

REPUBLIQUE DU CAMEROUN

Paix – Travail – Patrie

UNIVERSITE DE YAOUNDE I

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE SCIENCES DE LA
TERRE

Laboratoire de Géosciences des
Formations Superficielles et Applications



REPUBLIC OF CAMEROUN

Peace – Work – Fatherland

UNIVERSITY OF YAOUNDE I

FACULTY OF SCIENCE

DEPARTMENT OF EARTH
SCIENCES

Laboratory of Superficial
Formations and Applications

**Caractérisation pétrologique, hydrogéochimique et
reconstitution paleoenvironnementale des formations
travertineuses de Ngol et de Bongongo (Ouest-Cameroun)**

Thèse présentée en vue de l'obtention du grade de Docteur/Ph.D en
Sciences de la Terre

Par : **BISSE Salomon Bertrant**
Master en Sciences de la Terre

Sous la direction de
BITOM Dieudonné Lucien
Professeur, Université de Yaoundé I
EKOMANE Emile
Maître de Conférences, Université de Yaoundé I

Année Académique : 2020





DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA TERRE
DEPARTMENT OF EARTH SCIENCES

UNITE DE FORMATION ET DE RECHERCHE DOCTORALE
EN GEOSCIENCES ET APPLICATIONS

ATTESTATION DE CORRECTION DE THESE DE DOCTORAT/Ph.D

Spécialité : Géosciences des Formations Superficielles
Option : Géologie Minière et Ressources Pétrolières

Nom et Prénoms du candidat : BISSE SALOMON BERTRANT

Matricule : 06X044

Titre de la thèse : "Caractérisation pétrologique, hydrogéochimique et reconstitution paleoenvironnementale des formations travertineuses de Ngol et de Bongongo (Ouest-Cameroun)"

Date de soutenance : Jeudi, le 25 juin 2020.

Nous, membres du jury, après avoir lu le document qui nous a été présenté, attestons que le candidat a effectué toutes les corrections, conformément aux observations formulées lors de la soutenance.

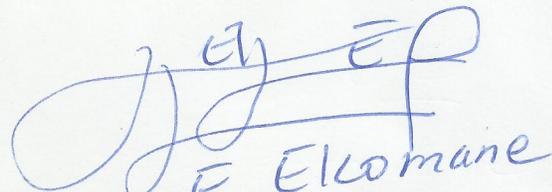
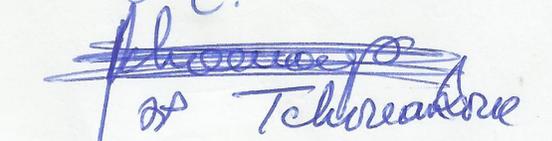
En foi de quoi, la présente Attestation de correction lui est délivrée, pour servir et valoir ce que de droit.

La Présidente du Jury


R. YONGUÉ

Les Membres


P. EKENGLE N.L.


E. Elomane

Tchouakou

DEDICACE

A ma feu mère NGO MINKA Agathe.

A mon feu grand père MINKA Simon Pierre.

REMERCIEMENTS

La réalisation de la présente thèse est le fruit d'une contribution de plusieurs personnes qui s'y sont impliquées directement ou indirectement à divers titres. Je tiens à leur témoigner toute ma reconnaissance.

Tout venant de DIEU, je tiens à le remercier de m'avoir permis d'arriver au bout de ce travail et pour le souffle de vie qu'il m'accorde chaque jour, Merci SEIGNEUR!

Je voudrais adresser au Professeur EKOMANE Emile co-directeur de cette thèse, mes sincères remerciements pour son entière disponibilité à co-diriger ce travail en dépit de ses nombreuses occupations. J'admire sa grande expérience et sa patience dans l'approche de la géologie, il m'a appris la rigueur dans le travail et a développé en moi l'esprit critique. La qualité de ce travail porte la marque de nos différents échanges.

J'exprime également toute ma gratitude au Professeur BITOM Dieudonné Lucien qui, malgré ses nombreuses occupations, a accepté de co-diriger cette thèse et n'a ménagé aucun effort pour mon édification scientifique. Sa rigueur scientifique, ses nombreuses critiques et suggestions constructives ont fortement influencé ce travail. J'ose croire que cette thèse comblera toutes ces attentes. Qu'il trouve ici l'expression de ma parfaite reconnaissance.

Le professeur NDJIGUI Paul-Désiré, Chef du Département des Sciences de la Terre, fait partie de ceux-là que j'admire et que je n'ai jamais hésité de rencontrer à chaque fois que j'en ai éprouvé le besoin. Ses multiples contributions ont permis de recadrer et d'améliorer ce travail, merci infiniment.

Je ne saurais effacer de ma mémoire le Professeur ONANA Vincent Laurent qui n'a jamais cessé de me conseiller, de m'encourager, et pour toute la bienveillance dont il a fait preuve en me permettant de travailler au Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérologie.

Je tiens à remercier tous les enseignants du Département des Sciences de la Terre pour les enseignements qu'ils m'ont prodigués tout au long de mon cursus universitaire. Je pense particulièrement aux Professeurs TCHOUANKOUE Jean Pierre, NGOS III Simon, NDAM NGOUPAYOU Jules Rémy, ABOSSOLO Monique, YONGUE FOUATEU Rose, les Docteurs NGUEUTCHOUA Gabriel, SABABA Elisé, EYONG John TAKEM.

Aux Docteurs TCHOUATCHA Milan Stafford, MBASSA Benoit et KOUSKE Patrick, je dis merci pour les multiples discussions scientifiques et le soutien moral qu'ils m'ont apporté.

Merci à ma feuë mère NGO MINKA Agathe. Maman je ne sais quoi dire pour décrire ce que tu as fait pour nous tes enfants. Tout ce que je peux dire c'est que tu as été une mère

aimante, attentionnée et soucieuse du devenir de tes enfants. Je me rappelle de tous les sacrifices que tu as faits pour moi. Tout ce que je regrette c'est que tu sois partie très tôt. Mais je sais que quel que soit l'endroit où tu te trouves, tu es fière de moi, merci maman pour tout.

J'ai une pensée particulière pour messieurs MALEDY Omer, NKOULOU NDONG Pierre et EBENE Jean Paul pour leur soutien moral, financier. Ils n'ont ménagé aucun effort pour m'aider en dépit de leurs nombreuses sollicitations.

Je remercie spécialement mes camarades et amis, Drs NGO'OZE Arnaud, MBANGA NYOBE Jules, MFONKA Zackari, YUGYE Alex, EKO A Armel, BOKANDA Ekoko Eric, AKONO Daniel, BELINGA BELINGA Cédric, BOMOLOMO Michele, TAPAMO Arnaud Stéphane, OTTO TSALA Patrick, MEBOUOMA Mermose, KEMMEGNE Gilbert.

Merci à mes frères et sœurs KOUOH Nathalie, ONANA NKAMA Lionel, MINKA Zelda et NJERE Joseph pour la sympathie, la joie, les encouragements et le climat de paix, d'amour et de convivialité qu'ils ont su créer au sein de la famille. A tous les membres de ma famille, je dis simplement merci.

Je voudrais dire un merci spécial à celle-là qui me supporte depuis de nombreuses années, j'ai nommée NANFA TEFAK Fatoumata Maelle, ma fiancée, merci de prendre soin de moi et d'être toujours là pour moi. Puisse DIEU nous accorder longue vie afin que nous puissions vivre notre amour.

Ma gratitude va aussi à toutes les populations de Bongongo et de Ngol, en particulier à la famille "NJOUME" pour l'accueil et la convivialité qu'ils ont manifestés à mon égard tout au long de mes diverses campagnes de terrain.

Que tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce mémoire et dont j'oublie certainement les noms, qu'ils trouvent ici mes sincères remerciements.

RESUME

Le secteur d'étude Bongongo est situé dans la Région du Sud-ouest, Département du Ndian, Arrondissement d'Ekondo –Titi, tandis que Ngol est situé dans la Région du Littoral, Département du Mounjo, Arrondissement de Manjo. Le but de ce travail est de déterminer l'origine, la typologie, les conditions de mise en place et de reconstituer le contexte paléoenvironnemental des dépôts travertineux péri-volcanique de Ngol et de Bongongo.

Les travertins de Bongongo affleurent dans un sous-bois marécageux. Trois principaux faciès y sont observés ; le faciès non consolidé constitué essentiellement de boues carbonatées, le faciès consolidé se présentant sous forme de dôme et le faciès consolidé massif. Ceux de Ngol, quant à eux, sont localisés dans un paysage de montagne et précipitent essentiellement dans un environnement fluvial. Quatre principaux faciès y sont observés ; les faciès de pente, de chute, de cascade et de barrage. Les observations microscopiques ont révélé les associations de calcite micritique, microsparite et l'existence des structures microbiennes et fongiques. Les travertins des deux sites sont constitués de calcite à plus de 90% et de 5% de quartz, avec des teneurs en CaO supérieures à 50% dans tous les échantillons.

Les valeurs des données des isotopes stables du carbone 13 (1,4‰ et 0,5‰ PDB) et de l'oxygène 18 (22,4‰ et 24,5‰ SMOW) des travertins de Ngol et de Bongongo sont en accord avec les environnements mondiaux de dépôt actuels des travertins. Les données géochronologiques montrent que les formations travertineuses sont plio-quadernaire. Ainsi, les travertins de Ngol, plus anciens, ont un âge qui culmine à $3524,4634 \pm 10,79$ ka b2k et ceux de Bongongo à $50,36 \pm 9,40$ ka b2k. Les données physiques et hydrogéochimiques des eaux de Ngol présentent des valeurs élevées au niveau des sources pour certains cations et anions. C'est le cas du Ca^{2+} (484,6 mg/l et 130 mg/l), le NH_4^+ (336,4 mg/l et 198,9mg/l), Na^+ (119,1 mg/l et 239,5 mg/l), HCO_3^- (3,782 mg/l) et SO_4^- (93,66 mg/l). La conductivité au niveau des sources est de 2950 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1640 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Le pH varie de 6,64 à 9,43.

Les résultats des analyses sédimentologiques et hydrogéochimiques suggèrent que la précipitation des travertins serait principalement contrôlée par les facteurs morphologiques, physiques, néotectoniques, climatiques et chimiques. Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des travertins de Bongongo et de Ngol se situent dans la gamme intermédiaire des travertins thermogènes et météogènes (- 2 / + 3 ‰ PDB). Cependant, l'environnement géothermique et des sources d'eaux à haute température (31°C et 49°C) les classent dans le type thermogène. Aussi, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)}$ recalculées à partir de deux équations différentes admettent que le CO_2 présent dans les travertins serait d'origine magmatique, ce qui est cohérent avec le cadre tectonique et géothermique des travertins de Bongongo et Ngol, qui sont situés sur une zone volcanique active.

La distribution des éléments majeurs, en trace et des terre rares, ainsi que les rapports élevés entre les rapports Mg/Sr et Mn/Sr suggèrent des conditions de système ouvert pendant le stade de diagenèse précoce, au moment de la précipitation des carbonates. Des conditions plus ouvertes et une diagenèse des fluides interstitiels au stade précoce ont conduit à différents degrés d'altération des minéraux carbonatés, notamment une diminution de la teneur en Sr et une augmentation de la teneur en Mn. Les données hydrogéochimiques témoignent de la forte minéralisation des eaux de Ngol. Les corrélations positives entre les ions Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ et Mg^{2+} attribuent une double origine aux ions présents dans les eaux qui proviendraient à la fois de l'interaction eau-roche et de l'action anthropique par l'utilisation de fertilisants.

Mots-clés : Travertin, Bongongo, Ngol, Ligne Volcanique du Cameroun, source hydrothermale, thermogène, paléoenvironnement.

ABSTRACT

The study area Bongongo is located in the Ekondo-Titi Subdivision, Ndian Division in the Southwest Region, while Ngol is located in the Manjo Subdivision, Mounjo Division in the Littoral Region of Cameroon. The aim of this work is to determine the origin, typology, conditions of emplacement and to reconstruct the palaeoenvironmental signatures of the Ngol and Bongongo perivolcanic travertine deposits.

The travertines of Bongongo outcrop in a swampy undergrowth with three main observable facies consisting of: an unconsolidated facies consisting essentially of carbonate sludge, consolidated facies in the form of a dome, and solid consolidated facies. Those of Ngol are located in a mountainous landscape and precipitate mainly in a fluvial environment with four main observable facies comprising of: slope, fall, waterfall and dam. Microscopic observations revealed associations of micritic calcite, microsparite and the existence of microbial and fungal structures. The travertines of both sites are mainly calcareous, consisting of more than 90% calcite and 5% quartz, with CaO contents greater than 50% in all samples.

Stable isotope data for carbon 13 (1.4 ‰ and 0.5 ‰ PDB) and oxygen 18 (22.4 ‰ and 24.5 ‰ SMOW) for Ngol and Bongongo travertines are in agreement with the current global deposit environments of travertines. The geochronological data show that the travertine formations are plio-quaternary. Thus, the older Ngol travertines have an age of 3524.4634 ± 10.79 ka b2k whereas those of Bongongo are 50.36 ± 9.40 ka b2k. The physical and hydrogeochemical data of Ngol waters show high source values for some cations and anions such as: Ca^{2+} (484.6 mg/l and 130 mg/l), NH_4^+ (336.4 mg/l and 198.9 mg/l), Na^+ (119.1 mg/l and 239.5 mg/l), HCO_3^- (3.782 mg/l) and SO_4^{2-} (93.66 mg/l). The conductivity at the sources is 2950 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 1640 $\mu\text{S}/\text{cm}$. The pH varies from 6.64 to 9.43.

The results of sedimentological and hydrogeochemical analyzes suggest that the precipitation of travertines would be mainly controlled by morphological, physical, neotectonic, climatic and chemical factors. The $\delta^{13}\text{C}$ values of the Bongongo and Ngol travertins are in the intermediate range of the thermogenic and meteogenic forming travertins (-2/ + 3 ‰ PDB). However, the geothermal environment and high temperature water sources (31°C and 49°C) define them as thermogenic. Also, the $\delta^{13}\text{C}$ (CO_2) values recalculated from two different equations admit that the CO_2 present in the travertines is of magmatic origin, which is consistent with the tectonic and geothermal framework of the Bongongo and Ngol travertines, which are located on an active volcanic zone.

The distribution of major, trace and Rare Earth elements, as well as the high Mg/Sr and Mn/Sr ratios suggest an open system conditions during the early diagenesis stage, at the time of carbonate precipitation. More open conditions and diagenesis of early-stage interstitial fluids led to different degrees of alteration of carbonate minerals, including a decrease in Sr content and an increase in Mn content. The hydrogeochemical data testify to the strong mineralization of Ngol waters. The positive correlations between the Ca^{2+} , NH_4^+ , Na^+ , K^+ and Mg^{2+} ions attribute a double origin to the ions present in the water that would come from both the water-rock interaction and the anthropogenic action by the use of the fertilizers.

Keywords: Travertines, Bongongo, Ngol, Cameroon Volcanic Line, hydrothermal source, thermogenic, paleoenvironment.

TABLE DES MATIERES

DEDICACE	i
REMERCIEMENTS	ii
RESUME	iv
ABSTRACT	v
TABLE DES MATIERES	vi
LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES	x
LISTE DES FIGURES	xi
LISTE DES PLANCHES ET DES PHOTOGRAPHIES	xiii
LISTE DES TABLEAUX	xvi
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : MILIEU NATUREL	4
I.1- Situation administrative	4
I.1.1- Site 1 : Ngol.....	4
I.1.2- Site 2 : Bongongo	4
I.2- Situation géographique	4
I.2.1- Site 1 : Ngol.....	4
I.2.2- Site 2 : Bongongo	4
I.3- Géomorphologie	4
I.3.1- Site 1 : Ngol.....	4
I.3.2- Site 2 : Bongongo	6
I.4- Climat.....	6
I.4.1- Site 1 : Ngol.....	6
I.4.2- Site 2 : Bongongo	9
I.5- Flore	12
I.5.1- Site 1 : Ngol.....	12
I.5.2- Site 2: Bongongo	12
I.6- Faune.....	13
I.6.1- Site 1 : Ngol.....	13
I.6.2- Site 2: Bongongo	13
I.7- Sols.....	14
I.7.1- Site 1 : Ngol.....	14
I.7.2- Site 2: Bongongo	15

I.8- Environnement socio-économique.....	15
I.8.1- Site 1 : Ngol.....	15
I.8.2- Site2: Bongongo	15
CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTERATURE ET CONTEXTE GEOLOGIQUE .	17
II.1- Revue de la littérature.....	17
II.1.1- Définition, Origine et typologie	17
II.1.2- Facteurs et processus de précipitation des travertins	22
II.1.3- Différents faciès et les milieux qui leurs sont associés	25
II.1.4- Pétrologie des travertins	26
II.1.5- Géochronologie isotopique des travertins	31
II.1.6- Paléoclimats	31
II.1.7- Paléoenvironnement	34
II.1.8-Hydrogéologie et hydrochimie.....	34
II.1.9-Volcans et émissions de CO ₂	40
II.1.10- Etude des travertins au Cameroun.....	41
II.2- Contexte géologique	42
II.2.1- Contexte géologique régional.....	43
II.2.2- Contexte géologique local.....	45
CHAPITRE III : METHODOLOGIE	51
III.1- Méthode d'étude.....	51
III.2- Mode opératoire	51
III.2.1- Prélèvement des échantillons	51
III.2.2- Mesure en laboratoire	52
III.3- Intérêts des analyses	63
CHAPITRE IV: FAITS D'OBSERVATION ET RESULTATS D'ANALYSES.....	65
IV.1- Description des principaux affleurements.....	65
IV.1.1- Site 1 : Ngol.....	65
IV.1.2- Site 2 : Bongongo	71
IV.2-Pétrographie des travertins de Ngol et de Bongongo.....	73
IV.3- Mineralogie des travertins de Ngol et de Bongongo.....	78
IV3.1- La calcite.....	78
IV.3.2-Le Quartz	83
IV.4- Géochimie des éléments majeurs des sites de Ngol et de Bongongo	83
IV.4.1- CaO	83

IV.4.2- MgO	84
IV.4.3- Na ₂ O	84
IV.4.4- Al ₂ O ₃	84
IV.4.5- SiO ₂	84
IV.4.6- Fe ₂ O ₃	85
IV.4.7- MnO	85
IV.4.8- SrO.....	85
IV.5- Géochimie des éléments en traces et Terres Rares	88
IV.5.1- Géochimie des éléments traces	88
IV.5.2- Géochimie des terres rares	90
IV.5.3- Normalisation des terres rares	96
IV.5.4- Comportement global des terres rares des sites de Ngol et de Bongongo.....	97
IV.6- Géochimie des isotopes stables du carbone (¹³ C) et de l'oxygène (¹⁸ O)	98
IV.6.1-Site 1 : Ngol.....	98
IV.6.2-Site 2 : Bongongo	102
IV.7- Géochronologie isotopique	102
IV.7.1- Site 1 : Ngol.....	102
IV.7.2- Site 2 : Bongongo	102
IV.8- Analyses physico-chimiques des eaux de Ngol	104
IV.8.1- Données des paramètres physiques in situ des eaux de Ngol.....	104
IV.8.2- Données des paramètres physiques et chimiques calculés en laboratoire des eaux de Ngol.....	108
CHAPITRE V : INTERPRETATION ET DISCUSSION	114
V.1- Environnement de formation et conditions de dépôt des travertins	114
V.1.1-Site 1 : Ngol	114
V.1.2-Site 2 : Bongongo.....	116
V.2- Facteurs de précipitation des travertins	120
V.2.1- Isotopes stables de l'Oxygène 18.....	120
V.2.2- Isotopes stables du Carbone 13	121
V.3- Typologie des travertins de Bongongo et de Ngol	122
V.4- Age des formations travertineuses et signification paléoclimatique	126
V.4.1- Site 1 : Ngol	126
V.4.2- Site 2 : Bongongo.....	126
V.5- Origine du CO ₂ contenu dans les travertins.....	127
V.6- Néotectonique et paléohydrologie.....	129

V.7- Signification géochimique.....	135
V.7.1- Distribution des éléments majeurs et traces	135
V.7.2- Distribution des éléments terres rares	139
V.7.3- Implication diagénétique.....	140
V.8- Hydrogéochimie des eaux de Ngol	142
V.9- Valorisation des sources hydrothermales et des travertins de Ngol et de Bongongo.	144
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	150
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	153
ANNEXES.....	179

