour déduire les cadres paléotectoniques prédominants de la zone d'étude. Le cadre tectonique de la zone côtière du Cameroun reste encore un sujet de spéculation. Il existe un certain nombre de contextes tectoniques proposés pour la zone côtière du Cameroun : marge passive et pré-collision suivi d'une marge active (Nkoumbo et al., 2014 ; Kamguia et al., 2022 ; Ashukem et al., 2022). Ainsi, Roser et Korsch (1988) ont proposé un diagramme de discrimination pour distinguer trois environnements tectoniques, notamment la marge passive (PM), la marge continentale active (ACM) et l'arc insulaire océanique (OIA), en utilisant la corrélation K_2O/Na_2O-SiO_2 des roches sédimentaires clastiques. Pour les sédiments étudiés, un contexte exclusif de marge passive est illustré par le diagramme SiO_2 en fonction de K_2O/Na_2O (Figure 5.3a ; Roser et Korsch, 1988). D'après un diagramme similaire $K_2O/Na_2O-SiO_2/Al_2O_3$ (Figure 5.3b ; Maynard et al., 1982), les roches sources des sédiments de rivières de Nyété se sont formés principalement sous une marge passive. Les diagrammes de discrimination de Verma et Armstrong Altrin (2016) permettent de discriminer les sédiments issus des marges passives et actives à partir des éléments majeurs (figure 5.3c) et de la combinaison des données sur les éléments majeurs et les éléments traces (figure 5.3d). Sur ces diagrammes, les sédiments alluviaux sont tous reportés dans le champ de la marge passive. Les quatre diagrammes montrent une bonne corrélation, ce qui indique que l'environnement de formation des sédiments de rivières de Nyété est principalement lié à la marge continentale passive.

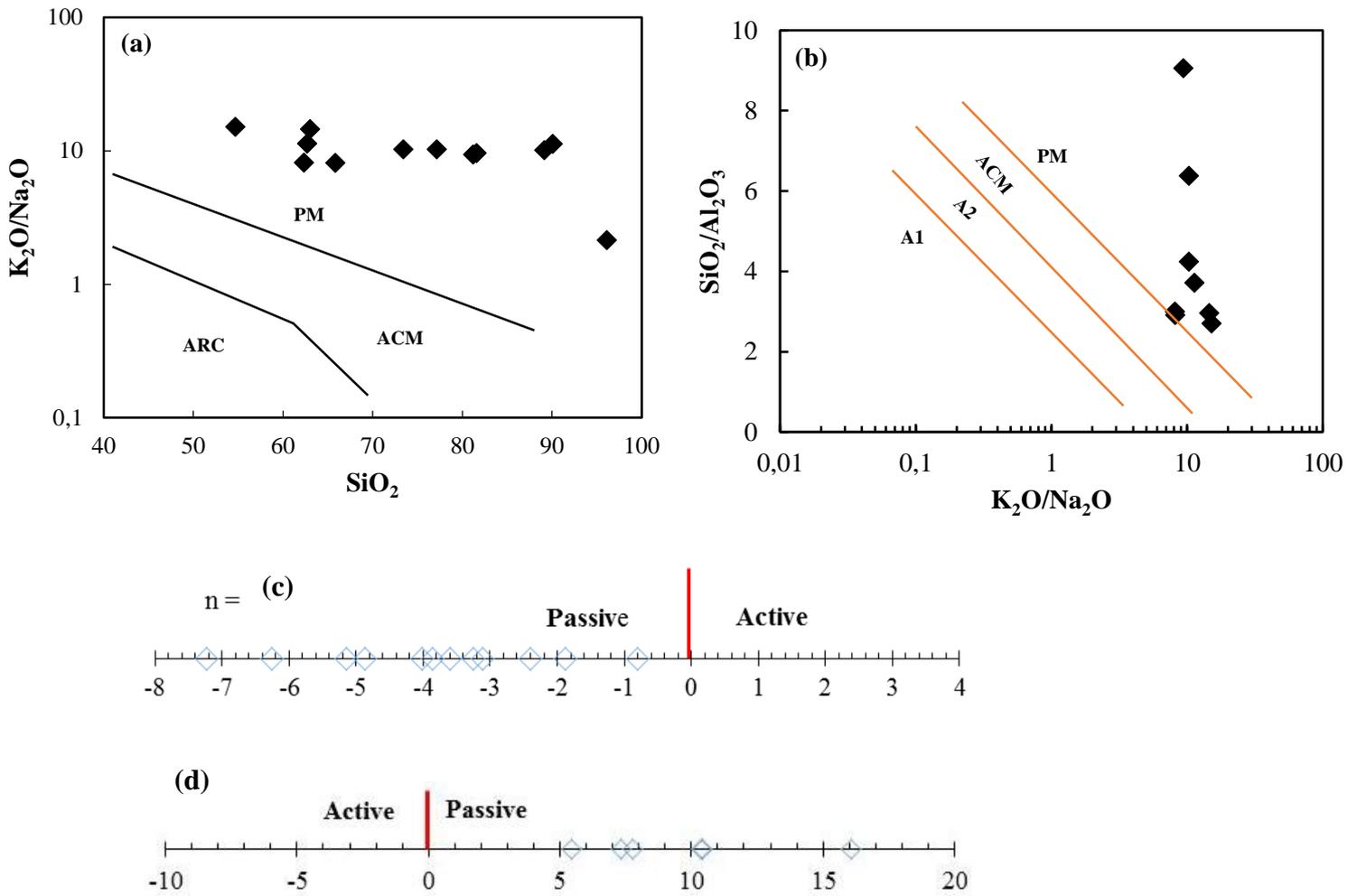


Figure 5.3. Diagrammes de discrimination du contexte tectonique pour les sédiments de rivières de Nyété (a) K_2O/Na_2O en fonction de SiO_2 (Roser et Korsch, 1988) (b) SiO_2/Al_2O_3 en fonction de K_2O/Na_2O (Maynard et al., 1982) (c) éléments majeurs et (d) éléments majeurs et traces (Verma et Armstrong-Altrin 2016). La fonction (DF(AP)M) dérive de l'équation : $DF(AP)M = (3.0005 * ilr1TiM) + (-2.8243 * ilr2AlM) + (-1.0596 * ilr3FeM) + (-0.7056 * ilr4MnM) + (-0.3044 * ilr5MgM) + (0.6277 * ilr6CaM) + (-1.1838 * ilr7NaM) + (1.5915 * ilr8KM) + (0.1526 * ilr9PM) - 5.9948$. La fonction (DF(AP)MT) est en découle de l'équation: $DF(AP)MT = (3.2683 * ilr1TiMT) + (5.3873 * ilr2AlMT) + (1.5546 * ilr3FeMT) + (3.2166 * ilr4MnMT) + (4.7542 * ilr5MgMT) + (2.0390 * ilr6CaMT) + (4.0490 * ilr7NaMT) + (3.1505 * ilr8KMT) + (2.3688 * ilr9PMT) + (2.8354 * ilr10CrMT) + (0.9011 * ilr11NbMT) + (1.9128 * ilr12NiMT) + (2.9094 * ilr13VMT) + (4.1507 * ilr14YMT) + (3.4871 * ilr15ZrMT) - 3.2088$.

V.2. Pétrogenèse du rutile

La chimie du rutile détritique s'est avérée être un outil supplémentaire utile pour la discrimination et la caractérisation de la provenance des sédiments de rivières de Nyété dans le sud-ouest Cameroun. En effet, la chimie du rutile a été utilisée comme un outil potentiel pour déterminer et évaluer quantitativement les différentes lithologies dans une zone de drainage donnée (Liu et al., 2014). Cela est dû à leur forte résistance à l'altération, à l'abrasion mécanique, aux processus hydrauliques et à la diagenèse, quelle que soit la lithologie source du rutile (Morton et Hallsworth, 1999). Zack et al. (2004a) ont proposé que la concentration de Fe et de Cr dans les grains de rutile puisse également être utilisée pour identifier leurs roches mères. Les concentrations de Fe > 1000 ppm et Cr < 3000 ppm sont compatibles avec un rutile d'origine métamorphique, tandis que les concentrations de Fe < 1000 ppm et Cr > 3000 ppm sont symptomatiques d'une origine magmatique (Zack et al., 2004a). Les grains de rutile étudiés présentent des teneurs en Fe > 1000 ppm et des teneurs en Cr < 3000 ppm (Tableau 4.10), ce qui suggèrerait une origine métamorphique. De plus, les grains de rutile sont classés comme étant d'origine métapélitique et métamafique, en fonction de leur teneur en Cr et Nb (Triebold et al., 2005). Les sources de roches mafiques et felsiques peuvent être séparées au moyen du $\log(\text{Cr}/\text{Nb})$. Des valeurs positives de $\log(\text{Cr}/\text{Nb})$ dans le rutile sont caractéristiques d'une source métamafique, alors que des valeurs négatives suggèrent une source métapélitique (Triebold et al., 2007). Le diagramme discriminant Cr-Nb (Figure 5.4a) indique que la majorité du rutile alluvial analysé, proviendrait des roches métapélitiques du Groupe de Yaoundé, plus précisément, des quartzites (Figure 4.6) et de micaschistes. Tandis que, quelques grains de rutile deriveraient des roches métamafiques probablement d'enclaves mafiques de métasyénite à néphéline (Figure 4.4b) affleurant dans la zone d'étude, spécifiquement des bordures plus déformées par rapport au cœur.

Pour déterminer le degré de métamorphisme de la roche source du rutile, leurs températures de formation ont été évaluées en utilisant l'équation de Watson et al. (2006). Il est à noter que le rutile du Groupe de Yaoundé s'est formé dans des conditions de métamorphisme de degré faible à élevé (Nzenti et al., 1988 ; Mvondo et al., 2003 ; Stendal et al., 2006 ; Tchakounté et al., 2017 ; Ngo Bidjeck et al., 2020). Le socle du Groupe de Yaoundé est constitué de deux unités lithologiques distinctes (Nzenti et al., 1988 ; Yonta-Ngouné et al., 2010 ; Owona et al., 2011, 2012 ; Nkoumbou et al., 2014), les unités métasédimentaires (gneiss à grenat-disthène, micaschistes, schistes et quartzites) et les unités méta-ignées (pyriclasites). Le principal assemblage minéralogique qui caractérise le Groupe de Yaoundé est le suivant :

muscovite, biotite, grenat, plagioclase, disthène, quartz, rutile, feldspaths K, zircon et ilménite (Stendal et al., 2006). L'association disthène-grenat a donné des conditions P-T de 7–12 kbar et 550–800 °C, respectivement (Nzenti et al., 1988 ; Mvondo et al., 2003 ; Owona et al., 2011, 2012), ce qui indique des conditions de faciès amphibolite et granulite. Dans cette étude, la pression est estimée à 10 kbar lors du calcul des températures du Zr dans les rutiles. La teneur en Zr de la plupart des rutiles détritiques métapélitiques varie entre 60 et 198 ppm, ce qui correspond à des températures comprises entre 528 et 635 °C. Cependant, les concentrations en Zr dans tous les rutiles détritiques métamafiques varient de 111 à 196 ppm. Les températures calculées de formation des rutiles vont de 571 à 616 °C. En effet, la différence de températures dans les roches métapélitiques et métamafiques résultent de la différence de composition des fluides. Par conséquent, les grains de rutile détritiques dans les roches métamafiques peuvent s'être formés à partir d'un fluide distinct à des températures plus basses que celles des roches métapélitiques (Sengun et al., 2020 ; Liu et al., 2014). Ainsi, la similarité des températures de cristallisation entre le rutile alluvial d'origine métapélitique et métamafique suggère que tous les grains de rutile alluvial étudiés ont subi une histoire métamorphique similaire. Les températures obtenues indiquent que les sources rocheuses potentielles du rutile alluvial étudié sont probablement des roches métamorphiques de faciès des amphibolites (Figure 5.4b).

Les modifications chimiques et texturales du rutile au cours du métamorphisme prograde et rétrograde, selon Zack et Kooijman (2017), sont essentielles pour comprendre l'évolution temporelle et thermique du rutile contenu dans les roches. En général, les teneurs élevées en Fe dans le rutile ont été attribuées à la présence de lamelles d'exsolution d'ilménite (Meinhold, 2010). Ces textures sont le plus souvent formées lors du refroidissement (Dill et al., 2007). Le rutile alluvial de Nyété montre une présence importante d'exsolution de Fe-oxydes, comme le montre la figure 5.5. Il est donc possible que les grains de rutile étudiés se soient probablement formés au cours d'une évolution rétrograde de la température pendant le métamorphisme régional dominé par la rétrogradation des faciès granulite à amphibolite, du centre vers la côte du Cameroun (Nzenti et al., 1988 ; Mvondo et al., 2003 ; Owona et al., 2012 ; Ngo Bidjeck et al., 2020). Ce métamorphisme rétrograde semble également être indiqué par des textures de remplacement du clinopyroxène par de l'amphibole, observées en lames minces (Figure 4.4e, f).

Les concentrations de Nb et de Ta dans de nombreuses roches sont principalement concentrées dans le rutile en raison de sa stabilité chimique et physique. Les rapports moyens Nb/Ta du rutile peuvent être similaires à ceux de la roche source (Meinhold, 2010). Sur la base du rapport Nb/Ta, tous les grains de rutiles métapélitiques et métamafiques étudiés (Tableau

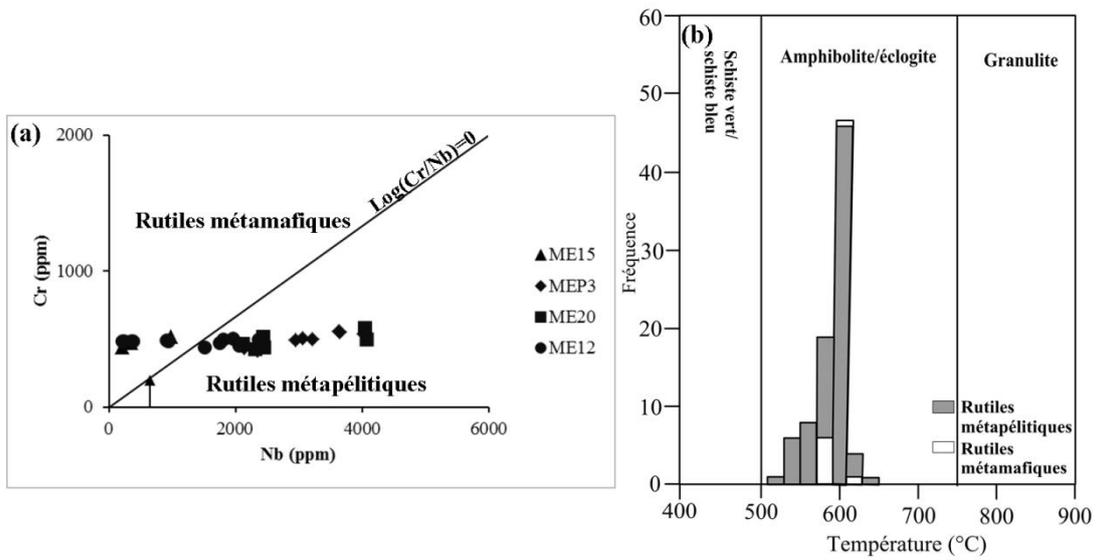


Figure 5.4. Discrimination Nb-Cr des roches sources (a) selon Triebold et al. (2005) ; Histogrammes de fréquence des estimations de la température du Zr dans le rutile (b), calculée en utilisant la calibration de Watson et al. (2006).

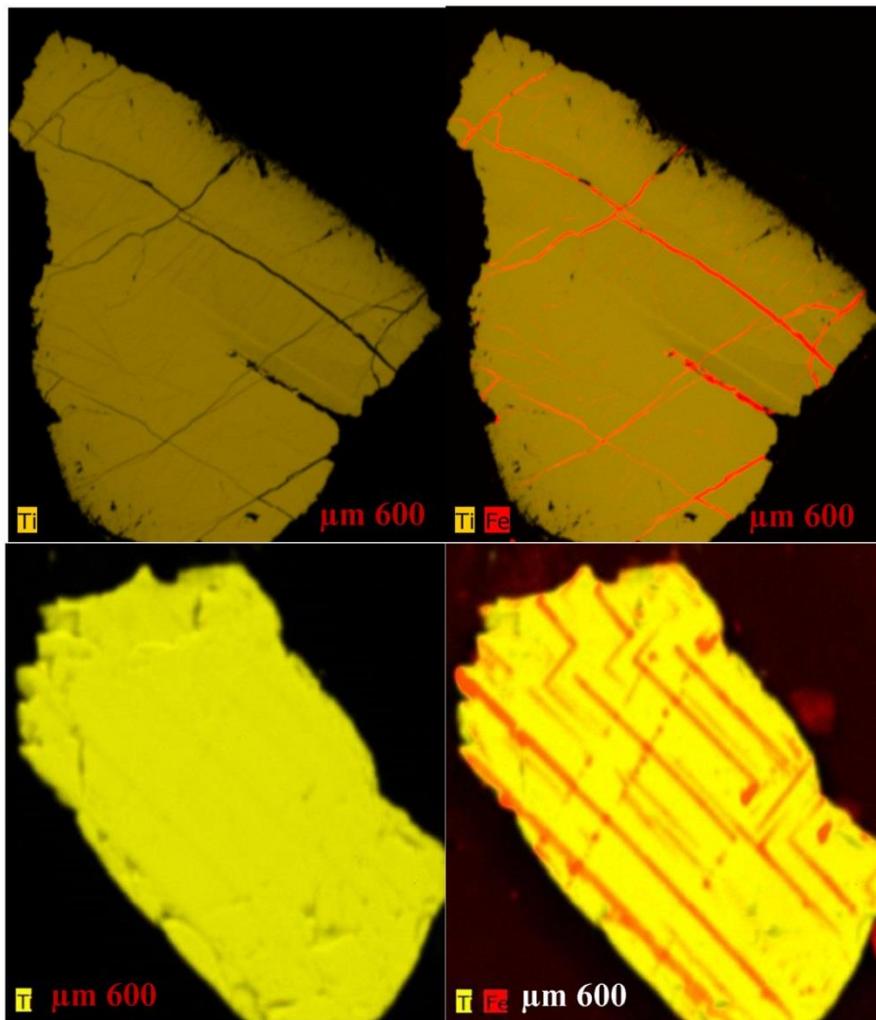


Figure 5.5. Cartes u-xrf du rutile alluvial de Nyété.

4.6) sont de type niobium (rapports Nb/Ta > 1), également connu sous le nom d'ilménorutile, selon la classification de Černý et al. (1964). Aussi, les rapports Nb/Ta du rutile ont été utilisés comme marqueurs des processus géochimiques au cours de la différenciation croûte-manteau par l'évolution du magma, le métamorphisme des zones de subduction et le cycle des éléments (Ding et al., 2009 ; Foley et al., 2000). Les grains de rutiles alluviaux métapélitiques et métamaïfiques présentent une variation relativement large de rapports Nb/Ta (Tableau 4.6). Les rapports Nb/Ta des grains de rutile alluvial métapélitique vont de 13 à 34, alors que les rutiles alluviaux métamaïfiques ont des rapports Nb/Ta de 9 à 33. Les rapports Nb/Ta des rutiles alluviaux métapélitiques sont légèrement supérieurs à ceux des rutiles alluviaux métamaïfiques. Cela peut s'expliquer par des différences dans la lithologie de la roche mère (Sengun et al., 2020). Les grains de rutile métapélitique et métamaïfique ont des rapports suprachondritiques de Nb/Ta (valeur chondritique 19,9 ; Barth et al., 2000 ; Münker et al., 2003), et subchondritiques (Figure 5.6a, b). Les compositions de rutiles alluviaux métapélitiques et métamaïfiques présentent principalement des valeurs subchondritiques (19,46–36 ; Figure 5.6a, b) de Zr/Hf (valeur chondritique $34,3 \pm 0,3$; Barth et al., 2000 ; Münker et al., 2003). Tous les réservoirs crustaux et mantelliques connus ont des rapports Nb/Ta et Zr/Hf principalement subchondritiques (Foley et al., 2000 ; Zack et al., 2002 ; Klemme et al., 2005 ; Ding et al., 2009). Les rapports Nb/Ta subchondritiques sont également une caractéristique des rutiles se développant à partir de fluides aqueux formés pendant la déshydratation métamorphique, notamment dans le rutile des zones métamorphiques de degré moyen à élevé (Luvizotto et Zack, 2009 ; Meyer et al., 2011) et des zones métamorphiques de haute pression (John et al., 2011 ; Huang et al., 2012). D'autre part, les rapports Nb/Ta suprachondritiques peuvent être liés à la croissance de rutiles à partir des fluides supercritiques ou de leurs phases séparées en fluides aqueux non miscibles et en fusions hydratées (Zheng et al., 2011).

En dehors de ceux-ci, certains rutiles alluviaux de compositions et de températures de formation différentes pourraient également refléter le type de minéralisation métallique. Le rutile, provenant des gisements W-Sn associés à des granites-pegmatites, présente des concentrations élevées en Sn et W, ainsi que des teneurs élevées en Nb et Ta (Clark et Williams-Jones, 2004). Ainsi, certains grains de rutile présentant des teneurs élevées en W et Sn, ainsi qu'en Nb et Ta, pourraient provenir d'une minéralisation W-Sn hébergée par des granites et des pegmatites.

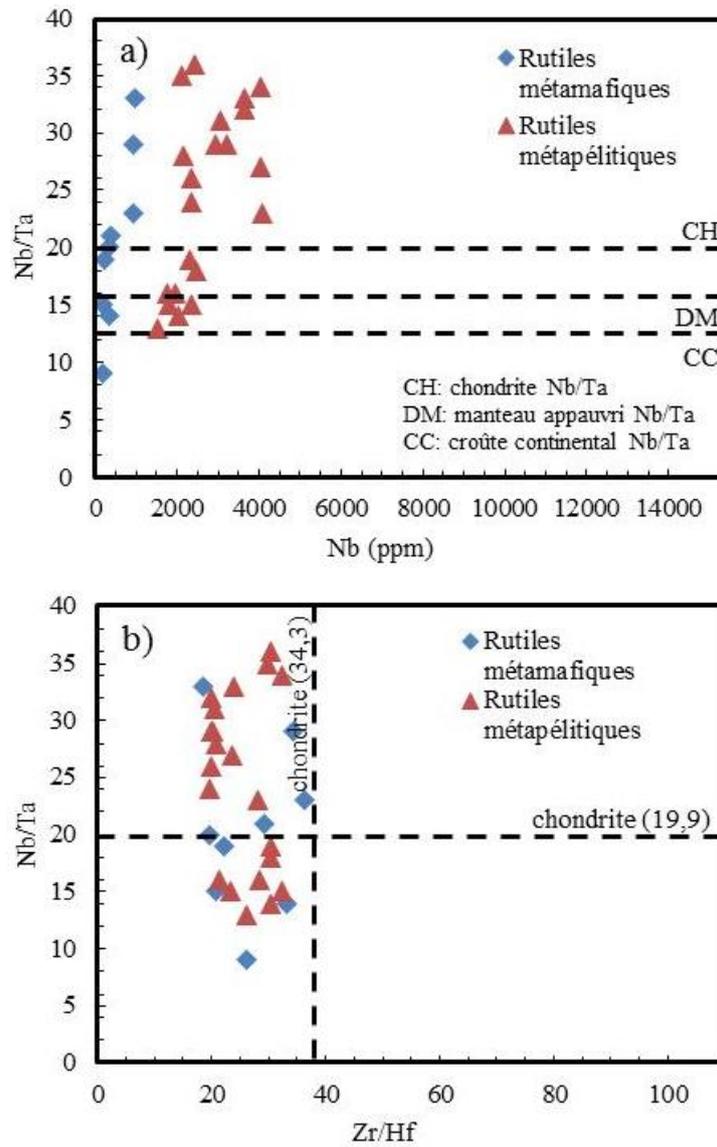


Figure 5.6. Diagrammes de ratio des éléments (a) Nb en fonction de Nb/Ta (b) Zr/Hf en fonction de Nb/Ta (Barth et al., 2000 ; Münker et al., 2003).

V.3. Formation du rutile pendant le métamorphisme panafricain

Les matériaux alluviaux collectés à Nyété, dans le sud-ouest du Cameroun, sont de nature hétérogène. Les grains de rutile alluvionnaire de quatre échantillons de sédiments étudiés proviennent à la fois de roches métapélitiques et métamafiques de faciès amphibolitique (Figure 5.4), avec des températures comprises entre 528–635 °C. Comme le rutile est principalement formé dans les roches métamorphiques, les âges d’interception inférieurs d’environ 760 à 534 Ma (Figure 4.18) sont ici interprétés comme faisant partie de l’étendue du métamorphisme des roches sources potentielles dans le sud-ouest du Cameroun. Avec les données géochronologiques et de provenance des rutilites des études précédentes (Stendal et al., 2006 ; Tonje et al., 2014 ; Nyobe et al., 2018; Ngo Bidjeck et al., 2020 ; Bineli Betsi et al., 2020), il est suggéré que les rutilites alluviaux hétérogènes proviennent principalement de roches métasédimentaires qui ont subi un métamorphisme de faciès granulite, à environ 522–947 Ma. L’hétérogénéité de ces âges indique de nombreuses générations de rutile (Tonien, Cryogénien et Édiacarien) liées au Groupe Néoprotérozoïque de Yaoundé. Voici quelques exemples d’âges rapportés au sein du Groupe Néoprotérozoïque de Yaoundé (Tableau 5.1).

Tableau 5.1. Résumé des âges métamorphiques enregistrés dans le Groupe de Yaoundé.

Zircon		Grenat Pb/Pb	Monazite Th/U/Pb
U/Pb	Pb/Pb		
610–620 Ma ¹	624 ± 2 Ma ⁵	611 ± 20 Ma ³	613 ± 33 Ma ; 605 ± 13 à 586 ± 15 Ma ⁵
600–660 Ma ²			
620 ± 10 Ma ³			
911–1127 Ma ⁴			
Rutile		Roche Totale	
U/Pb	Pb/Pb	Biotite Rb/Sr	Grenat Sm/Nd
		599 ± 3, 572 ± 4, 554 ± 5	616 Ma ⁹
	611 ± 20 Ma ⁷	540 ± 5 Ma ⁸	628 ± 68 Ma

1 Tchakounté et al., 2017 ; 2 Toteu et al., 2006 ; 3 Penaye et al., 1993 ; 4 Ngnotué et al., 2012 ; 5 Owona et al., 2011 ; 6 Bineli Betsi et al., 2020 ; 7 Stendal et al., 2006 ; 8 Owona et al., 2012 ; 9 Toteu et al., 1994 ; 10 Tchakounté et al., 2007.

Les âges obtenus précédemment dans le Groupe de Yaoundé (Tableau 5.1), représenté par des quartzites et des micaschistes, à Nyété, se superposent bien avec l’âge des rutilites alluviaux métapélitiques obtenus dans la présente étude (Figure. 4.12c et d). Cependant, les intrusions de syénite, datées d’environ 591 Ma (Lerouge et al., 2006), ont été mises en place après la poussée de la nappe de Yaoundé qui, a été active dans la zone côtière actuelle (Nsifa et al., 2013). Le rutile métamafique indique un épisode métamorphique à environ 534 Ma. Par conséquent, les métasyénites pourraient représenter l’équivalent du rutile métamafique de

faciès amphibolite du Néoprotérozoïque supérieur dans cette étude (Figure 4.12a et b). Ainsi, les rutilles alluviaux métapélitique et métamafique issus des roches de faciès amphibolite se sont formés pendant l'événement tectonique du Cryogénien à l'Édiacarien. Toutes ces roches sont liées à l'orogénèse panafricaine, dont on sait qu'elle résulte de la collision, au cours du Néoprotérozoïque (Pin et Poidevin, 1987), de nombreux blocs continentaux, dont les cratons de Sao Francisco et du Congo au sud, le craton d'Afrique de l'Ouest et les métacratons du Latea et du Sahara au nord (Eriksson et al., 2009 ; Tetsopgang et al., 2008 ; Castaing et al., 1994), et s'étendant du littoral atlantique au Cameroun jusqu'au sud-ouest du Soudan (Oubanguides).

V.4. Types d'ilménite de Nyété

Les données sur la composition des ilménites indiquent qu'elles proviennent très probablement de roches mixtes métamorphiques et ignées, dominées par des roches felsiques (Grigsby, 1992 ; Basu et Molinaroli, 1989). Généralement, les ilménites provenant de roches ignées ont des teneurs en TiO_2 comprises entre 40 et 52 %. Elles proviennent des roches ignées felsiques lorsque, les teneurs en MnO sont à 2 % (Basu et Molinaroli, 1989 ; Grigsby, 1992). Celles avec $\text{MgO} > 1,5$ % en poids proviennent de roches mafiques et intermédiaires. Lorsque les teneurs en V_2O_5 sont supérieures à 0,5 % ($\text{V}_2\text{O}_5 > 0,5$ %), elles sont limitées aux sables provenant de roches ignées mafiques (Grigsby, 1992). La valeur moyenne de TiO_2 de l'ilménite provenant de roches métamorphiques est de 51 % (Rao et Sengupta, 2014). Dans le cadre de cette étude, les teneurs moyennes des ilménites en TiO_2 , MnO et V_2O_5 sont respectivement de 48,41 %, 3,06 % et 2,15 %. Ces dernières correspondent aux ilménites provenant des roches composites, felsiques et mafiques, probablement l'intrusion syénitique de la zone d'étude.