LISTE DES ABREVIATIONS ET ACRONYMES

FIT: Front Intertropical

Ia: Indice d'aridité

BIUST: Botswana International University of Science and Technology

M.E.B : Microscope Electronique à Balayage

DRX : Diffraction des rayons x

SFR : spectrométrie de fluorescence des rayons X

ICP-MS : Plasma Inductif Couplé à un Spectromètre de Masse

ICP-AES : Plasma Inductif Couplé à un Spectromètre d'émission atomique

EPA : Environmental Protection Agency

LSCE : Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement

NASC: North American Shale Composite

PAAS: Post Archean average Australien Sedimentary rock

REE: Rare Earth Elements

HREE: Heavy Rare Earth Elements

LREE: Light Rare Earth Elements

MREE: Median-Rares Earth Elements

SMOW: Standard Mean Oceanic Water

PDB: Pee Dee Belemnite

LISTE DES FIGURES

Figure 1. (A) Localisation des sites d'étude sur la carte du Cameroun, (B) site de Ngol et (C) site de Bongongo	5
Figure 2. Orographie des sites d'étude : (a)Ngol, (b)Bongongo.....	7
Figure 3. Cartes hydrographiques des sites d'étude : site de Ngol (a), site de Bongongo (b) ...	8
Figure 4. Diagramme ombrothermique appliqué aux données météorologiques de Ngol.....	10
Figure 5. Diagramme ombrothermique appliqué aux données météorologiques de Bongongo.	11
Figure 6. Schéma simplifié de la précipitation des travertins	18
Figure 7. Typologie générale des formations travertineuses.....	22
Figure 8. Différents faciès de travertins : (A, B) diatomées au sein de travertins, (C,D) faciès lités (E,F) faciès poreux.....	27
Figure 9. Relations entre les différents types génétiques d'eaux	37
Figure 10. Schéma de la circulation des eaux thermominérales en terrain fissuré	39
Figure 11. Modèle tectonique (A) Ngol (B) Bongongo (C) Foubot	43
Figure 12. Carte de la ligne volcanique du Cameroun.....	45
Figure 13. Carte géologique des secteurs d'étude.....	50
Figure 14. Montrant le passage des ions à travers un quadripôle	55
Figure 15. Principe des contraintes stratigraphiques et de cohabitation tel que calculé dans STRUTages	59
Figure 16. Diagramme binaire de variation entre CaO et certains éléments majeurs.....	86
Figure 17. Spectres des Terres Rares des échantillons de Ngol normalisés au PAAS.	101
Figure 18. Spectres des Terres Rares des échantillons de Bongongo normalisés au PAAS..	101
Figure 19. Diagramme de Harker des teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (a). Variation des teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur les affleurements de travertin de Ngol et Bongongo (b).....	103
Figure 20. Position et âges (ka b2k) des différents points d'échantillonnages effectués sur un placage travertineux de Ngol.....	105
Figure 21. Position et âges (ka b2k) des différents points d'échantillonnages effectués sur la butte travertineuse de Bongongo.....	105
Figure 22. Carte d'échantillonnage des eaux du site de Ngol.....	107

Figure 23. Modèle de dépôt des travertins de Ngol	117
Figure 24. Modèle montrant les processus contrôlant la précipitation des travertins de Bongongo	119
Figure 25. Caractérisation des travertins (thermogènes ou météogènes) en fonction de leur composition en isotopes stables	125
Figure 26. Relation entre la LVC et la CCSZ	130
Figure 27. a) Correlation entre Ca et Mg, b) Correlation entre Ca et Ba, C) Correlation entre Ca et Sr, d) Correlation entre Sr/Ca et Mg/Ca.	137
Figure 28. a) Corrélation entre Mg/Ca et $\delta^{13}\text{C}$, b) Corrélation entre Mg/ Ca et $\delta^{18}\text{O}$, C) Corrélation entre Sr/Ca et $\delta^{13}\text{C}$, d) Corrélation entre Sr/Ca et $\delta^{18}\text{O}$	138
Figure 29. a) Corrélation entre Mg^{2+} et Ca^{2+} b) Corrélation entre Ca^{2+} et NH_4^+ C) Corrélation entre Mg^{2+} et NH_4^+ d) Corrélation entre Cl^- et NH_4^+	145
Figure 30. a) Corrélation entre K^+ et Na^+ , b) Corrélation entre Ca^{2+} et Na^+ , C) Corrélation entre Mg^{2+} et Na^+ , d) Corrélation entre NH_4^+ et Na^+	146
Figure 31. Teneurs en silice des eaux thermominérales de Bongongo et Ngol en fonction de la température.....	148

LISTE DES PLANCHES ET DES PHOTOGRAPHIES

PLANCHE I.....	68
Photos 1 et 2 : Photos des sources hydrothermales de Ngol.....	68
Photos 3 et 4: Boues carbonatés présentes au bord de la source, et qui s'écoule sur couche pédologique.....	68
Photo 5 : Processus d'encrouement actuel.....	68
Photo 6 : Zone de confluence entre les eaux de source et la rivière drainant la vallée.....	68
Photos 7 et 8 : Travertin de cascade se présentant sous forme d'encrouements cylindriques, constitués de couches concentriques développées autour de supports polymorphes.....	68
PLANCHE II.....	70
Photo 9 : Lit mineur de la rivière Eko	70
Photo 10 : Conglomérat à ciment carbonaté formé par l'association de plusieurs oncolithes à nucléus graveleux.....	70
Photo 11 : Faciès travertineux poreux précipitant dans le lit du cours d'eau.....	70
Photo 12 : Conglomérat à ciment carbonaté.....	70
Photo 13 : Echantillon de travertin altéré présent dans le lit du cours d'eau.....	70
Photo 14 : Placage travertineux en cours de formation.....	70
Photo 15 : Placage travertineux mesurant 45 cm de long, 14 cm de large et 6,5 cm de haut développé sur un gneiss affleurant dans le lit du cours d'eau.....	70
Photo 16 : Coupe transversale du placage travertineux de Ngol dévoilant une alternance de lits carbonatés séparés par de très fins lits argileux.....	70
PLANCHE III.....	75
Photos 17 et 18 : Source de Bongongo, de forme circulaire avec présence de bulles traduisant la présence de gaz.....	75
Photo 19 : Sous-bois marécageux. On peut y voir l'épaisse boue carbonatée qui recouvre la totalité du marécage.....	75
Photo 20 : Dôme travertineux de Bongongo	75
Photos 21 et 22 : Niveau sommital et intermédiaire du dôme travertineux.....	75
Photo 23 : Croissance de stalactique dans le niveau basal de la butte travertineuse.....	75

Photo 24 : Coupe transversale d'une stalactique présentant une alternance de lits clairs et sombres.....	75
PLANCHE IV.....	77
Photo 25 : Concrétion massive carbonatée à aspect racinaire.....	77
Photo 26 et 27 : Coupe transversale et longitudinale des concrétions calcaire de Bongongo présentant une alternance de lits clairs et sombres.....	77
Photos 28, 29 et 30 : empreintes foliaires de différents types de végétaux présents dans les travertins.....	77
Photo 31 et 32 : Gastéropodes présents à la base de la butte travertineuse.....	77
Planche V.....	80
Photo 33 : Support végétal entouré de gros cristaux de calcite.....	80
Photo 34 : Transition entre cristaux en forme d'éventail, cristaux dendritiques troubles et cristaux dendritiques clairs.....	80
Photo 35 : Cristaux dendritiques séparés par des sombres lames micritiques.....	80
Photo 36 : Palissade de cristaux de calcite en forme de plume passant dans une micrite stratifiée.....	80
Photo 37 : Micrite peloïdale coagulée remplissant la porosité intercrystalline entre des cristaux de calcite en forme de plume.....	80
Photo 38: cristaux de calcite dendritique se développant radialement à partir des péloïdes de micrite.....	80
Photo 39 : Texture pœcilitique et inclusions cristallines concentrées le long des limites cristallines des cristaux dendritiques en forme de plume.....	80
Photo 40 : Filaments microbiens conservés dans les cristaux dendritiques en forme de plumes.....	80
Planche VI.....	82
Photo 41 : Tissu dendrolitique constitué de filaments calcifiés d'origine microbienne.....	82
Photo 42 et 43 : micrite stratifiée avec des filaments d'origine microbienne ou fongique ...	82
Photo 45 et 45 : Filaments sombres engloutis par la micrite et microsparite.....	82
Photo 46 : cristaux de calcites en forme d'éventails coupés par une surface de corrosion....	82
Photo 47 : cristaux pœcilitiques allongés remplissant la porosité.....	82
Photo 48 : cristaux de calcite dendritique montrant deux axes de croissance perpendiculaires.....	82
Planche VII.....	134

Photo 49 : vue macroscopique du dôme travertineux montrant les écoulements d'eau à sa base.....	134
Photo 50 : cavité karstique situé à la base du dôme.....	134
Photo 51 : Ride de courant présent à la surface dôme.....	134

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Répartition statistique mensuelle des pluies et des températures dans la région de Ngol de 1998 à 2007 (Station météorologique de Douala)	10
Tableau II : Répartition statistique mensuelle des pluies et des températures dans la région de Bongongo de 1998 à 2007 (Station météorologique d'Ekondo-Titi).....	11
Tableau III: comparaison des aspects significatifs des travertins thermogènes et météogènes.	21
Tableau IV: Compositions chimiques des eaux thermales (mg/l), température (C) et pH des sources de Bongongo, Ngol et Foubot.	42
Tableau V: Laboratoires associés et analyses effectuées.	52
Tableau VI: Matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des analyses physiques et chimiques des eaux du site de Ngol.	63
Tableau VII: Composition minéralogique des différents échantillons de travertins.....	83
Tableau VIII: Teneurs en éléments majeurs (%) dans les matériaux travertineux de Bongongo et de Ngol.....	87
Tableau IX: Concentrations des éléments traces des travertins de Bongongo et de Ngol.	90
Tableau X: Concentrations des terres rares + Y (ppm) des travertins de Ngol.....	93
Tableau XI: Concentrations des terres rares + Y (ppm) des travertins de Bongongo.....	96
Tableau XII: Valeurs des coefficients de normalisation des concentrations des terres rares .	99
Tableau XIII: Concentrations des Terres Rares normalisées au PASS des travertins de Ngol.	99
Tableau XIV: Concentrations des Terres Rares normalisées au PASS des travertins de Bongongo.....	100
Tableau XV: Composition en isotopes stables du carbone 13 et de l'oxygène 18 des travertins des sites de Bongongo et Ngol.....	103
Tableau XVI: Teneurs en U et Th, rapports isotopiques et âges des dépôts des travertins de Ngol et de Bongongo.	106
Tableau XVII: Résultats des paramètres physiques mesurés <i>in situ</i> des eaux de Ngol.	108
Tableau XVIII: Résultats des analyses physico-chimiques des eaux du site de Ngol	111
Tableau XIX: Matrice de corrélation des éléments physico-chimiques des eaux de Ngol....	112
Tableau XX: Comparaison des aspects significatifs des travertins météogène et thermogène.	124

Tableau XXI: Valeurs recalculées à partir de la composition isotopique des travertins de Ngol et de Bongongo	129
--	-----

INTRODUCTION GENERALE

Les travertins sont des calcaires concrétionnés plus ou moins vacuolaires (Fournier et al., 1966). Ceux-ci peuvent se former au niveau des émergences de certaines sources ou cours d'eau à petites cascades, par précipitation/cristallisation de carbonates à partir d'eaux sursaturées en ions Ca^{2+} et HCO_3^- . La restriction pétrographique qu'impose cette appellation est gênante, car si certains dépôts pétrifiants sont bien calcaires d'autres sont siliceux. La silice est, soit sous forme d'opale constituant des tests de diatomées, soit en minuscules sphérules amorphes, soit encore sous forme de quartz. Le carbonate est soit de la calcite, du gypse ou de la dolomite (Andreo et al., 1999; Pentecost, 1995). Pedley et al. (2003) proposent aussi la terminologie de tuf à ces dépôts incrustants. Cette dernière appellation est assez confuse, car on sait que par tuf, on désigne actuellement les dépôts volcaniques pyroclastiques ayant une granulométrie inférieure à 2 mm (Fisher, 1961). Il est tout de même possible de donner une première définition générale et générique : un travertin est un dépôt carbonaté continental qui précipite à partir d'une eau riche en CO_2 (Weed, 1890).

L'ère Quaternaire ($2,6 \times 10^6$ ans) est, comme le Pliocène, caractérisée par des dépôts travertineux généralement calcitiques, au niveau des débouchés de résurgence de source (Boudad et al., 2003 ; Bolhar et al., 2004). L'origine, les processus et les facteurs de mise en place de ces dépôts carbonatés posent toujours un problème, ainsi que la nature des différentes espèces floristiques rencontrées. Certains auteurs pensent que les eaux souterraines ou de surface enrichies en gaz carbonique favorisent la précipitation de la calcite en présence du calcium (système gaz carbonique-eau-carbonate), d'autres ont montré une origine cyanobactérienne des travertins et les assimilent alors à des stromatolites continentaux (Andrews et Riding, 2001; Boudad et al., 2003 ; Bolhar et al., 2004; Kele et al., 2008, 2011; Özkul et al., 2014). Ce modèle microbien reste mal connu et devrait être étendu à travers le monde. En outre, sur le plan fondamental, les travertins présentent un intérêt particulier dans la mesure où des études pluridisciplinaires peuvent y être menées (pétrologie sédimentaire, paléomagnétisme, isotopes stables et radiochronologie). Ainsi, Ils permettent de préciser les variations des conditions climatiques dans le cadre chronostratigraphique du Quaternaire (Freytet et Verricchia, 1989b; Andrews et Riding, 2001; Boudad et al., 2003; Bolhar et al., 2004;). Ces concrétions calcitiques mémorisent de façon subcontinue les caractéristiques biologiques et isotopiques des eaux à partir desquelles elles se forment. Ils peuvent ainsi fournir un enregistrement des variations climatiques voire bioclimatiques en domaine continental

(Gourari, 1997 ; Boudad et al., 2003). Sur le plan appliqué, les travertins sont utilisés pour l'amendement des sols cultivables, la fabrication de la chaux et du ciment. Les sources à partir desquelles ils précipitent quant à elles, sont de grands indicateurs de sources d'énergies géothermiques pouvant être utilisées comme source d'énergie électrique.

L'objectif principal de cette thèse est de déterminer d'une part, la typologie, l'origine et les conditions de mise en place des dépôts travertineux péri-volcanique de Ngol (Région du Littoral) et de Bongongo (Région du Sud-Ouest) et d'autre part, de reconstituer leur contexte paléoenvironnemental de dépôt. Ceci permettra de les placer dans leur contexte tectono-volcanique par rapport aux autres travertins péri-volcaniques du quaternaire.

Dans un premier temps, il sera nécessaire de positionner les formations travertineuses dans l'échelle des temps géologiques récente, afin de pouvoir caler les études géochimiques dans une chronostratigraphie isotopique réalisée à l'échelle mondiale. Il sera donc question de préciser le ou les types de travertin par une étude sédimentologique (faciologiques), pour contraindre la suite de l'étude et dénommer les dépôts en fonction de leur constitution soit travertin calcaire, soit travertin siliceux. Il restera alors à préciser la nature des constituants siliceux et/ou carbonatés.

Une fois la nature et l'origine des travertins déterminées, la présente étude s'est également intéressée à l'hydrogéochimie des eaux du site de Ngol, afin de déterminer la composition chimique et physique de celles-ci et d'évaluer les processus et facteurs qui conditionnent la formation des travertins dudit site, où les eaux des deux points d'exurgence viennent se jeter dans le lit de la rivière Eko.

Pour contraindre la suite de cette étude, des campagnes de terrain ont été organisées. Celles-ci ont consisté aux prélèvements des échantillons. Ces prélèvements ont été réalisés sur les différents faciès observés sur les différents affleurements des travertins et sur l'eau de Ngol. Des mesures ont aussi été effectuées afin d'estimer la hauteur et la largeur des différents faciès. Enfin, des photos ont été prises pour accompagner et soutenir les observations sur le terrain.

Les travaux en laboratoire ont été réalisés dans quatre pays :

- au Cameroun, au Laboratoire d'Analyse Géochimique des Eaux et au Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Alterologie de l'Université de Yaoundé I ;

- en France, au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement de Paris;
- au Botswana International University of Science and Technology (BIUST) ;
- et enfin en Afrique du Sud, à l'Université de Johannesburg.

Ainsi, cette thèse s'articule autour de cinq chapitres :

- Le premier chapitre traite des généralités sur le cadre naturel de l'étude des sites;
- Le deuxième chapitre est consacré à la revue de la littérature ;
- Le troisième chapitre fait le point sur l'essentiel des matériels et des méthodes utilisés ;
- Le quatrième chapitre traite des principaux résultats des observations et des analyses;
- Le cinquième chapitre interprète et discute les principaux résultats de l'étude.

Enfin, une conclusion générale fait ressortir les principaux résultats obtenus au cours de ce travail, ainsi que les perspectives.

CHAPITRE I : MILIEU NATUREL

I.1- Situation administrative

Les secteurs d'études sont situés dans deux localités réparties en deux sites : Ngol et Bongongo.

I.1.1- Site 1 : Ngol

Ngol est situé dans la Région du Littoral, Département du Mounjo, Arrondissement de Manjo (Fig. 1B). Ce secteur se trouve à proximité du mont Koupé, à environ 145 kilomètres de Douala et à 370 kilomètres de Yaoundé, capitale politique du Cameroun.

I.1.2- Site 2 : Bongongo

Bongongo est situé dans la Région du Sud-ouest, Département du Ndian, Arrondissement d'Ekondo - Titi (Fig. 1C). Ce secteur se trouve à proximité du mont Cameroun, à environ 200 km de Douala, soit 425 km de Yaoundé.

I.2- Situation géographique

I.2.1- Site 1 : Ngol

Le secteur d'étude Ngol est compris entre les latitudes N04°50'00'' - N05°10'00'' et les longitudes E9°40'00'' - E10°00'00''.

I.2.2- Site 2 : Bongongo

Bongongo est un village de l'arrondissement d'Ekondo - Titi. Il est compris entre 4° 34'25'' de latitude Nord et 9° 05'25'' de longitude Est.

I.3- Géomorphologie

I.3.1- Site 1 : Ngol

I.3.1.1-Orographie

Toute la région qui s'étend de Manjo à Melong est sous l'influence du massif du Koupé-Manengouba (Fig. 2a). Ce massif s'étend entre les plaines de Mbo situées au Nord-est (800 m d'altitude) et de Tombel au Sud-ouest (200 m). Il forme avec le mont Koupé (2064 m), le mont Nlonako (1825 m), les falaises trachytiques des monts Bakossi et d'Ekomane, de 1500 et 1900m d'altitude respectivement, une chaîne montagneuse allongée suivant la direction N25.

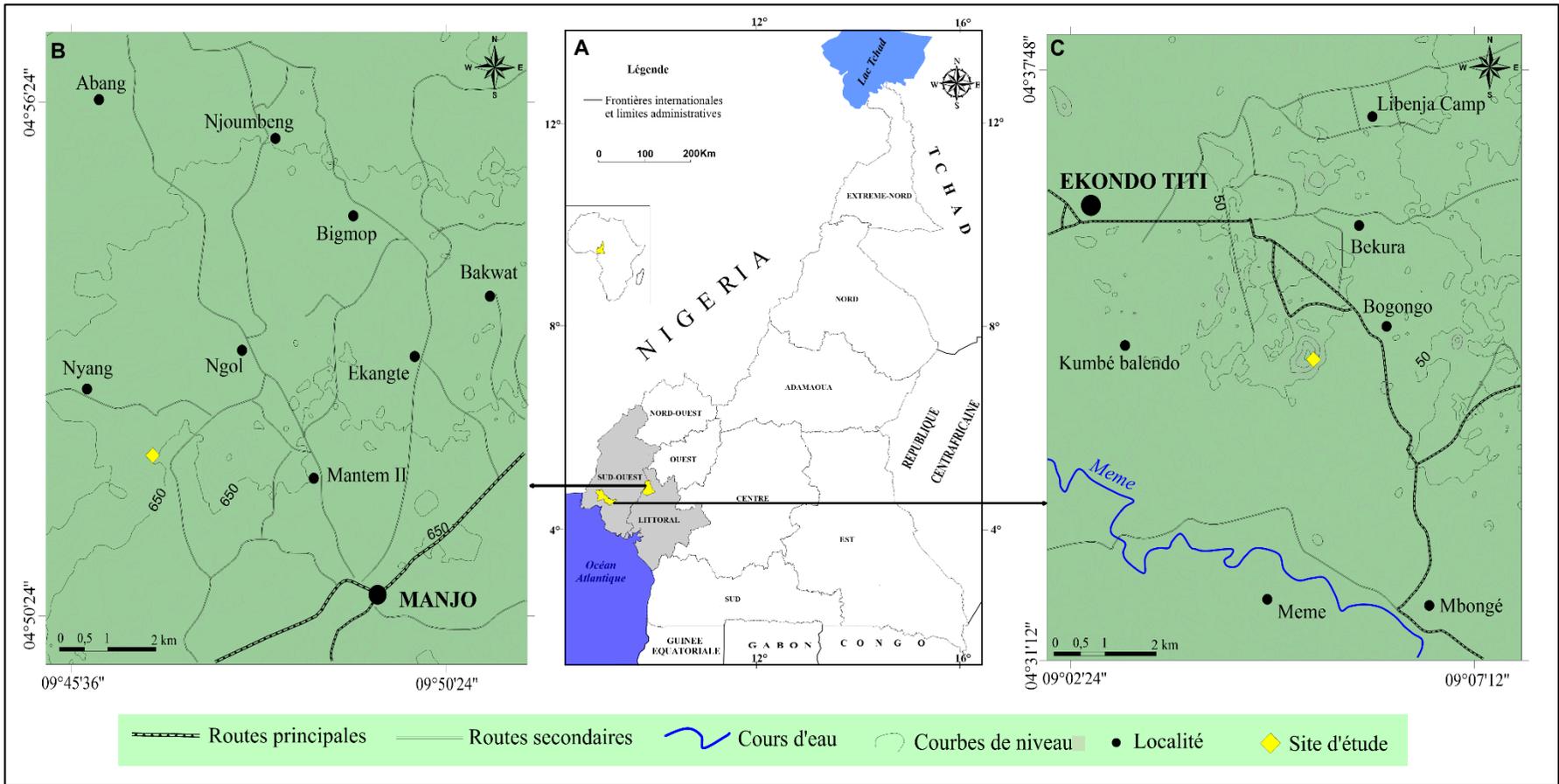


Figure 1. (A) Localisation des sites d'étude sur la carte du Cameroun, (B) site de Ngol et (C) site de Bongongo

I.3.1.2- Hydrographie

L'hydrographie de ce secteur est caractérisée par la présence de nombreux cours d'eau, lacs de cratères et sources hydrothermales. Parfois des dégagements gazeux spontanés sont très importants dans ces sources (Tchoua, 1974). Ces eaux bien que de température relativement peu élevée (entre 24°C et 49°C), traduisent bien la persistance de l'activité magmatique dans la région (Tchoua, 1974). Les principaux cours d'eau du secteur sont les rivières Eko, Dibombé et Mbo (Fig. 3a).

I.3.2- Site 2 : Bongongo

I.3.2.1- Orographie

Le relief du secteur d'étude repose sur une surface plane à ondulée et sur des hautes terres fortement disséquées, caractérisées par de longues pentes raides et irrégulières. Les unités élémentaires retrouvées dans la région sont : plateaux, plaines et collines (Fig. 2b).

I.2.2.2- Hydrographie

Le réseau hydrographique du secteur d'étude est peu dense. Il appartient au bassin versant des fleuves côtiers qui couvre la partie Sud-ouest du pays. Les principaux cours d'eaux sont la Mémé et le Ndiàn au Nord-ouest de la Sanaga, puis la Lobé au Sud (Fig. 3b).

I.4- Le climat

I.4.1- Site 1 : Ngol

Le climat de la région est équatorial de type guinéen. Ce climat est lié à l'influence de la mousson. Ce vent de mousson vient du Golfe de Guinée et souffle suivant la direction SW-NE. Ces effets se font ressentir suivant la position du FIT (Front Intertropical). L'influence de la mousson s'étend de juillet à février. A partir de mars-avril, un autre vent, l'harmattan souffle dans la région.

Les régions du mont Manengouba sont caractérisées par deux saisons (Olivry, 1986) :

- une saison de pluie (avril à octobre) ;

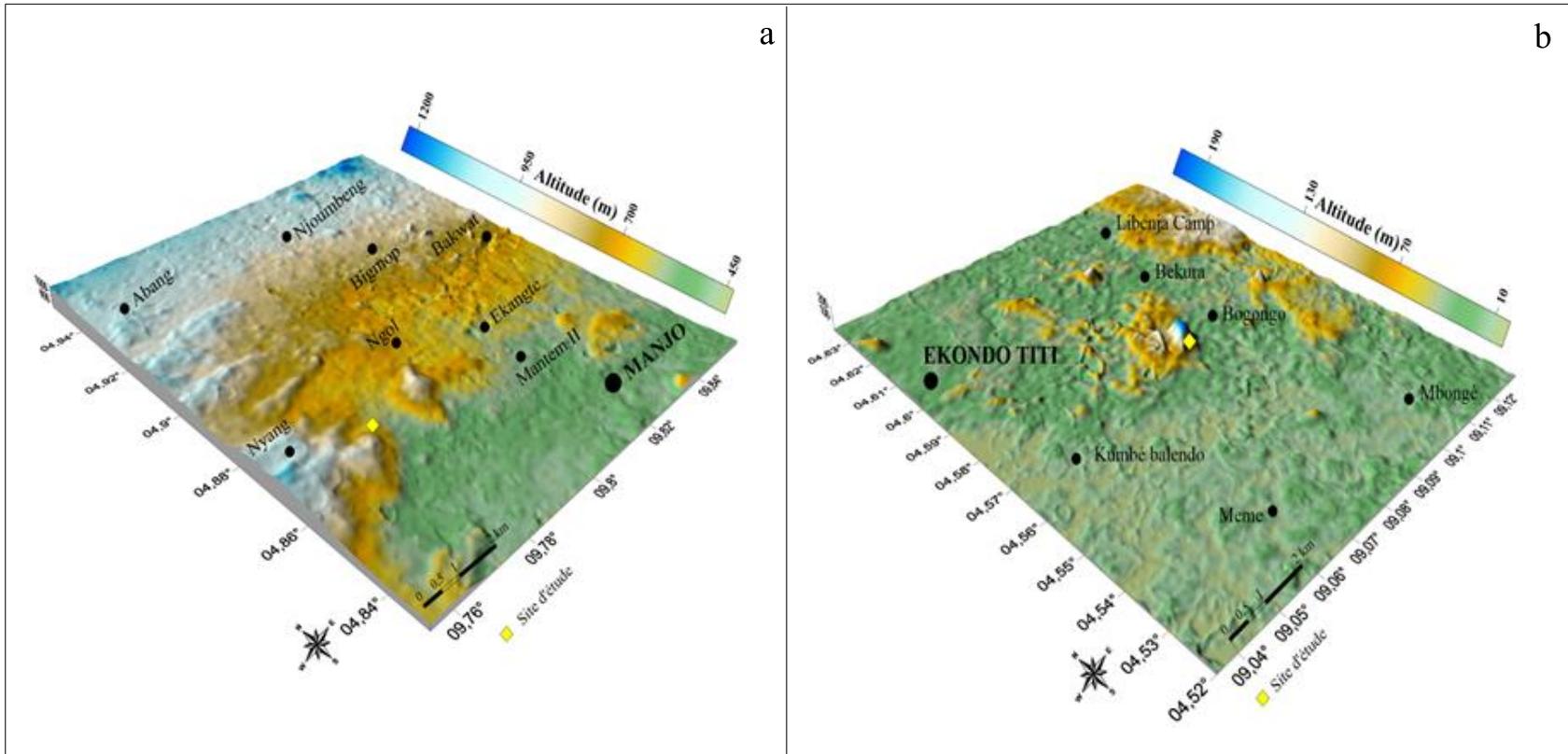


Figure 2. Orographie des sites d'étude : orographie de Ngol (a), orographie de Bongongo (b)

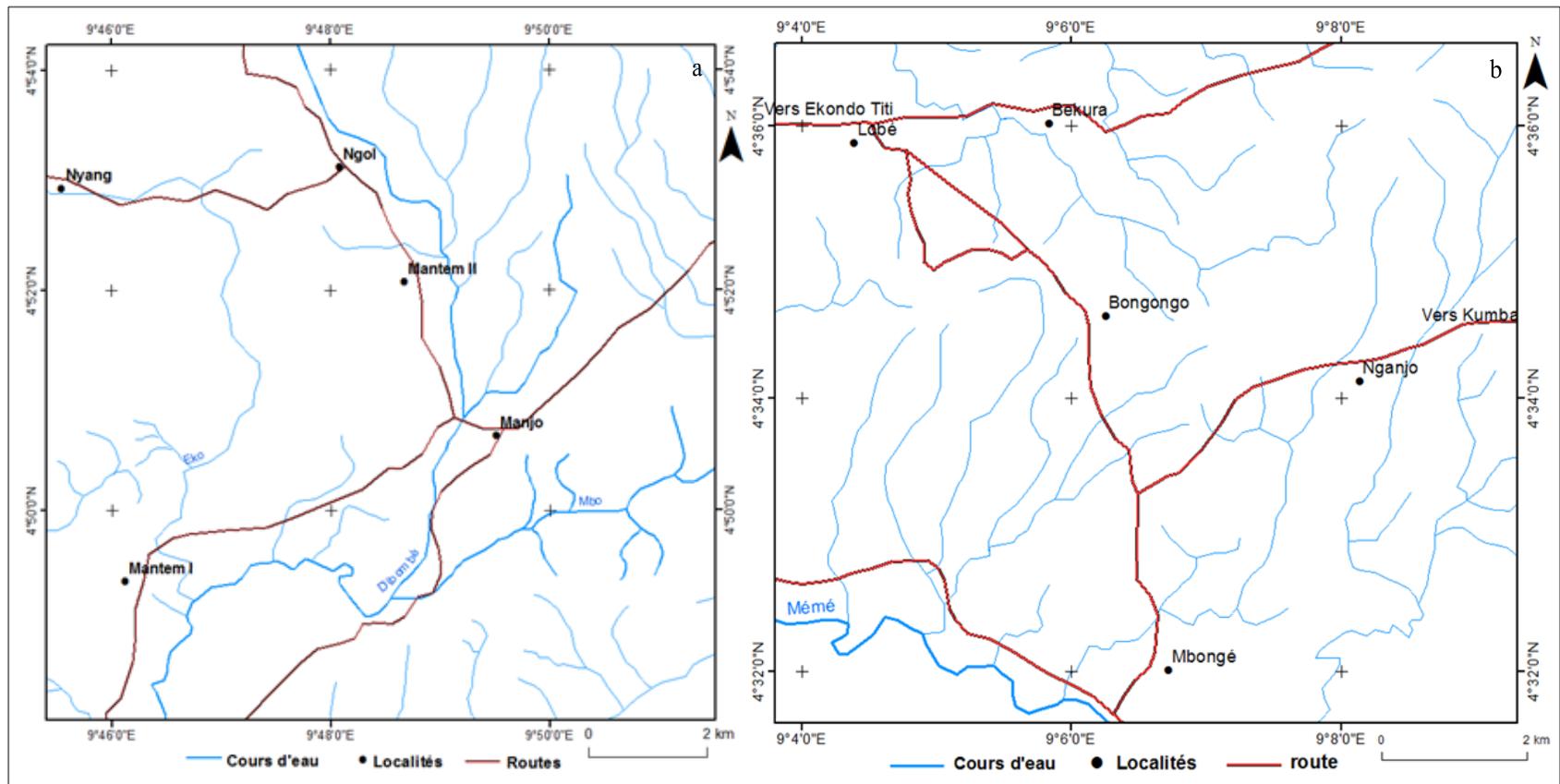


Figure 3. Cartes hydrographiques des sites d'étude : site de Ngol (a), site de Bongongo (b)

- une saison sèche (novembre à mars).

La répartition mensuelle des précipitations et températures de Ngol sur 10 ans (1998-2007) (Tableau I) montre que la moyenne annuelle des précipitations est de 2472 mm et de température 23,3°C, août étant le mois le plus pluvieux et février le plus chaud (Fig.4).

Caractérisation globale du climat

Elle est faite par l'indice d'aridité (I_a) de Demartonne (1942) dont la formule est donnée par : $I_a = P \times 12 / T + 10$ où P est la pluviométrie (mm) et T la température (°C). Les mois secs sont ceux qui ont $I_a < 20$ et les mois humides, $I_a > 50$.

I.4.2- Site 2 : Bongongo

Le climat de ce secteur d'étude est de type équatorial. Il est localement modifié par la déviation de la mousson par le Mont Cameroun. Il est caractérisé par deux saisons :

- une saison sèche de quatre mois qui couvre les mois de novembre à février;
- une saison pluvieuse de huit mois qui va de mars à octobre.

La précipitation moyenne annuelle est de 3456,9 mm tandis que la température moyenne annuelle est de 21,7°C. Les mois les plus pluvieux sont ceux de juillet, août, et septembre, tandis que les mois les moins pluvieux sont janvier et décembre.

Les données climatologiques moyennes annuelles (température et pluviométrie) de la station météorologique de Ekondo –Titi sont résumées dans le tableau II :

Caractérisation globale du climat

La caractérisation se fait par l'indice de Demartonne (I_a) dont la formule est donnée par :

$I_a = P * 12 / T + 10$, P : pluviométrie du mois (mm) T : température du mois (°C). Les mois secs sont ceux qui ont $I_a < 20$ et les mois humides, $I_a > 50$.

Tableau I: Répartition statistique mensuelle des pluies et des températures dans la région de Ngol de 1998 à 2007 (Station météorologique de Douala)

Mois	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Moyenne
P (mm)	12,7	27,7	102,7	154,3	214,0	234,5	391,0	461,5	437,8	311,0	102,6	22,2	2472,7
T (°C)	23,7	24,5	24,3	23,3	23,8	22,7	22,3	22,1	22,6	23,0	23,5	23,2	23,3
Ia	4,5	9,6	35,9	55,6	75,9	86,1	145,3	172,5	161,2	113,3	36,8	8,0	

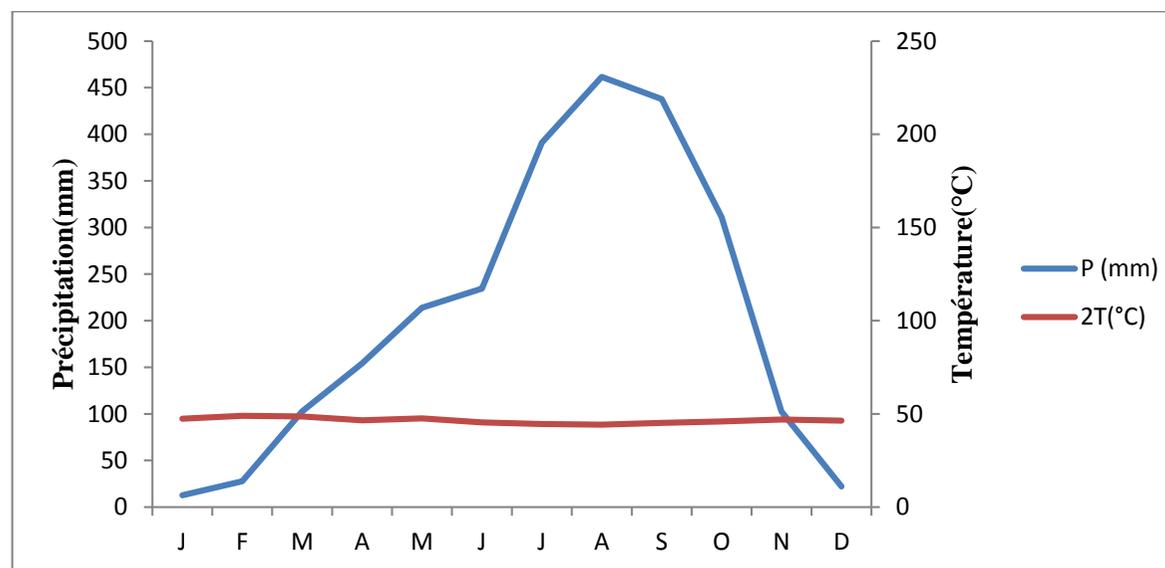


Figure 4. Diagramme ombrothermique de Bagnouls et Gausson (1957), appliqué aux données météorologiques de Ngol.

Tableau II : Répartition statistique mensuelle des pluies et des températures dans la région de Bongongo de 1998 à 2007 (Station météorologique d'Ekondo-Titi)

Mois	J	F	M	A	M	J	J	A	S	O	N	D	Moyenne
P (mm)	58	112	239	276	364	316	454	401	410	288	197	76	3456,9
T (°C)	26,25	26,95	27,15	27	26,55	25,85	24,95	24,95	24,8	25,75	26,25	26,25	21,7
Ia	19,2	36,37	77,20	89,51	119,50	105,77	151,54	137,68	141,37	96,67	65,21	25,15	

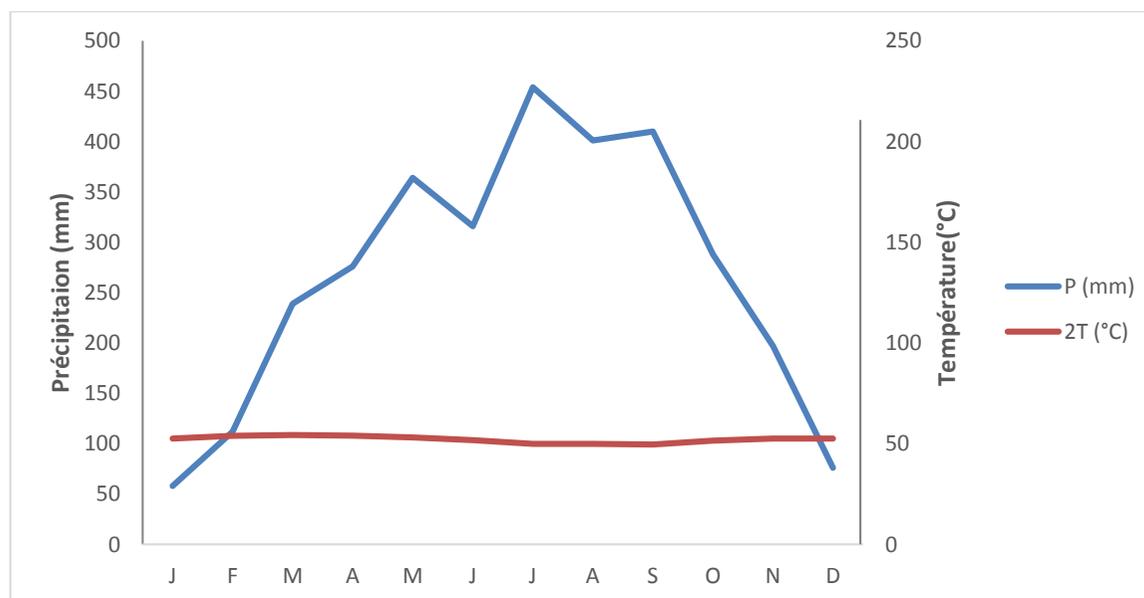


Figure 5. Diagramme ombrothermique de Bagnouls et Gaussen (1957), appliqué aux données météorologiques de de Bongongo.

I.5- Flore

I.5.1- Site 1 : Ngol

Sur les versants orientaux et septentrionaux du mont Manengouba, l'action de l'homme a modifié profondément le paysage phytogéographique. La végétation naturelle ne se trouve que par endroit où l'accès est difficile à cause des pentes fortes (pente > 70°). L'existence de cônes égueulés et d'interfluves limite aussi les surfaces cultivables. L'étagement phytogéographique se présente comme suit (Letouzey, 1985) :

- de 800 à 1500 m c'est le domaine des plantations industrielles (Palmiers à huile, bananiers, caféier) et des cultures vivrières. La végétation naturelle est remplacée par des champs ;
- de 1600 à 2000 m c'est le domaine des prairies d'altitude et d'une savane arbustive entretenue par les feux de brousse ;
- au-delà de 2000 m se trouvent les galeries forestières. Les versants méridionaux du mont Manengouba portent les forêts denses et les galeries forestières.

I.5.2- Site 2: Bongongo

Le secteur d'étude se situe dans le domaine de la forêt dense semi humide – caducifoliée guinéo- congolaise (Letouzey ,1985). On retrouve çà et là des plantations de palmier à huile qui constituent de vaste étendu de forêt secondaire. La région regroupe quatre différentes associations forestières qui ont été décrites par Letouzey (1985) :

- La forêt atlantique biafréenne, elle se trouve dans la zone côtière humide avec une saison humide très prolongée, caractérisée par une prédominance des césalpiniacées larges et grégaires. Cette forêt est très importante pour la conservation des plantes dans la mesure où elle renferme des espèces floristiques très peu connues, rares et endémiques.

- La forêt marécageuse, elle apparaît sur des sols ayant une nappe phréatique superficielle. La canopée est haute de 25-30 m et la diversité spécifique est pauvre. Les herbes et les arbustes sont rares et disséminés. Les espèces caractéristiques de cette végétation incluent: *Crateranthustalbotti*, *Mitragyna stipulosa*, *Protomega bariastapfiana*, *Diospyro spreussi*, *Spondianthu spreussi*, *Symphonia globulifera*, *Amanoa strobilacea*, *Raphia sp.*, *Liparis sp.*, *Affrofittonia silvestris* et *Renealmia sp.*

- La forêt de piedmont, elle est semi décidue (Letouzey, 1985). La forêt de piémont est située entre 500 et 800 m d'altitude. Elle sert de transition entre la forêt sempervirente de basse

altitude et la forêt submontagnarde. La forêt semi décidue correspond à la zone de forêt secondaire résultant certainement des pratiques culturelles. La forêt de piedmont est importante pour la conservation des espèces floristiques, car elle renferme une grande richesse spécifique avec un grand nombre d'espèces peu connues, rares et endémiques.

- La forêt submontagnarde : située au-dessus de 800 m d'altitude, elle a une canopée haute de 15-20 m. Les arbres caractéristiques de cette forêt sont: *Anonidiummannii*, *Camptostylus sp.*, *Zenkerellacitrina*, *Chionanthus sp.*, *Syzygiumstaudtii*, *Anthocleistas scandens* et *Garcinia sp.* La forêt submontagnarde est connue comme étant le « hotspot » de la diversité botanique.

I.6- Faune

I.6.1- Site 1 : Ngol

La faune de cette zone d'étude comprend plusieurs familles de mammifères, d'oiseaux, de reptiles, d'amphibiens et de poissons.

Les mammifères sont dominés par les *Viveridae* (civettes et mangoustes), les *Cercopithecidae* (mandrills, babouins), les *Colobidae* (colobes noirs et guereza), les *Sciuridae* (les écureuils) et les *Cephalophinae* (les cephalophes).

Parmi les rongeurs, on distingue les rats de Gabie (*Crycetomysemini*), les porcs épics (*Atherurus Africanus*) et des porcs de baie (*Thryonomyxs windrianus*).

D'autres espèces vivent dans la région. C'est le cas des oiseaux tels que les *Ciconidae* (les cigognes), les *Psittacidae* (les perruches et perroquets), les *Columbidae* (pigeons); les crocodiles à longue gueule et les tortues.

I.6.2- Site 2: Bongongo

La faune est riche et variée. Les données du parc national de Korup font mention de la présence de trente-trois familles de mammifères regroupant cent soixante-sept espèces différentes. Les principales espèces sont : l'éléphant de forêt (*Loxodonta africana cyclotis*), le buffle de forêt (*Syncerus caffer nanus*), l'angwantibo de Calabar (*Arctocebus calabarensis*), drill (*Mandrillus leucophaeus*) et le colobe bai de Preuss (*Piliocolobus preussi*). La présence des hippopotames (*Hippopotamus amphibius*) a été signalée dans la rivière Munaya. Les animaux les plus rencontrés sont le porc-épic (*Atherurus africanus*), Le colobe bai de Preuss (*Piliocolobus preussi*), le drill (*Mandrillus leucophaeus*). Le léopard de forêt (*Panthera*

pardus) et pangolin géant (*Smutisa gigantea*) sont vulnérables à la chasse et dans certaines zones ils sont localement éteints.