L'altération des ilménites étant plus élevée à l'équateur, en raison de l'augmentation de la température et des précipitations, plusieurs auteurs (Frost et al., 1983 ; White et al., 1994) suggèrent que l'altération de l'ilménite est définie par l'oxydation du fer dans sa phase primaire. L'altération ultérieure est dominée par la lixiviation du fer et de l'oxygène, ou l'élimination des ions ferreux solubles, ce qui entraîne un enrichissement en Ti (Chernet, 1999). Comme l'appauvrissement en ions ferreux définit l'altération de l'ilménite à son stade primaire (White et al., 1994) et la teneur plus élevée en ions ferreux de l'état relativement "frais" et moins altéré des grains d'ilménite, les rapports $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe})$ ont été proposés pour déterminer les mécanismes d'altération subi par l'ilménite (Tableau 4.9). La terminologie des différents stades du mécanisme d'altération, avec un ordre croissant d'altération, est : (a) $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe}) < 0,50$ (ferri-ilménite) ; (b) 0,50 à 0,60 (ilménite hydratée) ; (c) 0,60 à 0,70 (pseudo rutil) ; et (d) $> 0,70$ (leucoxène) ; (Frost et al., 1983 ; Figure 5.7a, b). L'histogramme de fréquence des grains

d'ilménite analysés en fonction des différents stades d'altération montre une distribution bimodale (Figure 5.7c). La distribution est équivalente aux catégories des ferri-ilménite et ilménite hydratée, avec cependant une distribution centrée sur l'intervalle 0,40–0,45 des ferri-

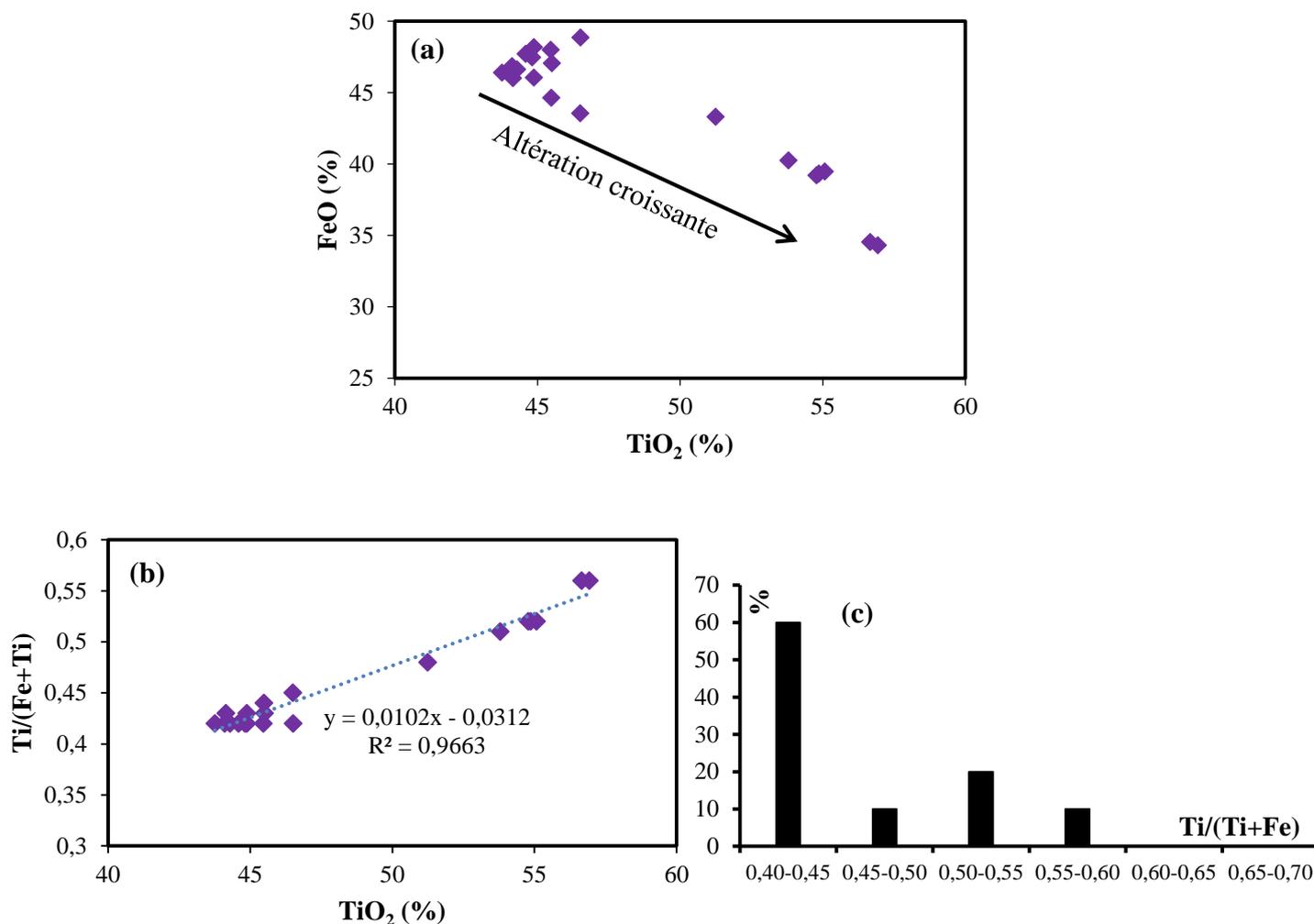


Figure 5.7. Diagrammes de dispersion des compositions d'ilménite de Nyété (a) TiO₂ en fonction de FeO (b) TiO₂ en fonction de Ti/(Ti+Fe) montrant les compositions des phases (c) Histogramme de fréquence du rapport Ti/(Ti+Fe).

ilménites. Les teneurs en TiO₂ (43,75–56,93 %) des ilménites étudiées sont comparativement inférieures ou supérieures à la valeur théorique, 52 % (Deer et al., 1992). En effet, les teneurs en TiO₂ supérieures à la valeur théorique seraient liées à l'altération, au contraire, celles inférieures à cette valeur seraient liées à la présence de particules d'hémoilménite dans les grains analysés (Rahman et al., 2020).

V.5. Aspects industriels de l'ilménite de Nyété

L'ilménite constituait à l'origine la majeure partie de la matière première dans la fabrication du pigment de titane. Même si les scories de titane et le rutile synthétique constituent

désormais aujourd'hui la principale matière première pour la production de pigments. Ces derniers sont à nouveau surtout fabriqués à partir d'ilménite (Rahman et al., 2020). Les pigments de titane sont utilisés pour la fabrication de peintures, de revêtements et de plastiques, ainsi que dans une série d'autres applications, notamment les encres, les fibres, le caoutchouc, l'alimentation, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. Les produits à base de dioxyde de titane sont également utilisés dans des applications spécialisées, notamment : les électrodes de soudage et la production de titane métallique utilisé dans l'aérospatiale commerciale, les applications militaires et industrielles. De ce fait, les qualités chimiques et physiques du minerai d'ilménite sont importantes dans l'industrie du pigment de titane, en fonction du type de voies de traitement adoptées. Il existe deux procédés industriels pour le traitement de l'ilménite utilisée dans la fabrication des pigments de TiO_2 : le procédé au sulfate et le procédé au chlorure (Elsner, 2010). Le procédé au sulfate nécessite comme matières premières initiales soit de l'ilménite avec une teneur en TiO_2 de 35 à 65 % en poids, soit une scorie de titane avec 55 à 70 % en poids de TiO_2 . En comparaison, le procédé au chlorure nécessite comme matières premières de base de l'ilménite ou du leucosène fortement altérés (environ 58–70 % en poids de TiO_2), du rutile naturel, du rutile synthétique ou une scorie de titane avec 85 % en poids de TiO_2 . Sur la base de la composition en TiO_2 (Tableau 4.12) et en cas d'importantes teneurs des ilménites de Nyété, la voie de traitement la plus probable serait la voie du sulfate. Dans ce procédé, l'ilménite primaire ou non altérée est convertie en pigment de titane par digestion dans de l'acide sulfurique concentré. La digestion produit un sulfate de fer (II) résiduel qui est éliminé, et les produits de digestion aqueux restants, riches en Ti sont hydrolysés pour produire du dioxyde de titane hydraté. Dans la dernière étape, le dioxyde de titane hydraté est chauffé dans de grands fours rotatifs pour chasser l'eau et produire des cristaux d'anatase ou de rutile (Elsner, 2010).

Bien que la spécification TiO_2 soit respectée, la présence dans l'ilménite de certains éléments comme le Cr, l'Al, le Mn, le Mg et le V en concentrations indésirables affecte la qualité du pigment, en lui conférant une coloration, ce qui pose des problèmes de leur élimination pendant le traitement (Murthy et al., 1998). En général, la composition de l'ilménite est FeTiO_3 avec des quantités appréciables de magnésium et de manganèse. La composition chimique de l'ilménite peut être exprimée par $(\text{Fe,Mg,Mn,Ti})\text{O}_3$. Elle forme une solution solide avec la géikielite (titanate de magnésium, MgTiO_3) et la pyrophanite (titanate de manganèse, MnTiO_3) qui sont des pôles magnésiens et manganifères de la série de solutions solides géikielite-pyrophanite (Williams, 1990). Dans cette étude, l'impureté la plus importante des ilménites est le MnO qui varie de 1,93% à 4,99% (Figure 5.8). La présence significative de MnO dans les

échantillons indique la présence d'un composant pyrophanite, reflétant la préférence pour le Mn^{2+} de se loger dans la structure de l'ilménite. Ces valeurs élevées en MnO se traduisent par la présence des circulations de fluides de manganèse dendritiques observées sur les quartzites micacés (Figure 4.4). Aussi, l'incorporation de V^{3+} et de Nb^{5+} ($V^{3+}+Nb^{5+} \leftrightarrow 2Ti^{4+}$) tout en maintenant la neutralité de charge, par exemple, peut compenser la substitution des ions tétravalents Ti^{4+} dans le réseau de l'ilménite (Mehdilo et al., 2015). Par conséquent, les faibles valeurs en TiO_2 et les teneurs plus élevées en MnO, en V_2O_5 et en Nb_2O_5 dans l'ilménite de certains échantillons pourraient être le résultat du remplacement du titane par le manganèse, le vanadium et le niobium dans la structure de l'ilménite (Rozendaal et al., 2009 ; Grigsby, 1992). Les teneurs faibles ou nulles en MgO, CaO et SiO_2 dans ces échantillons sont dues probablement à l'absence des phases de titanite ($CaTiSiO_5$) ou de sphène et de la géikielite ($MgTiO_3$).

Les spécifications chimiques de matières premières nécessaires à la fabrication du pigment TiO_2 à partir du processus de digestion au sulfate ont été établies (Tableau 5.2) par plusieurs auteurs (Grosz, 1987 ; Stanaway, 1994 ; Taylor et al., 1996). Les teneurs en éléments des ilménites de sédiments de rivières de Nyété se situent dans les limites spécifiées pour l'ilménite de qualité minière (Tableau 4.12), à l'exception des teneurs en V_2O_5 (2,15 %), en Nb_2O_5 (0,29 %) et en MnO (3,06 %) qui dépassent les limites spécifiées pour l'ilménite de qualité minéral.

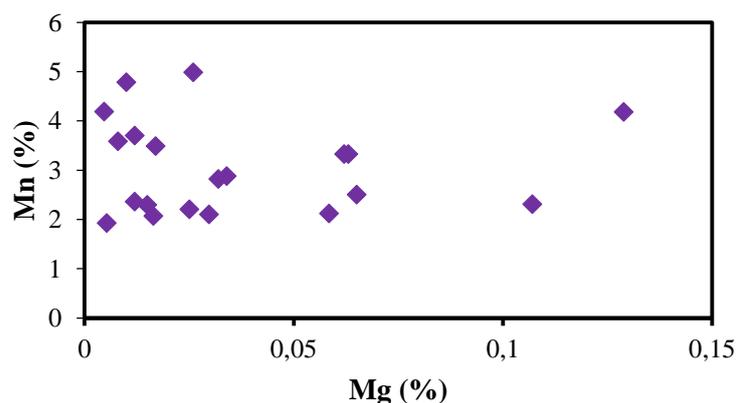


Figure 5.8. Diagrammes de dispersion des compositions Mg en fonction de Mn d'ilménite de Nyété

Tableau 5.2. Teneurs maximales d'impuretés dans les concentrés de l'ilménite convenant au procédé de pigmentation au sulfate (Grosz, 1987 ; Stanaway, 1994 ; Taylor et al., 1996).

Oxydes	Teneur maximale (%)	Effets sur la sulfatation	Teneur Nyété (%)*
Al ₂ O ₃	1,0	Peut affecter le temps de digestion	0,04
Cr ₂ O ₃	0,1	Colore le pigment, les déchets toxiques	0,01
V ₂ O ₅	0,15	Colore le pigment	2,15
Nb ₂ O ₅	0,20	Colore le pigment	0,29
P ₂ O ₅	0,20	Affecte la cristallisation optimale	-
SiO ₂	1,0	Pas facile à digérer	0,02
ZrO ₂	2,0	Pas facile à digérer	-
MnO	3,0	Colore le pigment	3,06
CaO	1,0	Affecte la cristallisation optimale	-
MgO	1,0	Non spécifié	0,04
U + Th	< 100 ppm	Problèmes d'élimination	-

* Les impuretés critiques sont indiquées en caractères gras.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était de caractériser les différentes variétés de minéraux de titanes dans les sédiments de rivières de Nyété, ainsi que leurs roches sources. Cet objectif a été atteint en combinant les travaux de terrain et les analyses sédimentologiques, géochimiques et géochronologiques des sédiments et des minéraux de titane associés. Les déductions suivantes ont été retenues :

Les métasyénites à néphéline et les quartzites à muscovite décrits sur le terrain ont contribué, à travers l'altération à la formation des dépôts sédimentaires de Nyété. Ce matériel détritique est constitué de graviers, de fragments de quartzites, de minéraux de titane, de sables et d'argiles. Les dépôts de méandres forment dans l'ensemble une stratification à deux niveaux, à savoir des argiles au-dessus et des sables graveleux à la base, résultant d'une modification des forces hydrodynamiques au cours du temps.

L'analyse granulométrique a montré des sables grossiers, mal classés, présentant une asymétrie vers les éléments fins. L'allure plus ou moins hétérogène des courbes cumulatives semi-logarithmiques suggère que les sédiments se sont déposés, en fonction de la force de l'énergie de l'agent de transport, soit par décantation soit par excès de charge. Le mode de transport de cet environnement sédimentaire s'est fait en majorité par saltation incluant les sables grossiers, moyens et fins, et en minorité par suspension incluant les sables fins et très fins, et par roulement pour les sables très grossiers.

Le rutile et l'ilménite sont les principaux minéraux de titane inclus dans les sédiments, et se trouvent dans les fractions sableuses et de graviers. Leur analyse morphologique présente des grains anguleux à sub-anguleux, et principalement des grains de rutile sub-arrondis. Ces différents états d'usure témoignent la complexité des mécanismes de transport dans le développement des matériaux, avec une origine proximale pour les grains anguleux et sub-anguleux, et un remaniement constant pour les formes sub-arrondies. Les minéraux accompagnateurs de ces minéraux de titane se composent de : zircon, tourmaline, hornblende, diopside, sillimanite, augite, disthène, staurotide, zoïsite, grenat, chloritoïde et minéraux opaques. Cette grande variété minérale met en évidence l'existence d'un grand nombre de protolithes magmatiques et sédimentaires.

La géochimie de l'ensemble de la fraction détritique indique que les sédiments partagent leurs signatures géochimiques avec la marge continentale passive, et pourraient dériver principalement des sources felsiques avec une contribution mafique mineure. Les valeurs du rapport Th/U ainsi que celles en Zr indiquent que les roches sources ont subi un degré d'altération chimique élevé, et les sédiments sont chimiquement immatures.

De la chimie minérale, il ressort que, les grains de rutiles des matériaux alluviaux proviennent principalement de roches métapélitiques telles que les quartzites, les micaschistes et peu de grains de rutilite alluvial ont une composition indiquant une dérivation de roches métamafiques, comme la métasyénite néphélinique. Les températures calculées à partir du rutilite alluvial étudié indiquent des conditions métamorphiques similaires pour les sources proto métamafiques et métapélitiques. Les âges U-Pb du rutilite alluvial, 760 ± 77 Ma à 534 ± 21 Ma, coïncident avec l'âge du métamorphisme dans le groupe de Yaoundé. La géochimie des éléments traces et les âges U-Pb sont très indicatifs d'un rutilite alluvial provenant de roches mères qui ont subi un métamorphisme de faciès amphibolite du Néoprotérozoïque moyen à supérieur, au cours de l'orogénèse panafricaine.

Par contre, les teneurs en TiO_2 des grains d'ilménite sont comparativement inférieures ou supérieures à la valeur théorique ($TiO_2=52\%$). Elles proviennent des roches ignées de nature composite, felsiques et mafiques, probablement les syénites à néphéline de la zone d'étude. La caractérisation chimique de l'ilménite et ses stades d'altération indiquent qu'il s'agit des ferri-ilménites et des ilménites hydratées. L'impureté la plus importante des ferri-ilménites et des ilménites hydratées est le MnO, indiquant ainsi la présence d'un composant pyrophanite ($MnTiO_3$). Sur la base de la teneur en TiO_2 , le procédé de traitement le plus probable de ces ferri-ilménites et ilménites hydratées serait par voie du sulfate. Mais, la présence dans sa composition de certains éléments comme V_2O_5 , Nb_2O_5 et MnO, qui dépassent les limites spécifiées pour l'ilménite de qualité minéral, pourrait affecter la qualité du pigment en lui conférant une coloration.

Afin de très bien caractériser les minéraux du rutilite et d'ilménite de Nyété, il serait en particulier souhaitable d'effectuer :

- des analyses ponctuelles au microscope électronique à balayage (MEB), pour comprendre la micromorphologie des grains de ferri-ilménite, ilménite hydratée et du rutilite, qui révéleraient leur état de dépôt et leur mode de transport ;
- on devrait aussi faire recours à des méthodes géophysiques, telles que les levés magnétiques et gravimétriques, afin de délimiter des zones d'investigation pour mieux évaluer les teneurs.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Akono, D.F., Bokanda E.E., Belinga Belinga, C., Ekomane, E., Ndjigui, P.D., 2022. Sedimentological and geochemical signatures of the Ebolowa Municipal Lake sediments (South-Cameroon): implication for provenance, weathering, and depositional environment conditions. *Arabian Journal of Geosciences*, 15, 1127 p.
- Alinec, B., 1989. Colloidal Particle Deposition on Pulp Fibers. *Colloids and Surfaces*, 39, 39–51.
- Alkmim, F.F., Marshak, S., 1998. Transamazonian Orogeny in the Southern Sao Francisco Craton Region, Minas Gerais, Brazil: Evidence for Paleoproterozoic collision and collapse in the Quadrilatero Ferrifero. *Precambrian Research*, 90, 29–58.
- Armstrong-Altrin, J.S., Lee, Y.I., Verma, S.P., Ramasamy, S., 2004. Geochemistry of sandstones from the Upper Miocene Kudankulam Formation, southern India: implications for provenance, weathering, and tectonic setting. *Journal of Sedimentary Research*, 74, 285–297.
- Armstrong-Altrin, J.S., Verma, S.P., 2005. Critical evaluation of six tectonic setting discrimination diagrams using geochemical data of Neogene sediments from known tectonic settings. *Sedimentary Geology*, 177, 115–129.
- Armstrong-Altrin, J.S., Ramos-Vazquez, M.A., Hermenegildo-Ruiz, N.Y., Madhavaraju, J., 2020. Microtexture and U-Pb geochronology of detrital zircon grains in the Chachalacas beach, Veracruz State, Gulf of Mexico. *Geology Journal*, 56 (5), 2418–2438.
- Angoni, H., Ngodo M.J.B., Kono, L., Amougou Akoa, Fretey, J., 2013. Etude de la végétation des côtes atlantiques à la périphérie du parc national de Campo Ma'an au Sud du Cameroun. *Annales de la Faculté des Sciences, Univ. Yaoundé I*, 1–17.
- Angusamy, A., Rajamanickam, V., 2006. Depositional environment of sediments along the southern coast of Tamil Nadu, India. *Oceanologia*, 48 (1), 87–102.
- Asadi, H., Ghadiri, H., Rose, C.W., Yu, B., Hussein, J., 2007. An investigation of flow-driven soil erosion processes at low stream powers. *Journal of Hydrology*, 342 (1–2), 134–142.
- Ashukem, E.N., Bisse, S.B., Fralick, P., Bokanda, E.E., Ngo Maih Bahoya, M.P., Tsamnye, J.J., Tonye, M.D., Belinga Belinga, C., Yugyè, J.A., Ekomane, E., 2022. Petrography and geochemistry of sandstones in the Kribi-Campo sub-basin (South Cameroon): implications for diagenetic evolution and provenance. *Arabian Journal of Geosciences*, 15 (295), 1–25.

- Attal, M., Lavé, J., 2009. Pebble abrasion during fluvial transport: Experimental results and implications for the evolution of the sediment load along rivers. *Journal of Geophysical Research*, 114, Issue F04023. <https://doi.org/10.1029/2009JF001328>.
- Bagnouls, F., Gaussen, H., 1957. Les climats biologiques et leur classification. *Annexe Géographique*. 2, 193 – 220.
- Banfield, J.F., Veblen, D.R., 1991. The structure and origin of Fe-bearing platelets in metamorphic rutile. *American Mineralogist* 76, 113–127.
- Barbey, P., Macaudière, J., Nzenti, J.P., 1990. High pressure dehydration melting of metapelites: evidence from migmatites of Yaoundé (Cameroon). *Journal of Petrology* 31, 401–427.
- Barth, M.G., McDonough, W.F., Rudnick, R.L., 2000. Tracking the budget of Nb and Ta in the continental crust. *Chemical Geology*, 165, 197–213.
- Basu, A., Molinaroli, E., 1989. Provenance characteristics of detrital opaque Fe-Ti oxide minerals, *Journal of Sedimentary Petrology*, 59 (6), 922–934.
- Baur, W.H., 2007. The rutile type and its derivatives. *Crystallography Reviews*, 13, 65–113.
- Bekoa, E., 1994. Etude pétrologique et géochimique d'une couverture pédologique sur gneiss en zone forestière de l'extrême sud Cameroun. Relation avec la dynamique du fer. Thèse de Doctorat 3^{ème} Cycle, Univ. Yaoundé I, 187 p.
- Belinga, B.C., Ekomane, E., Bineli, B.T., Ngo, B.P.M.C., Ashukem, E.N., Bokanda, E.E., Ingom, M.F., Tonye, M.D., Onana, E.L., Bisse, S.B., 2022. Trace element geochemistry and U–Pb ages of alluvial rutiles from a neoproterozoic coastal area, southwestern Cameroon: Implication for source rocks. *Journal of African Earth Sciences*, 185, 1–8.
- Berthois, L., 1975. Etude sédimentologique des roches meubles (techniques et méthodes), Dion éditeur, Paris, 277 p.
- Bessoles, B., Trompette, R., 1980. Géologie de l'Afrique. La chaîne panafricaine « zone mobile d'Afrique centrale », (partie sud) et zone soudanaise. *Mémoire B.R.G.M.*, 92, 397 p.
- Bineli Betsi, T., Ngo Bidjeck Bondje, L.M., Mvondo, H., Yannick Mama Nga, L.N., Molotouala, C.A., McFarlane, C., 2020. Rutile LA–ICP–MS U–Pb geochronology and implications for tectonometamorphic evolution in the Yaoundé Group of the neoproterozoic central african orogeny. *Journal of African Earth Sciences*, <https://doi.org/10.1016/j>.
- Bhatia, M.R., 1983. Plate tectonics and geochemical composition of sandstones. *Journal of Geology*, 91 (6), 611 – 627.

- Bhatia, M.R., Crook, K.A.W.W., 1986. Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 92 (2), 181–193.
- Bhattacharya, S., Sengupta, R., Chakraborty, M., 1997. Elemental chemistry of ilmenite-an indicator of provenance? *Journal of the Geological Society India*, 50, 787–789.
- Blake, M.C., Morgan B.A., 1976. Rutile and sphene in blueschist and related high pressure facies rocks. U.S. Geological Survey Professional Paper 959-C, C1-C6.
- Boaka à Koul, L.M., Yongue, F.R., Ndjigui, P.-D., 2009. The alluvial sapphire profiles of Mayo Kewol placer in the Adamawa region (North-Cameroon): Granulometric and mineralogical features. *Journal of African Earth Sciences*, 56, 121 – 126.
- Bracciali, L., Parrish, R.R., Horstwood, M.S.A., Condon, D.J., Najman, Y., 2013. U-Pb LA-(MC)-ICP-MS dating of rutile: New reference materials and applications to sedimentary provenance. *Chemical Geology*, 347, 82–101.
- Braun, J.H., Baidins, A., Marganski, R.E., 1992. TiO₂ Pigment Technology: A Review. *Progress in Organic Coatings*, 20, 105–138.
- Budinski, K.G., 1988. *Surface Engineering for Wear Resistance*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 420 p.
- Buddington, A.F., Lindsley, D.H., 1964. Iron-titanium oxide minerals and synthetic equivalents. *Journal of Petrology*, 5, 310–357.
- Buist, D.S., 1963. The determination of the rutile content of beach sands from Moana, South Australia, using the Frantz isodynamic separator. *Journal of Sedimentary Research*, 33, 799–801.
- Burnham, O.M., Hechler, J.H., Semenyna, L., Schweyer, J., 2002. Mineralogical Controls on the Determination of Trace Elements Following Mixed Acid Digestion: Ontario Geological Survey Open File Report, 6100, 36.1–36.12.
- Burnham, O.M., Schweyer, J., 2004. Trace Element Analysis of Geochemical Samples by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry at Geoscience Laboratories: Revised Capabilities Due to Improvements to Instrumentation: Ontario Geological Survey Open File Report, 6145, 54.1–54.5.
- Cadican, R.A., 1961. Geologic interpretation of grain-size distribution measurement of Colorado Plateau Sedimentary rocks. *Journal of Geology*, 69, 121–144.
- Cailleux, A., 1943. Distinction des sables marins et fluviatiles. *Bulletin de la Société Géologique de France*, S5-XIII (4-6), 125–138.

- Cailleux, L., 1946. Distinction des sables marins et fluviatiles. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 125–138.
- Cailleux, A., Tricart, J., 1959. *Initiation à l'étude des sables et des galets*, 3 tomes, Centre Doc. Univ. Paris.
- Castaing, C., Feybesse, J.L., Thieblemont, D., Triboulet, C., Ch`evremont, P., 1994. Palaeogeographical reconstructions of the Pan-African/Braziliano orogen: closure of an oceanic domain or intracontinental convergence between major blocks? *Precambrian Research*. 69, 327–344.
- Černý, P., Čech, F., Povondra, P., 1964. Review of ilmenorutile-struvertite minerals. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen*, 101, 142–172.
- Černý, P., Chapman, R., Simmons, W.B., Chackowsky, L.E., 1999. Niobian rutile from the McGuire granitic pegmatite, Park County, Colorado; solid solution, exsolution, and oxidation. *American Mineralogist*, 84, 754–763.
- Chaïrat, C., Schott, J., Oelkers, E.H., Lartigue, J.-E., Harouiya, N., 2007. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25 °C and pH from 3 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5901–5912.
- Chamley, H., Deconinck, J.F., 2013. *Bases de sédimentologie*. Edition Dunod, Paris, ISBN 97–2–10–059852–6, 213 p.
- Chaussier, J.B., Morer, J., 1981. *Manuel du prospecteur minier. Manuel et Méthodes N°2* B.R.G.M, 273 p.
- Chernet, T., 1999. Effect of mineralogy and texture in the TiO₂ pigment production process of the Tellnes ilmenite concentrate: *Mineralogy and Petrology*, 67, 21–32.
- Choukroun, M., O'Reilly, S.Y., Griffin, W.L., Pearson, N.J., Dawson, J.B., 2005. Hf isotopes of MARID (mica–amphibole–rutile–ilmenite–diopside) rutile trace metasomatic processes in the lithospheric mantle. *Geology*, 33, 45–48.
- Church, S.E., 1981. Multi element analysis of fifty-four geochemical reference samples using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Geostand News*, 1 (2), 133–160.
- Clark, H., 1993. *Hey's Mineral Index. Mineral Species, Varieties and Synonyms* 3rd edition. Chapman and Hall, London, 852 p.
- Clark, J.R., Williams-Jones, A.E., 2004. Rutile as a potential indicator mineral for metamorphosed metallic ore deposits. Montreal, Quebec, Canada, DIVEX, Rapport Final Sous-project SC2, 17 p.

- Condie, K.C., Noll, J.P.D., Conway, C.M., 1992. Geochemical and detrital mode evidence for two sources of Early Proterozoic sedimentary rocks from the Tonto Basin Supergroup, central Arizona. *Sedimentary Geology*, 77 (1–2), 51 – 76.
- Condie, K.C., Dengate, J., Cullers, R.L., 1995. Behavior of rare earth elements in a paleoweathering profile on granodiorite in the Front Range, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59 (2), 279–294.
- Crowhurst, P., Farley, K., Ryan, C., Duddy, I., Blacklock, K., 2002. Potential of rutile as a U-Th-He thermochronometer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (Supplement 1), A158.
- Cullers, R.L., Basu, A., Suttner, L.J., 1988. Geochemical signature of provenance in sandsize material in soils and stream sediments near the Tobacco Root batholith, Montana, USA. *Chemical Geology*, 70, 335–348.
- Cullers, R., 1988. Mineralogical and chemical changes of soil and stream sediment formed by intense weathering of the Danburg granite, Georgia, USA. *Lithos*, 21 (4), 301 – 314.
- Cullers, R.L., 1994. The chemical signature of source rocks in size fractions of Holocene stream sediment derived from metamorphic rocks in the wet mountains region, Colorado, USA. *Chemical Geology*, 113 (3–4), 327–343.
- Cullers, R.L., Bock, B., Guidotti, C., 1997. Elemental distributions and neodymium isotopic compositions of Silurian metasediments, western Maine, USA: Redistribution of the rare earth elements. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61 (9), 1847–1861.
- Cullers, R.L., 2000. The geochemistry of shales, siltstones and sandstones of Pennsylvanian–Permian age, Colorado, USA: implications for provenance and metamorphic studies. *Lithos*, 51, 181–203.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1985. *An Introduction to the Rock-Forming Minerals*, ELBS, 528 p.
- Deer, W. A., Howie, R. A., Zussman, J., 1992. *An Introduction to rock-forming minerals*. Longman Scientific and Technical, 696 p.
- Dill, H.G., 2007. Grain morphology of heavy minerals from marine and continental placer deposits, with special reference to Fe–Ti oxides. *Sedimentary Geology*, 198, 1–27.
- Dill, H.G., Melcher, F., Füßl, M., Weber, B., 2007. The origin of rutile–ilmenite aggregates (“nigrine”) in alluvial–fluvial placers of the Hagendorf pegmatite province, NE Bavaria, Germany. *Mineralogy and Petrology*, 89, 133–158.