I.7- Les sols

I.7.1- Site 1 : Ngol

Les sols des régions du manengouba varient en fonction des roches mères, des facteurs topographiques et aussi du milieu bioclimatique. On distingue ainsi plusieurs catégories de sols :

- Sols peu fertiles

Ce sont des sols d'altitude. Ces sols sont utilisés en période de jachère comme pâturage

- Sols très fertiles limoneux

Ils comprennent les sols argileux et les sols développés sur cendres volcaniques. Ces sols appelés andosols, recouvrent les localités de Manjo, Baré, Mbouroukou, Nyabang, Passim et la plaine de Melong.

- Sols argileux

Ces sols sont constitués à 45,30% d'argile dans sa partie superficielle. La prédominance des argiles sur les arènes prédispose ces sols à d'importants ruissellements. Ce sol occupé par l'élevage intensif des Bororos est soumis régulièrement à des "coups de cuillères" et loupes de solifluxion.

- Sols développés sur cendres volcaniques

Le taux de matière organique dans ces sols est d'environ 14,7%, la pente de la surface topographique favorable (pente < 10°) expliquent leur mise en valeur intensive. Ces sols sont des sols jeunes, formés sur des cendres volcaniques, et comportant les premiers produits de l'altération du basalte qui constituent les lithosols. Ils présentent une texture grossière qui favorise une bonne circulation de l'eau et de l'air. Ce sont des sols riches qui supportent toutes sortes de cultures.

- Sols pierreux peu évolués

Ils s'étendent sur les pseudo-plateaux d'Ekangte à une altitude d'environ 900-1600 m. Ce sont des sols aptes aux cultures vivrières à cycle végétatif court (maïs, légume), car leurs racines

pénètrent facilement la fine arène de 5-10 cm de profondeur. La présence des blocs relictuels limitent la pratique de la culture de rente car les racines faibles ne peuvent pas s'enfoncer pour atteindre le niveau pédologique.

I.7.2- Site 2: Bongongo

Les sols du secteur d'étude sont de type ferrallitique. Les sols ferrallitiques sont de faible fertilité. Ils sont occupés par de vastes forêts, des plantations de palmiers à huile et les bananiers. On retrouve aussi les sols hydromorphes dans les marécages caractérisés par un excès d'eau.

I.8- Environnement socio-économique

I.8.1- Site 1 : Ngol

Six groupes ethniques de peuplement humains vivent dans la zone, il s'agit des éleveurs Bororo, des Bamiléké, des Bamenda, des Tikar, tous considérés comme des allogènes et des autochtones Mbo et Bakossi. Ces groupes d'origines diverses ont été attirés par les multiples ressources naturelles de cette région volcanique.

Les Bororo représentent 5% de la population totale estimée à 285126 habitants. Ils sont installés sur les pâturages d'altitude et à l'intérieur de la caldeira de l'Eboga. Les Mbo (20%) et les Bakossi (15%) s'activent dans l'agriculture, tandis que les Bamiléké (45%) et les Tikar (5%) s'intéressent à la fois aux activités agricoles et commerciales.

Les villes de Nkongsamba, Melong, Manjo et Bangem constituent de véritables fourmilières humaines. Comme dans toutes les zones de la ligne volcanique du Cameroun, la densité y est forte (200 habitants par km²). La densité élevée est due à la mise en valeur des andosols fertiles du volcanisme récent du mont Manengouba.

Dans la région, l'économie est essentiellement dépendante de l'agriculture et de l'élevage. Les cultures pratiquées sont : manioc, maïs, haricot, patate, macabo, banane-douce, café, palmier à huile. L'élevage concerne principalement les bovins et les caprins.

I.8.2- Site2: Bongongo

Les populations sont concentrées le long des axes Kumba-Ekondo-Titi. Aux populations autochtones (Abo, Oroko) sont associées des allogènes venants du Nigéria ou des autres régions du Cameroun. La plupart des habitations sont construites en matériaux définitifs et quelques-unes en terre battue. Les maisons se situent le long des axes routiers, ceci donne aux villages un aspect linéaire. Ces villages sont dirigés par des Chefs traditionnels reconnus par

l'administration. Les chefferies sont regroupées en canton on y retrouve une chefferie du deuxième degré dont le Chef fait office de Président du tribunal coutumier.

L'agriculture est l'activité dominante de la localité. Les principales cultures de rentes sont le cacao, le café, le palmier à huile. Le manioc, le macabo et la banane plantain constituent l'essentiel des cultures vivrières.

L'élevage est fait de manière extensive par chaque famille afin de satisfaire à des besoins ponctuels tels que réceptions, dot, deuil. Les animaux concernés sont : Les volailles, les porcins, les caprins et les ovins. La chasse est une activité à plein temps. La viande de brousse est la source de protéine la plus importante dans les villages. La chasse est une activité génératrice de revenue plutôt que de subsistance. La pêche villageoise est peu développée. Les produits de la pêche sont largement consommés. Ils représentent une importante source de protéines pour les femmes et les enfants. La pêche est une activité de subsistance même si le surplus de poisson est vendu. Les principales techniques utilisées pour la pêche sont : la pêche à la ligne et la pêche au filet.

La collecte de produits non ligneux représente traditionnellement une source majeure de revenus pour les femmes et progressivement pour les hommes et les enfants. Les produits collectés englobent la noix de kola (*Cola et Garcinia sp*), l'oignon traditionnel (*Afrotyrax lepidophyllus*), le moabi (*Baillonella toxisperma*), la mangue sauvage (*Irvingia gabonensis*), l'eru (*Gnetum sp*), les noisettes (*Poga oleosa*), le njansang (*Garcinia manni*), les «chewing sticks» (*Massularia acuminata*) les vins de raphia (*Raphia hookeriana*), du palmier à huile et plusieurs autres plantes médicinales.

CHAPITRE II : REVUE DE LA LITTÉRATURE ET CONTEXTE GÉOLOGIQUE

II.1- Revue de la littérature

II.1.1- Définition, Origine et typologie

II.1.1.1- Définition de travertin

Il est difficile de donner une définition précise de ce qu'est un travertin. Il y a presque autant de définitions que d'auteurs. Toutefois, Les travertins sont des dépôts de carbonate de calcium et/ou de magnésium. Ils ont un grand intérêt pour la connaissance des paléo-environnements climatiques, hydrologiques et végétaux, comme pour celle de l'évolution morphodynamique, structurale et même néotectonique (Rousseau et al., 2006). Les travertins sont des calcaires concrétionnés plus ou moins vacuolaires (Fournier et al., 1966). Ils peuvent se former soit au niveau des débouchés de sources juvéniles ou de résurgence, soit aux pieds des cascades de rivières aériennes ou souterraines (Pentecost, 1995). Pedley et al. (2003) proposent aussi la terminologie de tuf à ces dépôts incrustants. Cette dernière appellation est assez confuse, puisqu'actuellement le terme tuf désigne des dépôts volcaniques pyroclastiques ayant une granulométrie inférieure à 2 mm (Fisher, 1961). Les travertins au sens large, comprennent toutes accumulations carbonatées non marines se formant dans les lacs, rivières, les ruisseaux et les grottes (Sanders et Friedman, 1967). Dans un sens plus restreint, le terme travertin est utilisé pour désigner les précipitations rapides de carbonates inorganiques à partir des eaux de résurgences froides. La restriction pétrographique qu'impose cette appellation est gênante, car si certains dépôts pétrifiants sont bien calcaires d'autres par contre sont siliceux. La silice est, soit sous forme d'opale constituant des tests de diatomées, soit en minuscules sphérules amorphes, soit encore sous forme de quartz. Le carbonate est soit de la calcite, du gypse, soit de la dolomite (Andreo et al., 1999). Ces dépôts de sources sont des laboratoires naturels et chaque auteur définira les travertins en fonction de ses objectifs de recherche, que ce soit l'étude de la minéralogie des dépôts ou l'évaluation des facteurs physiques, chimiques et/ou biologiques qui contrôlent et concourent à la précipitation de ces carbonates (Andrews et Brasier, 2005; Andrews, 2006).

Il est tout de même possible de donner une première définition générale et générique : un travertin est un dépôt carbonaté continental qui précipite à partir d'une eau riche en CO₂ (Weed, 1890). Le dégazage important de l'eau va entraîner une augmentation du pH,

engendrant par là-même une augmentation de l'indice de saturation et la précipitation de cristaux de calcite et/ou d'aragonite (Fig. 6). La précipitation de ces dépôts va donc dépendre de la composition chimique de la source et de son évolution le long de l'écoulement, du dégazage et des conditions climatiques (De Paolo, 2011).

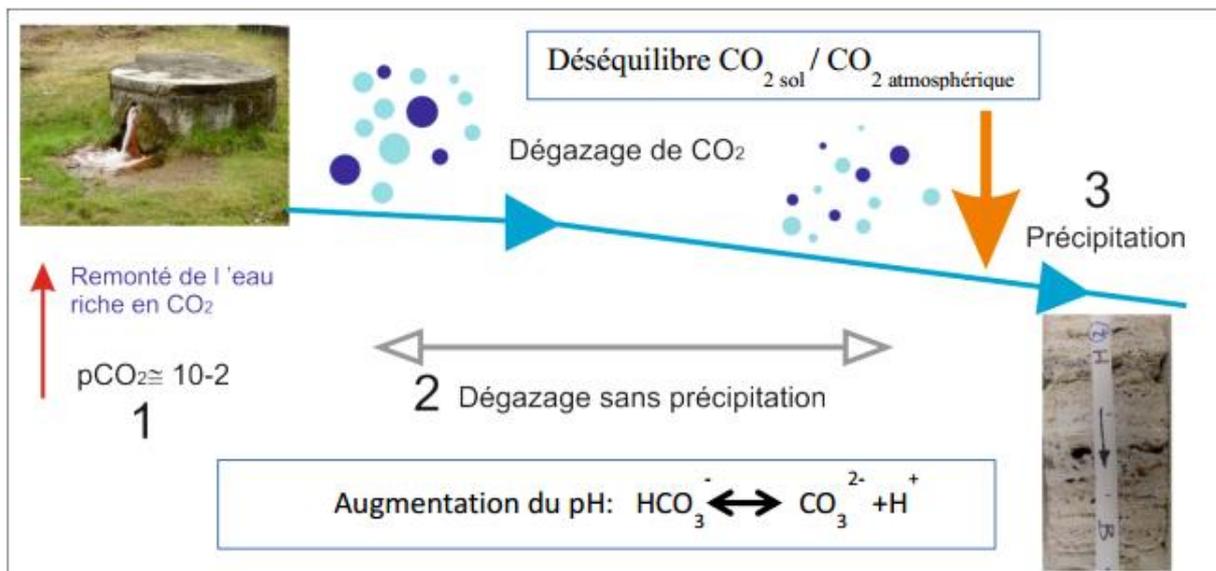


Figure 6. Schéma simplifié de la précipitation des travertins. L'eau riche en CO_2 émerge, un déséquilibre se crée ce qui entraîne un dégazage important, d'où une augmentation du pH. Une fois que la sursaturation vis-à-vis de la calcite est atteinte, les travertins précipitent (Fleurent, 2015 ; P.23)

Ainsi, ces dépôts reflètent, de par leur texture, les liens entre la biologie, la physique, la chimie et les facteurs qui contrôlent leur formation. Certains de ces dépôts carbonatés sont confinés et précipitent sur de faibles surfaces alors que d'autres sont très épais et précipitent sur des surfaces étendues. Pour exemple, les travertins de Pamukkale en Turquie ou de Mammoth Hot Springs dans le Wyoming (Etats-Unis) sont aujourd'hui mondialement connus et protégés.

Une fois cette définition posée, et qui correspond à de nombreux dépôts carbonatés tels que les tufs ou les spéléothèmes, il faut l'affiner en décrivant précisément les critères suivants : la composition isotopique et chimique de l'eau de la source, l'origine du CO_2 , la température de l'eau, la morphologie et la texture du dépôt. Selon tous ces critères il est possible de distinguer des travertins thermogènes et des travertins météogènes (Tableau III).

Les travertins ont fréquemment suscités un grand intérêt de la part des géologues, géographes, préhistoriens et paléoenvironnementalistes. Depuis le début des années 80 (XX siècles), de véritables actions de recherche pluridisciplinaires motivées par la richesse intrinsèque de ces formations se sont développées du Languedoc à la Provence (Ambert, 1997).

II.1.1.2- Origine et typologie des travertins

II.1.1.2.1- Origine

La formation des travertins a une double origine. Il convient de distinguer les formations d'origine hydrothermales (travertins thermogènes) des dépôts d'eau fraîches (travertins météogènes). Les premiers résultent des remontées d'eaux chaudes profondes, riches en minéraux et d'origine volcanique ou géothermique ; souvent, elles sont caractérisées par d'importantes teneurs en CO₂. Tandis que les second sont issus des systèmes d'exurgences ou de résurgences « karstiques » se développant en contexte lithologique calcaire, dolomitique ou évaporitique (Ollivier et al., 2009).

L'édification des dépôts de travertins se déroule en trois étapes :

- **Le prélèvement du calcium** sous forme de bicarbonate par dissolution de la roche mère par les eaux météoriques. Celles-ci jouent un rôle important dans la densification du couvert végétal, l'augmentation du CO₂ et la dissolution du substratum carbonaté par les acides humiques ;
- **Le transport de cet élément en solution** sur une distance variable;
- **La précipitation de carbonate de calcium** plus ou moins pur, par modification de certaines caractéristiques physico-chimiques telles que la pression et le dégazage du CO₂ (Herman et Lorah, 1988), ou biologiques de l'eau par des cyanobactéries (Freytet et Verrecchia, 1998a), induites par des variations d'ordre géochimique, géomorphologique ou climatique du milieu (Campy et Macaire, 1989).

Les travertins sont en outre, des dépôts sensibles et complexes qui réagissent aux moindres modifications de leur biotope par des interruptions de l'accumulation carbonatée ou des changements de faciès (Ollivier, 2006). Bien que principalement liées aux milieux karstiques, les formations météogènes peuvent s'exprimer en surface dans d'autres contextes lithologiques (basaltiques ou cristallophylliens), lorsque les exurgences ou résurgences concernées sont alimentées par des aquifères qui évoluent plus en profondeur dans des niveaux géologiques carbonatés. Ces formations sont également présentes dans une multitude de

milieux, du domaine montagnard à la plaine alluviale. Cela leur confère une importante légitimité dans la représentativité des évolutions paysagères passées, obéissant ainsi à des forçages globaux (Ollivier, 2006).

L'étude des isotopes stables fut employée depuis les années 50 pour caractériser la genèse des travertins (Craig, 1961). Ainsi, les analyses des isotopes du carbone jouent un rôle important dans la détermination de l'origine des travertins. Selon Turi (1986), les isotopes de carbone des travertins «d'eau fraîche» ont des valeurs comprises entre -2, +2 ‰. Ils dérivent de la teneur en CO₂ de l'eau et des carbonates dissous. Le mélange de ces deux composants définit la composition finale et la valeur en ¹³C dans les travertins en cours de précipitation.

La composition en isotope stable du carbone contenu dans les travertins fournit avec efficacité des précisions sur l'origine des travertins (Minissale et al., 2002). L'équation proposée par Pannichi et Tongiorgi (1976), dans le cadre de la cartographie des sources thermales italienne est utilisée pour recalculer le rapport original ¹³C/¹²C à partir des valeurs de δ¹³C mesurées dans les travertins fossiles. Cette équation est la suivante : δ¹³C(CO₂) = 1,2 δ¹³C(trav) -10,5.

II.1.1.2.1-Typologie

Sur la base des microfacies et des données des isotopes stables, deux groupes de travertins sont distingués. Il s'agit des travertins thermogènes et des travertins météogènes (Pentecost, 1995). Leurs caractéristiques sont résumées dans le tableau III.

La formation des travertins thermogènes pourrait être liée à une intense activité géothermique. Elle peut donc ainsi être associée au flux de chaleur de l'activité volcanique ou post-volcaniques. Leur distribution spatiale est donc par conséquent limitée. Le dioxyde de carbone provient, la plupart du temps, de la circulation des fluides thermiques enrichis dans les profondeurs (Ohmoto et Rye, 1979), de l'hydrolyse, et de la décarbonisation des carbonates (Pentecost et Viles 1994). Ces auteurs ont également noté que le CO₂ dissous proviendrait du manteau supérieur par dégazage magmatique. Les teneurs en δ¹³C dans les travertins thermogènes varient entre -7 et -3‰ (Hoefs, 1987).

La formation des travertins météogènes est liée aux facteurs climatiques. Dans ce cas, le CO₂ proviendrait du sol (Valley et al., 1987) ou de l'atmosphère. Les valeurs moyennes en δ¹³C dans les travertins météogènes sont < -10‰ et ≈ -7‰ (Turi, 1986). Par conséquent, la

teneur en $\delta^{13}\text{C}$ dans les travertins d'origine météogène est inférieure à celle des travertins d'origine thermogène. Les travertins météogènes sont fortement répandus et leur texture est fortement poreuse.

Tableau III: Comparaison des aspects significatifs des travertins thermogènes et météogènes (Turi, 1986 ; Pentecost, 1995, 2005).

Travertins thermogènes	Travertins météogènes
Environnement géothermique	En relation avec les facteurs climatiques
$-1\text{‰} < \delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) < +10 \text{‰}$	$-10 \text{‰} < \delta^{13}\text{C}(\text{PDB}) < -2 \text{‰}$
Teneur élevée en carbone inorganique	Teneur élevée en carbone organique
Eaux à température élevée	Eaux à basse température
Sédimentation rapide ($> 10 \text{ mm/an}$)	Sédimentation lente ($< 10 \text{ mm/an}$)
Signe d'un dégazage rapide : bulles, cristaux radiaux de calcite	Stratifications saisonnières, présence de galeries et de structures poreuses issue de la désagrégation des débris de plantes
Généralement liés à une tectonique active, aux activités récentes ou post-volcaniques	Associés aux zones de turbulence des eaux, exemple : chutes \rightarrow dégazage du CO_2
$6 < \text{pH} < 7$	$7 < \text{pH} < +8,1$
Extension très limitée	Leur extension dépend généralement de la moyenne annuelle des précipitations, de la température et de la porosité du sol.
Origine du CO_2 : Manteau, magma, décarbonatation	Origine du CO_2 : sol ou atmosphère
Faciès dominant : Bactéries et cyanobactéries en forme d'arbustes et laminés	Faciès dominant : Algues en buisson et laminées, bryophytes et phytoclasts

Selon la typologie géomorphologique réalisée par Casanova (1981), les formations travertineuses peuvent être classées en trois catégories dépendantes de la morphologie du cours d'eau (Fig. 7) :

–les complexes de résurgence (dimensions modestes, couches à stratification grossières, pendage conforme à la pente topographique) ;

–les complexes de barrages (situés en amont du cours, engendrant une cascade et une retenue en amont, et dont la croissance progradante vers l’aval s’effectue par accrétion horizontale sous le contrôle bathymétrique du seuil de la retenue) ;

–les complexes de plaine alluviale (interdépendants avec les dépôts alluviaux détritiques qu’ils compactent ou dans lesquels ils s’interstratifient.

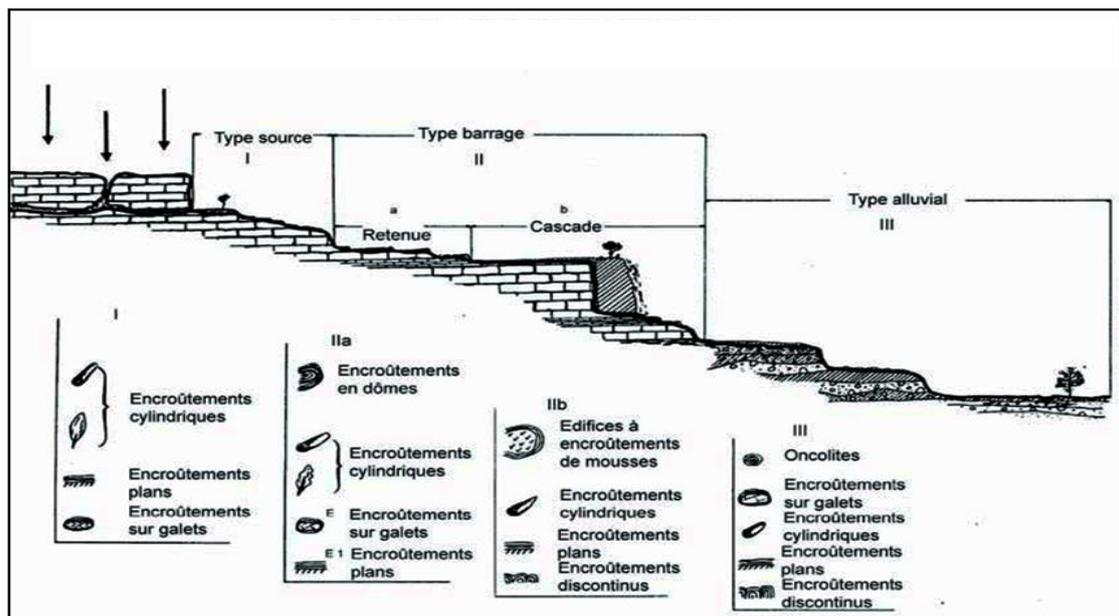


Figure 7. Typologie générale des formations travertineuses (Casanova, 1981).

II.1.2- Facteurs et processus de précipitation des travertins

Une fois les différents critères permettant de différencier les travertins thermogènes ou météogènes sont définis, il faut comprendre les différents mécanismes et facteurs qui vont contrôler la précipitation. En effet, la compréhension de ces facteurs permettra de mesurer la capacité des travertins à enregistrer de façon fiable et précise les variations d’environnements, et donc d’évaluer leur potentiel en tant qu’outils pour les reconstitutions paléoenvironnementales. Ces facteurs sont :

- La vitesse de dégazage (Dreybrodt et al., 1992), plus la vitesse de dégazage va être importante, plus la sursaturation vis-à-vis de la calcite ou de l’aragonite va être atteinte rapidement et donc la précipitation des travertins va se produire rapidement. Le taux de dégazage du CO₂ est contrôlé principalement par la pCO₂ au moment de l’émergence (Jones et

Renault, 2010), par la hauteur d'eau (Dreybrodt et Scholz, 2011; Hansen et al., 2013), par l'agitation, la turbulence et les effets de pression.

- Les conditions climatiques, dépendent de la température et des précipitations (Brasier et al., 2010 ; Amokrane, 2011). Les réactions de précipitation sont thermodépendantes avec un lien direct entre augmentation des températures et augmentation des taux de précipitation. En revanche, la pluie peut diluer les eaux de source, faire chuter l'indice de saturation de la calcite, et donc empêcher ou ralentir sa précipitation (Liu et al., 2010; Sun et Liu, 2010).

- La composition de l'eau, certains inhibiteurs vont faire que les travertins ne précipiteront pas dès l'émergence de la source (Zuddas et Mucci, 1994), et dans certains cas la précipitation des travertins peut être accélérée par l'effet d'ions communs et notamment SO_4^{2-} en présence de gypse dans l'aquifère (Andreo et al., 1999; Pentecost, 1995). De plus, la quantité d'ions en solution va avoir un impact sur la précipitation (Zuddas et Mucci, 1998). Enfin, la composition de l'eau va conditionner la signature chimique et isotopique retrouvée dans les travertins.

- Le débit de la source et la topographie du site qui conditionnent les écoulements (Anzalone et al., 2007; Pentecost, 2005). Selon Zaihua et al. (1995) l'hydrodynamique d'une source va avoir une influence sur la précipitation de la calcite : plus le débit sera important et plus le taux de précipitation sera faible.

- L'activité biologique (Andrews et Riding, 2001; Fouke et al., 2003), des organismes tels que les plantes, les algues, les champignons et les bactéries se retrouvent dans les systèmes de sources minérales et influencent la précipitation en la favorisant. Cependant, il n'a pas été déterminé s'il y avait un impact sur la signature isotopique.

Les travertins sont des dépôts continentaux. Ils tirent leur origine de la précipitation des carbonates calciques. Les dépôts travertineux présentent un grand intérêt paléoclimatique et paléohydrogéologique. La précipitation des carbonates se produit sous l'influence de trois types de processus. Ces processus sont physico-chimiques, physiques et biologiques (Bakalowicz, 1988, 1990). Les processus physico-chimiques sont les plus importants, ils font intervenir les trois phases du système calco-carbonique : solide (carbonate), liquide (eau) et gaz (CO_2). L'eau des aquifères carbonatés correspond à une dissolution dont il faut connaître l'état par rapport à l'équilibre.

La différence entre le pH mesuré sur le terrain et celui calculé, pour lequel se vérifie l'équilibre, est appelée indice de saturation en calcium (d_{pH}). Ainsi, quand $d_{\text{pH}} > 0$, la solution est sursaturée et la calcite tend à précipiter ; toutefois, cela ne se produit que lorsque $d_{\text{pH}} > 0,5$

(Bakalowicz, 1988, 1990). Si $d_{pH} < 0$, il y a sous-saturation. La solution est par contre en équilibre lorsque $d_{pH} = 0$. L'eau dissout plusieurs types de sels de calcium, tels la calcite, la dolomite ou le gypse. Cette dissolution se produit de façon à ce que la solution puisse être saturée vis-à-vis de la calcite, et en même temps, non saturée vis-à-vis de la dolomite et/ou du gypse. La dissolution des minéraux calciques provoque une augmentation de la concentration en calcium. Ce calcium précipite sous forme de calcite par effet d'ions communs.

Les processus biologiques en relation avec certains microorganismes et facteurs physiques, interviennent aussi dans la formation des travertins (Martin, 1988). La formation des travertins peut également être conditionnée par des processus autres que ceux susmentionnés. Il s'agit des facteurs climatique et tectonique. Ces facteurs interviennent dans la quantité de carbonates transportée de l'intérieur de l'aquifère vers l'extérieur (Bakalowicz, 1990).

La dolomite n'a jamais été rapportée comme minéral primaire dans les travertins modernes. Cependant, elle est un composant commun des carbonates lacustres antiques liés aux évaporites. La présence de dolomite est typiquement attribuée à la salinité élevée dans l'environnement de dépôt. Dans ce cas, la dolomite peut se former : (i) par la précipitation directe d'un lac alcalin (Bradley et Eugster, 1969) ; (ii) par altération diagénitique des minéraux carbonatés préexistant dans les lacs salins (Desborough, 1978) et (iii) par altération des carbonates lacustres contenus dans les eaux souterraines pendant leur remontée à la surface (Wolfbauer et Surdam, 1974). Dans les environnements de basse température, la formation de la dolomite est rendue possible grâce aux bactéries réductrices du sulfate (Vasconcelos et al., 1995).

La dolomite est beaucoup plus abondante dans les roches précambriennes que dans les environnements modernes de carbonate. Tucker (1982) se basant sur les évidences pétrographique et isotopique, a proposé que dans le temps précambrien, la dolomite a été le minéral principal de carbonate précipité dans l'eau de mer et pendant la diagenèse. Ceci aurait entraîné que l'eau de mer précambrienne soit différente de celle du Phanérozoïque. Trois principaux facteurs ont favorisé la précipitation de la dolomite dans l'eau de mer: un rapport Mg/Ca et une température élevée, ainsi qu'une faible concentration en ions SO_4^{2-} (Tucker, 1982).

La précipitation de la silice amorphe dans les bassins et sources chaudes se fait généralement par évaporation et/ou refroidissement rapide (Rimstidt et Cole, 1983). La

précipitation de la silice dans les environnements modernes de travertin est limitée aux zones de stagnation des eaux chargées. Elle ne se fait pas sur les surfaces et structures qui sont continuellement baignées d'eau de sources chaudes (Jones et al., 1996). Bien que ces surfaces ne soient continuellement baignées, leur humidité est due à l'eau éclaboussant, à la condensation de vapeur et à l'eau s'infiltrant par les structures et fentes des travertins.

II.1.3- Différents faciès et les milieux qui leurs sont associés

Les différents contextes environnementaux dans lesquels se développent les formations travertineuses et l'impact des fluctuations morphosédimentaires et paléohydrologiques génèrent une variété de faciès significative des conditions de dépôts (Ollivier et al., 2006). Plusieurs types de faciès sédimentaires peuvent être distingués :

–les travertins construits, qui résultent de l'accumulation de tapis algo-bactériens calcigènes. Ils sont bien indurés avec des faciès stromatolithiques rubanés ou laminaires, lorsqu'ils sont les plus purs (Vaudour, 1986a). Ils peuvent aussi être plus tendres, poreux ou vacuolaires. Ces travertins sont assimilés dans ces derniers cas à des tufs calcaires (Vaudour, 1986b). Ceux-ci renferment fréquemment de nombreux fossiles végétaux (feuilles, aiguilles, cônes, troncs, mousses, brindilles, etc...). Leur morphologie est fortement dépendante du support sur lequel ils se développent. Ces faciès sont associés à des milieux de fort hydrodynamisme (ruisseaux, torrents, chutes d'eau, ruissellements sur versants). Ils se localisent préférentiellement au niveau des ruptures de pente ou d'embâcles (rochers, branches, etc...) qui accentuent par leur brassage, le dégazage des eaux et accélèrent la sursaturation des solutions responsables de la précipitation des carbonates (Lu, 2000). Les édifices construits peuvent aboutir dans certains cas à la formation de barrages à l'amont desquels se développent des zones palustres ou des étendues lacustres ;

–les travertins gélifractés, sont des faciès spécifiques des formations d'altitude. Ils sont à l'origine des travertins construits laminés, micro-fracturés au fur et à mesure de leur élaboration par le jeu de l'alternance gel/dégel (Mlakar et al., 1999). Les concrétionnements fragmentés peuvent subir un transport (gravitaire ou lié au ruissellement) sur une courte distance. Ils font par ailleurs l'objet d'une cimentation calcitique syn-sédimentaire dont résultent les faciès micro-bréchiques. L'analyse comparative des formations actuelles en milieu montagnard indique qu'ils se développent préférentiellement dans des zones de faible ruissellement, dépourvues de couverture forestière protectrice (qui amoindrie les effets de l'onde de gel). Ceci les vaut d'être qualifiées de faciès caractéristiques des milieux ouverts d'altitude ;

–les craies calcaires sont des faciès meubles généralement blanchâtres ou grisâtres. Ils sont liés à la précipitation de fines particules carbonatées. Elles sont parfois litées en alternance avec de fins niveaux charbonneux ou des incrustations oncolithiques. Ils peuvent également être en tubes (encroûtement de débris végétaux), en choux-fleurs ou plaques, en fonction de l'énergie des écoulements et du type de milieu concerné. Ces dépôts sont localisés dans des vallées larges et étalées. Ils sont symptomatiques des contextes environnementaux de faible hydrodynamisme;

–les ensembles travertino-détritiques sont constitués d'un ou deux sortes/types d'éléments. Il s'agit soit d'éléments détritiques allochtones (argiles, limons, cailloutis), soit d'éléments clastiques essentiellement travertineux (sables travertineux). Ces derniers proviennent de l'érosion et du remaniement des formations carbonatées en développement. Il est à noter que les éléments détritiques allochtones sont mêlés à des concrétionnements autochtones (laminés, à mousses, crayeux, oncolithiques). Tous ces dépôts dénotent des milieux fragilisés ou particulièrement sensibles. Les faciès purement détritiques sont constitués le plus souvent de sédiments argileux, limoneux, sableux ou caillouteux parfois mêlés aux éléments du substrat. Ceux-ci sont en proportion largement inférieure aux ensembles travertino-détritiques. Ils traduisent des érosions importantes sur les versants et révèlent des épisodes de crises morpho-sédimentaires.

II.1.4- Pétrologie des travertins

II.1.4.1- Pétrographie et minéralogie

La présence de calcite et/ou d'aragonite dans un même échantillon permettrait de discriminer certains environnements de dépôt, sachant que les conditions de précipitation sont différentes pour ces deux minéraux. En effet, selon Fouke et al. (2003), l'aragonite se forme soit pour des températures de l'eau supérieure à 45°C, indépendamment de la composition de l'eau, soit pour un rapport Mg/Ca supérieur à 1 et indépendamment de la température de l'eau. De plus, Fouke et al. (2003) détaillent le fait que, si le dégazage est rapide et donc la saturation vis-à-vis de la calcite rapidement atteinte, l'aragonite aura plus tendance à se former au détriment de la calcite. Enfin, la présence d'un biofilm pourra également influencer la présence de calcite et/ou d'aragonite (Renaut et Jones, 1997), le biofilm favorisant l'aragonite.

Une méthode d'analyse minéralogique qui comporte l'étude aussi bien du faciès (Rodríguez-Berriguete et al., 2012) que de la chimie des minéraux constitutifs des travertins

(calcite, aragonite), combinée à une analyse isotopique (Di Benedetto et al., 2011) permet d'en savoir plus sur les environnements de dépôt, notamment sur la température et le débit de la source (Fouke et al., 2000; Pentecost, 2011) mais aussi sur l'implication des processus biologiques. En effet, les travertins les plus denses et les plus lités se trouvent en général dans les sites à fort débit, tandis que les travertins les plus poreux se retrouvent dans des environnements plus calmes. Il en est de même pour les biofilms qui se développent plus aisément dans des conditions de faible débit (Okumura et al., 2012, 2013). Il existe aussi un lien possible entre la morphologie du cristal de calcite et les déséquilibres lors de la précipitation. Plus le milieu sera loin de son état d'équilibre, plus les cristaux seront de forme dendritique, voire sphérulitique (sun et al., 2014a, Fig. 8).

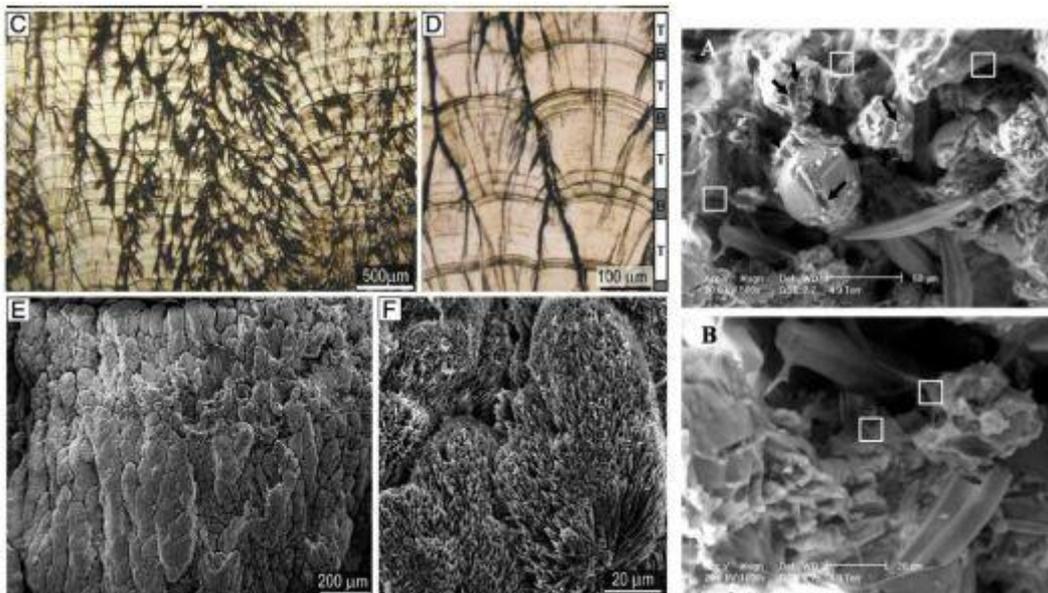


Figure 8. Différents faciès de travertins : (A, B) diatomées au sein de travertins (Sun et al., 2014a), (C,D) faciès lités (E,F) faciès poreux (Okumura et al. 2013).

II.1.4.2- fossiles dans les travertins

Les études des fossiles animaux et végétaux dans les carbonates, sont rendues possibles grâce à la présence d'une grande communauté de fossiles dans les tufs et les travertins (Pentecost, 2005). La flore fossile est principalement représentée par des macro-fossiles (impressions de feuille, fruits, coussins de mousse, brindilles et graines) et des microfossiles (diatomées, pollens et algues). L'analyse de ces matériaux fournit une branche de recherches additionnelle et importante qui peut être couplée à la sédimentologie pour les analyses

paléoenvironnementales (Pentecost, 2005). La palynologie est rarement employée pour le cas des carbonates d'eau douce, ceci est dû au fait que les pollens sont mal préservés dans les environnements de dépôts, lesquels sont généralement alcalins. Toutefois, comme exemple il est possible de signaler l'étude des dépôts ambiants holocènes (Makhnach et al., 2004 ; Pentecost, 2005 ; Curras et al., 2012). La palynologie est donc une méthode d'étude récente employée dans l'étude des gisements de travertins. des analyses palynologiques ont été effectuées dans les emplacements italiens de Rapolano et de Tivoli (Bertini et al., 2008), démontrant que les gisements de travertin peuvent également contenir des grains de pollens en quantité suffisante permettant d'obtenir une valeur significative dans la reconstitutions des paléoclimats du quaternaire. Les études paléobotaniques sont tout à fait envisageables. Elles peuvent par ailleurs, fournir des données de distribution florales valables localement et régionalement, pour des reconstitutions paléoclimatiques. En particulier, les macrofossiles végétaux des dépôts de tufs calcaires ont contribué sensiblement à une meilleure compréhension de l'évolution des modèles européens modernes de forêts, la distribution passée des espèces arborescentes (Ali et al., 2003 a, b ; Fauvart et al., 2012) et les effets du feu sur la distribution de la végétation holocène (Ali et al., 2005 a, b).

II.1.4.3- Géochimie

La famille des roches carbonatées est généralement divisée en deux pôles : le pôle carbonate de calcium (calcaire, CaCO_3) et le pôle carbonate de magnésium (giobertite, MgCO_3) (Coumoul, 2000). Entre ces deux pôles, se placent le carbonate double de calcium et de magnésium (dolomie, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et les carbonates intermédiaires dits calcaires magnésiens et dolomies calcareuses. Les calcaires blancs ou purs ont au moins 95% voire 98% de CaO. Cette classification des roches mixtes à calcite et dolomite ne tient pas compte des impuretés (métaux, argile et matière organique).

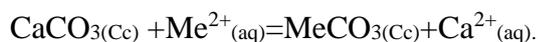
Les minéraux carbonatés entrant dans la composition des roches carbonatées cristallisent presque tous dans le système rhomboédrique, associant l'anion CO_3^{3-} à des cations de métaux de charges positives. Ces minéraux carbonatés à métaux bivalents correspondent à des minéraux à cations soit simples, soit multiples. Les minéraux à cations multiples ont une composition variable, résultant de nombreuses substitutions dans le réseau cristallin, où le Ca est facilement remplacé par le Mg, Fe ou encore Mn voire Sr et Ba.

Les relations entre les éléments majeurs, mineurs et traces et l'utilisation des rapports Sr/Ca et Mg/Ca permettent d'évaluer les interactions eau-roche et d'élucider le temps de résidence des eaux souterraines dans l'aquifère (Garnett et al., 2004) .

Les concentrations des éléments traces dans les sédiments et roches sédimentaires peuvent être utilisées pour effectuer des reconstitutions de la paléoproduktivité, des conditions d'oxygénation et des apports terrigènes caractérisant ainsi l'environnement de dépôt, tandis que d'autres sont associés aux processus biologiques et/ou chimiques (assimilation, absorption....) qui interviennent dans le milieu de dépôt. L'étude des éléments traces dans un carbonate a d'importantes implications dans la pétrologie des roches sédimentaires. Les éléments traces se trouvent associés aux éléments majeurs. Ils sont généralement plus sensibles à certains processus terrestre que les éléments majeurs et les variations de leur concentration dans une roche sont largement supérieures à celles des éléments majeurs. Les éléments traces sont incorporés dans les minéraux selon quatre mécanismes principaux :

- la substitution de Ca dans la structure cristalline de CaCO_3 ;
- la substitution interstitielle dans les plans cristallins ;
- la substitution dans les sites vacants dans les mailles cristallines en raison des défauts de structure ;
- par absorption en surface.

Le premier mécanisme est relativement bien connu et le plus important. L'incorporation d'un élément trace ($\text{Me}^{2+} = \text{Mn}, \text{Sr}, \dots$) dans la calcite (Cc) peut être exprimée de la manière suivante :



Ou bien:

$(\text{Me}/\text{Ca})_{\text{solide}} = K_{\text{Me}}(\text{Me}/\text{Ca})_{\text{eau}}$ où Me/Ca est le rapport molaire et K_{Me} est le coefficient d'incorporation.

Par définition, les éléments traces dans l'eau de mer et dans la roche, n'affectent jamais les propriétés physiques ou chimiques du système dans sa totalité. Ils sont classés soit en fonction de leur position dans le tableau périodique des éléments, soit selon leur comportement dans les systèmes magmatiques (degré de compatibilité, ou incompatibilité, avec les différentes phases, solide ou liquide), qui composent le système.

Dans les roches carbonatées, on s'intéresse plus particulièrement aux éléments sensibles aux conditions redox et aux Terres Rares (Rare Earth Elements =REE) qui ont un intérêt paléoenvironnemental (Bolhar et al., 2004). Les concentrations en Terres Rares dans les roches sont généralement inférieures par rapport à un standard de référence dont la composition se rapproche fortement de celle d'une chondrite. Un tel choix est lié au fait que ce météorite a subi très peu de fractionnement du fait qu'il est issu du système solaire datant de la nucléosynthèse originelle. Malheureusement, il s'est avéré que, les météorites chondritiques ont une composition assez variable selon les échantillons considérés. Pour les roches sédimentaires, les valeurs peuvent être normalisées suivant la composition standard d'un schiste argileux du continent nord-américain (North American Shale Composite =NASC) ou bien suivant celle des roches post- archéennes d'Australie (Post Archean average Australien Sedimentary rock =PAAS ; McLennan, 1989).

Les terres rares, ont toutes les propriétés physiques et chimiques similaires en raison du fait qu'ils tendent tous à former des ions de charge 3+, à l'exception de Ce et Eu qui peuvent changer de valence. Les différences qui existent par ailleurs sont liées à la diminution du rayon ionique à mesure que les numéros atomiques croissent. Europium (Eu^{3+}) peut se trouver à l'état divalent (Eu^{2+}) dans les conditions réductrices. Dans une roche carbonatée, les teneurs en Europium sont souvent très différentes de celles des éléments voisins. On parle d'anomalie négative ou positive. L'anomalie en Eu peut être quantifiée en comparant la concentration normalisée de l'échantillon avec celle (notée Eu^*) que l'on déduit en interpolant les valeurs normalisées Sm et Tb. La valeur du rapport Eu/Eu^* est la valeur de l'anomalie : une valeur supérieure à 1 indique une anomalie positive, et inversement. L'eau de mer se caractérise par une forte anomalie négative en Ce qui provient de l'oxydation de Ce^{3+} en Ce^{4+} , et de la précipitation de Ce^{4+} en CeO_2 (Nèdèlec, 2007). Cette anomalie peut s'exprimer par Ce/Ce^* où Ce^* est une valeur de la concentration en Ce interpolée à partir des concentrations de Nd et Pr.