- Dinesh, A.C., Nambiar, A.R., Unnikrishnan, E., Jayaprakash, C., Venkateswara Rao, CH., 2007. Mn and Mg, and Mn/Mg Ratio in detrital Ilmenite. An Indicator of Provenance? *Journal Applied Geochemistry*, 9 (1), 112–119.
- Ding, X., Lundstrom, C., Huang, F., Li, J., Zhang, Z.M., Sun, X.M., Liang, J.L. Sun, W.D., 2009. Natural and experimental constraints on formation of the continental crust based on niobium-tantalum fractionation. *International Geology Review*, 51, 473–501.
- Dostal, J., Kontak, D.J., Chatterjee, A.K., 2009. Trace element geochemistry of scheelite and rutile from metatubidite-hosted quartz vein gold deposits, Meguma Terrane, Nova Scotia, Canada: genetic implications. *Mineria Petrolera*, 97, 95–109.
- Dou, Y., Yang, S., Liu, Z., Clift, P., Shi, X., Yu, H., Berne, S., 2010. Provenance discrimination of siliciclastic sediments in the middle Okinawa Trough since 30 ka: constraints from rare earth element compositions. *Marine Geology*, 275, 212–220.
- Duane, D.B., 1964. Significance of skewness in recent sediments, western Pamlico Sound, North Carolina. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, 3–26.
- Duplaix, S., 1958. Détermination microscopique des sables. Librairie Polytechnique C. Béranger, Paris, 96 p.
- Durrant, J.R., Haque, S.A., Palomares, E., 2004. Towards optimisation of electron transfer processes in dye sensitised solar cells. *Coordination Chemistry Reviews*, 248, 1247–1257.
- Duro, L., El Aamrani, F., Rovira, M., Giménez, J., Casas, I., de Pablo, J., Bruno, J., 2005. The dissolution of high-FeO olivine rock from the Lovasjaärvi intrusion (SE-Finland) at 25 °C as a function of pH. *Applied Geochemistry*, 20, 1284–1291.
- Ekodeck, G.E., 1984. L'altération des roches métamorphiques du Sud Cameroun et ses aspects géotechniques. Thèse de doctorat, Univ. Grenoble I, France, 368 p.
- El-Bialy, M.Z., 2013. Geochemistry of the Neoproterozoic metasediments of Malhaq and Um Zariq formations, Kid metamorphic complex, Sinai, Egypt: Implications for source-area weathering, provenance, recycling, and depositional tectonic setting. *Lithos*, 175, 68–85.
- El Goresy, A., 1971. Meteoritic rutile: a niobium bearing mineral. *Earth and Planetary Science Letters*, 11, 359–361.
- Elsner, H., 2010. Heavy Minerals of Economic Importance. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Assessment Manual, 218 p.
- Eramet, 2021. Document d'enregistrement universel. Rapport annuel, 452 p.
- Eriksson, P.G., Banerjee, S., Nelso, D.R., Rigby, M.J., Catuneanu, O., Sarkar, S., Roberts, R.J., Ruban, D., Mtinkulu, M.N., Raju, P.V.S., 2009. A Kaapvaal craton debate: nucleus of

- an early small supercontinent or affected by an enhanced accretion event. *Gondwana Research*, 15, 354–372.
- Evans, M.J., Elliott, T., Apps, G.M., Mange-Rajetzky, M.A., 2004. The Tertiary Grès de Ville of the Barrême Basin: feather edge equivalent to the Grès d'Annot? In: Joseph, P., Lomas, S.A. (Eds.), *Deep-Water Sedimentation in the Alpine Basin of SE France: New perspectives on the Grès d'Annot and related systems*: Geological Society, London, 221, 97–110.
- Ewing, T.A., Rubatto, D., Eggins, S.E., 2009. In situ measurement of Hf isotopes in rutile by LA-MC-ICPMS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73 (13, Supplement 1) A347.
- Fedo, C.M., Wayne Nesbitt, H., Young, G.M., 1995. Unraveling the effects of potassium metasomatism in sedimentary rocks and paleosols, with implications for paleoweathering conditions and provenance. *Geology*, 23 (10), 921–924.
- Fedo, C.M., Eriksson, K.A., Krogstad, E.J., 1996. Geochemistry of shales from the Archean (~ 3.0 Ga) Buhwa Greenstone Belt, Zimbabwe: implications for provenance and source-area weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (10), 1751 – 1763.
- Fishwick, S., 2010. Surface wave tomography: Imaging of the lithosphere-asthenosphere boundary beneath central and southern Africa. *Lithos*, 120, 63– 73.
- Fleischer, M., Murata, K.J., Fletcher, J.D., Narten, P.F., 1952. Geochemical association of niobium (columbium) and titanium and its geological and economic significance. U.S. Geological Survey Circular, 225, 13 p.
- Foley, S.F., Barth, M.G., Jenner, G.A., 2000. Rutile/melt partition coefficients for trace elements and an assessment of the influence of rutile on the trace element characteristics of subduction zone magmas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, 933–938.
- Folk, R.L., Ward, W.C., 1957. Brazos rivers bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 27, (1), 325–354.
- Force, E.R., 1976. Metamorphic source rocks of titanium placer deposits; A geochemical cycle: U.S. Geological Survey Professional Paper 959 B, 16 p.
- Force, E.R., 1980. Is the United States of America geologically dependent on imported rutile? *Proceedings of the Industrial Minerals, 4th Industrial Minerals International Congress*, 43–47.
- Force, E.R., 1991. *Geology of titanium-mineral deposits*. Geological Society of America, Special Paper, 259, 1–112.
- Fournier, J., Bonnot-Courtois, C., Paris, R., Voltaire, O., Le Vot, M., 2012. *Granulometric analyzes, principles and methods*. CNRS, Dinard, 99 p.

- Friedman, G.M., 1967. Dynamic processes and statistical parameters compared for size frequency distribution of beach and river sands. *Journal of Sedimentary Petrology*, 37 (2), 327–354.
- Friedman, G.M., Sanders, J.E., 1978. *Principles of sedimentology*. Wiley, New York, 792 p.
- Frost, M.T., Grey, I.E., Harrow Field, I.R., Mason, K., 1983. The dependence of alumina and silica contents on the extent of the alteration of weathered ilmenites of their provenance. *Sedimentary Geology*, 77, 235–247.
- Gambogi, Joseph, 2012, Titanium, *in* Metals and minerals: U.S. Geological Survey Minerals Yearbook 2010, 1, 78.1–78.17.
- Ganno, S., Moudioh, C., Nzina Nchare, A., Kouankap Nono, G.D., Nzenti, J.P., 2015. Geochemical fingerprint and iron ore potential of the siliceous itabirite from palaeoproterozoic Nyong series, Zambi area, southwestern Cameroon. *Resource Geology*, 66 (1), 71–80.
- Ganno, S., Njiosseu Tanko, E.L., Kouankap Nono, G.D., Djoukouo Soh, A., Moudioh, C., Ngnotué, T., Nzenti, J.P., 2017. A mixed seawater and hydrothermal origin of superior-type banded iron formation (BIF)-hosted Kouambo iron deposit, Palaeoproterozoic Nyong series, Southwestern Cameroon: Constraints from petrography and geochemistry. *Ore Geology Review*, 80, 860–875.
- Ganwa, A.A., Frisch, W., Siebel, W., Shang, C.K., Mvondo Ondo, J., Tchakounté Numbem, J., 2008. Zircon $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ evaporation ages of Pan-African metasedimentary rocks in the Kombé-II area (Bafia Group, Cameroon): constraints on protolith age and provenance. *Journal of African Earth Sciences*, 51, 77–88.
- Garver, J.I., Royce, P.R., Smick, T.A., 1996. Chromium and nickel in shale of the Taconic foreland: A case study for the provenance of finegrained sediments with an ultramafic source. *Journal of Sedimentary Research*, 66 (1), 100–106.
- Garzanti, E., Andó, S., Vezzoli, G., 2008. Settling equivalence of detrital minerals and grain-size dependence of sediment composition. *Earth and Planetary Science Letters*, 273, 138–151.
- Garzanti, S., Andó, S., France-Lanord, C., Censi, P., Vignola, P., Galy, V., Lupker, M., 2011. Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth and Planetary Science Letters*, 302, 107–120.
- Gazel, J., Hourcq, C.D.V., Nickles, M., 1956. Notice explicative de la carte géologique au 1/1000000 du Cameroun. *Bull. Dir. Mines et Géol. Cameroun*, 2, 131–140.

- Gázquez, M.J., Bolívar, J.P., Tenorio, R.G., Vaca, F., 2014. A review of the production cycle of titanium dioxide pigment. *Materials Sciences and Applications*, 5, 441–458.
- Girty, G., Ridge, D., Knaack, C., Johnson, D., Al-Riyami, R., 1996. Provenance and depositional setting of Paleozoic chert and argillite, Sierra Nevada, California. *J. Sediment. Res.* 66, 107–18.
- Graham, J., Morris, R.C., 1973. Tungsten- and antimony substituted rutile. *Mineralogical Magazine*, 39, 470–473.
- Grigsby, J.D., 1992. Chemical fingerprinting in detrital ilmenite; a viable alternative in provenance research. *Journal of Sedimentary Research*, 62(2), 331–337.
- Grosz, A.E., 1987. Nature and distribution of potential heavy-mineral resources offshore of the Atlantic coast of the United States. *Marine Mining*, 6, 339–357.
- Gültekin, A.H., 1992. The provenance of rutile in the metamorphic rocks from Çiniyeri-Küre (Menderes Massif) area and rutile contents of fluvial sediments. *Geological Bulletin of Turkey*, 35, 81–94.
- Harnois, L., 1988. The CIW index: A new chemical index of weathering. *Sedimentary Geology*, 55 (3), 319–322.
- Harben, P., 1984. Titanium minerals in Brazil; Progress and potential. *Industrial Minerals*, 45–49.
- Harrison, R.J., Redfern, S.A.T., Smith, R.I., 2000. In situ study of the R3 to R3C phase transition in the ilmenite-hematite solid solution using time-of-flight neutron power diffraction. *American Mineralogist*, 85, 194 –205.
- Harrison, T.M., Trail, D., Schmitt, A.K., Watson, E.B., 2007. Rutile ^{207}Pb – ^{206}Pb ages in the Jack Hills quartzite, Western Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, (15, Supplement 1) A383.
- Hassan, W.F., 1994. Geochemistry and mineralogy of Ta–Nb rutile from Peninsular Malaysia. *Journal of Southeast Asian Earth Sciences*, 10, 11–23.
- Hedge, V.S., Shalini, G., Kanchanagouri, D.G., 2006. Provenance of heavy minerals with special reference to ilmenite of the Honnavar beach, central west coast of India. *Current Science*, 91 (5), 644–648.
- Heinrich, E.W., 1980. *The geology of carbonatites*. Robert E. Krieger Publishing Comp. Huntington, New York.
- Herz, N., 1976a. Titanium deposits in anorthosite massif. U.S. Geological Survey Professional Paper, 959-D.

- Herz, N., 1976b. Titanium deposits in alcalic igneous rocks. U.S. Geological Survey Professional Paper, 959-E, 6.
- Herz, N., Force, E. R., 1987. Geology and mineral deposits of the Roseland district of central Virginia. U.S. Geological Survey Professional Paper, 1371, 56.
- Hossain, H.M.Z, Kawahata, H., Roser, B.P., Sampei, Y., Manaka, T., Otan, S., 2017. Geochemical characteristics of modern river sediments in Myanmar and Thailand: Implications for provenance and weathering. *Chemie der Erde*, <https://doi.org/10.1016/J.Chemer.2017.07.005>.
- Hossain, H.M.Z., 2020. Major, trace, and REE geochemistry of the Meghna River sediments, Bangladesh: Constraints on weathering and provenance. *Geological Journal*, 55 (5), 3321–3343.
- Hou, B., Keeling, J., Van Gosen, B.S., 2017. Geological and exploration models of beach placer deposits, integrated from case studies of southern Australia. *Ore Geology Reviews*, 80, 437–459.
- Howard, C.J., Sabine, T.M., Dickson, F., 1991. Structural and thermal parameters for rutile and anatase. *Acta Crystallographica*, 47, 462–468.
- Huang, J., Xiao, Y.L., Gao, Y.J., Hou, Z.H., Wu, W., 2012. Nb-Ta fractionation induced by fluid-rock interaction in subduction-zones: constraints from UHP eclogite and vein-hosted rutile from the Dabie orogen, Central-Eastern China. *Journal of Metamorphic Geology*, 30, 821–842.
- Huntsman Pigments, 2008. The Way forward for Titanium Dioxide? *Plastics, Additives and Compounding*, 10, (36–37), 39 p.
- Hussain, S.H., Al-Juboury, A.I., Al-Haj, M.A., Armstrong-Altrin, J.S., Al-Lhaebi, S.F., 2021. Mineralogy and geochemistry of the Late Triassic Baluti Formation, Northern Iraq. *Journal of African Earth Science*, 181, 104–243.
- Hwang, S.L., Shen, P., Chu, H.T., Yui, T.F., 2000. Nanometer-size α -PbO₂-type TiO₂ in garnet: a thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism. *Science*, 288, 321–324.
- John, T., Klemd, R., Klemme, S., Pfander, J., Hoffmann, J., Gao, J., 2011. Nb-Ta fractionation by partial melting at the titanite? rutile transition. *Contribution Mineral Petrology*, 161, 35–45.
- Kamguia Woguia, B., Kouankap Nono, G.D., Nga Essomba Tsoungui, P.E., Tanko Njiosseu, E.L., Patrick Ayonta Kenne, P., Nzenti, J.P., 2022. Geochemistry and U–Pb zircon age of the Paleoproterozoic metasedimentary rocks from the Bidou I, Nyong Series,

- Cameroon: Implications for provenance and tectonic setting. *Arabian Journal of Geosciences*, 15, 154 p.
- Kanouo, N. S., Yongue-Fouateu, R., Chen, S., Njonfang, E., Ma, C., Ghogomu, R.T., Zhao, J., Sbaba, E., 2012. Greyish-black Rutile megaclasts from the Nsanaragati gem placer, SW Cameroon: Geochemical Features and Genesis. *Journal of Geography and Geology*; 4, (2) 134–146.
- Klementova, M., Rieder, M., 2004. Exsolution in niobian rutile from the pegmatite deposit at Greenbushes, Australia. *Canadian Mineralogist*, 42, 859–1870.
- Knittel, D., 1983. Titanium and Titanium Alloys. In: Grayson, M., Ed., *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Edition, John Wiley and Sons, Hoboken, 98 – 130.
- Knudsen, C., Penaye, J., Mehlsen, M., McLimans, R.K, Kalsbeek, F., 2013. Titanium minerals in Cameroon. *Geological Survey of Denmark and Greenland Bulletin*, 28, 73–76.
- Korneliussen, A., McLimans, R., Braathen, A., Erambert, M., Lutro, O., Ragnhildstveit, J., 2000. Rutile in eclogites as a mineral resource in the Sunnfjord region, western Norway: *Norges Geologiske Undersøkelses Bulletin*, 436, 39–47.
- Kron, G., Egerter, T., Nelles, G., Yasuda, A., Werner, J.H., Rau, U., 2002. Electrical Characterisation of Dye Sensitised Nanocrystalline TiO₂ Solar Cells with Liquid Electrolyte and Solid-State Organic Hole Conductor. *Proceedings of Symposium P on Thin Film Materials for Photovoltaics. Thin Solid Films*, (403– 404), 242–246.
- Lagopati, N., Kitsiou, P.V., Kontos, A.I., Venieratos, P., Kotsopoulou, E., Kontos, A.G., Dionysiou, D.D., Pispas, S., Tsilibary, E.C., Falaras, P., 2010. Photo-induced treatment of breast epithelial cancer cells using nanostructured titanium dioxide solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 214, 215–223.
- Large, R.R., Mukherjee, I., Zhukova, I., Corkrey, R., Stepanov, A., Danyushevsky, L.V., 2018. Role of upper-most crustal composition in the evolution of the Precambrian ocean–atmosphere system. *Earth and Planetary Science Letters*, 487, 44–53.
- Latroche, M., Brohan, L., Marchand, R., Tournoux, M., 1989. New hollandite oxides; TiO₂ (H) and K_{0.06}TiO₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 81, 78–82.
- Lerouge, C., Cocherie, A., Toteu, S.F., Penaye, J., Milesi, J.P., Tchameni, R., Nsifa, E.N., Fanning, M., Deloele, E., 2006. Shrimp U-Pb zircon age evidence for Paleoproterozoic sedimentation and 2.05 Ga syntectonic plutonism in the Nyong Group, South-Western Cameroon: consequences for the Eburnean-Transamazonian belt of NE Brazil and Central Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 44, 413–427.

- Letouzey, R., 1985. Notice explicative de la carte phytogéographique du Cameroun à l'échelle de 1/500000. Fascicules 1, 2, 3, 4 et 5. Institut de la carte internationale de végétation. Univ. Paul Sabatier, Toulouse, 240 p.
- Liébault, F., Piégay, H., 2001. Assessment of channel changes due to long-term bedload supply decrease, Roubion River, France. *Geomorphology*, 36, 167–186.
- Liu, L., Xiao, Y., Wörner, G., Kronz, A., Simon, K., Hou, Z., 2014. Detrital rutile geochemistry and thermometry from the Dabie orogen: implications for source-sediment links in a UHPM terrane. *Journal of African Earth Sciences*, 89, 123–140.
- Liu, C.Y., Deng, L.P., Gu, X.F., Groppo, C., Rolfo, F., 2015. Application in Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers to constrain high-temperature metamorphism in eclogites from the Dabie orogen central China. *Gondwana Research*, 27, 410–423.
- Llorens, T., Moro, C.M., 2012. Oxide minerals in the granitic cupola of the Jalama Batholith, Salamanca, Spain. Part 1: accessory Sn, Nb, Ta and Ti minerals in leucogranites, aplites and pegmatites. *Journal of Geosciences*, 57, 25–43.
- Loislard, M., Herrouin, J.P., 1989. Certification des réserves de rutile alluvionnaire d'Akonolinga (Cameroun). Rapport BRGM, 89 CAM, 161 p.
- Ludwig, C.F., 1803. *Handbuch der Mineralogie nach A. G. Werner*. Vol. 1, Siegfried Lebrecht Crusius, Leipzig, 369 p.
- Ludwig, K.R., 2003. Isoplot 3.09 A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel. 458 Berkeley Geochronology Center, Special Publication, 4, 71 p.
- Luvizotto, G.L., Zack, T., 2009. Nb and Zr behaviour in rutile during high-grade metamorphism and retrogression: an example from the Ivrea Verbano Zone. *Chemical Geology*, 261, 303–317.
- Luvizotto, G.L., Zack, T., Triebold, S., von Eynatten, H., 2009. Rutile occurrence and trace element behavior in medium-grade metasedimentary rocks: example from the Erzgebirge, Germany. *Mineralogy and Petrology*, 97, 233–249.
- Ma, L., Abuduwaili, J., y Liu, W., 2020. Environmentally sensitive grain-size component records and its response to climatic and anthropogenic influences in Bosten Lake region, China. *Scientific Report*, 10, 932–942.
- Macdonald, E.H., 1983. *Alluvial Mining. The geology, technology and economics of placers*. (Chapman and Hall), London New York, xv, 508 p.
- Malinovsky, A.I., Markevich, P.V., 2007. Heavy clastic minerals from the Far East island-arc complexes. *Russian Journal of Pacific Geology*, 1 (1), 71–81.

- Mange, A.M., Maurer, W.F.H., 1992. Heavy minerals in color. Chapman and Hall, First Edition, 147 p.
- Mange, M.A., Dewey, J.F., Floyd, J.D., 2005. The origin, evolution and provenance of the Northern Belt (Ordovician) of the Southern Uplands Terrane, Scotland: a heavy mineral perspective. *Proceedings of the Geologists' Association*, 116, 251–280.
- Mange, M.A., Wright, D.T., 2007. Heavy minerals in use. *Developments in Sedimentology*, 58, 1283 p.
- Marchand, R., Brohan, L., Tournoux, M., 1980. TiO₂ (B), a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, 15, 1129–1133.
- Marsh, S.P., Sheridan, D.M., 1976. Rutile in Precambrian sillimanite-quartz gneiss and related rocks, east-central Front Range, Colorado. U.S. Geological Survey Professional Paper 959–G, 17 p.
- Martins, Ségalen, P., 1966. Carte pédologique du Cameroun oriental au 1/1000000. Notice explicative Ortom Yaoundé, 133 p.
- Maurizot, P., Abessolo, A., Feybesse, J.L., Johan, L.P., 1986. Etude de Prospection Minière du Sud-Ouest Cameroun. Synthèse des Travaux de 1978 à 1985. Rapport de BRGM 85, 274 p.
- Maury, A., De Belie, N., 2010. State of the art of TiO₂ containing cementitious materials: self-cleaning properties. *Materiales de Construcción*, 60, 33–50.
- Maynard, J.B., Valloni, R., Yu, H.S., 1982. Composition of modern deep-sea sands from arc-related basins. *Geological Society, London*, 10 (1), 551–561.
- McCann, T., 1998. Sandstone composition and provenance of the Rotliegendes of the NE German Basin. *Sedimentary Geology* 116 (3–4), 177–198.
- McDonough, W.F., Sun, S.S., 1995. The composition of the Earth. *Chemical Geology*, 120, 223–253.
- McLennan, S.M., Nance, W.B., Taylor, S.R., 1980. Rare earth element–thorium correlations in sedimentary rocks, and the composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1833–1839.
- McLennan, S.M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: influence of provenance and sedimentary processes. *Geochemistry and Mineralogy of Rare Earth Elements, Reviews in Mineralogy*, 21, 169–200.
- McLennan, S.M., 1993. Weathering and global denudation. *Journal of Geology*, 101 (2), 295–303.

- McLennan, S.M., Hemming, S., McDaniel, D.K., Hanson, G.N., 1993. Geochemical approaches to sedimentation, provenance, and tectonics. *Geological Society of America Special Papers*, 21 p.
- Meacock, G., Taylor, K.D.A., Knowles, M.J., Himonides, A., 1997. The Improved Whitening of Minced Cod Flesh Using Dispersed Titanium Dioxide. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 73, 221–225.
- Mehdilo, A., Irannajad, M., Rezai, B., 2015. Chemical and mineralogical composition of ilmenite: Effects on physical and surface properties. *Minerals Engineering*, 70, 64–76.
- Meinhold, G., Anders, B., Kostopoulos, D., Reischmann, T., 2008. Rutile chemistry and thermometry as provenance indicator: an example from Chios Island, Greece. *Sedimentary Geology*, 203, 98–111.
- Meinhold, G., 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth Science Review*, 102, 1–28.
- Meinhold, G., Morton, A.C., Fanning, C.M., Whitham, A.G., 2011. U-Pb SHRIMP ages of detrital granulite-facies rutiles: further constraints on provenance of Jurassic sandstones on the Norwegian margin. *Geological Magazine*, 148 (3), 473–480.
- Meyer, M., John, T., Brandt, S., Klemd, R., 2011. Trace element composition of rutile and the application of Zr-in-rutile thermometry to UHT metamorphism (Epupa Complex, NW Namibia). *Lithos*, 126, 388–401.
- Moore, D.K., Cherniak, D.J., Watson, E.B., 1998. Oxygen diffusion in rutile from 750 to 1000 °C and 0.1 to 1000 MPa. *American Mineralogist*, 83, 700–711.
- Morton, A.C., 1985. Heavy minerals in provenance studies. In: Zuffa, G.G. (Ed.), *Provenance of arenites*. Reidel, Dordrecht, 249–277.
- Morton, A.C., Hallsworth, C.R., 1994. Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 90, 241–256.
- Morton, A.C., Hallsworth, C.R., 1999. Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology*, 124 (1–4), 3–29.
- Morton, A.C., Whitham, A.G., Fanning, C.M., 2005. Provenance of late cretaceous to paleocene submarine fan sandstones in the Norwegian Sea: integration of heavy mineral, mineral chemical and zircon age data. *Sedimentary Geology*, 182, 3–28.
- Morton, A.C., Hallsworth, C., 2007. Stability of detrital heavy minerals during burial diagenesis. In: Mange, M.A., Wright, D.T. (Eds.), *Heavy minerals in use. Developments in Sedimentology*, 58, 215–245.

- Morton, A.C., Chenery, S., 2009. Detrital rutile geochemistry and thermometry as guides to provenance of Jurassic–Paleocene sandstones of the Norwegian Sea. *Journal of Sedimentary Research*, 79, 540–553.
- Mposkos, E.D., Kostopoulos, D.K., 2001. Diamonds, former coesite and supersilicic garnet in metasedimentary rocks from the Greek Rhodope: a new ultrahighpressure metamorphic province established. *Earth and Planetary Science Letters*, 192, 497–506.
- Müller, A., Halls, C., 2005. Rutile-the tin-tungsten host in the intrusive tourmaline breccia at Wheal Remfry, SW England. In: Mao, J., Bierlein, F.P. (Eds.), *Mineral Deposit Research: Meeting the Global Challenge*, 441–444.
- Münker, C., Pfänder, J.A., Weyer, S., Büchl, A., Kleine, T., Mezger, K., 2003. Evolution of planetary cores and the Earth–Moon system from Nb/Ta systematic. *Science*, 301, 84–87.
- Murphy, P., Frick, L., 2006. Titanium, in Kogel, J.E., Trivedi, N.C., Barker, J.M., and Krukowski, S.T., eds., *Industrial minerals and rocks (7th ed.)*: Littleton, Colo., Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 987–1003.
- Murthy, D.S.R., Gomathy, B., Bose, R., Rangaswamy, R., 1998. A rapid method for the chemical characterization of ilmenites using ICP-AES. *Atomic Spectroscopy* 19 (1), 14–17.
- Mustafa, K., Oya, C., Kayhan, I., Kübra Gül, E., 2018. The origin and geochemical characteristics of rutile in eluvial and fluvial-alluvial placers and quartz veins of the Menderes Massif from the Neoproterozoic Pan-African Belt, Western Turkey. *Journal of African Earth Sciences*, 143, 10–27.
- Mvondo, H., den Brok, S.W.J., Mvondo Ondoa, J., 2003. Evidence for symmetric extension and exhumation of the Yaoundé nappe (pan-African Fold belt, Cameroon). *Journal of African Earth Sciences*, 36, 215–231.
- Mvondo, H., Owona, S., Mvondo Ondoa, J., Essono, J., 2007. Tectonic evolution of the yaoundé segment of the neoproterozoic central african orogenic belt in the southern Cameroon. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 44, 433–444.
- Nabi, D., Aslam, I. and Qazi, I.A., 2009. Evaluation of the adsorption potential of titanium dioxide nanoparticles for arsenic removal. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 402–408.
- Ndjigui, P-D., Badinane, M.F.B., Nyeck, B., Nandjip, H.P.K., Bilong P., 2013. Mineralogical and geochemical features of the coarse sapolite developed on orthogneiss in the SW of Yaoundé, South Cameroon. *Journal of Africa Earth Sciences*, 79, 125–142.

- Nédélec, A., Macaudière, J., Nzenti, J.P., Barbey, P., 1986. Evolution structurale et métamorphique des schistes de Mbalmayo (Cameroun). Implication pour la structure de la zone mobile d'Afrique centrale au contact du craton. *Comptes Rendus Sciences*, 303, 75–80.
- Nesbitt, H.W., Young, G., 1982. Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. *Nature*, 299 (5885), 715 p.
- Nesbitt, H.W., Young, G., 1984. Prediction of some weathering trends of plutonic and volcanic rocks based on thermodynamic and kinetic considerations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 48 (7), 1523–1534.
- Nesbitt, H., Young, G., McLennan, S., Keays, R., 1996. Effects of chemical weathering and sorting on the petrogenesis of siliciclastic sediments, with implications for provenance studies. *Journal of Geology*, 104 (5), 525–542.
- Nga Essomba Tsoungui, P.E., Ganno, S., Tanko Njiosseu, E.L., Ndema Mbongue, J.L., Kamguia Woguia, B., Soh Tamehe, L., Takodjou Wambo, J.D., Nzenti, J.P., 2020. Geochemical constraints on the origin and tectonic setting of the serpentinized peridotites from the Paleoproterozoic Nyong series, Eseka area SW Cameroon. *Acta Geochimica*, 39 (3), 404–422.
- Ngnotué, T., Ganno, S., Nzenti, J.P., Schulz, B., Tchato, D.T., Suh, C.E., 2012. Geochemistry and geochronology of peraluminous high-K granitic leucosomes of Yaoundé series (Cameroon): evidence for a unique Pan-african magmatism and melting event in north equatorial Fold Belt. *International Geoscience Journal*, 3, 525–548.
- Ngo Bidjeck Bondje, L.M., Bineli Betsi, T., Mama Ngah, L.N.Y., Ngo Belnoun, R.N., Molotouala, C.A., McFarlane, C., Bitom, L.D., 2020. Geochemistry of rutile from the Pan-African Yaoundé Metamorphic Group: implications for provenances and condition of formation. *Journal of African Earth Sciences*, <https://doi.org/10.1016/j>.
- Nguetnkam, J.P., Yongue Fouateu R., Bitom, D., Bilong, P., Volkoff, P., 2006. Etude pétrologique d'une formation latéritique sur granite en milieu tropical forestier sud-camerounais (Afrique centrale) mise en évidence de son caractère polyphasé. *Etude et Gestion des Sols*, 13 (2), 89–102.
- Nichols, G., Kusnama, Hall, R., 1991. Sandstones of arc and ophiolite provenance in a backarc basin, Halmahera, eastern Indonesia. In: Morton, A.C., Todd, S.P., Haughton, P.W.D. (Eds.), *Developments in sedimentary provenance studies*. Geological Society, London, 57, 291–303.

- Nkoumbou, C., Yonta Ngouné, C., Villiéras, F., Njopwouo, D., Yvon, J., Ekodeck, G.E., Tchoua, F.M., 2006. Découverte de roches à affinité ophiolitiques dans la chaîne panafricaine au Cameroun : les talcschistes de Ngoung, Lamal Pougué et Bibodi Lamal. *Comptes Rendus Géoscience*, 338, 1167–1175.
- Nkoumbou, C., Barbey, P., Yonta-Ngouné, C., Paquette, J.L., Villiéras, F., 2014. Precollisional geodynamic context of the southern margin of the Pan–African fold belt in Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 99, 245–260.
- Noda, A., Takeuchi, M., Adachi, M., 2004. Provenance of the Murihiku Terrane, New Zealand: evidence from the Jurassic conglomerates and sandstones in Southland. *Sedimentary Geology*, 164, 203–222.
- Nordstrom, K. F., 1977. The use of grain size statistics to distinguish between high and moderate-energy beach environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 47 (3), 1287–1294.
- Nsifa, N.E., Tchameni, R., Nedelec, A., Siqueira, R., Pouclet, A., Bascou, J., 2013. Structure significance and petrology of Pan-African nepheline syenites from the South West Cameroon: implication for their emplacement mode, petrogenesis and geodynamic significance. *Journal of African Earth Sciences*, 87, 44–58.
- Ntep Gwet, P., Dupuy, J.J., Matip, O., Fombutu, F.A., Kalngui, E., 2001. Ressources minérales du Cameroun. Notice de la carte thématique des ressources minérales du Cameroun sur fond géologique. Sopecam, Yaoundé, 375 p.
- Nyobe, J. M., Sababa. E., Bayiga, E. C., Ndjigui, P-D., 2018. Mineralogical and geochemical features of alluvial sediments from the Lobo watershed (Southern Cameroon): Implications for rutile exploration. *Compte-Rendu Geoscience*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.crte.2017.08.003>.
- Nzenti, J.P., Barbey, P., Macaudière, J., Soba, D., 1988. Origin and evolution of the late Precambrian high-grade Yaounde gneisses (Cameroon). *Precambrian Research*, 38, 91–109.
- Okay, N., Zack, T., Okay, A.I., Barth, M., 2011. Sinistral transport along the TransEuropean Suture Zone: detrital zircon-rutile geochronology and sandstone petrography from the Carboniferous flysch of the Pontides. *Geological Magazine*, 148 (3), 380–403.
- Oliva, P., Viers, J., Dupré, B., 2003. Chemical weathering in granitic environments. *Chemical Geology*, 202, 225–256.
- Olivry, J.C., 1987. Fleuves et rivières du Cameroun. MESRES-ORSTOM. Collection Monographies Hydrologiques ORSTOM, 9, 733 p.

- Owens, B.E., Pasek, M.A., 2007. Kyanite quartzites in the Piedmont province of Virginia. Evidence for a possible high-sulfidation system. *Economic Geology*, 102, 495–509.
- Owona, S., 2008. Archaean, Eburnean and Pan-African Junction in the South of Yaoundé (Cameroon). Unpubl. Thesis, Univ. Douala, 213 p.
- Owona, S., Schulz, B., Ratsbacher, L., Mvondo-Ondoa, J., Ekodeck, G.E., Tchoua, F., Affaton, P., 2011. Pan-African metamorphic evolution in the southern Yaoundé Group (Oubanguide Complex, Cameroon) as revealed by EMP–monazite dating and thermobarometry of garnet metapelites. *Journal of African Earth Sciences*, 59, 125–139.
- Owona, S., Tichomirowa, M., Ratsbacher, L., Mvondo Ondoa, J., Youmen, D., Pfander, J., Tchoua, F.M., Affaton, P., Ekodeck, G.E., 2012. New igneous zircon Pb/ Pb and metamorphic Rb/Sr ages in the Yaoundé Group (Cameroon, Central Africa): implications for the Central African fold belt evolution close to the Congo Craton. *International Journal of Earth Sciences*, 101, 1689–1703.
- Parfenoff, A., Pomerol, C., Tourenq, J., 1970. Les minéraux en grains. Méthodes d'étude et détermination. Masson et Compagnie Edition. Paris, 571 p.
- Parker, A., 1970. An index of weathering for silicate rocks. *Geological Magazine*, 107 (6), 501–504.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J., 2011. Iolite: freeware for the visualization and processing of mass spectrometric data. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (12), 2508–2518.
- Pellant, C., 1994. Roches et minéraux: le guide visuel de plus 500 spécimens des roches et minéraux à travers le monde. *Eye Witness Handbook-Rocks and Minerals*, 256 p.
- Penaye, J., Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Nzenti, J.P., 1993. U-Pb and Sm-Nd preliminary geochronologic data on the Yaoundé Group, Cameroon: reinterpretation of the granulitic rocks as the suture of a collision in the ‘‘Centrafrican belt. *Comptes Rendus Geosciences*, 317, 789–794.
- Penaye J., Toteu S.F., Tchameni R., Van Schmus W.R., Tchakounte J., Ganwa A., Minyem D., Nsifa, N.E., 2004. The 2.1 Ga West Central African Belt in Cameroon. *Journal of African Earth Sciences*, 39, 159-164.
- Pettijohn, P.J., 1975. *Sedimentary Rock*. Harper & Row, N.Y. (3rd ed.), 628 p.
- Pin, C., Poidevin, J.L., 1987. U-Pb zircon evidence for Pan-African granulite facies metamorphism in the Central African Republic. A new interpretation of the high grade series of the northern border of the Archaean Congo carton. *Precambrian Research*, 36, 303–312.

- Pinot, J.P., 1994. Manipulations sédimentologiques courantes. M.W. TURGAL.07.SEDI, 118 p.
- Pirkle, F.L., Pirkle, W.A., Pirkle, E.C., 2007. Heavy-mineral sands of the Atlantic and Gulf coastal plains. USA. In: Mange, M., Wright, D.T. (Eds.), Heavy Minerals In Use. Developments in Sedimentology, 58, 1145–1232.
- Pownceby, M.I., Sparrow, G.J., Fisher-White, M.J., 2008. Mineralogical characterization of Eucla Basin ilmenite concentrates -first results from a new global resource. Mineral Engineering, 21, 587–597.
- Price, J.R., Velbel, M.A., 2003. Chemical weathering indices applied to weathering profiles developed on heterogeneous felsic metamorphic parent rocks. Chemical Geology, 202 (3-4), 397–416.
- Putnis, A., Wilson, M.M., 1978. A study of iron-bearing rutiles in the paragenesis TiO_2 - Al_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 . Mineralogical Magazine, 42, 255–263.
- Rabbia, O.M., Hernández, L.B., French, D.H., King, R.W., and Ayers, J.C., 2009. The El Teniente porphyry Cu-Mo deposit from a hydrothermal rutile perspective. Mineralium Deposita, 44 (8), 849–866.
- Rahman, A., Tardio, J., Bhargava, S.K., Zaman, M.N., Mehedi Hasan, A.S.M., Torpy, A., Pownceby, M.I., 2020. Comparison of the chemistry and mineralogy of ilmenite concentrates sourced from fluvial (Brahmaputra River) and beach placer (Cox's Bazar) deposits, Bangladesh. Ore Geology Reviews, doi: <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103271>.
- Rahman, M.M., Hasan, M.F., Mehedi Hasan, A.S.M., Alam, M.S., Biswas, P.K., Zaman, M.N., 2021. Chemical weathering, provenance, and tectonic setting inferred from recently deposited sediments of Dharla River, Bangladesh. Journal of Sedimentary Environments, 6, 73–91.
- Rao, D.S., Sengupta, D., 2014. Electron Microscopic Studies of ilmenite from the Chhatrapur coast, Odisha, India, and their implications in processing. Journal of Geochemistry, 8, 1–8.
- Reyneke, L., Wallmach, T., 2007. Characterization of FeTi-oxide species occurring in the Ranobe heavy mineral deposit, Madagascar. The 6th International Heavy Minerals Conference 'Back to Basics'. The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 151–158.
- Rice, C., Darke, K., Still, J., 1998. Tungsten-bearing rutile from the Kori Kollo gold mine Bolivia. Mineral. Magazine, 62, 421–429.

- Rivière, A., 1977. *Méthodes granulométriques. Techniques et interprétations.* Masson, Paris, 170 p.
- Rose, E.R., 1969. Geology of titanium and titaniferous deposits of Canada. Geological Survey of Canada, Economic Geology Report, 25, 177 p.
- Roser, B.P., Korsch, R.J., 1986. Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂ content and K₂O/Na₂O ratio. *Journal of Geology*, 94, 635–650.
- Roser, B.P., Korsch, R.J., 1988. Provenance signatures of sandstone-mudstone suites determined using discriminant function analysis of major-element data. *Chemical Geology*, 67 (1–2), 119–139.
- Roser, B.P., Ishiga, H., Lee, H.K., 2000. Geochemistry and provenance of Cretaceous sediments from the Eusing block, Gyeongsang Basin, Korea. *Journal of Geological Society of Japan*, 57, 155–170.
- Roux, P. J., Rojax, M. E., 2007. Sediment transport patterns determined from grain size parameters: Overview and state of the art. *Sédimentary Geology*, 202 (3), 473–488.
- Rozendaal, A., Philander, C., Carelse, C., 2009. Characteristics, recovery and provenance of rutile from the Namakawa sand heavy mineral deposit, South Africa. The 7th International Heavy Mineral Conference <what next>, the South African institute of Mining and Metallurgy.
- Rubey, W.W., 1933. The size-distribution of heavy minerals within a water-laid sandstone. *Journal of Sedimentary Petrology*, 3, 3–29.
- Rudnick, R.L., Barth, M., Horn, I., McDonough, W.F., 2000. Rutile-bearing refractory eclogites: missing link between continents and depleted mantle. *Science*, 287, 278–281.
- Rudnick, R.L., Gao, S., 2003. Composition of the Continental Crust. In: Rudnick, R.L., Ed., *Treatise of Geochemistry*, 3, Elsevier, Amsterdam, 1–64.
- Sahu, B.K., 1964. Depositional mechanisms from the size analysis of clastic sediments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 34, 73–83.
- Saravanan, S., Chandrasekar, N., Jeevivek, V., 2013. Temporal and spatial variation in the sediment volume along the beaches between Ovari and Kanyakumari (SE India). *International Journal of Sedimentary Research*, 28 (3), 384–395.
- Schmidt, A., Weyer, S., John, T., Brey, G.P., 2009. HFSE systematics of rutile-bearing eclogites: new insights into subduction zone processes and implications for the Earth's HFSE budget. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73, 455–468.

- Scott, K.M., 2005. Rutile geochemistry as a guide to porphyry Cu–Au mineralization, Northparkes, New South Wales, Australia. *Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis*, 5, 247–253.
- Sengün, F., Zack, T., Dunkl, I., 2020. Provenance of detrital rutiles from the Jurassic sandstones in the Central Sakar ya Zone, NW Turkey: U–Pb ages and trace element geochemistry. *Chemie der Erde Geochemistry*, <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125667>.
- Singh, P., 2009. Major, trace and REE geochemistry of the Ganga River sediments: Influence of provenance and sedimentary processes. *Chemical Geology*, 266 (3), 242–255.
- Sheldon, H.A., Wheeler, J., 2003. Influence of pore fluid chemistry on the state of stress in sedimentary basins. *Geology*, 31 (1), 59–62.
- Smythe, D.J., Schulze, D.J., Brenan, J.M., 2008. Rutile as a kimberlite indicator mineral: minor and trace element geochemistry. 9th International Kimberlite Conference, Extended Abstract, No. 9IKC-A-00193.
- Soh Tamehe, L., Wei, C., Ganno, S., Rosiere, C.A., Nzenti, J.P., Ebotehouna, C.G., Lu, G., 2021. Depositional age and tectonic environment of the Gouap banded iron formations from the Nyong group, SW Cameroon: Insights from isotopic, geochemical and geochronological studies of drill core sample. *Geoscience Frontiers*, 12, 549–572.
- Stamper, J.W., 1970. Titanium, *in* Mineral facts and problems 1970: U.S. Bureau of Mines Bulletin, 650, 773–794.
- Stanaway, K.J., 1994. Overview of titanium dioxide feedstocks. *Mining Engineering*, 46, 1367–1370.
- Stanaway, K., 1996. The Eastern North America titanium province. A review: Lithology and Mineral Resources, 32, 509–517.
- Stendal, H., Toteu, S.F., Frei, R., Penaye, J., Nje, L., Bassahak, J., Nni, J., Kankeu, B., Ngako, V., Hell, J.V., 2006. Derivation of detrital rutile in the yaoundé region from the neoproterozoic Pan–african belt in southern Cameroon (central Africa). *Journal of Africa Earth Sciences*, 44 (4–5), 443–458.
- Stickle, J.r., Kern, S., Wold, A., Heller, G.S., 1967. Magnetic Resonance and Susceptibility of Several Ilmenite Powders. *Physical Review*, 164 (2), 765–767.
- Stockli, D.F., Wolfe, M.R., Blackburn, T.J., Zack, T., Walker, J.D., Luvizotto, G.L., 2007. He diffusion and (U–Th)/He thermochronometry of rutile. *Eos, Transactions of the American Geophysical Union, Fall Meeting Supplement, Abstract V23C-1548*.
- Stwertka, A., 1998. *Guide to the Elements*. Revised Edition, Oxford University Press, London.

- Suchel, 1987. Les climats du Cameroun. Tome III. Thèse Univ. St. Etienne, 1186 p.
- Sugitani, K., Yamashita, F., Nagaoka, T., Yamamoto, K., Minami, M., Mimura, K., Suzuki, K., 2006. Geochemistry and sedimentary petrology of Archean clastic sedimentary rocks at Mt. Goldsworthy, Pilbara Craton, Western Australia: evidence for the early evolution of continental crust and hydrothermal alteration. *Precambrian Research*, 147 (1–2), 124–147.
- Sun, S.S., McDonough, W.F., 1989. Chemical and isotopic systematics of oceanic basalts; implications for mantle composition and processes. In: *Magmatism in the ocean basins*. Saunders AD and Norry MJ (Editors). Geological Society of London, 42, 313–345.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The continental crust: Its composition and evolution*. Blackwell Scientific Publications, 312 p.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1995. The geochemical evolution of the continental crust. *Reviews of Geophysics*, 33, 241–265.
- Taylor, R.K.A., Scanlon, T.J., Moore, D.E., Reaveley, B.J., 1996. The critical importance of high quality ilmenite for the TiO₂ pigment industry. 12th Industrial Minerals International Congress, 61–70.
- Tchakounté, J.N., Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Penaye, J., Deloule, E., Mvondo Ondo, J., Bouyo Houketchang, M., Ganwa, A.A., White, W., 2007. Evidence of ca 1.6 Ga detrital zircon in the Bafia Group (Cameroon): implication for the chronostratigraphy of the Pan African Belt north on the Congo craton. *Compte Rendus Geoscience*, 339, 132–142.
- Tchakounté, J., Eglinger, A., Toteu, S.F., Zeh, A., Nkoumbou, C., Mvondo-Ondo, J., Penaye, J., De Wit, M., Barbey, P., 2017. The adamawa-yadé domain, a piece of archaean crust in the neoproterozoic central african orogenic belt (Bafia area, Cameroon). *Precambrian Research*, 299, 210–229.
- Tetsopgang, S., Suzuki, K., Njonfang, E., 2008. Petrology and CHIME geochronology of Pan-African high K and Sr/Y granitoids in the Nkambe area, Cameroon. *Gondwana Research*, 14, 686–699.
- Thompson, R.N., Fowler, M.B., 1986. Subduction-related shoshonitic and ultrapotassic magmatism: a study of Siluro-Ordovician syenites from the Scottish Caledonites. *Contribution Mineralogy Petrology*, 94, 507–522.
- Thompson, M., Walsh, J.N., 1989. *Inductively Coupled Plasma Spectrometry*. Chapman and Hill, New York, 315 p.
- Tomkins, H.S., Powell, R., Ellis, D.J., 2007. The pressure dependence of the zirconium-in rutile thermometer. *Journal of Metamorphic Geology*, 25, 703–713.

- Tonje, J.C., Ndjigui, P.D., Nyeck, B., Bilong, P., 2014. Geochemical features of the Matomb alluvial rutile from the Neoproterozoic Pan-African belt, southern Cameroon. *Chemie der Erde*, 74, 557–570.
- Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Penaye, J., Nyobe J.B., 1994. U-Pb and Sm–Nd evidence for Eburnean and Pan-African high-grade metamorphism in cratonic rocks of southern Cameroon. *Precambrian Research*, 67, 321–347.
- Toteu, S.F., Yongue Fouateu, R., Penaye, J., Tchakounte, J., Seme Mouangue, A.C., Van Schmus, W.R., Deloule, E., Stendal, H., 2006. U–Pb dating of plutonic rocks involved in the nappe tectonic in southern Cameroon: conséquence for the Pan-African fold belt. *Journal of African Earth Sciences*, 44, 479–493.
- Triebold, S., Von Eynatten, H., Zack, T., 2005. Trace elements in detrital rutile as provenance indicator: a case study from the Erzgebirge, Germany. In: Haas, H., Ramseyer, K., Schlunegger, F. (Eds.), *Abstracts. Schriften Dt Ges Geowiss, Schriftenr*, 38, 144–145.
- Triebold, S., von Eynatten, H., Luvizotto, G.L., Zack, T., 2007. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: an example from the Erzgebirge, Germany. *Chemical Geology*, 244, 421–436.
- Um, I., Choi, M., Bahk, J., Song, Y., 2013. Discrimination of sediment provenance using rare earth elements in the Ulleung Basin, East/Japan Sea. *Marine Geology*, 346, 208–219.
- Urban, A.J., Hoskins, B.F., Grey, I.E., 1992. Characterization of V–Sb–W-bearing rutile from the Hemlo gold deposit, Ontario. *Canadian Mineralogist*, 30, 319–326.
- USGS, 2021. Titanium and Titanium Dioxides. Annual publication, 174–175.
- Vallerie, 1995. La pédologie. In *Atlas regional Sud-Cameroun ORSTOM*, 10–11.
- Van Gosen, B.S., Fey, D.I., Shah, A.K., Verplanck, P.J., Hoefen, T.M., 2014. Deposit model for heavy-mineral sands in coastal environments. Reston, VA: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report, 2010–5070-L.
- van Loon, A.J., Mange, M.A., 2007. In Situ’ dissolution of heavy minerals through extreme weathering, and the application of the surviving assemblages and their dissolution characteristics to correlation of Dutch and German Silver Sands. In: Mange, M.A., Wright, D.T. (Eds.), *Heavy minerals in use. Developments in Sedimentology*, 58, 189–213.
- Verma, S.P., Díaz-Gonzalez, L., Armstrong-Altrin, J.S., 2016. Application of a new computer program for tectonic discrimination of Cambrian to Holocene clastic sediments. *Earth Sciences India*, 9, 151–165.

- von Eynatten, H., Gaupp, R., 1999. Provenance of Cretaceous synorogenic sandstones in the Eastern Alps: constraints from framework petrography, heavy mineral analysis and mineral chemistry. *Sedimentary Geology*, 124 (1–4), 81–111.
- Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B., 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contribution Mineralogy Petrology*, 151, 413–433.
- Weissbrod, T., Bogoch, R., 2007. Distribution pattern and provenance implications of the heavy minerals in Neoproterozoic to Mesozoic siliciclastic successions in the AraboNubian Shield and its northern periphery: a review. In: Mange, M.A., Wright, D.T. (Eds.), *Heavy minerals in use: Developments in Sedimentology*, 58, 647–676.
- Wentworth, K. C., 1922. A scale of grade and class terms for clastic sediments. *Journal of Geology*, 30, 377–392.
- White, A.F., Peterson, M.L., Hochella, M.F., 1994. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58 (8), 1859–1875.
- Williams, S., Cesbron, F., 1977. Rutile and apatite: useful prospecting guides for porphyry copper deposits. *Mining Magazine*, 41 p.
- Williams, V.A., 1990. WIM 150 detrital heavy mineral deposit. In: Hughes, F.E., Ed., *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*, Monograph 14. Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1609–1614.
- Xu, Z., Qi, L., Shian, G., Shang, J.K., 2010. As (III) removal by hydrous titanium dioxide prepared from one-step hydrolysis of aqueous $TiCl_4$ solution. *Water Research*, 44, 5713–5721.
- Yonta-Ngouné, C., Nkoumbou, C., Barbey, P., Le Breton, N., Montel, J.M., Villières, F., 2010. Geological context of the boumyebel talcschists (Cameroon): inferences on the pan-african belt of central Africa. *Compte Rendus Geosciences*, 342, 108–115.
- Yonygue-Fouateu R., 1986. Contribution à l'étude pétrologique de l'altération et des faciès de cuirassement ferrugineux des gneiss migmatitiques de la région de Yaoundé. Thèse de doctorat, Univ. Yaoundé I, Yaoundé, Cameroun, 241 p.
- Zack, T., Kronz, A., Foley, S. F., Rivers, T., 2002. Trace element abundances in rutiles from eclogites and associated garnet mica schists. *Chemical Geology*, 184, 97–122.
- Zack, T., von Eynatten, H., Kronz, A., 2004a. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sedimentary Geology*, 171 (1–4), 37–58.
- Zack, T., Moraes, R., Kronz, A., 2004b. Temperature dependence of Zr in rutile: empirical calibration of a rutile thermometer. *Contribution Mineralogy Petrology*, 148, 477–488.

- Zack, T., Stockli, D.F., Luvizotto, G.L., Barth, M., Belousova, E., Wolfe, M.R., Hinton, R. W., 2011. In situ U–Pb rutile dating by LA–ICP–MS. ^{208}Pb correction and prospects for geological applications. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 162 (3), 515–530.
- Zack, T., Kooijman, E., 2017. Petrology and geochronology of rutile. *Mineralogy and Geochemistry*, 83, 443–467.
- Zheng, Y.F., Fu, B., Gong, B., Li, L., 2003. Stable isotope geochemistry of ultrahigh pressure metamorphic rocks from the Dabie–Sulu orogen in China: implications for geodynamics and fluid regime. *Earth-Science Reviews*, 62, 105–161.
- Zheng, Y.F., Xia, Q.X., Chen, R.X., Gao, X.Y., 2011. Partial melting, fluid supercriticality and element mobility in ultrahigh-pressure metamorphic rocks during continental collision. *Earth Science Review*, 107, 342–374.

PUBLICATIONS



Trace element geochemistry and U–Pb ages of alluvial rutiles from a neoproterozoic coastal area, southwestern Cameroon: Implication for source rocks

Belinga Belinga Cédric^{a,*}, Ekomane Emile^a, Bineli Betsi Thierry^c,
 Ngo Bandong Patricienne Marie Carly^a, Ashukem Ethel Nkongho^a, Bokanda Ekoko Eric^d,
 Ingom Marthe Falonne^a, Tonye Marie Diane^a, Onana Enama Léandre^a, Bisse Salomon Bertrant^b

^a Department of Earth Sciences, University of Yaoundé I, P.O BOX: 812, Yaoundé, Cameroon

^b Geology and Mining Exploitation College, University of Ngaoundéré, P.O BOX: 454, Ngaoundéré, Cameroon

^c Department of Mining and Geological Engineering, Botswana University of Science and Technology, Private Bag 16, Palapye, Cameroon

^d Department of Geology, University of Buea, P.O BOX: 63, Buea, Cameroon

ARTICLE INFO

Keywords:

Alluvial rutile
 Yaoundé group
 Nepheline syenite
 Pan-african orogeny

ABSTRACT

This study focuses on alluvial rutile from Nkolembonda in the southwestern Cameroon. The studied rutile grains were analyzed using mineral chemistry and geochronology. Rutile chemistry shows Cr, Nb and Zr concentrations varying from 418 to 582 ppm, from 201 to 4070 ppm and from 60 to 272 ppm, respectively. The source area discriminant diagram based on the Cr–Nb concentrations indicates that the majority of the investigated alluvial rutile is originated from metapelitic rocks, whereas few alluvial rutile grains are derived from metamafic rocks. The calculated rutile formation temperatures at $P = 10$ kbar (based on the Zr-in rutile geothermometry) vary from 528 to 635 °C, with an average temperature of 595 °C. Zr-in-rutile geothermometer yielded coincident temperatures for both metapelitic-and metamafic-derived rutiles. This demonstrates that the source rocks of the alluvial rutiles underwent similar metamorphic conditions and have similar metamorphic history.

The alluvial rutile LA-ICP-MS U–Pb dating yielded ages in the time range of ca 534 to 760 Ma, consistent with the age of the Pan-African orogeny. Trace-element compositions, Zr-in-rutile geothermometry and rutile LA-ICP-MS U–Pb geochronology show that alluvial rutile grains were derived from Middle to Late Neoproterozoic rocks that underwent amphibolite-facies metamorphism. Amphibolite-facies metamorphic rocks in the Yaoundé Group and nepheline metasyenite outcropping in the southwestern Cameroon coastal zone seem to be the primary source rocks for the alluvial rutile in the study area.

1. Introduction

Rutile predominantly occurs in medium-to high-grade metamorphic rocks, and rarely, in low-grade metamorphic rocks (Force, 1980, 1991) and in plutonic rocks such as granitoid and anorthosite (Deer et al., 1992). Rutile as a heavy mineral is of tremendous importance in the study of provenance and transportation history of sediments (Hedge et al., 2006). Sediments often carry a significant proportion of rutile and its robustness during diagenetic processes makes it a useful tool in sedimentary provenance studies as it retains geochemical fingerprint

from the source rock. In fact, rutile has a solid affinity for high field strength elements (HFSE), like Nb, Ta and Cr, which can help determine their source rock (Triebold et al., 2007; Zack et al., 2004a). Furthermore, rutile may be used to trace the proximity to their rock sources (Dill, 2007). The U–Pb geochronology performed on rutile gives either its crystallization age or the time at which lead (Pb) ceased diffusing within the rutile structure (closure/blocking temperature) during metamorphism (e.g. Zack et al., 2011), and Zr-in-rutile geothermometer with an appropriate calibration (e.g. Watson et al., 2006), reflects the conditions of the last metamorphic event (e.g. Triebold et al., 2007; Zack

* Corresponding author.

E-mail addresses: cbelingab@yahoo.com (B.B. Cédric), ekomanemile@yahoo.fr (E. Emile), binelit@biust.ac.bw (B.B. Thierry), patriciennebandong1@gmail.com (N.B. Patricienne Marie Carly), eashukem@yahoo.com (A.E. Nkongho), eric_ekoko@yahoo.com (B.E. Eric), ingomfalonne@gmail.com (I.M. Falonne), tonyediane2@gmail.com (T.M. Diane), leandreenama@gmail.com (O.E. Léandre), bissesalomonbertrant@yahoo.fr (B.S. Bertrant).

<https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2021.104399>

Received 27 May 2021; Received in revised form 9 October 2021; Accepted 11 October 2021

Available online 13 October 2021

1464-343X/© 2021 Published by Elsevier Ltd.

et al., 2004b). Combining U–Pb age data and trace element chemistry of alluvial rutile grains acts as a proxy to better constrain potential source lithologies (Şengün et al., 2020).

Rutile is known in southern Cameroon, especially in the Neoproterozoic Yaoundé Group's central portion (Tchakounté et al., 2017; Stendal et al., 2006; Mvondo et al., 2003; Nzenti et al., 1988), and is linked to the tectono-metamorphic event of the Pan-African Orogeny. Rutile-related studies have mostly concentrated in Nkol-Afamba, Sack-Bayeme and Fifinda (Ngo Bidjeck Bondje et al., 2020; Bineli Betsi et al., 2020), Lobo (Nyobe et al., 2018), Matomb (Tonje et al., 2014), and Dibang, Abong Mbang and Akonolinga (Stendal et al., 2006), with no study carried out in southwestern Cameroon, especially in coastal portion, whose Neoproterozoic Yaoundé Group imprinted other different rock types, with a wide variety of tectonic and metamorphic conditions. Also, in comparison to other minerals such as zircon, monazite, and garnet, rutile has received very little interest in terms of understanding the timing and degree of metamorphism in the Yaoundé Group. In this work, we present trace-element compositions and LA-ICP-MS (laser ablation inductively coupled mass spectroscopy) U–Pb geochronological data for rutile from four alluvial samples in order to constrain the provenance rocks. The results obtained allowed outlining the southwestern Cameroon alluvial rutile primary source rocks, as well as its genetic connection with Pan-African orogeny.

2. Geological setting

The study area, Nkolembonda, belongs to the Paleoproterozoic Nyong Complex. The Nyong Complex constitutes the northwestern margin of the Archaean Ntem Complex, which is the northwestern extension of the Congo Craton in southern Cameroon. The Nyong Complex was affected by transcurent shear zones that were coeval with the emplacement of the Yaoundé's nappe and along which plutonic bodies like the Mont des Eléphants nepheline metasyenite (591 ± 19 Ma, Lerouge et al., 2006) were emplaced during the Pan-African Orogeny. At around ca. 600 Ma (Toteu et al., 1994), this event overprinted Paleoproterozoic granulite assemblages (ca2050 Ma, Lerouge et al., 2006).

The nepheline metasyenites of the Nyong Complex are heterogeneous, characterized by banding of magmatic and metamorphic origins and derived from partial melting of the subcontinental lithospheric mantle (Nsifa et al., 2013). Detailed petrographic and geochemical information pertaining to the nepheline-bearing metasyenite are given in Nsifa et al. (2013). In summary, four lithological units can be distinguished: (1) clinopyroxene- and amphibole-bearing nepheline syenite; (2) biotite-bearing nepheline syenite; (3) garnet - biotite - amphibole-bearing nepheline syenites and (4) leucocratic and pegmatitic differentiates made up of nepheline, K-feldspar, sodalite, cancrinite and calcite.

The Yaoundé nappe corresponds to stacked metasedimentary Yaoundé Group thrust onto the Congo Craton (Tchakounté et al., 2007; Toteu et al., 1994; Nzenti et al., 1988; Nédélec et al., 1986). The Yaoundé Group has been shown to be the southern margin of the Central African Fold Belt (CAFB), which extends from the Atlantic coastline in Cameroon to southwest Sudan. The basement of Yaoundé Group is made up of two series: the Mbalmayo- Bengbis- Ayos and Yaoundé series (Maurizot et al., 1986). These series recrystallized under low-grade conditions and were affected by the Pan-African deformations. The Yaoundé series corresponds to metasedimentary and metaigneous rocks recrystallized under medium-to high-temperature metamorphic conditions at high pressure (600–800 °C, 9–12 kbar) during the Pan-African Orogeny (Yonta-Ngouné et al., 2010; Owona et al., 2011; Stendal et al., 2006; Nzenti et al., 1988). The tectonic evolution is considered to result from the superposition of two main deformation events (Mvondo et al., 2003, 2007): a first phase (D1) led to EW to NW–SE shortening and crustal thickening by nappe stacking; which was then overprinted by a second phase (D2) that led to generalized N–S and E–W extension with orogenic collapse and exhumation of the Yaoundé series. Estimates of

the age of the metamorphic peak temperatures remain unconstrained within the ca 600–620 Ma range (Owona et al., 2011), ca 522–719 Ma range (Bineli Betsi et al., 2020), and ca 620 Ma (Penaye et al., 1993).

The Yaoundé Group in the study area and especially at the vicinity of the nepheline metasyenite bodies is essentially composed of muscovite-bearing quartzites and micaschists. The other rocks at the vicinity of the nepheline metasyenite are high-grade orthopyroxene-bearing gneisses of the Paleoproterozoic Nyong Complex (Fig. 1).

3. Sampling and analytical methods

3.1. Sampling

Alluvial sediments were collected from different points along the rivers flowing around nepheline metasyenite in Nkolembonda. These collected sediment samples were panned for the extraction of rutile grains. Rutile grains bigger than 0.250 mm were selected for trace element and U–Pb analyses. With respect to the grain size criteria, four samples (sample ME15, ME12, ME20 and sample MEP3) enclosing a total of 10 rutile grains were sent to the laboratory at the Earth Sciences Department, University of New Brunswick (UNB), Canada, for mineral chemistry and geochronology. The five alluvial rutile grains from samples MEP3 and ME20 are generally sub rounded to elongated, displaying medium grained size of 0.3 cm in diameter (Fig. 2a and b). The one rutile from sample ME15 is typically sub rounded with a grain size of 1.3×0.9 cm (Fig. 2a). The four rutile grains from ME12 are heterogeneous in shape (angular to sub angular) and in size (0.4–1.2 mm; Fig. 2b). Polished thin sections were made from each of the four rutile samples at the Institute of Geological Research and Mining, Yaoundé, Cameroon, and analyzed by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS).

3.2. Analytical methods

Trace elements of alluvial rutiles were measured at the Department of Earth Sciences, University of New Brunswick (UNB), Canada, using a Resonetics M-50-LR 193 nm Excimer laser ablation system coupled to an Agilent 7700× ICP-MS and following the method described by Ngo Bidjeck Bondje et al. (2020) and here after briefly outlined.

Trace elements in alluvial rutile grains (^{27}Al , ^{53}Cr , ^{56}Fe , ^{29}Si , ^{49}Ti , ^{51}V , ^{90}Zr , ^{121}Sb , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{184}W , ^{208}Pb , ^{93}Nb , ^{95}Mo , ^{118}Sn , ^{232}Th , ^{238}U) were determined using a 45 μm (μm) spot size with the energy of 5 J/cm^2 (laser fluence) with a repetition rate of 3 Hz. The standards used were NIST610 (for tuning), NIST612 (primary standard), and BCR-2G (secondary standard). A 30 s background with a 30 s ablation counting time were used. Elemental quantification was carried out using the reduction scheme of the Iolite software (Paton et al., 2011). For rutile unknowns, TiO_2 was initially set to be 100 mass % during data reduction. The stoichiometric value of 59.94 wt % Ti in rutile was used for internal standardization, the rest being 40.06 wt %. Gas flow rates were 930 mL/min for argon, 300 mL/min for ultra-pure helium, and 2 mL/min for ultra-pure nitrogen. The ICP-MS was tuned for a full suite of elements, monitoring ^7Li , ^{47}Ti , ^{118}Sn , and ^{207}Pb while tuning, to ensure maximum sensitivity across the range of elements analyzed. Double-charged ion production and oxide production were monitored during tuning and kept below a level of 0.3% for the duration of the run. The sensitivities of heavy and medium isotopes were increased by using a second rotary pump. The use of backgrounds before and after each ablation permitted to calculate the detection limits.