A partir des données de ces éléments Terres Rares, il est possible de calculer les anomalies en Ce ($\text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}/(2\text{Pr}-\text{Nd})$), en Eu ($\text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}/(0,67\text{Sm} + 0,33\text{Tb})$) et en Gd ($\text{Gd}/\text{Gd}^* = \text{Gd}/(2\text{Tb}-\text{Dy})$), et le fractionnement de ces éléments dans les trois groupes de Terres Rares. Les formules suivantes Sm/Yd , Pr/Sm et Pr/Yd (Bau et Dulski, 1996; Bolhar et al., 2004) ont été utilisées pour déterminer le fractionnement entre MREE/HREE, LREE/MREE et enfin LREE/HREE.

II.1.5- Géochronologie isotopique des travertins

L'importance des travertins et des tufs calcaires pour des études quaternaires dérive principalement de leur valeur comme dépôts des données paléoenvironnementales. Plusieurs techniques radiométriques peuvent être employées pour dater ces formations. Ce sont : la méthode du radiocarbone (^{14}C) pour les tufs pléistocène- Holocènes récents (Srdoc et al., 1983) ou la série uranium ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) et la méthode $^{237}\text{U}/^{238}\text{U}$ pour le quaternaire plus ancien (400 ka et 1 Ma) (Soligo et al., 2002 ; Sierralta et al., 2010). La plupart des datations fiables sont obtenues à partir des dépôts autochtones tels les dépôts arrières-barrages ou les croûtes stromatolitiques. Toutefois, il est à noter que ceux-ci peuvent également posséder des contaminants en quantité suffisante pouvant empêcher d'obtenir une datation exacte. D'autres isotopes peuvent également être employés, il s'agit des méthodes $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ et $^{210}\text{Pb}/^{208}\text{Pb}$ pour ne citer que ceux-là. Mais toutes ces méthodes sont en proie à des erreurs. Elles sont soit provoquées par la présence des contaminants, soit du recyclage ou alors par la diagenèse (Schwarcz, 1990 ; Pentecost, 2005). Des techniques alternatives permettent de dater les dépôts de tufs et de travertin, il s'agit entre autres de la thermoluminescence (Engin et Guven, 1997 ; Engin et al., 1999) ou de la résonance des ressorts électriques (Blackwell et al., 2012).

II.1.6- Paléoclimats

Il est possible de reconstituer les variations climatiques ayant affecté une région à partir de l'étude de la distribution des isotopes stables du carbone et de l'oxygène des carbonates (Rousseau et al., 2006). Cette approche présente un intérêt particulier dans la mesure où la calcite est d'une grande pureté. Des analyses radiochronologiques ont par ailleurs montré que la calcite se comporte comme un système clos. Toutefois, l'acide carbonique se trouvant dans les solutions aqueuses à partir desquelles se forment les travertins provient de plusieurs sources : CO_2 organique, atmosphérique ou provenant soit de la roche encaissante, soit des roches profondes. Des composés tels que les sulfures et les sels de strontium présents en faible quantité dans la calcite, peuvent être utilisés pour identifier d'éventuelles implications des eaux hydrothermales dans ces précipitations carbonatées.

Beaucoup d'études soulignent une relation étroite entre le climat et les dépôts de tufs et travertins (Pentecost, 2005 ; Andrews, 2006 ; Pedley, 2009). Ces derniers se produisent plus abondamment pendant les phases humides et chaudes puisqu'ils favorisent le développement de la forêt et la production associée de CO_2 du sol. Les tufs peuvent être considérés comme

témoins des phases interglaciaires chaudes (Dominguez-Villar et al., 2011). La présence d'anciens tufs actifs dans les régions arides à semi-arides et tempérées, témoignent des variations importantes du régime de précipitations au cours des temps géologiques. Ce décalage a été démontré dans les environnements transitoires glaciaires distaux et pendant des périodes glaciaires en Europe du sud (Capezzuoli et al., 2010; Alexandrowicz, 2012), dans les régions semi-arides (Brésil, Auler et smart, 2001 ; Espagne, Luzon et al., 2011) et dans les dépôts désertique (Namibie, Viles et al., 2007 ; Libye, Cremaschi et al, 2010 ; Ethiopie, Moeyersons et al., 2006), où les dépôts de tufs sont un enregistrement direct des phases plus humides. Ainsi, spécifiquement dans les environnements non affectés par la tectonique, les tufs sont des apports pour la disponibilité de l'eau et, de ce fait pour des études paléo-hydrogéologiques. Aussi, la présence des tufs dans les milieux tropicaux dominés par la mousson, témoigne de l'absence de grandes inondations destructrices en saison des pluies et pendant la période de basses précipitations (Carthew et al., 2003, 2006).

Dans les régions arides, en fonction de leurs modes de formation, les travertins sont considérés comme des témoins de phases humides (Freytet et Verrechia, 1989b ; Nicod, 2000). De nombreuses études ont démontré le lien génétique entre les travertins et les périodes humides dans les régions arides d'Israël (Kronfeld et al., 1988), des états-unis (Szabo, 1990), du Maroc (Akdin et al., 1994) et du Sahara (Petit-Maire et al., 1994 ; Osmond et Dabous, 2004). Cependant, les conclusions relatives aux conditions paléoclimatiques correspondant aux dépôts de travertins sont plus nuancées dans les régions semi-arides, comme le grand Canyon de l'Arizona (O'brien et al., 2006), la Turquie (Altunel et Hancock, 1993), le nord du Maroc (Mezrhah et al., 1998), le sud de l'Espagne et la France (Cruz-Sanjulian, 1981 ; Burjachs et Julia, 1994 ; Ordonez et al., 2005 ; Lurque et Julia, 2007), en Tunisie et en Chine (Genty et al., 2006), avec des observations et divers résultats parfois contradictoires.

Les travertins thermogènes sont des indicateurs paléoclimatiques moins performants que les séquences météogènes, parce que largement inféodés aux remontées géothermales/hydrothermales relativement indépendantes des contextes et des variations climatiques. Leur élaboration dépend principalement de l'état de ces aquifères profonds dont le fonctionnement s'avère particulièrement complexe. Dans ces contextes, les informations dérivées d'éventuelles influences des oscillations climatiques sur les moteurs de l'accumulation des incrustations carbonatées sont difficiles à percevoir en dehors de toute analyse isotopique ciblée. En revanche, à l'instar des formations météogènes, ceux-ci fossilisent et conservent parfois des empreintes de macrofossiles végétaux dont l'étude se révèle précieuse dans le cas

de reconstitutions paléoenvironnementales, à l'exemple des travertins de Tatev en Arménie, contenant des empreintes foliaires de platanes et de saules datés à 4.000 BP (Roiron et Ollivier, 2003).

Les analyses géochimiques des travertins offrent également des possibilités de quantification des paramètres climatiques qui restent encore sous exploitées. Les variations des isotopes par la méthode de l'analyse spectrale (Dubar, 2006), absolument applicable dans le cas de travertins à lamines de type stromatolitique, permet de retrouver les composantes physiques périodiques du climat. Ces composantes sont particulièrement bien connues aujourd'hui pour le cas par exemple de l'Europe du Sud grâce aux données météorologiques (Oscillation Nord-Atlantique, Oscillation Arctique, Quasi-Biennal Oscillation, etc.).

Certains auteurs (Pentecost, 1995 ; Mesci et al., 2008) ont souligné que l'influence du climat sur les précipitations géothermales connexes est généralement moins évidente. Toutefois, Sturchio et al. (1994) ont montré que les dépôts de travertins au Wyoming ont profondément été affectés par les glaciations du Pléistocène, conditionnant ainsi l'infiltration de l'eau en bloquant le circuit hydrothermal et en modifiant la tête hydraulique. Un tel évènement peut fournir de parfaites informations sur les conditions climatiques. Les changements climatiques peuvent également être enregistrés dans les travertins par les calculs du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. A l'inverse, les fluctuations du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ traduiraient des changements de source du CO_2 avec l'entrée associée dans le cycle de Milankovitch (Mesci et al., 2008).

L'évolution des dépôts de travertins est généralement conditionnée par la présence de l'eau dans le milieu. Elle est ainsi indirectement influencée par des changements tectoniques affectant les conduits d'écoulement d'eaux souterraines. Cette évolution est donc fonction des précipitations et d'une quantité élevée d'eaux souterraines (Rihs et al., 2000 ; Faccenna et al., 2008 ; Zentmyer et al., 2008). Les études géochimiques et la datation absolue des carbonates terrestres en Italie centrale ont considéré les effets de l'hydrogéologie sur le chemin d'écoulement des eaux souterraines et la géochimie résultante (Minissale et al., 2002). Ces études ont conclu que les travertins préservent un enregistrement valable de la composition des eaux anciennes et des paléo-précipitations.

Aussi, Liu et al. (2010) ont démontré dans les études menées sur les gisements de travertins du sud-ouest de la Chine, que les taux de précipitation des carbonates et la formation de la stratification étaient commandés principalement par les précipitations. Ceci peut fournir

une approche additionnelle pour l'usage des gisements antiques de travertins dans les reconstructions paléoclimatiques.

II.1.7- Paléoenvironnement

Les gisements en terrasse et fluviaux de carbonate, fournissent des informations assez complexes sur l'évolution environnementale et paléo-hydrographique d'un secteur, puisque la morphologie et les dispositifs de dépôt des terrasses de carbonate sont généralement bien préservés par une stratification précoce (Ordonez et al., 2005 ; Zentmyer et al., 2008 ; Ortiz et al., 2009 ; Capezzuoli et al., 2013). Bien que les affleurements soient généralement pauvres, l'architecture interne des dépôts de terrasse peut être indiquée par le radar terre-pénétrant, particulièrement dans les secteurs où le niveau d'eau est bas (Pedley et al., 2000 ; McBride et al., 2012). En utilisant cette méthode, Pedley et al. (2000) ont montré la présence d'une ancienne gorge de méandre incisé de carbonate en dessous d'une terrasse de tuf et des détails indiquent une succession enterrée de tufs en barrage. Dans une étude menée sur le fleuve Piedra (Espagne), Vazquez-Urbez et al. (2012) ont distingué deux épisodes d'activité fluviale. Ces épisodes ont été déclenchés par un fleuve temporairement bloqué suite à l'alluvionnement d'un barrage de tufs calcaires dans le canal primaire du fleuve. Dans les deux épisodes, l'alluvionnement du canal a détourné l'écoulement des eaux à travers le paysage, se divisant en deux cours d'eau.

L'évolution géomorphologique de la River Valley peut également refléter des variations paléoclimatiques. Ortiz et al. (2009) ont identifié la nature cyclique des dépôts. Chaque épisode se terminant par un événement érosif profond, déclenché probablement par un changement environnemental. La base d'une série de terrasses peut souvent être directement liée à la tectonique ou aux phases principales du climat dans la région. Il a été noté que beaucoup de fleuves ont formé de nouvelles terrasses pendant des périodes chaudes ou de transition des périodes froide et chaude. En revanche, les fleuves semblent avoir produit des vallées incisées après des périodes interglaciaires. Ces changements arrivent en réponse aux variations climatiques, principalement aux fréquences orbitales de Milankovitch (Bridgland et Westaway, 2008).

II.1.8-Hydrogéologie et hydrochimie

Dans les pays carbonatés, l'évolution spatiotemporelle des paramètres physico-chimiques des eaux est nécessaire pour comprendre la nature et le fonctionnement des

géosystèmes karstiques d'amont, distributeurs de flux d'eau chargés de carbonates en solution et leurs relations avec les systèmes accumulateurs d'aval où s'effectue la redistribution d'une grande partie de ces produits en solution principalement sous forme de travertins (Campy et Macaire, 1989; Ford et Williams, 1989; Magnin et al., 1991). Dans les géosystèmes karstiques, la variation des paramètres physico-chimiques des eaux dépend étroitement de l'environnement où certaines conditions sont déterminantes. Il s'agit des conditions hydrogéologiques, morphologiques, bioclimatiques, physiques et anthropiques (Vaudour, 1986a; Nicod, 1986b).

La composition hydrogéochemique de l'eau à partir de laquelle précipitent les travertins permet de comprendre les différents mécanismes et les processus qui vont contrôler la précipitation. Certains inhibiteurs vont faire que les travertins ne précipiteront pas dès l'émergence de la source (Zuddas et Mucci, 1994), et dans certains cas la précipitation des travertins peut être accélérée par l'effet d'ions communs et notamment SO_4^{2-} en présence de gypse dans l'aquifère (Andreo et al., 1999; Pentecost, 1995). De plus, la quantité d'ions en solution va avoir un impact sur la précipitation (Zuddas et Mucci, 1998). Enfin, la composition de l'eau va conditionner la signature chimique et isotopique retrouvée dans les travertins.

Les facteurs les plus importants qui conditionnent la composition chimique des eaux sont la lithologie et la tectonique. La lithologie des terrains (dolomies, calcaires, calcaires dolomitiques, etc.) favorise l'acquisition rapide de la saturation des eaux en carbonate de calcium par effet de l'ion commun (Bakalowicz, 1988, 1990). La fracturation et le broyage tectonique des roches sous-jacentes permettent l'infiltration des eaux météoriques et leur drainage des hautes nappes vers les basses nappes. Au cours de ce cheminement lent, les eaux souterraines se chargent progressivement en carbonates dissous et acquièrent leur saturation.

La présence des sulfates dans les eaux karstiques favorise la précipitation des carbonates (Nicod, 1986a) en augmentant la minéralisation des eaux et en défavorisant le maintien en solution du carbonate de calcium (Nicod, 1986b).

II.1.8.1-Origine de l'eau alimentant les sources

White (1975) a étudié les différentes origines possibles d'une eau souterraine. De cette étude, il décrit:

- l'eau météorique est une eau qui a été récemment en relation avec la circulation atmosphérique et dont l'âge est faible comparé à celui des roches aquifères ;

- l'eau connée ou fossile correspond à l'eau interstitielle des sédiments et des roches volcaniques extrusives. Le terme d'eau fossile a été proposé pour désigner l'eau connée qui baigne le sédiment dont elle est le milieu de dépôt. Mais la plupart du temps, l'eau fossile migre et devient de l'eau connée. L'expression eau de formation désigne l'eau présente dans les roches juste avant leur forage, c'est un terme non génétique utilisé pour des eaux d'âge et d'origine inconnus et qui ne doit pas remplacer le concept génétique d'eau connée ou fossile ;

- l'eau métamorphique est celle qui est ou a été associée aux roches au cours de leur métamorphisme. Elle proviendrait en grande partie de la transformation des minéraux hydratés en minéraux anhydres. Une autre partie pourrait être un reliquat d'eau connée ;

- l'eau magmatique est liée à un magma ou en dérive. Une partie peut être juvénile ou provenir du recyclage d'eau des types précédents par fusion partielle. On y distingue l'eau plutonique qui a été séparée du magma à de grandes profondeurs et l'eau volcanique qui a été séparée du magma en surface ou à faible profondeur ;

- l'eau juvénile est de l'eau nouvelle issue d'un magma primaire qui n'a pas encore été en contact avec l'atmosphère.

Beaucoup d'eaux sont le résultat du mélange d'eaux de différentes origines. Ainsi, les eaux d'origine profonde sont-elles fréquemment diluées au voisinage de la surface par des eaux météoriques. Ces différents types ne sont pas indépendants les uns des autres (fig. 9). Malheureusement les critères pratiques de distinction entre ces différentes eaux sont très peu nombreux et pas toujours convaincants. Ainsi, certains éléments de la minéralisation peuvent témoigner d'une origine profonde, de même que les rapports des teneurs de certains éléments peuvent être caractéristiques de tel ou tel type d'eau. Les compositions isotopiques de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) et de l'hydrogène (D/H), comparées à celles de l'eau océanique, varient suivant l'origine de l'eau. Seules, les eaux météoriques sont bien caractérisées par la relation générale $\delta\text{D} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$ (Craig, 1961) et les eaux connées le sont aussi dans la mesure où on admet qu'elles dérivent d'une eau océanique avec enrichissement en isotopes lourds. Les autres types ne sont pas caractérisés de façon absolue. Mais là où une influence magmatique est connue, comme dans les régions géothermiques, la composition isotopique des eaux de sources thermales montre par rapport aux eaux météoriques un enrichissement en ^{18}O alors que le deutérium reste constant. Ce fait est interprété comme le résultat d'une réaction d'échange entre l'oxygène de l'eau météorique et celui des roches encaissantes (Gonfiantini, 1968), on ne peut donc pas parler d'une véritable eau magmatique.

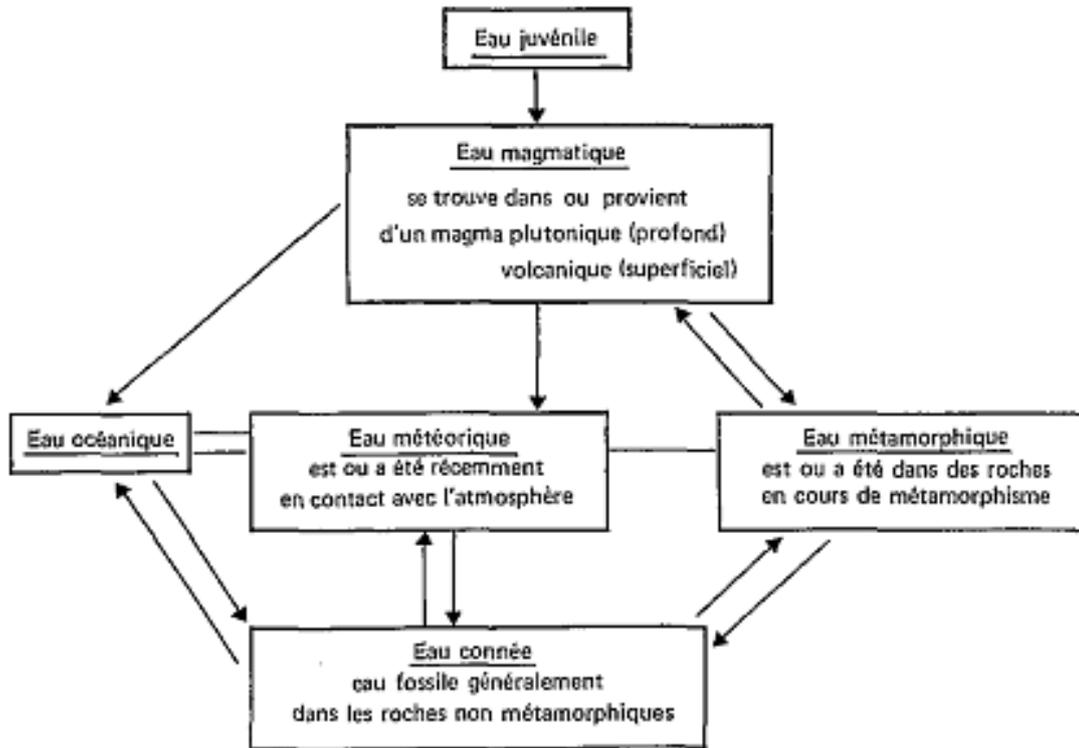


Figure 9. Relations entre les différents types génétiques d'eaux (White, 1957)

II.1.8.2-Circuit souterrain

L'allure générale du circuit est celle d'un siphon, puisque nous admettons que l'eau est d'origine météorique, donc qu'elle descend par infiltration dans le sous-sol, pour réapparaître aux émergences avec un mouvement ascendant.

L'aquifère est constitué en surface par une zone d'altération épaisse d'une à plusieurs dizaines de mètres et en profondeur par le socle cristallin et cristallophyllien traversés par des roches volcaniques. La première zone est moins perméable, tandis que la seconde est perméable et généralement constituée de diaclases, de fractures, de failles et de joints.

Dans le tronçon descendant du siphon, l'eau s'infiltré d'abord dans l'ensemble de la zone d'altération jusqu'à la nappe phréatique qui repose sur la roche non altérée. Ensuite elle continue à descendre dans les diaclases, failles et fractures ouvertes dans le socle et mises en charge par la nappe phréatique (Le maréchal, 1976).

L'eau remonte quand en un point de son parcours elle est soumise à une pression inférieure à la pression hydrostatique. Celle-ci est due à la colonne descendante, et où

la fissure rencontre la surface à une altitude inférieure au niveau de la nappe, dans la zone d'alimentation là où la fissure sert de passage à des gaz sous pression venant de la profondeur (Fig. 10). Dans le cas de sources de vallées, la différence de pression hydrostatique peut suffire à expliquer l'émergence. Mais pour les sources de plateaux dont les griffons sont à des côtes très peu inférieures voire supérieures à celles de la nappe phréatique, il est nécessaire de faire intervenir la force expansive des gaz pour expliquer l'émergence.

D'autres considérations permettent de préciser les conditions de circulation. En effet, dans le cas d'eaux thermales, on doit supposer que l'écoulement descendant se fait assez lentement pour que l'eau s'échauffe au contact des roches encaissantes dont la température augmente en fonction du gradient géothermique local et que l'écoulement ascendant se fait au contraire assez rapidement pour que l'eau ne perde pas sa chaleur au contact des roches de plus en plus froides au fur et à mesure que l'on remonte.