For source area discrimination, the Cr and Nb contents were used. The temperature of each rutile grain was determined using Watson et al. (2006)'s Zr-in-rutile geothermometry method. This method assumes that rutile was in equilibrium with zircon and quartz in the host rock and that pressure was 10 kbar.

U–Pb dating of alluvial rutile was performed in the Department of Earth Sciences of the University of New Brunswick (NB), Canada, using a

Table 1

Trace-element compositions (ppm) and calculated temperature (°C) of investigated alluvial rutile grains.

Samples		ME15	MEP3-1	MEP3-2	MEP3-3	ME20-1	ME20-2	ME12-1	ME12-2	ME12-3	ME12-4
Elements	Number of analyses	30	12	11	11	15	14	11	11	12	12
Al (ppm)	Max.	1700	332	389	406	204	237	373	214	807	962
	Min.	58	153	161	158	118	160	144	101	11	61
	Av.	164	230	251	264	149	190	291	151	217	575
V (ppm)	Max.	1796	1693	1753	1718	1940	1992	1778	1756	1719	1717
	Min.	1796	1491	1588	1583	1130	1180	1662	1560	1713	1712
	Av.	1796	1617	1657	1679	1536	1689	1743	1596	1716	1714
Cr (ppm)	Max.	521	559	539	550	582	500	505	503	490	493
	Min.	439	435	440	418	468	426	472	444	487	488
	Av.	472	509	498	494	521	442	497	457	489	490
Fe (ppm)	Max.	3760	7040	13700	3289	9937	9505	9403	8664	3532	3642
	Min.	1413	2296	2375	2400	1037	1053	1142	1239	1047	1217
	Av.	2175	3563	4406	2765	4039	4309	3348	3831	2452	2458
Zr (ppm)	Max.	132	154	158	117	272	147	173	198	182	196
	Min.	111	104	103	105	81	60	122	139	115	139
	Av.	116	113	114	109	150	105	138	168	158	178
Nb (ppm)	Max.	983	3632	4022	3648	4040	4070	1960	2356	941	912
	Min.	201	2142	2354	2348	2108	2310	1750	1511	233	201
	Av.	341	3061	3214	2946	2426	2450	1795	2048	372	350
Mo (ppm)	Max.	1.75	1.41	1.54	1.55	2.9	3.7	1.94	2.5	1.31	1.42
	Min.	0.98	1.08	1.07	1.03	1.43	0.87	1.33	0.14	1.15	1.16
	Av.	1.22	1.25	1.32	1.22	2.4	1.85	1.59	0.63	1.21	1.24
Sn (ppm)	Max.	192	224	217	226	292	282	199	230	176	176
	Min.	130	197	194	192	104	101	112	111	117	112
	Av.	153	205	203	206	167	199	169	191	152	140
Hf (ppm)	Max.	7.21	6.5	6.74	5.95	8.49	5.29	6.29	6.11	5.41	5.38
	Min.	5.45	5.08	5.30	5.34	2.75	1.99	5.85	5.35	5.33	5.30
	Av.	5.98	5.55	5.72	5.58	4.99	3.5	6.1	5.55	5.38	5.34
Ta (ppm)	Max.	30	111	151	115	118	176	125	161	32	40
	Min.	13	77	100	89	61	121	108	119	12	23
	Av.	17	99	111	100	68	140	116	151	18	25
W (ppm)	Max.	76	177	405	294	114	113	420	218	81	94
	Min.	9	74	99	102	107	104	12	12	8	33
	Av.	16	148	191	149	100	108	119	72	39	61
U238 (ppm)	Max.	3.85	1.36	1.17	0.67	11.48	4.98	1.28	1.34	1.36	2.13
	Min.	0.31	0.34	0.31	0.24	2.76	2.15	0.20	0.21	0.29	0.30
	Av.	0.89	0.66	0.56	0.38	6.5	3.48	0.35	0.52	0.78	0.80
log(Cr/Nb)	Av.	0.14	-0.78	-0.81	-0.78	0.67	-0.74	-0.56	-0.65	0.12	0.15
Zr/Hf	Max.	18.31	23.69	23.44	19.66	32.04	27.79	28.00	32.00	34.00	36.00
	Min.	20.37	20.47	19.43	19.66	29.45	30.15	21.00	26.00	22.00	26.00
	Av.	19.40	20.36	19.93	19.53	30.06	30.00	30.00	30.00	29.00	33.00
Nb/Ta	Max.	33	33	27	32	34	23	16	15	29	23
	Min.	15	28	24	26	35	19	16	13	19	9
	Av.	20	31	29	29	36	18	15	14	21	14
T (°C)	Max.	616	627	629	608	635	588	600	610	603	609
	Min.	604	600	599	600	547	528	575	584	571	584
	Av.	607	605	606	603	589	564	583	598	593	602

Wavelength Resonetics Resolution M-50-LR 193 nm Excimer laser ablation system, coupled to an Agilent 7700× ICP-MS and following the method already described by Bineli Betsi et al. (2020) and here after summarized. All age data were acquired from 45 μm size spots during a 30 s ablation time and a 30 s washout background between each ablation. The repetition rate of the laser (pulses per second) was 3 Hz, with an on-sample fluence (energy) of 5 J/cm². Carrier gases were run at a rate of 930 ml/min for argon, 300 ml/min for ultra-pure helium, and 2 ml/min for ultra-pure nitrogen. Standards used were NIST610, R10 (primary rutile geochronology standard) and R13 (secondary rutile geochronology standard). Elemental quantification was made using the reduction scheme of the Iolite software (Paton et al., 2011).

During tuning, the heavy elements only were scrutinized (Pb, Th, U) and tuning was adjusted to maximize sensitivity on the heavy isotopes only (Bineli Betsi et al., 2020). Oxide production was kept below 0.3%. Detection limits were calculated using the backgrounds before and after each ablation. Following the identification of the source rocks based on Cr and Nb content (Fig. 3a), metamafic and metapelitic grains were separated in order to establish the age of each source. The Terra-Wasserburg intercept ages were calculated using Isoplot ver.3.09 (Ludwig, 2003). Except for the mass spectrometer sensitivity and age of

the flux monitor, errors were quoted at the 2-sigma (95% confidence) level and are spread from all sources.

Before age dating, characterization of the investigated rutile grains was done, using a Bruker M4 Tornado micro X-ray fluorescence (μ-XRF), housed in the Department of Earth Sciences, UNB. The color scale was normalized to the maximum X-ray counts for Ti (rutile) and Ti-Fe (ilmenite).

4. Results

4.1. Rutile geochemistry

Trace-element concentrations in ten rutile grains (including 3 in sample MEP3, 2 in sample ME20, 4 in sample ME12 and 1 in sample ME15) from the drainage area were measured, using LA-ICPMS, and the results are presented in Table 1.

In sample MEP3, the Cr and Nb concentrations range from 418-559 ppm and 2142-4022 ppm, respectively. The contents of Ta and Hf vary between 77 and 151 ppm, and between 5.08 and 6.74 ppm, respectively. All the three grains from sample MEP3 show a narrow range in Nb/Ta ratios that span between 24 and 33 with an average of 29. Other trace

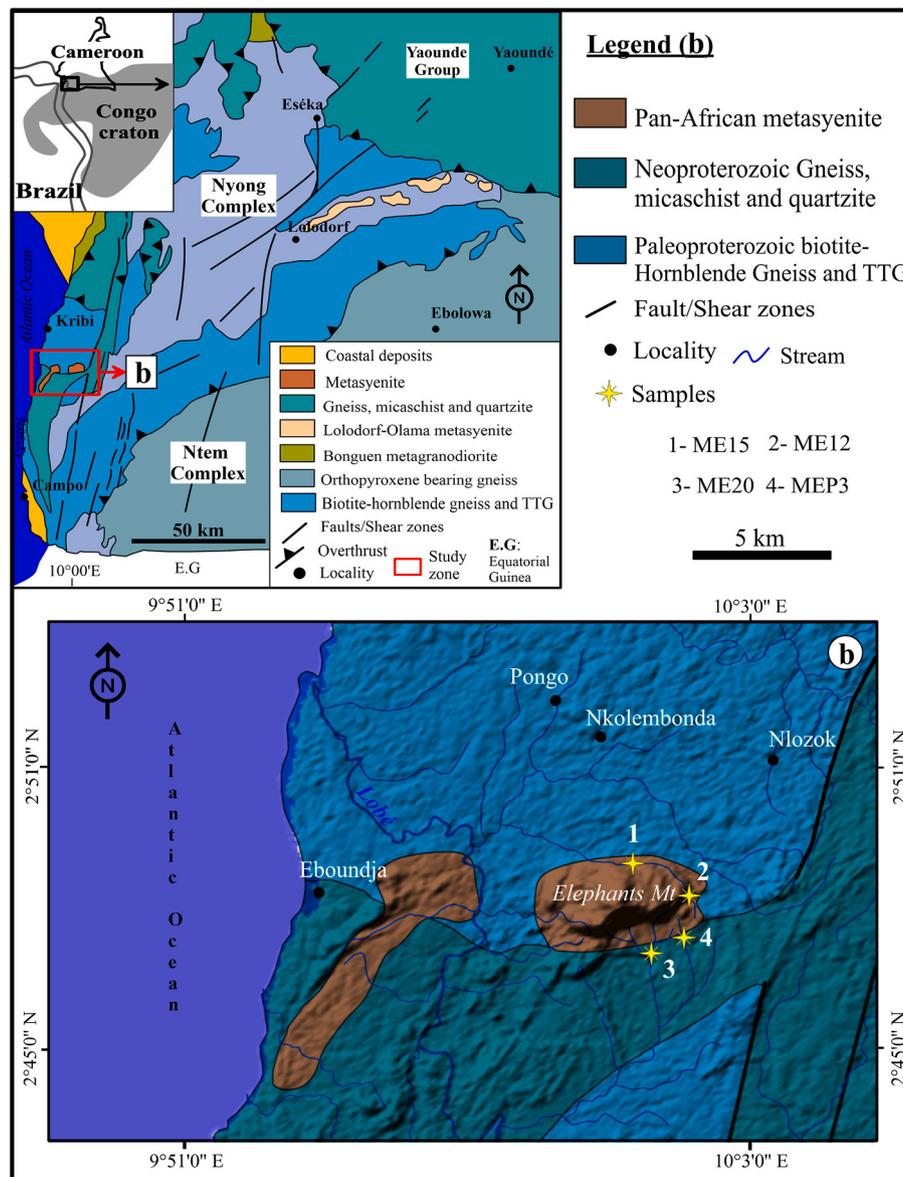


Fig. 1. (a) Geological map of South Cameroon (Moudiuh et al., 2020). The insets shows the location of the study area in northern corner of the Congo Craton. (b) Geological map of the study area.

elements such as Fe (2296–13700 ppm), Sn (192–226 ppm), W (74–405 ppm), and V (1491–1753 ppm) show elevated abundances, while U (0.24–1.36 ppm) yielded low concentrations.

Cr contents in rutile from ME15 are slightly variable (439–521 ppm; av. 472 ppm), while Nb show significant variation (201–983 ppm; av. 341). The Ta and Hf contents range from 13 to 30 ppm (av. 17 ppm) and 5.45–7.21 ppm (av. 5.98 ppm), respectively. The Fe content varies between 1413 and 3760 ppm. Sn and W have contents ranging between 130–192 ppm (av. 153 ppm) and 9–76 ppm (av. 16 ppm), respectively. The V content is characterized by a similar high value (1796 ppm) for all analysis spots. The Nb/Ta ratios range from between 15 and 33.

Cr and Nb contents in rutile from ME20 range from 426 to 582 ppm and 4070 to 2108 ppm, respectively. They also have 61–176 ppm Ta, 1.99–8.49 ppm Hf, 101–292 ppm Sn, 104–114 ppm W, 1130–1992 ppm V, and 1037–9937 ppm Fe (Table 1). Nb/Ta range from 34 to 19.

Rutile grains from ME12 contain relatively high Nb (201–2356 ppm), V (1712–1778 ppm), Fe (1047–9403 ppm) contents, and relatively low abundance of Cr (444–505 ppm), Ta (18–161 ppm), Sn (111–230 ppm), W (8–420 ppm), Hf (5.30–6.29 ppm), Mo (0.14–2.5 ppm), and U (0.20–2.13 ppm) contents.

4.2. Zr-in-rutile thermometry

Zr-in rutile temperatures obtained from the calibration of Watson et al. (2006) are listed in Table 1 and illustrated in Fig. 3b. In MEP3, alluvial rutile Zr contents fall within 103–158 ppm, and corresponding Zr-in rutile temperatures range from 599 to 629 °C, with an average of 605 °C. Zirconium contents in the ME15 alluvial rutile vary from 111 to 132 ppm and consistent with Zr-in rutile temperatures ranging from 604 to 616 °C, with an average of 607 °C. Rutile from sample ME20 has Zr-concentrations ranging between 60 and 272 ppm, corresponding to temperatures of 528–635 °C, with an average of 577 °C; whereas, sample ME12 has 122–198 ppm Zr contents, which yielded the temperatures of 571–610 °C with an average of 594 °C.

4.3. U–Pb geochronology

Twenty two (22) U–Pb dates close to concordia with 2σ error ellipses (Fig. 5a, c) and combined histograms (Figs. 5b, d) were obtained from ten alluvial rutile grains. U contents of the dated grains ranged from 0.26 to 11.48 ppm. Eight analyses from metamafic rutile grains gave a Tera-

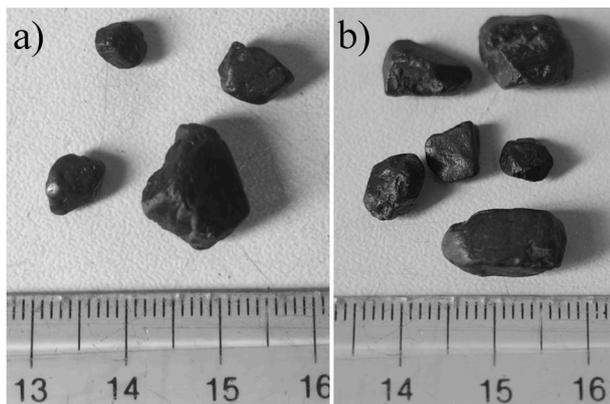


Fig. 2. Photograph of alluvial rutile grains from Nkolembonda.

Wasserburg lower intercept age of 534 ± 21 Ma ($n = 8$, MSWD = 2; Fig. 5a). The $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ range from 498 to 568 Ma (Fig. 5b), with a main peak age of 530 Ma. On the other hand, 14 analyses from metapelitic rutile grains yielded a Tera-Wasserburg lower intercept age of 760 ± 77 Ma ($n = 34$, MSWD = 1.8; Fig. 5c) and The $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ range from 640 to 920 Ma (Fig. 5d), with a main peak age of 752 Ma.

5. Discussion

5.1. Rutile provenance

Rutile chemistry has been used as a potential tool to quantitatively evaluate and determine the different lithologies in a given drainage area (Liu et al., 2014). Apart from composition, the amounts of different compositional type of alluvial rutile to some extent should also reflect the abundance of different rutile-bearing source rocks. This is due to their strong resistance to weathering, mechanical abrasion, hydraulic processes and diagenesis, regardless of the rutile source lithology (Morton and Hallsworth, 1999). Zack et al. (2004a) proposed that the concentration of Fe and Cr within rutile grains can also be utilized to decipher their source rocks. Concentrations of $\text{Fe} > 1000$ ppm and $\text{Cr} < 3000$ ppm are consistent with rutile of metamorphic origin, while the concentrations of $\text{Fe} < 1000$ ppm and $\text{Cr} > 3000$ ppm are symptomatic of a magmatic origin (Zack et al., 2004a). The studied rutile grains show Fe contents > 1000 ppm and Cr content < 3000 ppm (Table 1), thus suggesting they were possibly derived from metamorphic rocks. Furthermore, rutile grains are classified as metapelitic and metamafic in origin, according to their Cr and Nb contents (Triebold et al., 2005). Mafic and felsic rock sources can be separated by means of $\log(\text{Cr}/\text{Nb})$. Positive $\log(\text{Cr}/\text{Nb})$ values in rutile are characteristic of a metamafic source, whereas negative ones suggest a metapelitic source (Triebold et al., 2007). Of the analyzed alluvial rutile, seven rutile grains fell within the domain of metapelitic rocks, whereas three rutile grains fell in metamafic rocks field (Fig. 3a).

To determine the metamorphic grade of rutile source rock, their formation temperatures were assessed. Of note is that, rutile in southern Cameroon and especially inside the Yaoundé Group formed under low-to-high-grade metamorphic conditions (Ngo Bidjeck Bondje et al., 2020; Tchakounté et al., 2017; Stendal et al., 2006; Mvondo et al., 2003; Nzenti et al., 1988). The basement of the Yaoundé Group consists of two distinct lithological units (Nkoumbou et al., 2014; Owona et al., 2011, 2012; Yonta-Ngouné et al., 2010; Nzenti et al., 1988), including the metasedimentary (garnet-kyanite gneisses, micaschists, schists and quartzites) and the meta-igneous units (pyriclisites). The main mineral assemblage that characterizes the Yaoundé Group is: muscovite, biotite, garnet, plagioclase, kyanite, quartz, rutile, K-feldspars, zircon and ilmenite (Stendal et al., 2006). Kyanite-garnet pair yielded metamorphic P-T conditions of 7–12 kbar and 550–800 °C, respectively (Owona et al.,

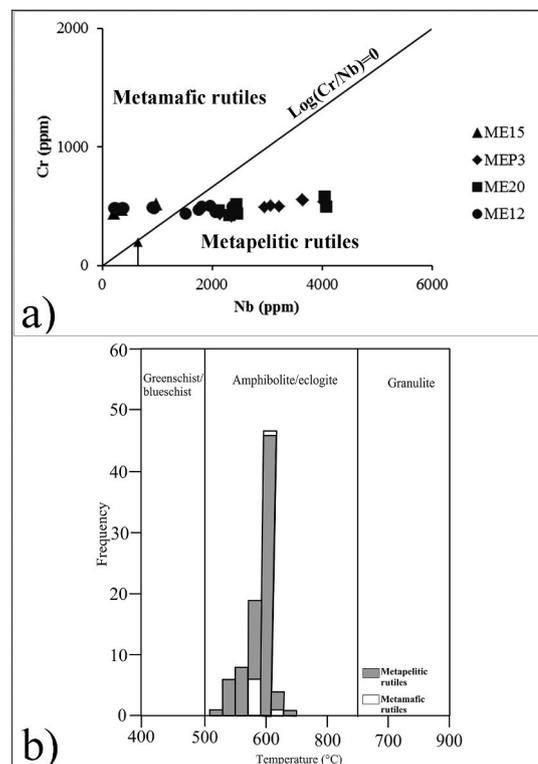


Fig. 3. (a) Nb–Cr source rock discrimination of alluvial rutile grains according to Triebold et al. (2005). (b) Frequency histograms of Zr-in-rutile temperature estimates, calculated using the calibration of Watson et al. (2006).

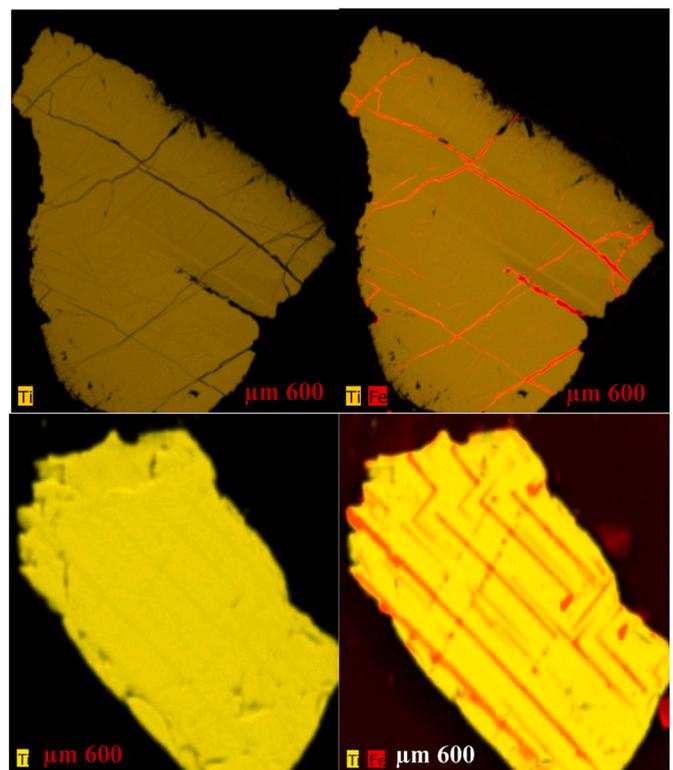


Fig. 4. XRF composite elemental maps of selected alluvial rutile from Nkolembonda. Rutile grains are characterized by the presence of thin ilmenite overgrowth.

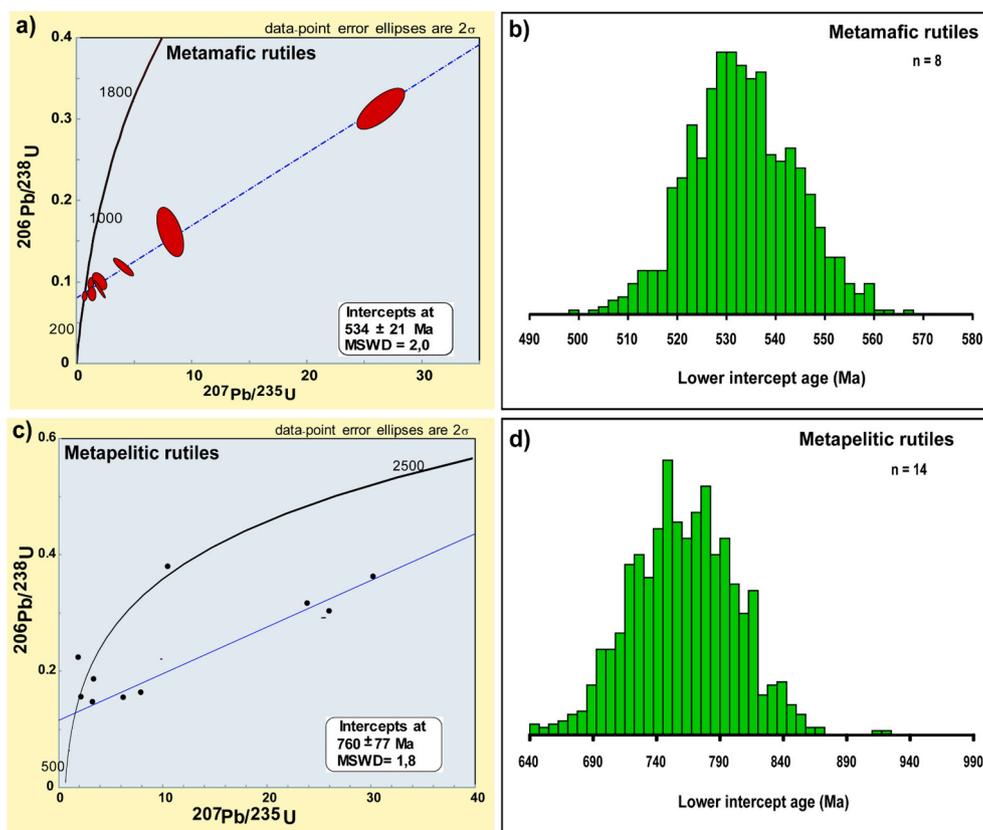


Fig. 5. Tera-Wasserburg concordia (a, c) plots and histograms (b, d) for Nkolembonda alluvial rutile grains (samples ME15, ME12, ME20 and MEP3).

2011, 2012; Mvondo et al., 2003; Nzenti et al., 1988), which are indicative of amphibolite and granulite-facies conditions.

Alluvial rutile derived from metapelitic rocks yielded Zr-in rutile temperatures between 528 and 635 °C, whereas alluvial rutile of metamafic origin yielded temperatures ranging from 571 to 616 °C. The similarity in crystallization temperatures between metapelite and metamafic-derived alluvial rutile suggests that all the investigated alluvial rutile grains underwent a similar metamorphic history. The obtained temperatures indicate that the potential rock sources of the investigated alluvial rutile are likely amphibolite-facies metamorphic rocks (Fig. 3b). More specifically, the alluvial rutile of metapelitic origin may have originated from muscovite-bearing quartzites and micaschists of the Yaoundé Group found within the study area, whereas the coarse-grained rutile of metamafic origin probably derived from mafic enclaves of nepheline metasyenite outcropping in the study area (Fig. 1). The chemical and textural modifications of rutile throughout prograde and retrograde metamorphism, according to Zack and Kooijman (2017), are critical for understanding the temporal and thermal evolution of rutile-bearing rocks. In general, high Fe contents in rutile have been attributed to the presence of ilmenite exsolution lamellae (Meinhold, 2010). These textures are mostly often formed during cooling (Dill et al., 2007). The alluvial rutiles from Nkolembonda display a prominent presence of exsolution of Fe-oxides seen in Fig. 4. It is therefore possible that, the studied rutile grains are probably formed during a retrograde evolution of temperature during regional metamorphism dominated by retrogression from granulite to amphibolite faciès from central to coastal in Cameroon (Ngo Bidjeck Bondje et al., 2020; Owona et al., 2012; Mvondo et al., 2003, Nzenti et al., 1988).

5.2. Rutile forming-during the Pan-African metamorphism

The alluvial materials collected in Nkolembonda, in the

southwestern Cameroon, are heterogeneous in nature. The alluvial rutile grains from the two sediment samples investigated in this study were derived from both metapelitic and metamafic rocks of amphibolite facies (Fig. 3), with temperatures ranging between 528–635 °C. Since rutile is mainly formed in metamorphic rocks, the lower intercept ages of ca 760 to 534 Ma (Fig. 5), is here interpreted as part of the metamorphism span of potential source rocks in the southwestern Cameroon. Together with the rutile geochronological and provenance data from previous studies (Bineli Betsi et al., 2020; Ngo Bidjeck Bondje et al., 2020; Nyobe et al., 2018; Tonje et al., 2014; Stendal et al., 2006), it is suggested that the heterogeneous alluvial rutiles were predominantly derived from metasedimentary rocks that experienced granulite-facies metamorphism at about 522–947 Ma. The heterogeneity of these ages indicates numerous generations of rutile (Tonian, Cryogenian and Ediacarian) related to the Neoproterozoic Yaoundé Group. Examples of reported ages within the Neoproterozoic Yaoundé Group include: rutile U–Pb ages of ca. 719–561 Ma (Bineli Betsi et al., 2020); zircon U–Pb ages of ca. 610–620 Ma (Tchakounté et al., 2017); monazite U–Th–Pb age of 613 ± 33 Ma (Owona et al., 2011), 605 ± 13 to 586 ± 15 Ma (Owona et al., 2011), 622 ± 43 (Yonta-Ngouné et al., 2010); garnet Sm–Nd age of 628 ± 68 Ma (Tchakounté et al., 2007); garnet Pb–Pb of 611 ± 20 Ma (Stendal et al., 2006); zircon U–Pb ages of ca 600–660 Ma (Toteu et al., 2006); garnet Sm–Nd age of ca. 616 Ma (Toteu et al., 1994); zircon U–Pb ages of 620 ± 10 Ma (Penaye et al., 1993). Ngnotué et al. (2012) also reported the existence of a new metamorphic event of Tonien–Sténien age (911 Ma at 1127 Ma; by U–Pb zircon). The previously obtained ages in the Yaoundé Group, which is defined by muscovite-bearing quartzites and micaschists in Nkolembonda, well overlap with the age of alluvial rutile metapelitic ages obtained in the current study (Figs. 5c and d). However, the nepheline metasyenite plutons of the Atlantic coast in southwestern Cameroon are dated as ca 591 Ma by U–Pb zircon ages (Lerouge et al., 2006). Therefore, these nepheline metasyenites could

represent the equivalent of the Late Neoproterozoic amphibolite-facies metamorphic rutile in this study (Figs. 5a and b). Thus, metapelitic and metamorphic alluvial rutile derived from amphibolite-facies rocks occurred during the Cryogenian-to Ediacarian tectonism. All of these rocks are related to the Pan-African Orogeny, which is known to have resulted from the collision during the Neoproterozoic (Pin and Poidevin, 1987) of many continental blocks, including the São Francisco and Congo cratons to the south, the West Africa Craton and the Latea and Sahara metacratons to the north (Eriksson et al., 2009; Tetsopgang et al., 2008; Castaing et al., 1994), and extending from the Atlantic coastline in Cameroon to southwest Sudan (Oubanguides).

6. Conclusion

The following major results were obtained from this study:

- 1) Based on Cr–Nb discrimination, alluvial rutile grains from two alluvial materials samples originated mainly from metapelitic rocks such as quartzites, micaschists and few alluvial rutile grains have compositions indicating derivation from metamorphic source rocks such as nepheline metasyenite.
- 2) Metapelitic rutile has Zr contents ranging from 60 to 198 ppm, which corresponds to Zr-in rutile temperatures of 528–635 °C with an average of 592 °C at P = 10 kbar. On the other hand, Zr concentrations in metamorphic rutile vary between 111 and 196 ppm. The calculated rutile formation temperatures range from 571 to 616 °C, with an average of 607 °C at P = 10 kbar. The temperatures calculated from the investigated alluvial rutile indicate similar metamorphic conditions for both metamorphic and metapelitic proto sources;
- 3) The alluvial rutile U–Pb ages range from 534 ± 21 to 760 ± 77 Ma and are coincident with the age of metamorphism within the Yaoundé Group;
- 4) Trace-elements geochemistry and U–Pb ages are highly indicative of alluvial rutile derivation from source rocks that experienced Middle to Late Neoproterozoic amphibolite-facies metamorphism during the Pan-African Orogeny.

Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this publication project.

Acknowledgements

David R. Lentz and Chris McFarlane are acknowledged by authors for LA-ICP-MS analyses at University of New Brunswick (UNB).

References

- Bineli Betsi, T., Ngo Bidjeck Bondje, L.M., Mvondo, H., Yannick Mama Nga, L.N., Molotouala, C.A., McFarlane, C., 2020. Rutile LA-ICP-MS U–Pb geochronology and implications for tectonometamorphic evolution in the Yaoundé Group of the neoproterozoic central african orogeny. *J. Afr. Earth Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103939>.
- Castaing, C., Feybesse, J.L., Thiéblemont, D., Triboulet, C., Chèvreumont, P., 1994. Palaeogeographical reconstructions of the Pan-African/Brazilian orogen: closure of an oceanic domain or intracontinental convergence between major blocks? *Precambrian Res.* 69, 327–344.
- Deer, W.A., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. *An Introduction to Rock-Forming Minerals*, second ed. Longman Group Ltd, Harlow, UK, p. 712.
- Dill, H.G., 2007. Grain morphology of heavy minerals from marine and continental placer deposits, with special reference to Fe-Ti oxides. *Sediment. Geol.* 198, 1–27.
- Dill, H.G., Melcher, F., Füll, M., Weber, B., 2007. The origin of rutile-ilmenite aggregates “nigrine” in alluvial-fluvial placers of the Hagendorf pegmatite province, NE Bavaria, Germany. *Mineral. Petrol.* 89, 133–158.
- Eriksson, P.G., Banerjee, S., Nelso, D.R., Rigby, M.J., Catuneanu, O., Sarkar, S., Roberts, R.J., Ruban, D., Mtimkulu, M.N., Raju, P.V.S., 2009. A Kaapvaal craton debate: nucleus of an early small supercontinent or affected by an enhanced accretion event. *Gondwana Res.* 15, 354–372.
- Force, E.R., 1980. The provenance of rutile. *J. Sediment. Petrol.* 50, 485–488.
- Force, E.R., 1991. *Geology of Titanium-Mineral Deposits*. Geological Society of America, pp. 1–112. Special Paper. 259.
- Hedge, V.S., Shalini, G., Kanchanagouri, D.G., 2006. Provenance of heavy minerals with special reference to ilmenite of the Honnavar beach, central west coast of India. *Curr. Sci.* 91 (5), 644–648.
- Lerouge, C., Cocherie, A., Toteu, S.F., Penaye, J., Milesi, J.P., Tchameni, R., Nsifa, E.N., Fanning, C.M., Deloule, E., 2006. Shrimp U–Pb zircon age evidence for Paleoproterozoic sedimentation and 2.05 Ga syntectonic plutonism in the Nyong Group, SW Cameroon: consequences for the Eburnean-Transamazonian belt of NE Brazil and Central Africa. *J. Afr. Earth Sci.* 44, 413–427.
- Liu, L., Xiao, Y., Wörner, G., Kronz, A., Simon, K., Hou, Z., 2014. Detrital rutile geochemistry and thermometry from the Dabie orogen: implications for source-sediment links in a UHPM terrane. *J. Afr. Earth Sci.* 89, 123–140.
- Ludwig, K.R., 2003. *Isoplot 3.09 A Geochronological Toolkit for Microsoft Excel*, 4. Berkeley Geochronology Center, Special Publication, p. 71.
- Maurizot, P., Abessolo, A., Feybesse, A., Johan, V., Lecomte, P., 1986. Etude et prospection minière du Sud-Ouest Cameroun. Synthèse des travaux de 1978 à 1985. 85-CMR 066 BRGM.
- Meinhold, G., 2010. Rutile and its applications in earth sciences. *Earth Sci. Rev.* 102, 1–28.
- Morton, A.C., Halls, C.R., 1999. Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sedimentary Geology* 124 (1–4), 3–29.
- Moudioh, C., Soh, T.L., Ganno, S., Nzepang, T.M., Brando, S.M., Ghosh, R., Kankeu, B., Nzenti, J.P., 2020. Tectonic setting of the Bipindi greenstone belt, northwest Congo craton, Cameroon: implications on BIF deposition. *J. Afr. Earth Sci.* 171, 1–24.
- Mvondo, H., Owona, S., Mvondo Ondo, J., Essono, J., 2007. Tectonic evolution of the yaoundé segment of the neoproterozoic central african orogenic belt in the southern Cameroon. *Can. J. Earth Sci.* 44, 433–444.
- Mvondo, H., den Brok, S.W.J., Mvondo Ondo, J., 2003. Evidence for symmetric extension and exhumation of the Yaoundé nappe (pan-African Fold belt, Cameroon). *J. Afr. Earth Sci.* 36, 215–231.
- Nédélec, A., Macaudière, J., Nzenti, J.P., Barbey, P., 1986. Evolution structurale et métamorphique des schistes de Mbalmayo (Cameroun). Implication pour la structure de la zone mobile d’Afrique centrale au contact du craton. *Comptes Rendus Sciences* 303, 75–80.
- Ngotué, T., Ganno, S., Nzenti, J.P., Schulz, B., Tchato, D.T., Suh, C.E., 2012. Geochemistry and geochronology of peraluminous high-K granitic leucosomes of Yaoundé series (Cameroon): evidence for a unique Pan-african magmatism and melting event in north equatorial Fold Belt. *Int. J. Geosci.* 3, 525–548.
- Ngo Bidjeck Bondje, L.M., Bineli Betsi, T., Mama Ngah, L.N.Y., Ngo Belnou, R.N., Molotouala, C.A., McFarlane, C., Bitom, L.D., 2020. Geochemistry of rutile from the Pan-African Yaoundé Metamorphic Group: implications for provenances and condition of formation. *J. Afr. Earth Sci.* <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103912>.
- Nkoubou, C., Barbey, P., Yonta-Ngouné, C., Paquette, J.L., Villiéras, F., 2014. Precollisional geodynamic context of the southern margin of the Pan-African fold belt in Cameroon. *J. Afr. Earth Sci.* 99, 245–260.
- Nsifa, N.E., Tchameni, R., Nedelec, A., Siqueira, R., Pouclet, A., Bascou, J., 2013. Structure significance and petrology of Pan-African nepheline syenites from the South West Cameroon: implication for their emplacement mode, petrogenesis and geodynamic significance. *J. Afr. Earth Sci.* 87, 44–58.
- Nyobe, J.M., Sababa, E., Bayiga, E.C., Ndjigui, P.D., 2018. Mineralogical and geochemical features of alluvial sediments from the Lobo watershed (Southern Cameroon): implications for rutile exploration. *Comptes Rendus Geosciences*. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.08.003>.
- Nzenti, J.P., Barbey, P., Macaudière, J., Soba, D., 1988. Origin and evolution of the late Precambrian high-grade Yaoundé gneisses (Cameroon). *Precambrian Res.* 38, 91–109.
- Owona, S., Schulz, B., Ratsbacher, L., Mvondo-Ondo, J., Ekodeck, G.E., Tchoua, F., Affaton, P., 2011. Pan-African metamorphic evolution in the southern Yaoundé Group (Oubanguidé Complex, Cameroon) as revealed by EMP–monazite dating and thermobarometry of garnet metapelites. *J. Afr. Earth Sci.* 59, 125–139.
- Owona, S., Tichomirowa, M., Ratsbacher, L., Mvondo Ondo, J., Youmen, D., Pfander, J., Tchoua, F.M., Affaton, P., Ekodeck, G.E., 2012. New igneous zircon Pb/Pb and metamorphic Rb/Sr ages in the Yaoundé Group (Cameroon, Central Africa): implications for the Central African fold belt evolution close to the Congo Craton. *Int. J. Earth Sci.* 101, 1689–1703.
- Paton, C., Hellstrom, J., Paul, B., Woodhead, J., Hergt, J., 2011. Iolite: freeware for the visualization and processing of mass spectrometric data. *J. Anal. At. Spectrom.* 26 (12), 2508–2518.
- Penaye, J., Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Nzenti, J.P., 1993. U–Pb and Sm–Nd preliminary geochronologic data on the Yaoundé Group, Cameroon: re-interpretation of the granulitic rocks as the suture of a collision in the “Centrafrican belt. *Compt. Rendus Geosci.* 317, 789–794.
- Pin, C., Poidevin, J.L., 1987. U–Pb zircon evidence for Pan-African granulite facies metamorphism in the Central African Republic. A new interpretation of the high grade series of the northern border of the Archaean Congo craton. *Precambrian Res.* 36, 303–312.
- Stendal, H., Toteu, S.F., Frei, R., Penaye, J., Nje, L., Bassahak, J., Nni, J., Kankeu, B., Ngako, V., Hell, J.V., 2006. Derivation of detrital rutile in the yaoundé region from the neoproterozoic Pan-african belt in southern Cameroon (central Africa). *J. Afr. Earth Sci.* 44 (4–5), 443–458.

- Şengün, F., Zack, T., Dunkl, I., 2020. Provenance of detrital rutiles from the Jurassic sandstones in the Central Sakarya Zone, NW Turkey: U–Pb ages and trace element geochemistry. *Chemie der Erde Geochemistry*. <https://doi.org/10.1016/j.chemer.2020.125667>.
- Tchakounté, J.N., Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Penaye, J., Deloule, E., Mvondo Ondo, J., Bouyou Houketchang, M., Ganwa, A.A., White, W., 2007. Evidence of ca 1.6 Ga detrital zircon in the Bafia Group (Cameroon): implication for the chronostratigraphy of the Pan African Belt north on the Congo craton. *Compt. Rendus Geosci.* 339, 132–142.
- Tchakounté, J., Eglinger, A., Toteu, S.F., Zeh, A., Nkoumbou, C., Mvondo-Ondo, J., Penaye, J., De Wit, M., Barbey, P., 2017. The adamawa–yadé domain, a piece of archaean crust in the neoproterozoic central african orogenic belt (bafia area, Cameroon). *Precambrian Res.* 299, 210–229.
- Tetsopgang, T., Suzuki, K., Njonfang, E., 2008. Petrology and chime geochronology of Pan–African high K and Sr/Y granitoids in the Nkambe area, Cameroon. *Gondwana Res.* 14, 686–699.
- Tonje, J.C., Ndjigui, P.D., Nyeck, B., Bilong, P., 2014. Geochemical features of the Matomb alluvial rutile from the neo proterozoic Pan african belt, southern Cameroon. *Chemie der Erde Geochemistry* 74 (4), 557–570.
- Toteu, S.F., Van Schmus, W.R., Penaye, J., Nyobe, J.B., 1994. U–Pb and Sm–Nd evidence for Eburnian and Pan-African high-grade metamorphism in cratonic rocks of southern Cameroon. *Precambrian Res.* 67, 321–347.
- Toteu, S.F., Yongue Fouateu, R., Penaye, J., Tchakounte, J., Seme Mouangue, A.C., Van Schmus, W.R., Deloule, E., Stendal, H., 2006. U–Pb dating of plutonic rocks involved in the nappe tectonic in southern Cameroon: conséquence for the Pan-African fold belt. *J. Afr. Earth Sci.* 44, 479–493.
- Triebold, S., Von Eynatten, H., Zack, T., 2005. Trace elements in detrital rutile as provenance indicator: a case study from the Erzgebirge, Germany. In: Haas, H., Ramseyer, K., Schlunegger, F. (Eds.), *Abstracts. Schriften Dt Ges Geowiss, Schriftenr.* 38, pp. 144–145.
- Triebold, S., von Eynatten, H., Luvizotto, L.G., Zack, T., 2007. Deducing source rock lithology from detrital rutile geochemistry: example from the Erzgebirge, Germany. *Chem. Geol.* 244, 421–436.
- Watson, E.B., Wark, D.A., Thomas, J.B., 2006. Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contrib. Mineral. Petrol.* 151, 413–433.
- Yonta-Ngouné, C., Nkoumbou, C., Barbey, P., Le Breton, N., Montel, J.M., Villiéras, F., 2010. Geological context of the boumyebel talcschists (Cameroon): inferences on the pan-african belt of central Africa. *Compt. Rendus Geosci.* 342, 108–115.
- Zack, T., von Eynatten, H., Kronz, A., 2004a. Rutile geochemistry and its potential use in quantitative provenance studies. *Sediment. Geol.* 171 (1–4), 37–58.
- Zack, T., Moraes, R., Kronz, A., 2004b. Temperature dependence of Zr in rutile. Empirical calibration of a rutile thermometer. *Contrib. Mineral. Petrol.* 148 (4), 471–488.
- Zack, T., Stockli, D.F., Luvizotto, G.L., Barth, M., Belousova, E., Wolfe, M.R., Hinton, R. W., 2011. In situ U–Pb rutile dating by LA–ICP–MS. 208Pb correction and prospects for geological applications. *Contrib. Mineral. Petrol.* 162 (3), 515–530.
- Zack, T., Kooijman, E., 2017. Petrology and geochronology of rutile. *Mineralogy Geochem* 83, 443–467.



Origin and morphodynamic characterization of river sands, southwestern coast Cameroon: evidence from grain size, heavy minerals, and ilmenite chemistry

Belinga Belinga Cédric¹ · Bisse Salomon Bertrant² · Amaya Adama² · Bokanda Ekoko Eric³ · Akono Daniel Florent¹ · Ashukem Ethel Nkongho¹ · Ekomane Emile¹

Received: 19 October 2023 / Accepted: 25 February 2024
© Saudi Society for Geosciences and Springer Nature Switzerland AG 2024

Abstract

For the purpose of characterizing the chemical composition indices of ilmenites from the fluvial system in southwestern Cameroon, electron probe microanalysis of mineral chemistry was carried out on ilmenite grains selected from the collected sediment samples. Previously, various particle size parameters (mean size, standard deviation, kurtosis, and skewness) were applied to the sand fraction to describe textural characteristics and heavy minerals. The study reveals sands with a coarse to medium size trend, with a predominance of coarse, poorly to moderately sorted. These traits point to a high-energy setting. The 0.125–0.063 mm grain size fractions of the sands were used for the recovery of heavy minerals. The occurrence of unstable heavy minerals, such as hornblende, zoisite, garnet, and augite, in these sands denote immature sediments. According to a quantitative evaluation, the main accompanying opaque heavy minerals that may contain ilmenite are zircon and zoisite. The major and minor element compositions of ilmenite, TiO₂ (43.75–56.98%; average 48.41%) and FeO (34.31–48.86% (average 43.89%), with MnO (3.06%), V₂O₅ (2.15%), and Nb₂O₅ (0.29%) including, indicate composite igneous rock. The Ti/(Ti + Fe) ratio values (0.42 to 0.52) of the samples are characteristic of ferri-ilmenites and hydrated ilmenites which have favorable to the sulfate process for the manufacture of ferrotitanium pigment.

Keywords River sand · Ilmenite chemistry · Southwestern Cameroon

Responsible Editor: Attila Ciner

Highlights

- The river sands show coarse grain transported by traction and saltation and indicate high-energy deposition.
- The ferri-ilmenites and hydrated ilmenites from composite rocks denote the low alteration effect.
- The V₂O₅, Nb₂O₅, and MnO are the main impurities substituting TiO₂ in the structure of the ilmenites studied.

✉ Belinga Belinga Cédric
cbelingab@yahoo.com

- ¹ Department of Earth Sciences, University of Yaounde I, P.O Box: 812, Yaounde, Cameroon
- ² School of Geology and Mining Engineering, University of Ngaoundere, P.O Box: 115, Meiganga, Cameroon
- ³ Department of Geology, University of Buea, Buea, Cameroon

Introduction

Alteration of proximal source rocks combined with fluvial dynamics has a significant influence on the distribution of sediments in river systems (Meng et al. 2016). Sediments deposited in transitional environments make geological information accessible in the humid tropical area and, unlike those in the subjacent primary deposits of the alteration mantle, sometimes contain economically profitable and easily extractable heavy minerals. These relatively high-density minerals are affected by physicochemical modifications both during transit and even after deposition, offering another chemical reconstitution. This results in gains and losses of certain elements, which have an incidence on the exploration and exploitation of minerals (Rao et al. 2005). The heavy minerals of capital interest in this sedimentary system are zircon, rutile, ilmenite, magnetite, titanomagnetite, and monazite (Poon et al. 2020; Abioui et al. 2023). The significant carrier minerals for titanium are ilmenite, leucoxene, and rutile. From these minerals, TiO₂ and Ti metal are usually

recovered and processed (Zhu et al. 2011; Nguyen and Lee 2018; Subasinghe et al. 2021). However, because it contains high levels of TiO_2 , rutile is favored by the processing industry. In Cameroon, due to its high titanium content (95 to 98%), more than 15,000 tons of rutile were mined in residual and alluvial deposits (Stendal et al. 2006; Tonje et al. 2014) in the Yaounde Group from 1935 to 1957 (Knudsen et al. 2013). But the natural deficit of rutile has led to the growth of low-quality titanium minerals such as ilmenite. The strong Fe-Ti connection considerably reduces the titanium content in ilmenite concentrates (generally 52% titanium) compared with rutile (96% titanium). However, the TiO_2 concentration, which rises with iron leaching, determines the market value of ilmenite as a raw material. Nevertheless, the strong demand for titanium, the natural abundance of ferro-titanium minerals, and the depletion of resources for minerals with high TiO_2 content, such as rutile, have made it an indispensable raw material for the production of the chemical pigment (USGS 2021). Even if titanium slag and synthetic rutile are now the main raw materials for the production of pigments, these are again mainly made from ilmenite (Rahman et al. 2020). The new prospects in the titanium market are leading to renewed exploration of titanium showings around the world. Mineral chemistry characterization testwork for these lesser-known ones is needed due to the scarcity of vast titanium resources and where lesser resources might become profitable. In view of the geochemical studies carried out on titanium minerals in Cameroon (Knudsen et al. 2013; Tonje et al. 2014; Nyobe et al. 2018; Ngo Bidjeck Bondje et al. 2020; Bineli Betsi et al. 2020; Belinga et al. 2022; Kouankap Nono et al. 2023), ilmenite did not arouse any interest in the characterization assessments of mineral chemistry. This study therefore provides an ever-reported chemical characterization of ilmenite grains using EMPA (electron probe microanalysis) and, firstly, defines the factors controlling sediment samples and their distribution and origin. The current work gives an important reference for a good understanding nature of the ilmenite on the southwestern coast of Cameroon.

Geological setting

The portion of the Congo Craton in southern Cameroon is made up of two entities: the stable Ntem complex and the Nyong complex affected by Pan-African metamorphism along its border (Penaye 1993; Toteu et al. 1994). During this Pan-African event, three discontinuous syenitic plutons (Mont des Eléphants, Eboundja massif, and Rocher du Loup) formed along the Atlantic coast in southwest Cameroon. The most obvious feature of these syenites is a foliation characterized by alternating bands of magmatic and metamorphic origin, the petrography and geochemistry

of which are reported in Tchameni et al. (2000) and Nsifa et al. (2013). The three plutons are intrusive along the contact between the granulites of the Nyong complex and the metasediments of the Yaounde Group (Penaye et al. 2004; Lerouge et al. 2006). The Yaoundé Group forms the southern margin of the Central African Fold Belt (CAFB), which thrusts the Yaounde nappe onto the Congo Craton (Nédélec et al. 1986; Nzenti et al. 1988; Toteu et al. 1994) and extends from the Atlantic coast of Cameroon to southwest Sudan. The basement of the Yaounde Group is made up of metasedimentary and meta-igneous rocks of medium to very high degree, which corresponds to the Yaounde series (Nzenti et al. 1988) and the series of low metamorphic grade of Mbalmayo, Ayos, and Bengbis (Nédélec et al. 1986), resting on the Ntem and Nyong complexes and on the Dja and Yokadouma series (Nédélec et al. 1986; Nzenti et al. 1988).

The study area is dominated by an ellipsoidal Mont des Eléphants pluton oriented perpendicular to the coast in an east–west direction, dipping northwards, and covering a surface area of $\sim 28 \text{ km}^2$ with an altitude of 481 m (Fig. 1). The rocks in the vicinity of the nepheline syenite are high-grade orthopyroxene-bearing gneisses of the Nyong and low-grade muscovite-bearing quartzites and micaschists of the Yaounde Group Complex.

Materials and methods

Twenty-two river sediment samples were collected and described (Fig. 2) at various points around the Mont des Eléphants (Fig. 1). The fraction sands of these collected sediment samples were subjected to particle size distribution analyses in the Laboratory of Geosciences of Superficial Formations and Applications of the University of Yaoundé I, mounted with a set of sieves; 200 g of each sample was agitated for 15 min.

The order of geometric progression of the meshes was that of Wentworth (1922): 2, 1, 0.5, 0.25, 0.125, and 0.063 mm. Following Folk and Ward's (1957) procedure, the fraction of each mesh size was balanced for statistical analysis. The 5th, 16th, 25th, 50th, 75th, 84th, and 95th percentile grain sizes were derived from each cumulative curve. These percentiles were used to determine statistical parameters such as the mean size (M_z), standard deviation (σ), kurtosis (K_g), and skewness (SK) defined by Folk and Ward (1957). The results of these parameters are expressed as " ϕ ", where ϕ is the diameter of the particle in "phi", and it is given by the formula $\phi = -\log 2(d/d_0)$; with d being the diameter of the particle in "mm," and d_0 is the reference diameter which equal to 1 mm.

According to the terminology of Mange and Mauer (1992), the 0.125 mm mesh size of ten samples was

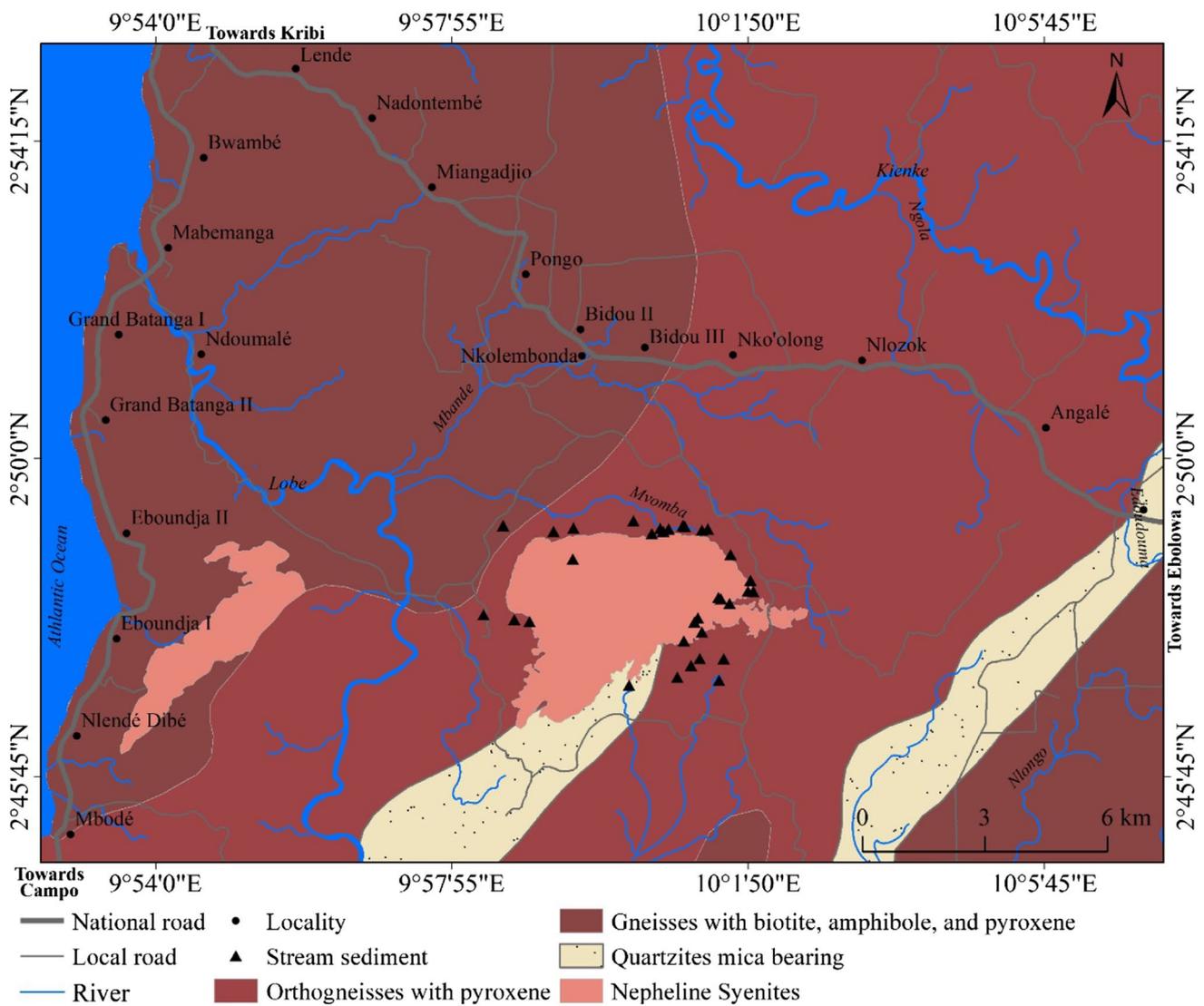


Fig. 1 Schematic facies map of the study area (extracted from a geological map of South-West Cameroon; Toteu et al. 1994)

selected for the separation of light and heavy minerals by the gravity method using bromoform. This fraction was chosen because of its abundance of heavy minerals, compared with other, poorer fractions. To separate the heavy fraction, the samples were treated with bromoform, a density of 2.89. The heavy minerals were mounted in Canada balsam on smear slides and identified under a polarizing microscope according to their mineral type on the basis of their optical properties (Mange and Maurer 1992). The relative abundances of heavy minerals were determined by grain counting. In this work, approximately 100 heavy mineral grains were identified per slide, including opaque and non-opaque minerals. All percentages were then calculated relative to the sum of all transparent and opaque heavy minerals.

Selection of ilmenite for chemistry analysis was based on grained sizes (> 500 μm). Considering grain size, eight ilmenite grains from three samples were sent to the laboratory at the Department of Mining and Geological Engineering, Botswana University of Science and Technology. In order to ascertain the elemental chemistry, the ilmenite grains were examined via an electron probe microanalyzer. These ilmenite grains were mounted on three slides with the help of epoxy, slightly polished (Fig. 3), and then subjected to the EPMA analysis, performed on a Camera SX 100 with a focused beam, set to 15 kV accelerating voltage, 20 nA of beam current, at a counting time of 5 s on each background and 10 s on each peak. Instrument calibration was done using natural standards of ilmenite for Ti and Fe. Oxides were determined by stoichiometry using the valence states.

Fig. 2 Sediment composition: **a** quartz (colorless), muscovite (bright flake), ilmenite, **b** garnet (pink), zircon (bistre), **c** zircon (bistre), **d** rutile, **e** quartz, kyanite (pale blue), and **f** zircon (bistre), ilmenite (bright black), rutile (black), amphibolite

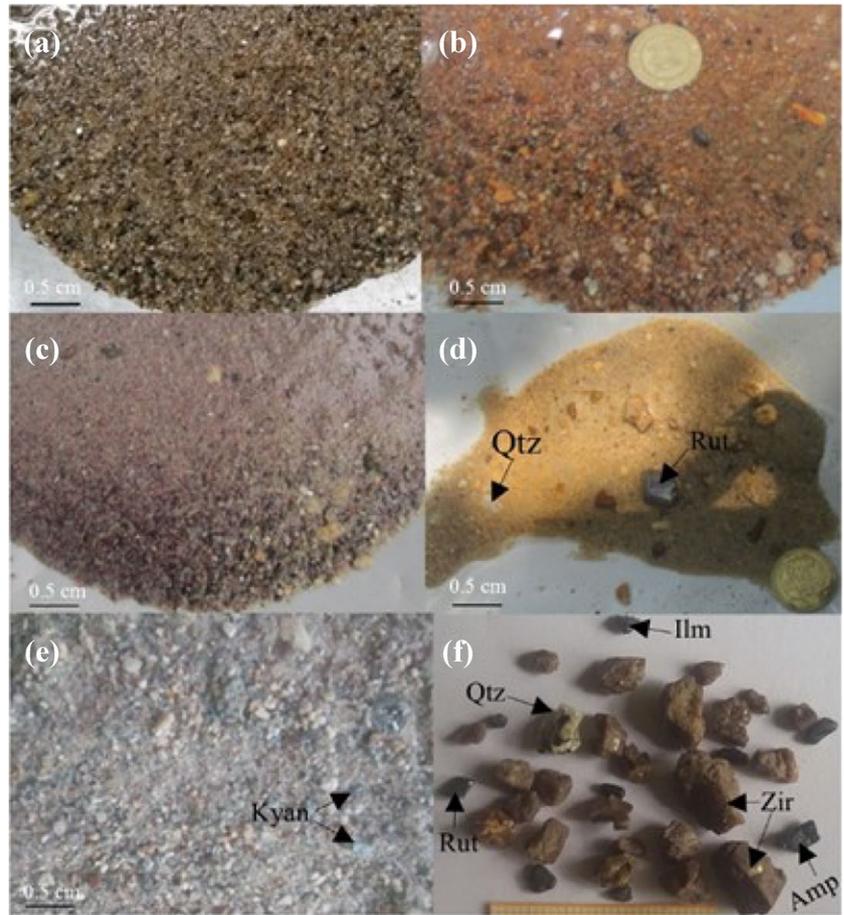
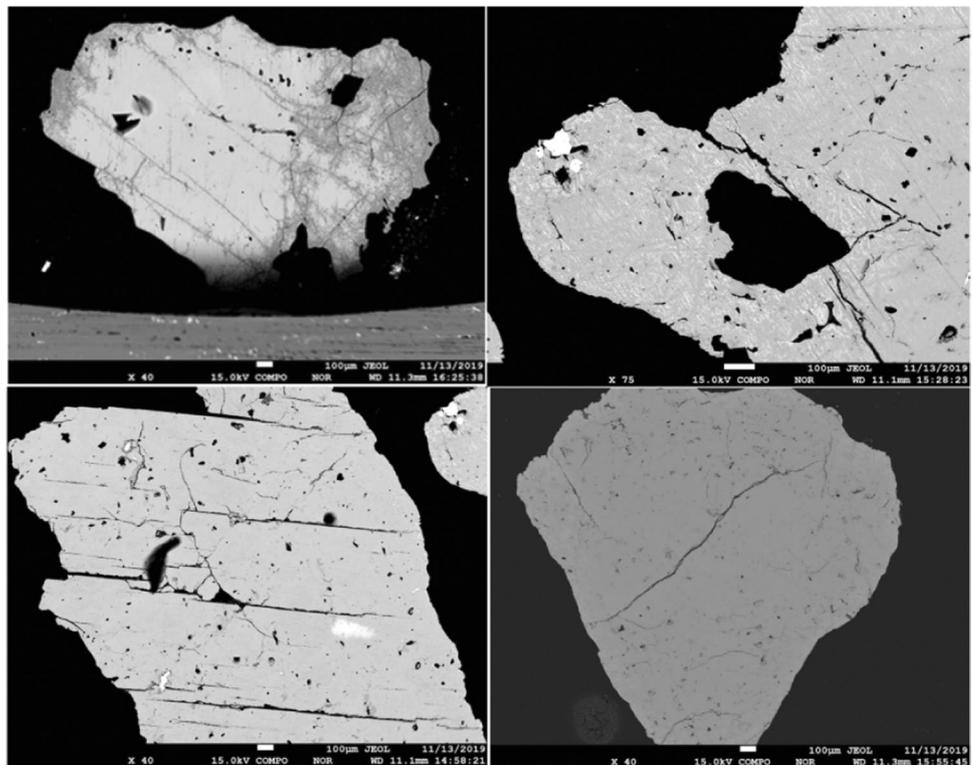


Fig. 3 Microphotograph of ilmenite grains



Results

Sediment description

The different sediment samples contain minerals like quartz, muscovite, garnet, kyanite, rutile, ilmenite, and zircon. However, the qualitative visual evaluation of the minerals is given below on the basis of physical properties (Fig. 2).

Quartz: quartz grains are very angular to sub-angular, colorless, transparent, and translucent crystals with a sparkling luster.

Muscovite: muscovite is found as millimeter to centimeter bright flakes or scales that are angular in shape and are bright brown or green in color (Fig. 2a).

Amphibole: amphibole is black in color. It occurs in elongated angular grains from 1 mm to 1 cm long. Quartz inclusions can be seen on some grains (Fig. 2f).

Garnet: garnet grains are pinkish-red in color, translucent to non-transparent with a vitreous luster (Fig. 2b).

Kyanite: the grains of kyanite are prismatic crystals, pale blue in color, transparent to translucent (Fig. 2e).

Rutile: rutile grains are heterogeneous in shape (angular to subangular and subrounded to elongated) and in size (Fig. 2b, d, f), with smooth black faces.