Plusieurs conséquences importantes découlent de ce qui précède :

- les failles ou systèmes de failles qui constituent les tronçons ascendants sont profondes puisqu'elles servent à la remontée des fluides d'origine profonde, de l'anhydride carbonique le plus souvent. Elles affectent le socle sur plusieurs milliers de mètres;
- les aires d'alimentation des sources sont probablement restreintes et limitées par des failles qui découpent le socle en blocs, jouant le rôle d'aquifères plus ou moins indépendants. Ceci est vrai sans doute aussi pour les vallées, et les sources qui s'y trouvent ne doivent pas être alimentées par des eaux venant des plateaux voisins, car l'eau jaillirait à de grandes hauteurs ;
- la longueur du parcours souterrain est relativement peu importante, de l'ordre de mille ou de quelques milliers de mètres, et peut être estimée en fonction de la température de l'eau ;

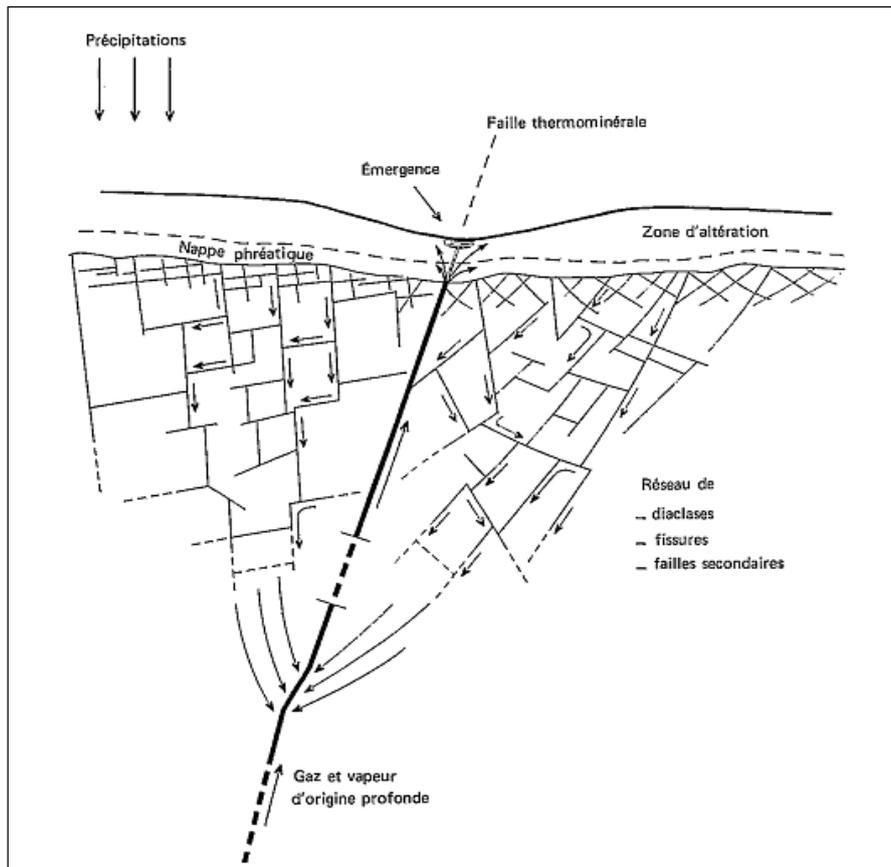


Figure 10. Schéma de la circulation des eaux thermominérales en terrain fissuré (Le mérechal, 1976)

- le régime de la source doit être sensible au régime hydrologique local. La nappe phréatique baisse au cours de la saison sèche entraînant une diminution de pression et par suite une diminution du débit à l'émergence.
- les sources thermominérales signalent la présence de failles profondes

II.1.8.3- Emergences

L'étude de l'émergence d'une source thermominérale est importante car c'est le seul point du circuit accessible à l'observation.

D'une manière générale, l'émergence des eaux thermominérales se trouve à l'intersection de la faille ou du filon hydrominéral et d'une ligne de dépression topographique (Le Maréchal, 1976), car c'est là que l'eau a le plus de facilité pour s'écouler.

On distingue deux principaux types d'émergences : les émergences marécageuses et les émergences au rocher ou griffon.

II. 1.8.3.1- Emergences marécageuses

Elles se produisent en général lorsqu'une faille thermominérale doit traverser la zone d'altération ou une zone d'alluvions pour parvenir à la surface. Cette faille est alors mal définie et l'émergence est diffuse autour d'une zone centrale signalée éventuellement par des dégagements gazeux. C'est le type le plus fréquent et aussi le plus malaisé à étudier : les dépôts éventuels ne sont pas visibles, les prélèvements sont délicats à effectuer et l'eau est souvent mêlée de suspensions argileuses. En outre, il n'y a souvent aucun écoulement apparent, celui-ci se faisant sans doute latéralement dans la couche d'altération. Il s'ensuit une incertitude sur la représentativité de l'échantillon d'eau qui est prélevé en surface.

II. 1.8.3.2- Emergences au rocher ou griffons proprement dits

Elles sont situées dans les zones les plus accidentées où l'érosion est actuelle ou récente. Ces griffons permettent des observations plus précises sur les qualités de l'eau et les phénomènes physicochimiques qui accompagnent l'émergence, en particulier les différents dépôts. L'eau prélevée y est généralement propre et l'écoulement visible.

II.1.9-Volcans et émissions de CO₂

Gisements de travertin et volcanisme sont étroitement liés. Cela est dû aux écoulements d'eau chaude dans la croûte, à la tectonique active et aux systèmes de résurgence et exsurgence extérieurs (Crossey et al., 2006). Le dioxyde de carbone est un constituant commun du magma. Pendant la remontée du magma, la réduction de la pression est due au dégazage et à un éventuel dégagement de CO₂. Les eaux souterraines de circulation sont capables de dissoudre de grandes quantités de gaz sous des pressions hydrostatiques élevées. Les solutions résultantes dissolvent le carbonate de calcium en profondeur, fournissant ainsi des solutions fortement concentrées de bicarbonate. Il est à noter que c'est pendant la remontée des eaux vers la surface que débute le dégazage (Froncini et al., 2008). Dans les régions ayant un régime tectonique actif correspondant à une zone d'extension, ce processus est favorisé par la présence des failles profondes. Elles agissent en tant que conduits préférentiels pour la remontée des fluides.

En raison de la solubilité relativement élevée du dioxyde de carbone dans l'eau, les traces d'émissions de gaz à la surface dépendent du rapport quantitatif des volumes d'eaux souterraines circulant dans le sous-sol et de la quantité de gaz dissous. Les émissions volcaniques de CO₂ sont très importantes pour la reconstitution de l'histoire de la terre, puisqu'elles influencent le climat et contribuent au passage rapide des périodes glaciaires aux

périodes interglaciaires (Huybers et Langmuir, 2009). Uysal et al. (2009) ont proposé une rétroaction positive entre la disponibilité de l'eau (précipitations) et le comportement en surface du dioxyde de carbone. Les études menées sur les gisements de travertins turcs (Uysal et al., 2009), témoignent que la roche rompt sous l'effet des secousses sismiques. Ceci est dû à la pression des fluides géothermiques pendant les périodes sèches du climat. Dans ce cas, la variabilité du climat commande la disponibilité et la quantité des eaux géothermiques. Les évènements relativement humides menant à la décharge et à la dissipation du CO₂ à la surface sont associés au dépôt des travertins de terrasse-monticule. En revanche, les périodes très sèches du climat favorisent la sursaturation en CO₂ des réservoirs profonds et ainsi l'exsolution et l'expansion rapide du gaz dissous menant aux éruptions hydrothermiques. L'étude des gisements de travertins connexes au volcanisme, offre des potentialités de connaissance entre le volcanisme ancien, la tectonique, l'écoulement des fluides chauds dans la croûte et la naissance, la croissance et la mort des sources chaudes anciennes (D'alessandro et al., 2007; Guido et al., 2010).

II.1.10- Travaux antérieurs sur les travertins au Cameroun

Les travertins ont été signalés pour la première fois au Cameroun par Gazel (1947). Dans cet article, l'auteur parle de l'exploitation des travertins de Ngol pour la production de chaux pendant la deuxième guerre mondiale. Il présente sommairement leurs caractéristiques physiques et chimiques. Le Marechal (1971), signale l'existence d'importants massifs de tufs calcaires, dans la Lobé à Bongongo. En 1976, il décrit succinctement ces différentes formations dans le cadre de l'étude des sources thermominérales de l'Ouest Cameroun, où il donne la composition chimique et physicochimique des eaux thermales de ces deux zones. Il signale par la même occasion la présence des dépôts calcaire à l'exsurgence dans certaines localités de Foubot, la Lobé et de Ngol (Tableau IV).

Les travertins de Bongongo sont ensuite décrit par Tchoua (1977). Selon cet auteur les travertins de Bongongo se présentent sous forme de butte de l'ordre de 7 à 8 mètres de haut.

Tchouatcha et al. (2016), dans l'étude des travertins du bassin de la Mbéré élaborent un modèle tectonique de mise en place des dépôts de travertins dans la région. Ils signalent le lien important qui existe entre le climat et les dépôts de travertins dans la région. Ces dépôts travertineux seraient issus d'un CO₂ d'origine magmatique et/ou métamorphique et se seraient formés sous climat aride à chaud.

Tchouatcha et al. (2018) étudient simultanément les travertins de Bongongo, Ngol et Foubot. Ils élaborent des modèles tectoniques de dépôt des travertins dans les trois localités (Fig. 11). Ils concluent ainsi que les sources chaudes de la Ligne Volcanique du Cameroun sont la manifestation en surface de l'activité géothermique, contrôlée par la tectonique et la sismicité actives. Ces sources seraient alimentées en chaleur par un magmatisme néogène plus ou moins profond.

Tableau IV: Compositions chimiques des eaux thermales (mg/l), température(C) et pH des sources de Bongongo, Ngol et Foubot (Le Marechal, 1976).

Eléments	Ngol	Bongongo	Foubot
HCO ₃	2562,3	1952,20	3477,4
CO ₃	0,0	0,0	0,0
Cl	11,3	2109,4	0,00
SO ₄	7,2	40,3	25,4
Ca	350,7	170,34	256,5
Mg	164,7	52,3	251,7
Na	135,9	1499,4	317,4
K	10,2	68	14,1
CO ₂	105	500	700
SiO ₂	16,6	26,6	32,4
Fe ₂ O ₃	15,4	0,11	39,9
Mn	0,027	0,016	0,063
Pb	0,0013	0,005	0,004
Mo	0,0013	0,026	0,004
Sn	0,027	0,005	0,063
V	0,0013	0,0026	0,084
Cu	0,0013	0,005	0,012
Ni	0,0013	0,005	0,004
Co	0,0013	0,005	0,004
Ti	0,027	/	0,021
Cr	0,0013	0,005	0,004
Sr	>1,3	<5,3	>4,2
Ba	0,067	0,53	0,042
Li	0,67	<5,3	2,1
pH	6,25	6,2	6,5
T	31	49	29

II.2- Contexte géologique

Cette partie a pour but de donner une vue générale des grandes unités géologiques auxquelles appartiennent nos différents sites d'étude (Fig. 12). Outre leur appartenance commune à la Ligne Volcanique du Cameroun, Dumort (1968) décrit les formations géologiques suivantes : le socle cristallin et cristallophyllien, les complexes anorogéniques, les formations volcaniques et les formations sédimentaires.

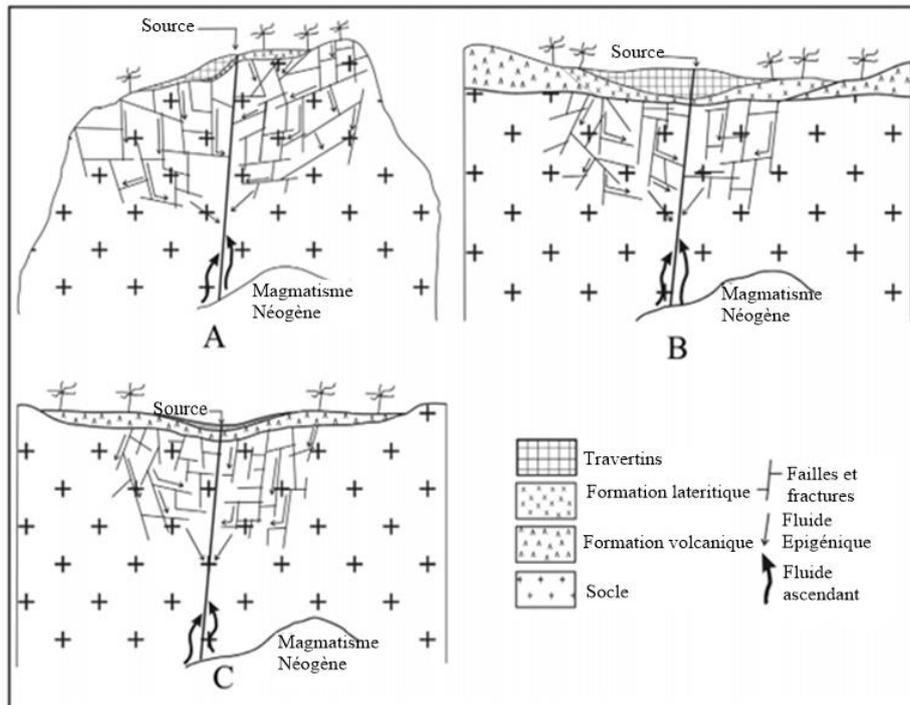


Figure 11. Modèle tectonique (A) Ngol (B) Bongongo (C) Foumbot (Tchouatcha et al., 2018)

II.2.1- Contexte géologique régional

La Ligne Volcanique du Cameroun est définie comme étant une méga-structure tectonique plutono-volcanique de direction majeure N30 (Fig. 12). Elle est formée par une succession d'îles océaniques (Pagalu, Sao-Tomé, Principe et Bioko) d'âge Eocène supérieur à Actuel (Moreau et al., 1987 ; Déruelle et al., 1991) et de volcans continentaux (mont Cameroun : 4100 m ; monts Bamenda : 3011 m ; monts Bamboutos : 2740 m ; mont Manengoumba : 2411 m) d'âge Tertiaire à Actuel (Tchoua, 1974 ; Fitton et al., 1985 ; Lee et al., 1994).

Cette ligne mesure près de 700 km de long depuis le mont Cameroun jusqu'au Lac Tchad. Gèze (1943) et Tchoua (1974 et 1976) ont proposé de prolonger cette ligne jusqu'au Tibesti. Templier et Lasserre (1980) par contre, la prolonge jusqu'au Sud-Est de la Lybie. En conséquence, les dimensions de la Ligne Volcanique du Cameroun dépendent des auteurs : de 1200 km (Tchoua, 1976) à 1600 km (Fitton, 1980) et même 2000 km (Moreau et al., 1987) de long sur une largeur de 100 km environ (Tchoua, 1976).

Outre l'alignement des horsts volcano-tectoniques susmentionnés, La partie continentale de la Ligne Volcanique du Cameroun comporte un alignement de fossés

d'effondrement. Ce sont : les plaines du Noun (Wandji, 1985, 1995) ; de Kumba (Tchoua, 1971) ; de Ndop (Njilah, 1991) ; de Mbo (Bandji, 1994) ; de Tikar (Moundi, 1993) ; de Tombel (Nkouathio, 1997 ; Nkouathio et al., 2002). Ces fossés d'effondrement sont délimités par des complexes anorogéniques ou plutono-volcaniques du Cénozoïque (Njilah, 1991).

Pour expliquer l'origine du volcanisme de la Ligne du Cameroun, quelques arguments volcano-tectoniques ont été proposés :

– l'argument d'un rift continental naissant (Tchoua, 1974 ; Fitton, 1987). Le long de la Ligne du Cameroun, on retrouve :

- dans le massif du Mbam, des basaltes transitionnels (Moundi et al., 1996 ; Moundi, 2004) ;

- au mont Cameroun et ses environs, des basaltes très alcalins et sous-saturés en silice et les étindites (Mouafo, 1988 ; Nkoumbou, 1990) ;

- au mont Manengoumba, aux monts Bamboutos et au mont Oku, des basaltes alcalins qui ont évolués vers les termes différenciés (mugéarites, benmoréites, trachytes, phonolites, rhyolites) (Lissom, 1991 ; Njilah, 1991 ; Youmen, 1994 ; Kagou Dongmo, 1998).

– l'argument de mégafentes de tension en échelon le long d'une direction générale panafricaine N30, générées par le rejeu en décrochement sénestres d'accidents panafricains N70 (Moreau et al., 1987).

– l'argument isotopique de l'interaction d'un point chaud situé actuellement au voisinage de l'île Pagalu, avec un zone chaude stagnante à la base de la lithosphère (Lee et al., 1994). Cet argument est toujours matière à discussion car l'image sismique (Anderson et al., 1992) ne montre aucune anomalie thermique compatible avec cette hypothèse. Par ailleurs, l'absence de preuves de toute migration spatio-temporelle du magmatisme ne milite pas en faveur de cette interprétation.

– l'argument d'une ligne chaude, réservoir magmatique linéaire profond qui fonctionne par intermittence (Dumort, 1968 ; Fitton et al., 1985).

L'activité magmatique de la Ligne du Cameroun aurait débuté à l'Eocène (Dumort, 1968) et à la fin du Crétacé, 68 Ma (Fitton et al., 1985), par la mise en place d'environ 60 complexes annulaires (Ghogomu et al., 1999) et s'est poursuivie jusqu'à nos jours par des épanchements volcaniques. C'est le cas des éruptions du mont Cameroun en 1999 et 2000 (Ghogomu et al., 1999 ; Wandji et al., 1999 ; Wandji et al., 2001) et des émanations de gaz

toxiques aux lacs Monoun 1984 (Wandji et al., 1998) et Nyos en 1986 (Tchoua, 1987 ; Tanyileke, 1994 ; Wandji et al.,1994).

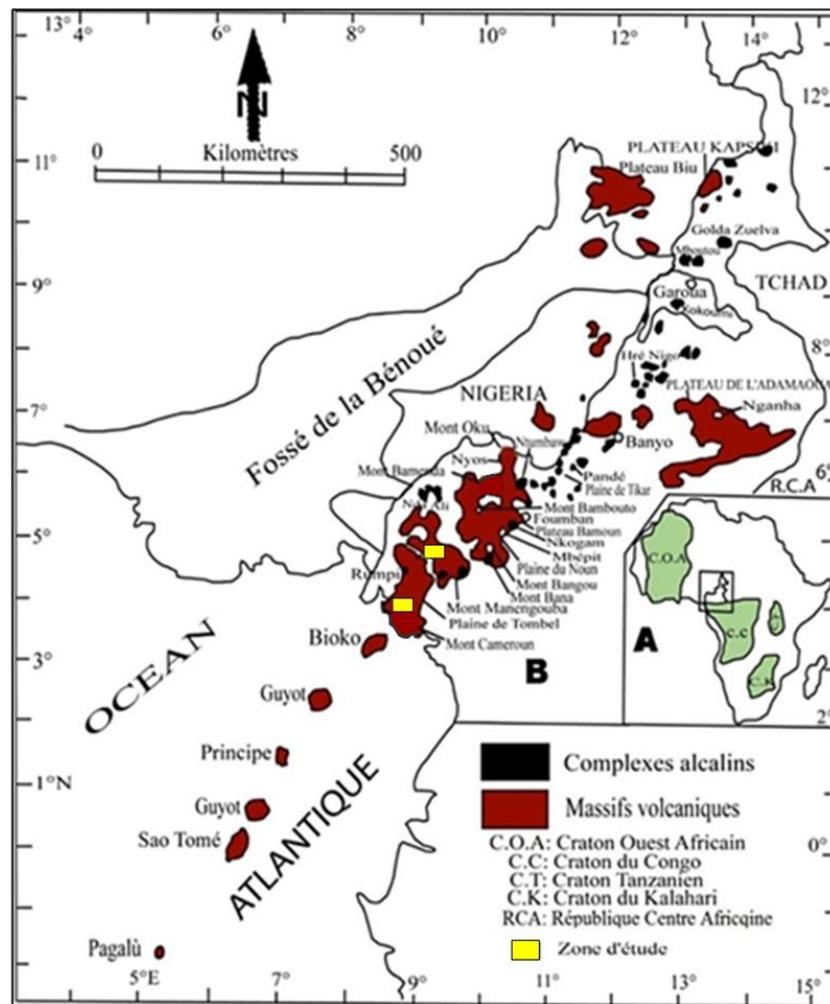


Figure 12. Carte de la ligne volcanique du Cameroun, (Njonfang et al., 2011) A) : Les principales structures géologiques de l’Afrique. B) : Localisation de la zone d’étude sur la carte de la ligne volcanique du Cameroun.

II.2.2- Contexte géologique local

II.2.2.1-Site de Ngol

II.2.2.1.1- Le socle cristallin et cristallophyllien

Le socle est constitué de roches plutoniques (granites) et de roches métamorphiques (gneiss), qui appartiennent à la chaîne panafricaine Nord Equatoriale (Nzenti et al., 1994 ; Tagne Kamga, 1994).

II.2.2.1.2- Roches plutoniques

Ce sont essentiellement des affleurements de granites. On les rencontre dans la carrière de Manjo, au Sud du mont Nlonako et à Ngol.

Dans la carrière de Manjo (Nord-Est de Manjo), affleurent différents types de granites (Nzenti et al., 1994 ; Tagne Kamga, 1994) :

- les granites à grain moyen, de couleur rose ou blanche, sont abondants. Ils ont une texture grenue porphyroïde;
- les granites leucocrates à grains fins riches en micas et de texture grenue, deux filons traversent les granites de la carrière. Il s'agit de filons pegmatitiques (couleur rose à rose claire avec des méga-cristaux de feldspaths alcalins de 10 à 15 cm et de quartz) et d'un filon de dolérite (Tagne Kamga, 1994).

Les roches granitiques présentent un aspect gneissique caractérisé par l'alternance de lits épais quartzo-feldspathiques et de lits fins férromagnésiens (Tagne Kamga, 1994).

Les données géochimiques montrent que le complexe de Ngondo est calco-alcalins (Tagne Kamga, 1994). Les données géochronologiques donnent un âge de 687 ± 8 Ma aux granites fins et un âge de 609 ± 28 Ma aux roches basiques (Nzenti et al., 1994 ; Tagne Kamga, 1994).

A Ngol, les granites à grains moyen de couleur rose forment le substratum sur lequel coule l'eau de source localisé dans la région (Nzenti et al., 1994 ; Tagne Kamga, 1994).