Ilmenite: Ilmenite grains are predominantly medium to coarse (> 1 mm), angular to sub-angular (Fig. 2a, f), and shiny black in color.

Zircon: zircon is in the form of angular, diamond-shaped grains with perfect faces, bistre in color (Fig. 2c, f).

Grain size distribution

The sand fractions of the samples show a hyperbolic pattern (Fig. 4a) and curves similar to logarithmic facies lines (Fig. 4b). From the cumulative curves of each sample, the particle size index values (mean grain size, standard deviation, skewness, and kurtosis) were calculated to characterize the river sands of the study area (Table 1). These indices indicate a mean grain size between 0.39 and 1.16 ϕ for the hyperbolic curves. The standard deviation varies between 0.85 and 1.25 ϕ . The skewness or the Trask asymmetry coefficient evolves from -2.51 to 2.11. The kurtosis varies between 1.56 and 4.28. The mean grain values of the logarithmic facies lines are from 0.12 to 0.88 ϕ . The standard deviation varies between 0.58 and 1.24 ϕ . The skewness or the asymmetry coefficient of Trask evolves from 0.29 to 6.95. Kurtosis values range between 0.20 and 2.64.

The histograms obtained from the particle size data are grouped according to the different shapes of the cumulative curves. The samples with sigmoidal curves are essentially unimodal at 0.25 mm (Fig. 5a, b, c), except for sample ME05 which has a unimodal curve at 0.5 mm (Fig. 5d). Only samples ME06 and ME12 show a bimodal distribution at 2 and 0.25 mm (Fig. 5h). In contrast, the logarithmic facies line samples show both bimodal and unimodal histograms. The bimodal histograms show a primary mode at 2 mm and a secondary mode at 0.5 mm (Fig. 5f), conversely in samples ME16 and ME19 (Fig. 5g). Sample ME10 shows a main mode at 2 mm and a secondary mode at 0.25 mm (Fig. 5e). The unimodal histograms show a mode at 2 mm, except for sample ME17 whose mode is at 0.5 mm (Fig. 5d).

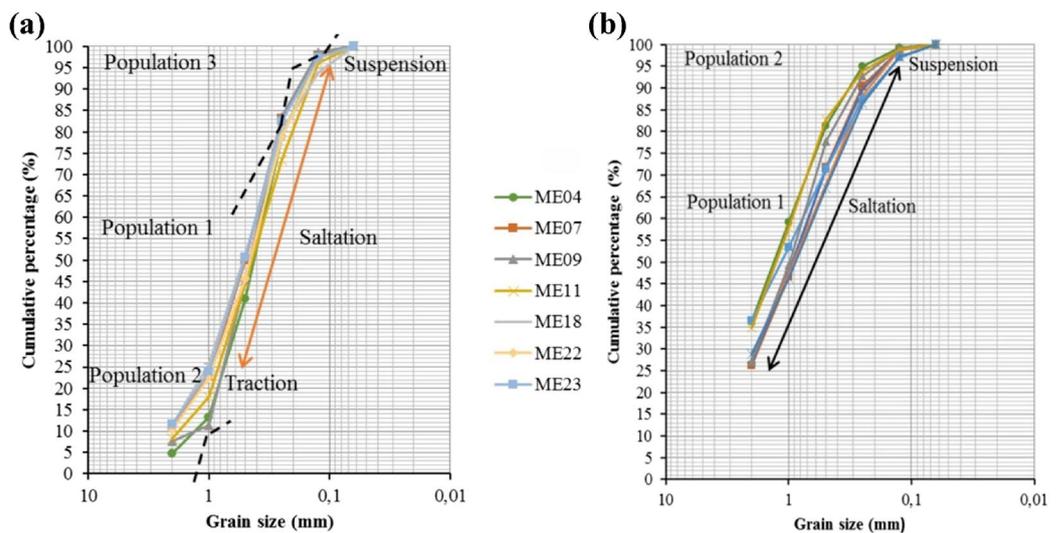


Fig. 4 Semi-logarithmic cumulative curves: a sigmoid type and b logarithmic facies lines

Table 1 Granulometric characteristics of river sands

	Mz (\emptyset)	σ (\emptyset)	Kg (\emptyset)	Sk (\emptyset)	Description
Sigmoid or hyperbolic curves					
ME02	1.16	1.25	2.37	-2.51	Medium sands, poorly classified, and asymmetrical leptokurtic towards coarse particles
ME04	1.11	1.13	2.41	-2.30	Medium sands, poorly classified, and asymmetrical leptokurtic towards coarse particles
ME05	0.39	1.07	2.21	0.99	Coarse sands, poorly classified, and leptokurtic asymmetry towards fine particles
ME06	0.88	0.86	2.61	1.78	Medium sands, moderately graded, leptokurtic, and asymmetric towards fine particles
ME07	0.81	1.06	2.17	0.25	Coarse sands, poorly classified, and leptokurtic asymmetry towards fine particles
ME09	1.08	0.85	1.56	0.46	Medium sands, moderately graded, leptokurtic, and asymmetric towards fine particles
ME11	1.09	1.03	2.46	0.53	Medium sands, poorly classified, and asymmetrical leptokurtic towards fine particles
ME12	1.06	1.01	4.28	2.11	Medium sands, poorly classified, and asymmetrical leptokurtic towards fine particles
ME18	0.83	1.22	2.66	0.84	Coarse sands, poorly classified, and asymmetric leptokurtic towards fine particles
ME22	0.89	1.11	2.31	0.13	Coarse sands, poorly classified, and asymmetric leptokurtic towards fine particles
ME23	0.79	1.10	2.38	0.16	Coarse sands, poorly classified, and asymmetric leptokurtic towards fine particles
Logarithmic facies lines					
ME01	0.58	0.76	1.13	3.54	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME03	0.23	0.60	0.57	4.25	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME08	0.88	0.79	1.17	0.29	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME10	0.63	0.82	1.38	4.12	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME13	0.45	0.85	1.37	6.95	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME14	0.15	0.59	0.43	4.90	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME16	0.64	1.24	2.64	2.00	Coarse sands, poorly classified, and asymmetric leptokurtic towards fine particles
ME17	0.53	1.16	2.45	1.93	Coarse sands, poorly classified, and asymmetric leptokurtic towards fine particles
ME19	0.44	0.66	0.37	3.26	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME20	0.12	0.58	0.20	4.91	Coarse sands, moderately classified, and leptokurtic asymmetric towards fine particles
ME21	0.66	0.87	2.38	4.74	Coarse sands, moderately classified and leptokurtic asymmetric towards fine particles

Mineralogy

The studied river sediment samples were characterized according to their heavy mineral assemblages (transparent and opaque heavy minerals). Thirteen different transparent minerals have been identified in the 0.125–0.063 mm fraction based on their properties (description not shown). The various non-opaque heavy minerals identified are zircon, anatase, tourmaline, rutile, hornblende, diopside, sillimanite, augite, kyanite, staurolite, zoisite, garnet, and chloritoid (Fig. 6). These minerals are distributed proportionally in the samples. Overall, zircon (38.51%) and zoisite (18.70%) form more than 50% transparent heavy minerals, and at a relative percentage of 42% for augite, anatase, rutile, kyanite, chloritoid, tourmaline, hornblende, sillimanite, staurolite, and garnet (Fig. 7). Opaque minerals (composed mainly of Fe, Mg, Ti, and Mn) present quantities varying from 5 to 50% in all the samples.

Chemistry of ilmenites

Mineral chemistry data for three samples containing eight ilmenite grains from river sediments on the southwest coast of Cameroon are presented in Table 2. Ilmenite grain

analysis revealed that sample ME17's TiO_2 content ranges from 43.75 to 55.07% with an average of 49.95%. The average FeO content is 42.55% (varying from 39.20 to 46.85%). The most significant impurity, with a range of 1.93 to 4.99%, is Mn. Vanadium is another impurity, with an average content of about 2.15% as V_2O_5 . The average contents of HfO_2 , BaO, and Nb_2O_5 are about 0.38%, 0.40%, and 0.31%, respectively. The contents of other impurities, notably MgO and SiO_2 , are 0.01–0.06% and 0–0.02%, respectively.

The average TiO_2 content of ilmenites in sample ME19 is 48.34%. The FeO content ranges from 34.31 to 48.19% with an average of 43.65%. MgO and MnO contents in sample ME19 vary from 0 to 0.13% and from 2.30 to 4.19%, respectively, while the variation for V_2O_5 in the sample is from 1.92 to 2.97%. The SiO_2 contents in this sample range from 0 to 0.09%.

The TiO_2 content of ilmenite grains in sample ME20 varies between 44.28 and 46.5%, with an average of 45.06%. The FeO content ranges from 46.06 to 48.86, averaging 47.32%. The contents of 2.31 to 3.59% (average 2.94%) and 0.01 to 0.011% (average 0.06%) correspond to the oxides MnO and MgO, respectively. The vanadium content ranges from 1.88 to 2.02% with an average of 1.95%. The SiO_2 , HfO_2 , and Nb_2O_5 contents in the ilmenite grains of this

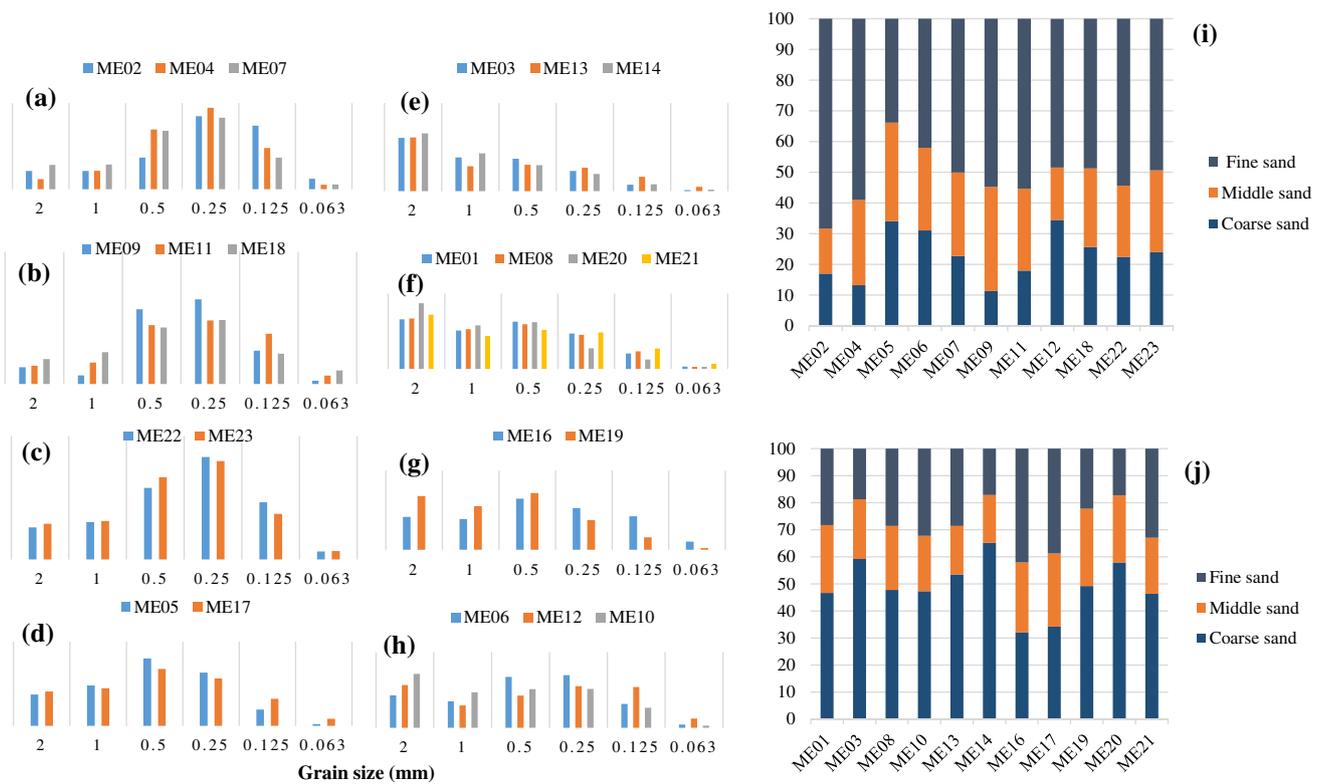


Fig. 5 Histograms (a–h) and proportion of size classes (i, j) of river sands

sample vary from 0 to 0.2%, from 0.34 to 0.43%, and from 0.25 to 0.34%, respectively.

The Mn/Mg ratios vary from 46.71 to 614.78, from 41.72 to 1150.70, and from 27.70 to 575.51 for samples ME17, ME19, and ME20, respectively. The Ti/(Ti + Fe) ratios vary from 0.42 to 0.52 for ME17, from 0.42 to 0.56 for ME19, and from 0.42 to 0.43 for ME20 (Table 4).

Discussion

Dynamic mechanism

Particle size distribution, especially of the sandy fraction, is a crucial tool for understanding sedimentary settings and the potential mechanisms that led to the formation of detrital deposits in fluvial systems (Fabris 2002). The rivers that originate on the slopes of Mont des Elephants form a drainage system and transport huge amounts of sediment. In the sediments of the studied samples, the grain size of the sandy fraction (2–0.063 mm) shows a relatively similar distribution between fine (39.60%), medium (24.34%), and coarse (36.06%) sandy fractions (Fig. 5i, j). This heterogeneous granularity of the sand grains in the research area is a cause of the different nature, process intensity (Saravanan et al. 2013), and morphodynamics along the flanks of Elephant

Mountain. Disparities in sedimentary settings are implied in numerous modal grain size distributions, which correspond to alterations in transport and depositional processes (Ma et al. 2020). Figure 5 shows essentially two types of distributions: unimodal and bimodal. In fact, bimodal distribution suggests that different particle sizes require varying amounts of travel energy for sediment to be suspended, salted, and rolled, and that different particle sizes favor distinct combinations of these transport modes (Asadi et al. 2007; Garzanti et al. 2011). Unimodality would imply the efficiency of the transport agent in unidirectional flow to do its own sorting of the material brought to it (Folk and Ward 1957).

The numerous sources and modes of transport for quartz grains could explain their various curve forms. The Friedman and Sanders (1978) test applied to the sand particles studied (Fig. 4) establishes the association between the size of the sediments and the transport mode. Thus, three (03) populations of sediment transport can be distinguished from the samples characterizing the sigmoid type curves (Fig. 4a). Population 1 includes sands transported by saltation, population 2 indicates sands transported by traction, and population 3 is marked by the transport of grains by suspension. Statistical analysis of different populations reveals that population 1 is dominant with 72% of the sands, followed by populations 2 and 3 which represent 21 and 7%, respectively. This quantitative evaluation shows that saltation is the predominant

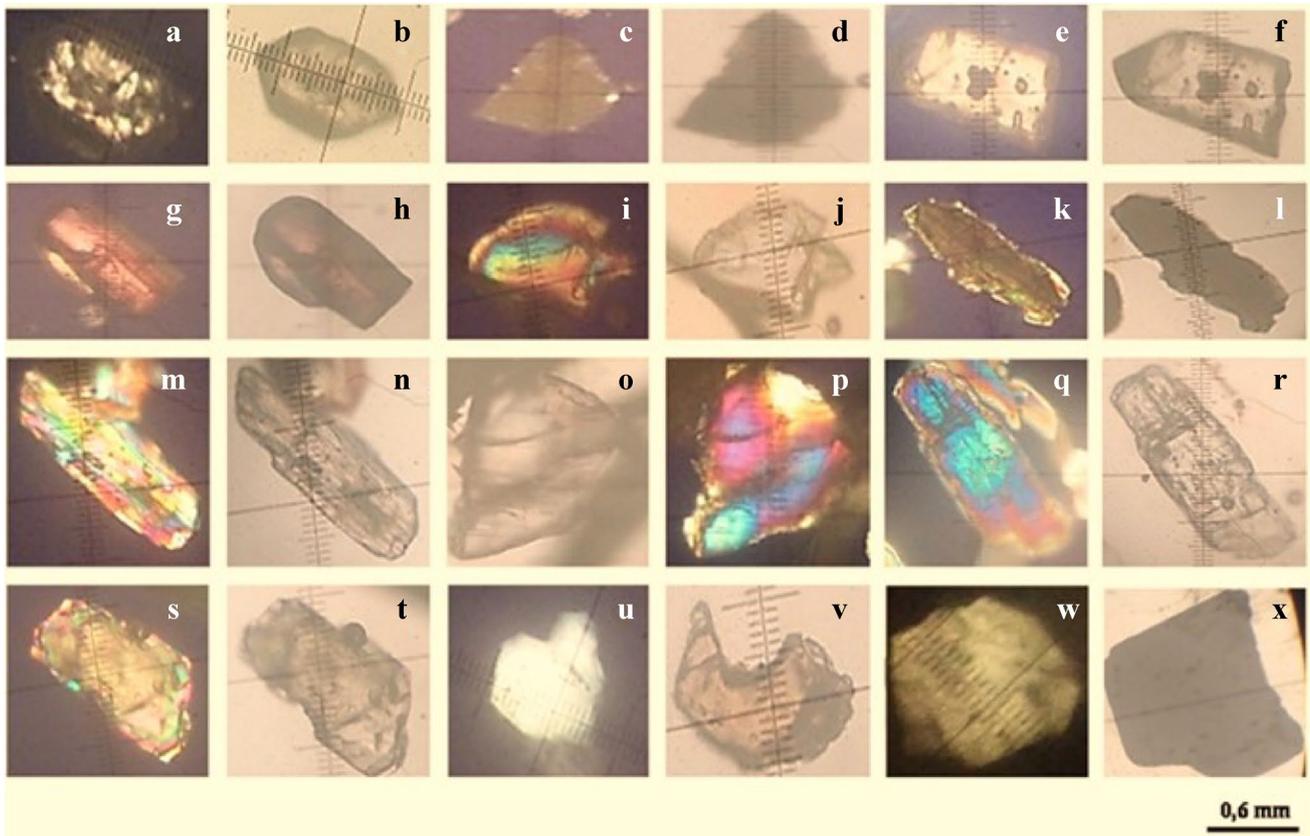


Fig. 6 Microscopic view of the different heavy minerals. **a** zircon LPA, **b** zircon LPNA, **c** anatase LPA, **d** anatase LPNA, **e** tourmaline LPA, **f** tourmaline LPNA, **g** rutile LPA, **h** rutile LPNA, **i** hornblende LPA, **j** hornblende LPNA, **k** diopside LPA, **l** diopside LPNA, **m** sil-

limanite LPA, **n** sillimanite LPNA, **o** augite LPNA, **p** augite LPA, **q** kyanite LPA, **r** kyanite LPNA, **s** staurolite LPA, **t** staurolite, **u** zoisite LPNA, **v** garnet LPNA, **w** chloritoid LPNA, and **x** opaque mineral LPNA

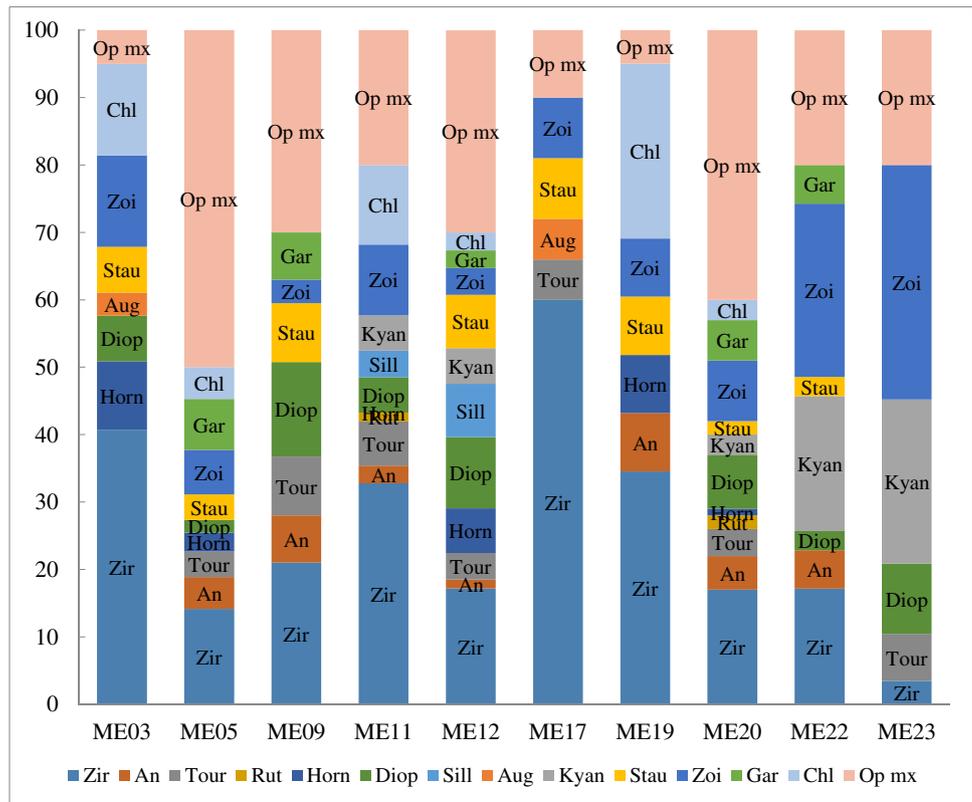
mode of sand transport by the dynamics of the river current in the studied area.

Also, some sands are transported by suspension and by traction. Thus, the characterization of the type of transport in the different granulometric classes shows that saltation is the type of transport that concerns medium sands and sometimes coarse and fine sands. Transport by suspension is still associated with very fine sands. Very coarse sands are transported by scouring or rolling. This type of facies also reflects a progressive decrease in the energy of the transport agent (Pinot 1994) and suggests sedimentation by free accumulation (Tricart 1965). Furthermore, two modes of transport are highlighted by the logarithmic curves: the population of sands transported via saltation (94.67%) and the population of sand grains transported via suspension (5.33%; Fig. 5b). These lines show logarithmic facies (Fig. 4b) would indicate excess load deposition, when the current velocity decreases (Fournier et al. 2012). This quantitative study shows the predominance of the saltation domain particle size class, and it is poorly sorted. When sediments are discharged swiftly, there is little time for sorting since the sediments are quickly

buried after deposit and no gentle reworking occurs in the fluvial environment; therefore, saltation particles do not require a high sedimentation rate (Folk and Ward 1957).

Some sediment parameters (mean grain, skewness, and kurtosis) have been highlighted in fluvial environments corresponding to energetic depositional regimes (Fournier et al. 2012; Pinot 1994; Tricart 1965). Thus, the mean grain indicates the granular fraction of all the grains in the sample, providing insight on the predominant grain size (Amaral 1977; Nordstrom 1977). Skewness is the best indicator and most sensitive parameter to dynamic change, linked to the proportion of coarse or fine fractions in sediments (Folk and Ward 1957; Duane 1964; Friedman 1967). Kurtosis is a measure of the narrowness of the particle size distribution. It is also similar to sorting in showing the dominance of the center or extremities of the population (Cadicán 1961). The mean grain of the sediments in the samples studied evolves from coarse to fine grains, with the coarse fraction being predominant in most of the samples. The skewness values of the river sediments studied range from -2.51 to 6.95 and tend from coarse to fine skewness, with fine skewness

Fig. 7 Distribution of heavy minerals in the 0.063–0.125 mm particle size fraction of the analyzed samples (note: Zir, zircon; An, anatase; Tour, tourmaline; Rut, rutile; Horn, hornblende; Diop, diopside; Sill, sillimanite; Aug, augite; Kyan, kyanite; Stau, staurotide; Zoi, zoisite; Gar, garnet; Chl, chloritoid; Op mx, opaque minerals)



dominating. The fine skewness indicates that the sediments transported by the rivers have an overabundance of coarse particles (Angusamy and Rajamanickam 2006). The accumulation of coarse grain suggests an environment associated with strong to moderate energy regimes during deposition (Mohammad et al. 2020). In contrast, the typically coarse asymmetry and a leptokurtic distribution (kurtosis 0.20–4.28) of river deposits are due to the overlaying of suspended material on top of sediments driven to the bottom by traction and saltation, caused by the decreased turbulence of the river current or absence of current, with differences in the hydrological regime (Folk and Ward 1957; Sahu 1964).

The textural characteristics of the parent rocks have a significant impact on the grain size of hard and weatherable minerals including rutile, quartz, tourmaline, and zircon (Roux and Rojax 2007). Therefore, the morphological characteristics indicate the complexity of transport with proximal and distal sources of material, prior to deposition, in the basin. Indeed, the morphological characteristics of the observed quartz grains show very angular, angular, sub-angular, and sub-rounded quartz grains (Fig. 2). The size of the alluvial rutiles and ilmenites studied falls within the class of gravels and medium and fine sands in Wentworth’s (1922) classification of clastic particles. The morphology of rutile and ilmenite is relatively homogeneous (Fig. 2), suggesting similar transport mechanisms. They are angular or sub-angular and sub-rounded. Thus, the angular nature

is a preserved remnant characteristic of the parent rock and remains unchanged by sedimentary processes in the local placer deposits (Cailleux 1943; Berthois 1975; Dill et al. 2007). The small proportion of sub-rounded sediments would have been modeled from the constant reworking (Cailleux 1943; Attal and Lavé 2009; Kanouo et al. 2012) of the material in the channels that are junctions between the slopes and the rivers.

Origin

The initial composition of the source rocks has a considerable favorable influence on the abundance and nature of heavy minerals in sediments. Along with hydrodynamic sorting, mechanical disintegration during transport, and weathering during alluvial floodplain deposition, heavy mineral fractionation is also connected to these processes (Morton and Hallsworth 1994; Morton et al. 2005). The 0.125–0.063 mm fraction for heavy mineral review has been suggested as a way to reduce the hydrodynamic effect (Morton and Hallsworth 1994; Morton et al. 2005). This very fine sand fraction, due to the sedimentation equivalence effect, is not only in heavy minerals in general but is also substantially richer in ultra-dense minerals such as zircon, magnetite, ilmenite, and garnet (Rubey 1933; Garzanti et al. 2008). As a result of the large distribution of fine sands in river sediments from Cameroon’s southwest coast (Fig. 5c, d), 0.125–0.063 mm fraction employed in this

Table 2 Chemical composition of ilmenite grains (%)

	ME17 A-1	ME17 A-2	ME17 B-1	ME17 B-2	ME17 B-3	ME17 B-4	ME17 B-5	ME17 C-1	ME17 C-2	ME17 A-1	ME17 A-2	ME17 B-1	ME17 B-2	ME17 B-3	ME17 C-1	ME17 C-2	ME19 A-1	ME19 A-2	ME19 B-1	ME19 B-2	ME19 B-3	ME19 C-1	ME19 C-2	ME20 A-1	ME20 A-2	ME20 B-1	ME20 B-2		
SiO ₂	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.02	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.03	0.09	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	
TiO ₂	46.49	45.48	51.24	54.86	53.79	55.07	54.78	44.10	43.75	44.87	44.81	45.50	44.14	45.46	56.66	56.93	44.28	44.58	46.50	46.50	44.87	44.58	56.93	44.28	44.58	46.50	44.87	44.58	
Al ₂ O ₃	0.04	0.00	0.05	0.03	0.04	0.04	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.13	0.13	0.12	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.13	0.12	0.01	0.01	0.01	0.00	
(FeO)t	43.54	44.64	43.31	39.32	40.25	39.47	39.20	46.85	46.40	48.19	47.47	47.06	46.02	48.00	34.52	34.31	46.62	47.72	48.86	48.86	46.06	47.72	34.31	46.62	47.72	48.86	46.06	48.86	
K ₂ O	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	
MgO	0.01	0.03	0.01	0.02	0.06	0.03	0.03	0.03	0.03	0.02	0.01	0.02	0.06	0.01	0.00	0.13	0.11	0.07	0.01	0.01	0.07	0.07	0.13	0.11	0.07	0.01	0.01	0.06	
MnO	4.79	4.99	1.93	2.07	2.12	2.10	2.21	2.88	2.82	2.30	2.36	3.49	3.33	3.70	4.19	4.19	2.31	2.51	3.59	3.59	3.33	4.19	4.19	2.31	2.51	3.59	3.33	3.33	
Na ₂ O	0.03	0.01	0.03	0.00	0.03	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00	0.01	0.00	0.03	0.03	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	
BaO	0.42	0.39	0.33	0.45	0.39	0.44	0.47	0.37	0.36	0.38	0.38	0.36	0.37	0.39	0.51	0.45	0.34	0.33	0.35	0.34	0.34	0.51	0.45	0.34	0.33	0.35	0.34	0.34	
HfO ₂	0.42	0.41	0.42	0.34	0.54	0.34	0.35	0.26	0.33	0.39	0.33	0.37	0.38	0.26	0.40	0.40	0.35	0.34	0.39	0.39	0.43	0.40	0.40	0.35	0.34	0.39	0.43	0.43	
Nb ₂ O ₅	0.12	0.17	0.36	0.38	0.40	0.36	0.38	0.36	0.29	0.29	0.31	0.33	0.28	0.32	0.13	0.17	0.30	0.25	0.34	0.34	0.34	0.13	0.17	0.30	0.25	0.34	0.34	0.34	
Cr ₂ O ₃	0.02	0.04	0.01	0.00	0.00	0.04	0.04	0.00	0.02	0.03	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	
ZnO	0.07	0.03	0.05	0.05	0.09	0.03	0.00	0.18	0.20	0.01	0.02	0.01	0.00	0.09	0.30	0.24	0.12	0.04	0.13	0.13	0.07	0.30	0.24	0.12	0.04	0.13	0.07	0.07	
V ₂ O ₅	1.89	2.06	2.19	2.36	2.26	2.38	2.33	1.92	1.98	2.00	2.00	1.92	1.94	2.06	2.97	2.91	1.88	2.00	2.02	2.02	1.88	2.97	2.91	1.88	2.00	2.02	1.88	1.88	
Total	97.85	98.25	99.91	99.88	99.97	100.31	99.90	97.97	96.18	98.49	97.71	99.07	96.53	100.35	99.89	99.98	96.75	97.84	102.19	102.19	97.38	99.89	99.98	96.75	97.84	102.19	97.38	97.38	
FeO	37.01	37.94	36.81	33.43	34.21	33.55	33.32	39.83	39.44	40.96	40.35	40.00	39.12	40.80	29.35	29.16	39.63	40.56	41.53	41.53	39.15	29.35	29.16	39.63	40.56	41.53	39.15	39.15	
(c)																													
Fe ₂ O ₃	6.53	6.70	6.50	5.90	6.04	5.92	5.88	7.03	6.96	7.23	7.12	7.06	6.90	7.20	5.18	5.15	6.99	7.16	7.33	7.33	6.91	5.18	5.15	6.99	7.16	7.33	6.91	6.91	
(c)																													

investigation may effectively represent the samples' heavy mineral suites. Of these samples studied, the main heavy minerals are zircon, anatase, tourmaline, rutile, hornblende, diopside, sillimanite, augite, kyanite, staurolite, zoisite, garnet, and chloritoid, associated with a suite of opaque heavy minerals (Fig. 6) generally composed of ilmenite, magnetite, and hematite (Stendal et al. 2006; Ngo Bidjeck Bondje et al. 2020). The presence of hornblende, zoisite, garnet, and augite in the studied sediments, considered unstable heavy minerals, thus implies weak effects of hydraulic erosion and alteration during alluvial storage (Morton and Hallsworth 1999; Mange 2007). Also, the quick burial and suspension movement, which occur as a result of the high accumulation rate, improve the retention of heavy minerals that are otherwise only marginally resistant to physical disintegration and weathering. Therefore, the sediments sampled are mineralogically immature. The wide variety of heavy minerals observed, sampling locations, and lithology along the rivers in this study imply a large number of potential sources of igneous (acid and basic) and metamorphic (low to high grade). In the river sediments of the samples studied, due to the existence of a large number of metamorphic indicator minerals, the Yaounde Group would most likely be the most important source of rutile, kyanite, and garnet, as well as other minerals such as sillimanite, tourmaline, staurolite, and chloritoid. In fact, rutile, garnet, tourmaline, and kyanite are mineralogical components of the Yaounde Group rocks (Mvondo et al. 2003; Stendal et al. 2006; Tonje et al. 2014; Ngo Bidjeck Bondje et al. 2020; Belinga et al. 2022), notably micaschists of volcanic-sedimentary character, with intercalation of micaceous quartzites (Ntep Gweth et al. 2001). Augite, hornblende, and rarely garnet, included in the studied sediments, represent the ferromagnesian phase in nepheline syenites in southern

Cameroon (Nsifa et al. 2013), with enriched zircon as one of the accessory minerals.

Ilmenites that are contained in sand deposits show respectively the average of TiO_2 , MnO , and V_2O_5 (48.41%, 3.06%, and 2.15%). These correspond to ilmenites from felsic and mafic rocks, probably the nepheline syenites in the study area, if we agree with the TiO_2 , MnO , and V_2O_5 contents of ilmenites in igneous rocks (Basu and Molinaroli 1989; Grigsby 1992). As a reference, ilmenite from metamorphic rocks has an average TiO_2 content of 51% (Rao and Sen Gupta 2014). TiO_2 concentrations in ilmenites from igneous rocks typically range from 40 to 52%. They come from felsic igneous rocks when the MnO content is 2%. $\text{MgO} > 1.5\%$ is found in mafic and intermediate rocks. Where V_2O_5 contents are higher than 0.5% ($\text{V}_2\text{O}_5 > 0.5\%$), they are restricted to sands from mafic igneous rocks.

Degree of alteration

As ilmenite alteration is higher at the equator, due to increased temperature and precipitation, ilmenite alteration in its primary phase is defined by the oxidation of iron (Grey and Reid 1975; Frost et al. 1983; White et al. 1994). Iron and oxygen leaching and the elimination of soluble ferrous ions are the two main types of subsequent change that lead to Ti enrichment (Chernet 1999; Fig. 8a). As higher content and depletion of ferrous ions indicate, respectively, the relatively primary state of ilmenite grains and the alteration of ilmenite in its initial stage (Grey and Reid 1975; White et al. 1994), the alteration mechanisms that ilmenite experiences can be identified using the $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe})$ ratios (Fig. 8b). Ferri-ilmenite ($\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe}) < 0.50$), hydrated

Fig. 8 Scatter plots of Nyete ilmenite compositions: **a** TiO_2 vs. FeO , **b** TiO_2 vs. $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe})$ showing phase compositions, and **c** frequency histogram of $\text{Ti}/(\text{Ti} + \text{Fe})$ ratio

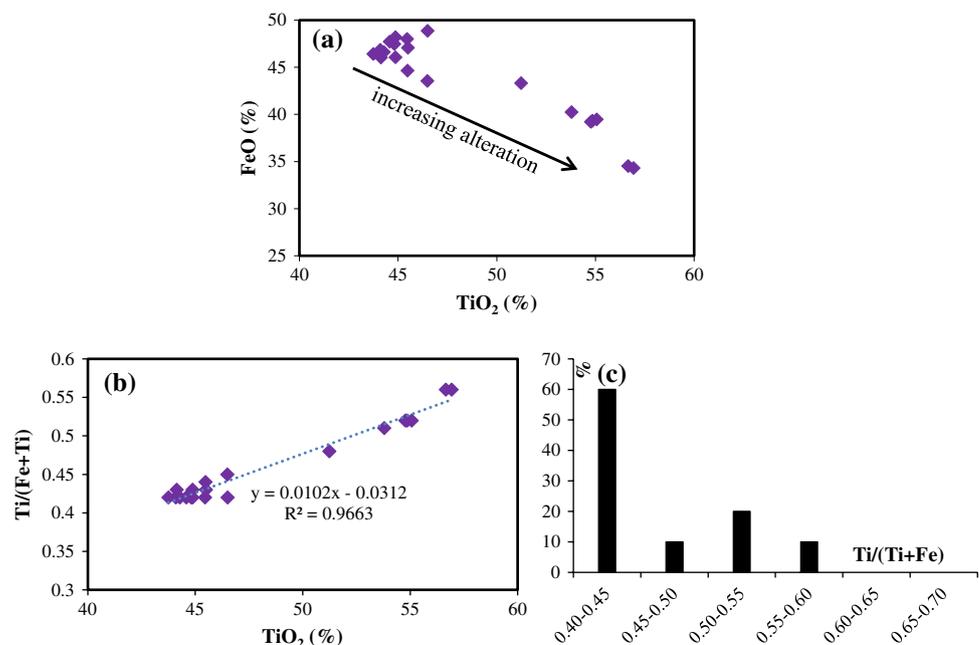


Table 3 Chemical composition and some inter-element ratios of ilmenite grains

	MnO	MgO	Mn	Mg	Mn/Mg	FeO	TiO ₂	Fe	Ti	Fe/Ti	Fe + Ti	Ti/(Fe + Ti)
ME 17-A-1	4.787	0.01	3.71	0.01	614.78	43.54	46.49	33.84	27.87	1.21	61.71	0.45
ME 17-A-2	4.989	0.026	3.86	0.02	246.43	44.64	45.48	34.70	27.26	1.27	61.96	0.44
ME 17-B-1	1.927	0.005	1.49	0.00	465.16	43.31	51.24	33.67	30.72	1.10	64.38	0.48
ME 17-B-2	2.074	0.016	1.61	0.01	161.99	39.32	54.86	30.57	32.89	0.93	63.46	0.52
ME 17-B-3	2.124	0.058	1.64	0.04	46.71	40.25	53.79	31.29	32.25	0.97	63.53	0.51
ME 17-B-4	2.103	0.030	1.63	0.02	90.94	39.47	55.07	30.68	33.02	0.93	63.69	0.52
ME 17-B-5	2.208	0.025	1.71	0.02	113.07	39.20	54.78	30.47	32.84	0.93	63.31	0.52
ME 17-C-1	2.879	0.034	2.23	0.02	108.75	46.85	44.10	36.42	26.44	1.38	62.86	0.42
ME 17-C-2	2.824	0.032	2.19	0.02	113.34	46.40	43.75	36.07	26.23	1.38	62.30	0.42
ME 19-A-1	2.298	0.015	1.78	0.01	196.75	48.19	44.87	37.46	26.90	1.39	64.36	0.42
ME 19-A-2	2.363	0.012	1.83	0.01	252.89	47.47	44.81	36.90	26.86	1.37	63.76	0.42
ME 19-B-1	3.489	0.017	2.70	0.01	263.58	47.06	45.50	36.58	27.28	1.34	63.86	0.43
ME 19-B-2	3.33	0.063	2.58	0.04	67.88	46.02	44.14	35.77	26.46	1.35	62.23	0.43
ME 19-B-3	3.704	0.012	2.87	0.01	396.41	48.00	45.46	37.31	27.26	1.37	64.57	0.42
ME 19-C-1	4.188	0.005	3.24	0.00	1150.70	34.52	56.66	26.84	33.97	0.79	60.80	0.56
ME 19-C-2	4.186	0.129	3.24	0.08	41.72	34.31	56.93	26.67	34.13	0.78	60.80	0.56
ME 20-A-1	2.308	0.107	1.79	0.06	27.70	46.62	44.28	36.24	26.55	1.36	62.78	0.42
ME 20-A-2	2.505	0.065	1.94	0.04	49.49	47.72	44.58	37.09	26.72	1.39	63.82	0.42
ME 20-B-1	3.585	0.008	2.78	0.00	575.51	48.86	46.50	37.98	27.88	1.36	65.85	0.42
ME 20-B-2	3.329	0.062	2.58	0.04	68.96	46.06	44.87	35.80	26.90	1.33	62.70	0.43

ilmenite (0.50 to 0.60), pseudo-rutile (0.60 to 0.70), and leucoxene ($Ti/(Ti + Fe) > 0.70$) are the designations of the different phases in increasing order of alteration mechanism (Frost et al. 1983). The frequency diagram of ilmenite grains studied in relation to the different stages of alteration shows a bimodal distribution (Fig. 8c). The distribution corresponds to the ferri-ilmenite and hydrated ilmenite phases, with the main peak centered on the 0.40–0.45 interval of the ferri-ilmenites.

Status of the titanium issues

The different applications for titanium show that nearly 95% of its use is in the production of the white pigment TiO₂, which finds widespread use in the paint, plastics, and paper industries as well as a variety of other industries like inks, fibers, rubber, food, cosmetics, and pharmaceuticals (Nayl et al. 2009a, b). Due to its special properties, titanium dioxide also offers a significant potential for use in photovoltaic cells, gas sensors, and environmental purification (Zhang et al. 2009). Titanium metal is produced using relatively modest amounts for industrial, military, and commercial aircraft purposes (Lasheen 2004). In light of the different types of processing methods used, the chemical and physical characteristics of ilmenite ore are significant in the titanium pigment industry. The sulfate and chloride industrial processes are used to treat ilmenite in order to produce TiO₂ pigments. (Elsner 2010). Ilmenite suitable for the sulfate process requires a TiO₂ content of 35 to 65%. In

contrast, the chloride process requires highly altered ilmenite or leucoxene (approx. 58–70% TiO₂) as raw materials. The TiO₂ contents (43.75–56.93%; Table 3) of the studied ilmenites are either slightly lower or higher than the theoretical value (52.65%; Deer et al. 1992; Rahman et al. 2020). The sulfate route would be the most plausible processing method oriented on the TiO₂ content of ilmenite from river sediments on the southwest coast of Cameroon.

Although the TiO₂ specification is met, the incorporation in ilmenite of particular elements including Cr, Al, Mn, Mg, and V in excess proportions affects the quality of the pigment, giving it a coloration, which makes it difficult to remove these components during processing (Murthy et al. 1998). In

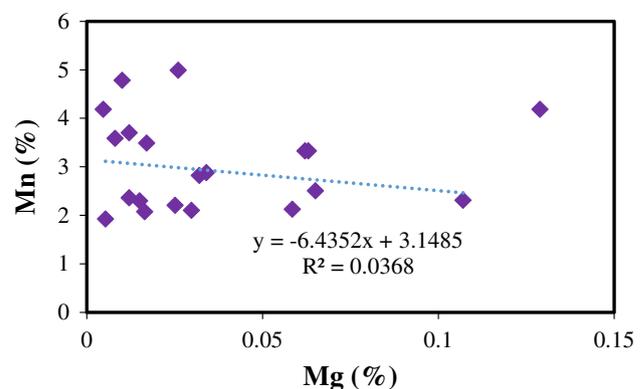
**Fig. 9** Scatter plot Mg vs. Mn of Nyete ilmenite compositions

Table 4 Maximum levels of impurities in ilmenite concentrates suitable for the sulfate pigmentation process (Grosz 1987; Stanaway 1994; Taylor et al. 1996)

Oxides	Maximum content (%)	Effects on sulphation	This study content (%)*
Al ₂ O ₃	1.0	Can affect digestion time	0.04
Cr ₂ O ₃	0.1	Color pigment. Toxic waste	0.01
V ₂ O ₅	0.15	Color pigment	2.15
Nb ₂ O ₅	0.20	Color pigment	0.29
P ₂ O ₅	0.20	Affects optimum crystallization	-
SiO ₂	1.0	Difficult to digest	0.02
ZrO ₂	2.0	Difficult to digest	-
MnO	3.0	Color pigment	3.06
CaO	1.0	Affects optimum crystallization	-
MgO	1.0	Not specified	0.04
U + Th	< 100 ppm	Problems of elimination	-

*Critical impurities are indicated in bold type

general, the composition of ilmenite is FeTiO₃ with appreciable amounts of magnesium and manganese. Ilmenite has the chemical formula (Fe,Mg,Mn,Ti)O₃, with titanium present as Ti⁴⁺. Therefore, it creates a solid solution with the magnesium and manganese poles of the geikielite-pyrophanite solid solution series, pyrophanite (manganese titanate, MnTiO₃), and geikielite (magnesium titanate, MgTiO₃) (Williams 1990). In this study, the most significant impurity in ilmenites is MnO which varies from 1.93 to 4.99% (Fig. 9). The significant amount of MnO in the samples indicates the presence of a pyrophanite component, emphasizing an affinity for Mn²⁺ to lodge in the ilmenite structure. Also, the incorporation of V³⁺ and Nb⁵⁺ (V³⁺ + Nb⁵⁺ ↔ 2Ti⁴⁺) while maintaining charge neutrality, for example, may compensate for the substitution of tetravalent Ti⁴⁺ ions in the ilmenite lattice (Mehdilo et al. 2015). Therefore, the low TiO₂ values and higher FeO, MnO, V₂O₅, and Nb₂O₅ contents in ilmenite from some samples could be the result of the replacement of titanium by hematite, manganese, vanadium, and niobium in the ilmenite structure (Rozenaal et al. 2009; Grigsby 1992).

The chemical specifications of raw materials required for the production of TiO₂ pigment from the sulfate digesting process have been established (Table 4) by several authors (Grosz 1987; Stanaway 1994; Taylor et al. 1996). The elemental contents of river sediment ilmenites from the southwest coast of Cameroon are within the limits specified for mine grade ilmenite, with the exception of V₂O₅ (2.15%), Nb₂O₅ (0.29%), and MnO (3.06%) which exceed the limits specified for ore grade ilmenite (Table 4).

Conclusion

In this study, river sediments were collected to assess the behavior of the sandy fraction in this coastal river system and to construct the heavy mineral composition. Ilmenite

composition was covered among other things. The main deductions drawn are as follows.

Texturally, the river sands studied are coarse, poorly graded, asymmetrical towards fine elements, leptokurtic in kurtosis, and unimodal and bimodal in distribution. The more or less heterogeneous shape of the cumulative logarithmic curves suppose that the sands were accumulated, depending on the strength of the energy of the transporting agent, either by settling or by excess loading. The mode of transport of this sedimentary environment was mostly by saltation including coarse, medium, and fine sands, and in the minority by suspension including fine and very fine sands, and by rolling for very coarse sands.

The multi-heavy minerals such as zircon, opaque minerals, zoisite, diopside, chloritoid, kyanite, staurotide, tourmaline, anatase, hornblende, garnet, sillimanite, augite, and rutile in order of abundance out 125 μm fractions. This great mineral variety highlights the existence of a large number of magmatic and sedimentary protoliths.

Analysis of TiO₂, MnO, and V₂O₅ percentages by wet chemical methods shows ilmenites of composite nature, felsic, and mafic, probably nepheline syenites. Chemical characterization of the ilmenite and its alteration stages indicate that it is ferri-ilmenite and hydrated ilmenite. These primary ilmenites go through the sulfate process. However, the existence of elements such as MnO, V₂O₅, and Nb₂O₅ in the structure of these ilmenites could contribute to their low economic interest.

Acknowledgements BINELI BETSI Thierry is acknowledged by authors for the EPMA analyses at Department of Mining and Geological Engineering, Botswana University of Science and Technology. Acknowledgement to Enock Embom Christophe for his support in the production of Fig. 1.

Declarations

Conflict of interest The authors declare no competing interests.

References

- Abioui M, Abia EH, Benssaou M, EKoa Bessa AZ, Abdelrahman K (2023) Iron-titanium sands of the Atlantic beaches between Tan-Tan and Tarfaya (southwest Morocco): Characterisation and origin. *Proc Geol Assoc.* <https://doi.org/10.1016/j.pgeola.2023.04.003>
- Amaral EJ (1977) Deposition environments of the St. Peter sandstone by textural analysis. *J Sediment Petrol* 47:32–52
- Angusamy A, Rajamanickam V (2006) Depositional environment of sediments along the southern coast of Tamil Nadu. *India Oceanologia* 48(1):87–102
- Asadi H, Ghadir H, Rose CW, Yu B, Hussein J (2007) An investigation of flow-driven soil erosion processes at low stream powers. *J Hydrol* 342(1–2):134–142
- Attal M, Lavé J (2009) Pebble abrasion during fluvial transport: Experimental results and implications for the evolution of the sediment load along rivers. *J Geophys Res* p 114 Issue F04023. <https://doi.org/10.1029/2009JF001328>
- Basu A, Molinaroli E (1989) Provenance characteristics of detrital opaque Fe-Ti oxide minerals. *J Sediment Petrol* 59(6):922–934
- Belinga BC, Ekomane E, Bineli BT, Ngo Bandong PMC, Ashukem EN, Bokanda EE, Igom MF, Tonye MD, Onana EL, Bissé SB (2022) Trace element geochemistry and U-Pb ages of alluvial rutiles from a neoproterozoic coastal area, southwestern Cameroon: implication for source rocks. *J Afr Earth Sc* 185:1–8
- Berthois L (1975) Etude sédimentologique des roches meubles (techniques et méthodes), Dion éditeur, Paris, p 277
- Bineli Betsi T, Ngo Bidjeck Bondje LM, Mvondo H, Yannick Mama Nga LN, Molotouala CA, McFarlane C (2020) Rutile LA-ICP-MS U-Pb geochronology and implications for tectonometamorphic evolution in the Yaounde Group of the Neoproterozoic Central African Orogeny. *J Afr Earth Sc* 171:103939
- Cadican RA (1961) Geologic interpretation of grain-size distribution measurement of Colorado plateau sedimentary rocks. *J Geol* 69:121–144
- Cailleux A (1943) Distinction des sables marins et fluviaux. *Bulletin de la Société Géologique de France*, S5-XIII (4-6), pp 125–138
- Chernet T (1999) Effect of mineralogy and texture in the TiO₂ pigment production process of the Tellnes ilmenite concentrate: Mineralogy and Petrology 67:21–32.
- Deer WA, Howie RA, Zussman J (1992) An introduction to rock-forming minerals. *Longman Sci Technol* 696
- Dill HG, Melcher F, Füll M, Weber B (2007) The origin of rutile-ilmenite aggregates (“nigrine”) in alluvial-fluvial placers of the Hagen-dorf pegmatite province, NE Bavaria, Germany. *Mineral Petrol* 89:133–158
- Duane DB (1964) Significance of skewness in recent sediments, western Pamlico Sound, North Carolina. *J Sediment Petrol* 27:3–26
- Elsner H (2010) Heavy minerals of economic importance. *Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe (BGR), Assess Man* p 218
- Fabris A (2002) Northwestern Murray Basin-stratigraphy, sedimentology and geomorphology. *MESA J* 27:20–24
- Folk RL, Ward WC (1957) Brazos rivers bar: a study in the significance of grain size parameters. *J Sediment Petrol* 27(1):325–354
- Fournier J, Bonnot-Courtois C, Paris R, Voltaire O, Le Vot M (2012) Granulometric analyzes, principles and methods. *CNRS, Dinard*, p 99
- Friedman GM (1967) Dynamic processes and statistical parameters compared for size frequency distribution of beach and river sands. *J Sediment Petrol* 37(2):327–354
- Friedman GM, Sanders JE (1978) Principles of sedimentology. *Wiley, New York*, p 792
- Frost MT, Grey IE, Harrow Field IR, Mason K (1983) The dependence of alumina and silica contents on the extent of the alteration of weathered ilmenites of their provenance. *Sed Geol* 77:235–247
- Garzanti E, Andó S, Vezzoli G (2008) Settling equivalence of detrital minerals and grain-size dependence of sediment composition. *Earth Planet Sci Lett* 273:138–151
- Garzanti S, Andó S, France-Lanord C, Censi P, Vignola P, Galy V, Lupker M (2011) Mineralogical and chemical variability of fluvial sediments 2. Suspended-load silt (Ganga-Brahmaputra, Bangladesh). *Earth Planet Sci Lett* 302:107–120
- Grey IE, Reid AF (1975) The structure of pseudorutile and its role in the natural alteration of ilmenite. *Am Miner* 60:898–906
- Grigsby JD (1992) Chemical fingerprinting in detrital ilmenite; a viable alternative in provenance research. *J Sediment Res* 62(2):331–337
- Grosz AE (1987) Nature and distribution of potential heavy-mineral resources offshore of the Atlantic coast of the United States. *Mar Min* 6:339–357
- Kanouo NS, Yongue-Fouateu R, Chen S, Njonfang E, Ma C, Ghogomu RT, Zhao J, Sbaba E (2012) Greyish-black rutile megacrysts from the Nsanaragati gem placer, SW Cameroon: geochemical features and genesis. *J Geogr Geol* 4(2):134–146
- Knudsen C, Penaye J, Mehlsen M, McLimans RK, Kalsbeek F (2013) Titanium minerals in Cameroon. *Geol Surv Denmark Greenland Bull* 28:73–76
- Kouankap Nono GD, Fomekong BK, Minyem D, Tene Djoukam JF, Njoh OA (2023) Petrochemical and physical characterizations of detrital rutiles from Balikumbat area, Cameroon: implication for titanium exploration. *Geol Ecol Landsc.* <https://doi.org/10.1080/247495508.2023.2178105>
- Lasheen TAI (2004) Chemical beneficiation of Rosetta ilmenite by direct reduction leaching. *Hydrometallurgy* 76:123–129
- Lerouge C, Cocherie A, Toteu SF, Penaye J, Milesi JP, Tchameni R, Nsifa EN, Fanning M, Deloele E (2006) Shrimp U-Pb zircon age evidence for Paleoproterozoic sedimentation and 2.05 Ga syntectonic plutonism in the Nyong Group, South-Western Cameroon: consequences for the Eburnean-Transamazonian belt of NE Brazil and Central Africa. *J Afr Earth Sc* 44:413–427
- Ma L, Abuduwailei J, Liu W (2020) Environmentally sensitive grain-size component records and its response to climatic and anthropogenic influences in Bosten Lake region, China. *Sci Rep* 10:932–942
- Mange AM, Maurer WFH (1992) Heavy minerals in color. *Chapman and Hall, First Edition*, p 147
- Mange MA, Wright DT (2007) Heavy minerals in use. *Dev Sedimentol* 58:1283
- Mehdilo A, Irannajad M, Rezai B (2015) Chemical and mineralogical composition of ilmenite: effects on physical and surface properties. *Miner Eng* 70:64–76
- Meng Q, Zhang W, Zhang Ji, Zhang Z, Wu T (2016) Heavy mineral analysis to identify sediment provenance in the Dan River drainage, China. *Geosci J.* <https://doi.org/10.1007/s12303-015-0071-9>
- Mohammad A, Murthy PB, Rao END, Prasad H (2020) A study on textural characteristics, heavy mineral distribution and grain-microtextures of recent sediment in the coastal area between the Sarada and Gosthani rivers, east coast of India. *Int J Sedim Res* 35:484–503
- Morton AC, Hallsworth CR (1994) Identifying provenance-specific features of detrital heavy mineral assemblages in sandstones. *Sed Geol* 90:241–256
- Morton AC, Hallsworth CR (1999) Processes controlling the composition of heavy mineral assemblages in sandstones. *Sed Geol* 124(1–4):3–29
- Morton AC, Whitham AG, Fanning CM (2005) Provenance of late cretaceous to Paleocene submarine fan sandstones in the Norwegian Sea: integration of heavy mineral, mineral chemical and zircon age data. *Sed Geol* 182:3–28
- Murthy DSR, Gomathy B, Bose R, Rangaswamy R (1998) A rapid method for the chemical characterization of ilmenites using ICP-AES. *At Spectrosc* 19(1):14–17

- Mvondo H, den Brok SWJ, Mvondo Ondo J (2003) Evidence for symmetric extension and exhumation of the Yaoundé nappe (pan-African Fold belt, Cameroon). *J Afr Earth Sc* 36:215–231
- Nayl AA, Awwad NS, Aly HF (2009a) Kinetics of acid leaching of ilmenite decomposed by KOH part 2. Leaching by H_2SO_4 and $C_2H_2O_4$. *J Hazard Mater* 168:793–799
- Nayl AA, Ismail IM, Aly HF (2009b) Ammonium hydroxide decomposition of ilmenite slag. *Hydrometallurgy* 98:196–200
- Nédélec A, Macaudière J, Nzenti JP, Barbey P (1986) Evolution structurale et métamorphique des schistes de Mbalmayo (Cameroun). Implication pour la structure de la zone mobile d'Afrique centrale au contact du craton. *Comptes Rendus Géosci* 303:75–80
- Ngo Bidjeck Bondje LM, Bineli Betsi T, Mama Ngah LNY et al (2020) Geochemistry of rutile from the Pan-African Yaounde Metamorphic Group: implications for provenances and condition of formation. *J Afr Earth Sc*. <https://doi.org/10.1016/j.jafrearsci.2020.103912>
- Nguyen TH, Lee MS (2018) A review on the recovery of titanium dioxide from ilmenite ores by direct leaching technologies. *Miner Process Extr Metall Rev* 40:231–247
- Nordstrom KF (1977) The use of grain size statistics to distinguish between high- and moderate-energy beach environments. *J Sediment Petrol* 47(3):1287–1294
- Nsifa NE, Tchameni R, Nedelec A, Siqueira R, Pouclet A, Bascou J (2013) Structure significance and petrology of Pan-African nepheline syenites from the South West Cameroon: implication for their emplacement mode, petrogenesis and geodynamic significance. *J Afr Earth Sc* 87:44–58
- Ntep Gwet P, Dupuy JJ, Matip O, Fombutu FA, Kalngui E (2001) Ressources minérales du Cameroun. Notice de la carte thématique des ressources minérales du Cameroun sur fond géologique. Sopecam, Yaoundé, p 375
- Nyobe JM, Sababa E, Bayiga EC, Ndjigui P-D (2018) Mineralogical and geochemical features of alluvial sediments from the Lobo watershed (Southern Cameroon): implications for rutile exploration. *Comptes Rendus Géosci*. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2017.08.003>
- Nzenti JP, Barbey P, Macaudière J, Soba D (1988) Origin and evolution of the late Precambrian high-grade Yaounde gneisses (Cameroon). *Precamb Res* 38:91–109
- Penaye J, Toteu SF, Van Schmus WR, Nzenti JP (1993) U-Pb and Sm-Nd preliminary geochronologic data on the Yaoundé Group, Cameroon: reinterpretation of the granulitic rocks as the suture of a collision in the “Centrafrican belt. *Comptes Rendus Geosci* 317:789–794
- Pinot JP (1994) Manipulations sédimentologiques courantes. M.W. TURGAL.07.SEDI, p 118
- Poon P, Graham IT, Liepa EAC, Cohen DR, Pringle IJ, Burkett DA, Privat K (2020) Mineral distribution and provenance of heavy mineral sands (zircon, ilmenite, rutile) deposits from the NW Murray Basin, far western NSW, Australia. *Aust J Earth Sci*. <https://doi.org/10.1080/08120099.2020.1703813>
- Rahman AJ Tardio Bhargava SK, Zaman MN, Mehedi Hasan ASM, Torpy A, Pownceby MI (2020) Comparison of the chemistry and mineralogy of ilmenite concentrates sourced from fluvial (Brahmaputra River) and beach placer (Cox's Bazar) deposits. *Bangladesh Ore Geol Rev*. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2019.103271>
- Rao DS, Sengupta D (2014) Electron microscopic studies of ilmenite from the Chhatrapur coast, Odisha, India, and their implications in processing. *J Geochem* 8:1–8
- Rao DS, Vijayakumar TV, Prabhakar S, Bhaskar Raju G, Ghosh TK (2005) Alteration characteristics of ilmenites from South India. *J Min Mater Charac Eng* 4(1):47–59
- Rozendaal A, Philander C, Carelse C (2009) Characteristics, recovery and provenance of rutile from the Namakawa sand heavy mineral deposit, South Africa. The 7th International Heavy Mineral Conference, the South African institute of Mining and Metallurgy
- Rubey WW (1933) The size-distribution of heavy minerals within a water-laid sandstone. *J Sediment Petrol* 3:3–29
- Sahu BK (1964) Depositional mechanisms from the size analysis of clastic sediments. *J Sediment Petrol* 34:73–83
- Saravanan S, Chandrasekar N, Joevivek V (2013) Temporal and spatial variation in the sediment volume along the beaches between Ovari and Kanyakumari (SE India). *Intl J Sediment Res* 28(3):384–395
- Stanaway KJ (1994) Overview of titanium dioxide feedstocks. *Min Eng* 46:1367–1370
- Stendal H, Toteu SF, Frei R, Penaye J, Nje L, Bassahak J, Nni J, Kankeu B, Ngako V, Hell JV (2006) Derivation of detrital rutile in the Yaounde region from the Neoproterozoic Pan-African belt in southern Cameroon (Central Africa). *J Africa Earth Sci* 44(4–5):443–458
- Subasinghe HCS, Ratnayake AS (2021) Processing of ilmenite into synthetic rutile using ball milling induced sulphurisation and carbothermic reduction. *Miner Eng* 173:107–197
- Taylor RKA, Scanlon TJ, Moore DE, Reveley BJ (1996) The critical importance of high-quality ilmenite for the TiO_2 pigment industry. 12th Indust Min Intl Congr, 61–70
- Tchameni R, Mezger K, Nsifa NE, Pouclet A (2000) Neoproterozoic evolution in the Congo craton: evidence from K rich granitoids of the Ntem Complex, Southern Cameroon. *J Afr Earth Sc* 30:133–147
- Tonje JC, Ndjigui P-D, Nyeck B, Bilong P (2014) Geochemical features of the Matomb alluvial rutile from the Neoproterozoic Pan-African belt, southern Cameroon. *Chem Erde* 74:557–570
- Toteu SF, Van Schmus WR, Penaye J, Nyobe JB (1994) U-Pb and Sm-Nd evidence for Eburnean and Pan-African high-grade metamorphism in cratonic rocks of southern Cameroon. *Precamb Res* 67:321–347
- Tricart J (1965) Principles and methods of geomorphology. Masson and Cie, Paris, p 496
- United States Geological Survey (USGS) (2021) Titanium and titanium dioxides. Annual publication 174–175
- Wentworth KC (1922) A scale of grade and class terms for clastic sediments. *J Geol* 30:377–392
- White AF, Peterson ML, Hochella MF (1994) Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochim Cosmochim Acta* 58(8):1859–1875
- Williams VA (1990) WIM 150 detrital heavy mineral deposit. In: Hughes FE (ed) *Geology of the Mineral Deposits of Australia and Papua New Guinea*, Monograph 14. Aust Instit Min Metallurg 1609–1614
- Zhang Y, Qi T, Zhang Y (2009) A novel preparation of titanium dioxide from titanium slag. *Hydrometallurgy* 96:52–56
- Zhu Z, Zhang W, Cheng CY (2011) A literature review of titanium solvent extraction in chloride media. *Hydrometallurgy* 105:304–313

Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.