II.2.2.1.3- Roches métamorphiques

Les roches métamorphiques sont représentées par les gneiss migmatites. Ces gneiss sont sous forme de plutons au sud-est du mont Nlonako, à l'ouest et au sud du mont Manengouba. Ils ont une composition de granodiorite et de diorite à structure granoblastique (Tchoua, 1974).

Les migmatites sont rencontrées à l'est et au sud-est de Nkongsamba jusqu'à l'ouest de Yabassi (Tchoua, 1974).

II.2.2.1.4- Complexes anorogéniques

Les complexes plutono-volcaniques sont représentés par le mont Nlonako au sud-ouest et le mont Koupé au sud de la région du mont Manengouba.

II.2.2.1.4.1- Mont Nlonako

Le mont Nlonako est un batholite arrondi d'environ 8 km de diamètre avec des falaises importantes. Il culmine à 1825 m d'altitude. Les roches rencontrées au niveau de ce massif sont des syénites, des gabbros et des filons de rhyolite (Dumort, 1968). Les syénites sont à quartz, orthose sodique, aegyrine et à augite. Les gabbros sont à plagioclase zoné, augite et biotite. Les rhyolites sont à quartz automorphe, feldspath alcalin, clinopyroxène et oxydes.

Ces roches alcalines (gabbro et syénites) ont des âges Rb/Sr de 43 à $46,4 \pm 1$ Ma (Tchoua, 1974).

II.2.2.1.4.2- Mont Koupé

Le mont Koupé culmine à 2064 m d'altitude. Il domine de 1600 m les formations volcaniques qui le bordent. Le mont Koupé est constitué de syénites, de gabbros et de diorites.

Les datations géochronologiques Rb/Sr ont donné des âges de 686 ± 17 Ma pour les granitoïdes du mont Koupé (Lamilen, 1989).

Pour les monts Nlonako et Koupé, la phase gabbroïque aurait précédé la phase syénitique qui a repris et digéré partiellement le gabbro antérieur (Dumort, 1968).

II.2.2.1.5- Formations volcaniques

Les laves sont stratigraphiquement réparties suivant les trois séries classiques de Gèze (1943).

II.2.2.1.5.1- Série noire-supérieure

Nkouathio (1997) décrit à Mbanga et à Nkongsamba une activité volcanique fissurale et explosive responsable de l'édification de nombreux cônes pyroclastiques. L'activité de ces derniers a recouvert ces régions de cendres, de lapili, de scories et de coulées de laves. Les cônes sont assez bien conservés. Une vingtaine de ces cônes se rencontre sur les flancs du Manengoumba et sont installés dans la caldeira d'Eboga. Ils ont émis des laves scoriacées. Les datations géochronologiques au K/Ar donnent des âges de $0,05 \pm 0,005$ Ma et $0,16 \pm 0,04$ Ma

pour les basaltes de Tombel (Lee et al., 1994). Dans les monts Bakossi, il existe plusieurs cratères d'explosions occupés par les lacs et quatre coulées de vallées (Dumort, 1968).

II.2.2.1.5.2- Série blanche moyenne

Les roches qui la constituent sont des trachytes sub-aphyriques. Ces trachytes sont accompagnés de rares trachytes porphyriques sombres et de tufs. Dans les monts bakossi et Ekomane, ils affleurent sous forme de pics, d'aiguilles et de dômes. Au Nord-Est de Nkongsamba, la présence de rhyolite est signalée. Des âges (K/Ar) de $11,15 \pm 0,22$ Ma et $12,49 \pm 0,25$ Ma ont été déterminées sur les trachytes du mont Bakossi (Fitton et Dunlop, 1985).

II.2.2.1.5.3- Série noire-inférieure

Les roches qui la constituent sont des basaltes porphyriques à olivine et augite. Ceux du Manengoumba peuvent être à hornblende brune (Dumort, 1968)

II.2.2.1.6-Formations sédimentaires

Les roches sédimentaires affleurent au Nord-Est de Nkongsamba, au Nord-Ouest de Bangem, au Nord-Est du mont Nlonako. Elles constituent ce que Gèze (1943) a appelé les grès de base. Ces affleurements géologiques appartiennent au Crétacé. Cette série de grès de base est constituée par une succession de grès argileux, de grès arkosiques et micacés. Elles ne renferment pas de fossiles et dessine une stratification entrecroisée sur les flancs de vallées.

II.2.2.2- Site de Bongongo

Le site de Bongongo sous l'influence de la plaine de Kumba. Elle fait partie de la série de grabens qui alterne avec les horsts de la ligne du Cameroun. Elle s'étend entre le mont Cameroun et les monts Rumpi. Elle est encadrée par les fleuves Memé et Moungo. Les formations volcaniques de la plaine de Kumba reposent sur le socle Panafricain. Ce socle est daté à Ngondo vers l'Est de la plaine à 657 Ma (âge Rb/Sr) (Nkoumbou, 1990). Il est formé de roches granito gneissique et contient à certains niveaux des amphibolites et les quartzites (Mouafo, 1988).

Les roches sédimentaires observées dans la plaine de Kumba sont associées au prolongement méridional du bassin de Douala, auquel il faut associer les formations du bassin de Mamfé situé au nord de Kumba (Njilah, 1991). Ces roches ont été appelées « grés de base ». Ce sont des grés fins à ciment ferrugineux ou des brèches à ciment calcaire. Les dimensions de

ces grès sont variables. Elles peuvent atteindre 20 cm de diamètre. Cette roche est de couleur blanche à jaune claire, mal consolidée et généralement en voie de désagrégation. Elles affleurent à Ediki, au sud-est du lac Mbwandong et forment à Mbalangi le lit du cours d'eau Laduna.

Les roches plutoniques rencontrées dans la plaine de Kumba sont essentiellement des granites qui forment le substratum rocheux. Ils s'observent surtout sur la route reliant Kumba à Mamfé (Mamfé-road). Ces granites se trouvent également en fragments dans les projections volcaniques du lac Mbarombi Mbo. Ils affleurent sous forme de lambeaux à Haousa Quatar. Ces granites peuvent être de couleurs rosâtres ou blanchâtres. La couleur des granites rosâtres est due à l'abondance des cristaux d'orthose roses. Ils affleurent dans la carrière de Supé, colline de granites haut de plus de 30 m pour une base d'environ 150 m (Njilah, 1991).

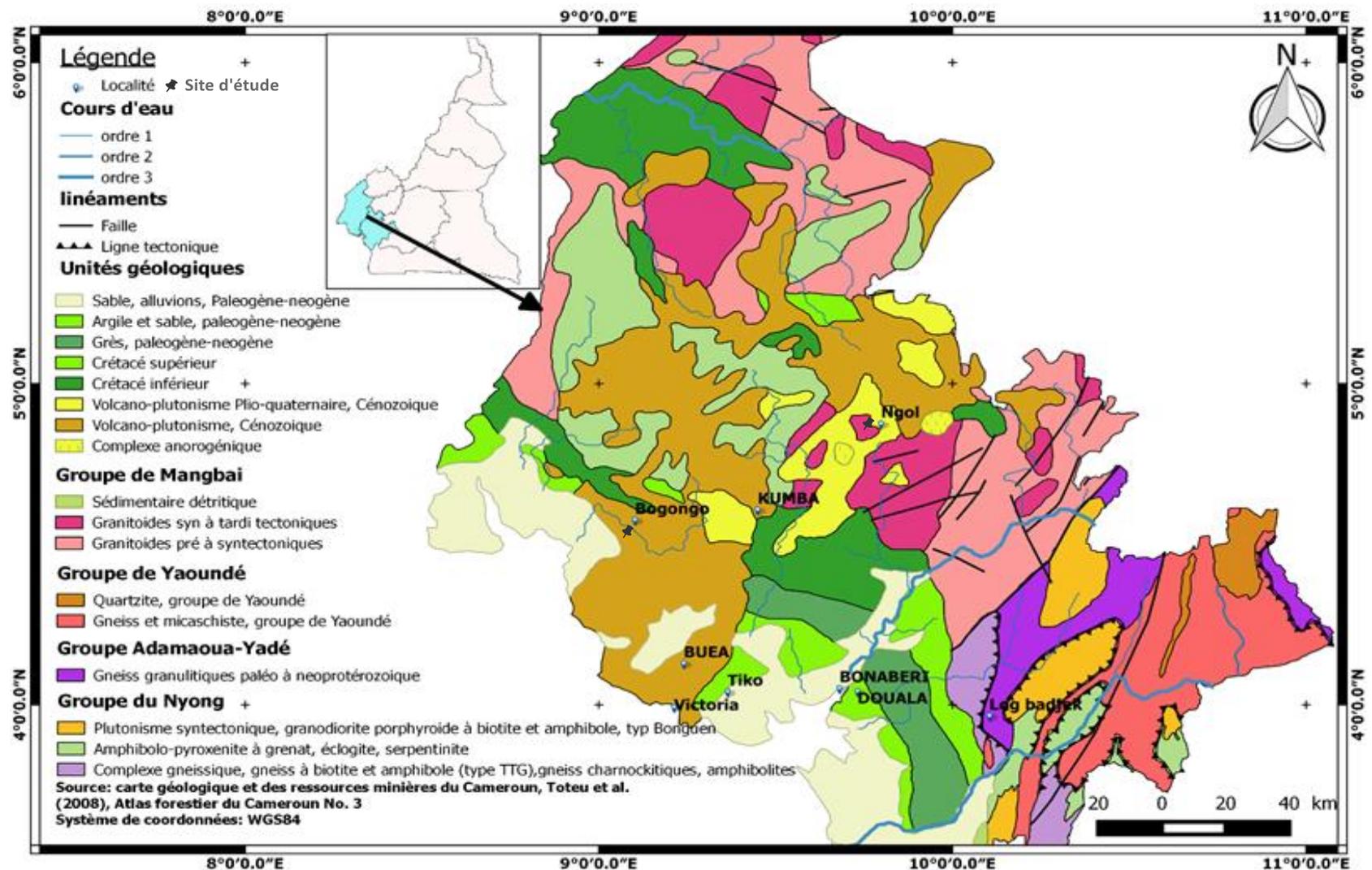


Figure 13. Carte géologique des secteurs d'étude (Toteu et al., 2008)

CHAPITRE III : METHODOLOGIE

Le présent chapitre présente, la manière dont les données ont été collectées sur le terrain, puis analysées dans les laboratoires. Après la définition des méthodes d'étude et leur mode opératoire, la troisième partie explique leurs intérêts. Les résultats obtenus sont présentés et discutés dans les chapitres suivants.

III.1- Méthode d'étude

Les travertins de Ngol et de Bongongo affleurent respectivement dans le lit du cours d'eau Eko et dans un sous bois marécageux. Ils sont accessibles principalement en période d'étiage. Ainsi, les différentes campagnes de terrains ont été organisées pendant les mois de janvier et février qui correspondent à la saison sèche.

III.2- Mode opératoire

La technique d'étude choisie se déroule en 2 étapes : le prélèvement des échantillons et la mesure des paramètres physique des eaux, puis la réalisation des analyses minéralogique, pétrographique, géochimique et hydrologique en laboratoires.

III.2.1- Prélèvement des échantillons

Les prélèvements des échantillons de travertins ont été réalisés sur les différents faciès observés dans les différents affleurements des deux sites d'étude. Des mesures ont été effectuées afin d'estimer la géométrie des différents faciès. Aussi, des échantillons d'eau ont été prélevés uniquement sur le site 1 (Ngol), au niveau des sources, du point de confluence de ces sources et de la rivière Eko, qui présente un fort potentiel de variation des paramètres Physiques et chimique des eaux. Les différents échantillons de travertins et d'eau ont été codifiés ainsi :

- pour les travertins, « initial du nom-lieu-numéro », si bien qu'un échantillon prélevé à Ngol se nomme BSN5, si c'est le cinquième prélèvement.
- Pour les échantillons d'eau, « initial du nom-qualité-numéro », si bien que l'échantillon d'eau se nomme BSE04, si c'est le quatrième prélèvement.

Des photos ont également été prises pour accompagner et soutenir nos observations sur le terrain.

III.2.2- Mesure en laboratoire

III.2.2.1- Echantillons de travertins

Les échantillons prélevés sur les différents affleurements observés sur les deux sites, ont été emballés dans des sacs d'échantillonnage en plastique et emmenés au Laboratoire de Géologie et Ressources Pétrolières de l'Université de Yaoundé I. Les analyses ont été réalisées dans différents laboratoires (tableau V).

Tableau V: Laboratoires associés et analyses effectuées.

Laboratoires associés	Travaux et analyses effectués
Laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérologie (Université de Yaoundé I)	Préparation des poudres Observation des lames minces
Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Paris, France)	Géochimie des éléments majeurs Géochimie des éléments en traces et des terres rares Géochimie des isotopes du carbone 13 (^{13}C) et Oxygène 18 (^{18}O) Datation U/Th
Botswana International University of Science and Technology (BIUST)	DRX de la roche totale
Université de Johannesburg (Afrique du Sud)	Réalisation des lames Minces
Laboratoire d'Analyse Géochimique des Eaux (IRGM, Cameroun)	Analyses physique et chimique des eaux

III.2.2.1.1- Analyse qualitative et quantitative de la roche totale par diffractions des rayons x

Neuf échantillons de travertins ont été sélectionnés et pulvérisés au laboratoire de Géologie de l'Ingénieur et d'Altérologie (Université de Yaoundé I). Une analyse par diffraction des rayons X sur poudre a été réalisée sur ces échantillons à la Botswana Institute of Technology. Cette analyse visait à déterminer les espèces minérales et leurs proportions dans chaque échantillon. Les fragments de roches ont été broyés pour obtenir des poudres de granulométrie de 2 μm avec un mortier en agathe et un pilon de porcelaine avant d'être analysés avec un spectromètre à rayons X. La procédure analytique est similaire à celle de Holtzapffel (1985).

Les études minéralogiques de la roche totale ont été obtenues à partir d'un diffractomètre à poudre Bruker D8 Advance avec générateur de 3,0 kW, d'une source de rayons X à tube de Cu et d'un détecteur à bandes dispersives en énergie LynxEye XE. Les données de DRX ont été évaluées avec les logiciels Diffraction EVA et MATCH3; cela a été fait pour l'identification et l'analyse quantitative des différentes phases. Le rayonnement utilisé était un cu-K α de longueur d'onde de 1,54056 Å, dans les valeurs de 2θ entre des pas de (5 et 90) degrés et de 0,029 degré avec une durée de 0,45sec / pas. La machine fonctionnait à 40 mA et 40 kV.

III.2.2.1.2- Géochimie des éléments majeurs et en traces

Les analyses géochimiques des éléments majeurs ont été réalisées par spectrométrie de fluorescence des rayons X (SFR), qui est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Elle consiste à bombarder des rayons x primaires sur une pastille de poudre de sol ou de roche pressée à 40 mm de diamètre. Le spectre de rayons x émis par la matière est caractéristique de la composition de la pastille. En analysant le spectre, on peut déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques. Les éléments majeurs sont exprimés en pourcentage d'oxyde. L'appareil utilisé est le spectromètre de fluorescence x de type BRUKER S4 PIONEER à tube à anode au Rhodium (Rh). L'étalonnage se fait à l'aide d'une série internationale standard. Lors de la mesure des sensibilités relatives, les limites de détection se situent à environ 0,01% pour ces éléments majeurs et de 0,4 à 4 ppm pour les éléments traces.

Les analyses géochimiques des éléments en traces et terres rares ont été effectuées par Plasma Inductif Couplé à un Spectromètre d'émission atomique (ICP-AES). Ce type de manipulation nécessite une préparation minutieuse des échantillons. Avant d'analyser tout

échantillon par ICP-AES et de pouvoir ainsi quantifier les éléments en traces contenus dans celui-ci, une minéralisation au four à micro-ondes est nécessaire. Cette étape permet de mettre en solution les éléments contenus dans la matrice solide de l'échantillon et est basée sur le protocole 3051 de l'EPA (Environmental Protection Agency).

On mélange $250 \pm 0,5$ mg d'échantillon avec 10 ml d'acide nitrique à 65% dans une bombe en téflon hermétiquement fermée qui sera chauffée, selon un programme en température prédéfini, dans un four micro-ondes (Ethos plus, Milestone). Le minéralisat obtenu est ensuite filtré et le filtrat est récupéré dans des flacons en polypropylène de 100 ml. L'association d'une torche à plasma qui génère des ions (ICP, qui opère à pression atmosphérique) et d'un spectromètre de masse quadripolaire (MS, qui opère sous vide) a permis l'établissement de l'ICP-MS comme une technique majeure d'analyse. En effet, ce dispositif est capable d'analyser rapidement plus de 70 éléments de façon très sensible, à l'exception de quelques éléments très légers (H, C, N, O), les gaz nobles et la plupart des actinides (éléments 90 à 103). Des rapports isotopiques peuvent également être mesurés grâce à ce procédé. Quatre étapes majeures peuvent être distinguées lors de l'analyse des échantillons par ICP-MS :

- Introduction de l'échantillon- Nébulisation ;
- Ionisation ;
- Séparation en masse et charge ;
- Détection.

L'échantillon est introduit dans le système sous forme liquide jusqu'à la chambre de vaporisation par une pompe péristaltique et est transformé en un très fin brouillard au contact du gaz vecteur, l'argon (nébulisation), avant que les éléments chimiques contenus dans celui-ci soient atomisés, puis ionisés dans leur totalité dans la torche à plasma (ionisation). Les cations obtenus sont ensuite accélérés en passant de la pression atmosphérique à un vide très poussé. Le faisceau passe dans un orifice de 1 mm au centre de 2 cônes avant d'être refocalisé en traversant des lentilles électrostatiques.

On utilise d'ions à dynode (Fig. 14). L'analyseur quadripôle est constitué de quatre tiges parallèles et équidistantes d'un axe central. En appliquant un courant continu (DC) et un courant alternatif (RF) aux 2 paires de tiges opposées, il est possible d'obtenir une situation où le voltage du courant continu est positif pour une paire et négatif pour l'autre. Les courants alternatifs sont également de signes opposés mais de même amplitude. Les ions entrant dans le

quadripôle sont alors contraints à emprunter des chemins oscillatoires précis par le voltage des radiofréquences (RF). En réglant les différents voltages, seuls les ions d'un certain rapport masse/charge seront capables de traverser le filtre et de ressortir à l'autre extrémité. Les autres ions seront perdus dans l'analyseur quadripôle. Grâce à un logiciel permettant le traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement, le nombre d'ions mesurés, pour un isotope donné, permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé.

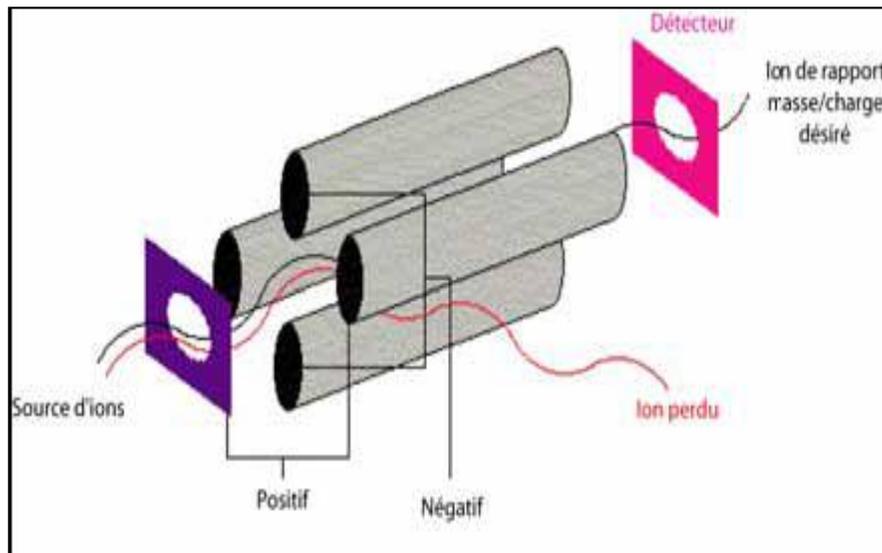


Figure 14. Passage des ions à travers un quadripôle

III.2.2.1.3- Géochronologie U/Th

Les analyses de géochronologie isotopique ont été réalisées au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Direction des Sciences de la Matière, Paris, France. Les analyses isotopiques de U/Th ont été faites et les corrections ont été effectuées suivant deux modèles : le modèle stratigraphique (Cheng et al., 2013) et selon une nouvelle technique dite de STRUTages (Roy-Barman et Pons-Branchu, 2015).

III.2.2.1.3.1- Modèle stratigraphique

Après l'addition d'un traceur ^{233}U - ^{236}U - ^{229}Th , une quantité d'environ 200 à 400 mg d'échantillon a été dissoute dans du HCl dilué. La fraction solide restante (argile) a été séparé du surnageant contenant du Ca dissous. La fraction d'argile a été dissoute avec un mélange de HF et de HNO₃, puis séchée. Finalement, cette fraction a été dissoute dans du HCl dilué et mélangée avec le surnageant (première fraction). Les fractions d'uranium et de thorium ont été

séparées et purifiées après coprécipitation avec FeOH, en suivant la procédure décrite dans Pons-Branchu et al., 2014. La fraction Th a ensuite été mélangée à une partie de la fraction U et analysée à l'aide du système Thermo Neptune Plus collecteur spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (MC-ICP-MS) installé au LSCE.

III.2.2.1.3.2- Technique dite de STRUTages

III.2.2.1.3.2.1- Principe des contraintes stratigraphiques de non cohabitation des échantillons

Les âges $(^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th})_{A0}$ et les incertitudes correspondantes ont été calculés selon la méthode stratigraphique développée par Hellstrom (2006), basé sur une simulation de Monte Carlo (Albarede, 1995). Les estimations des erreurs d'une fonction de Monte Carlo sont obtenues en perturbant de façon répétée (n essais) les données d'entrée en fonction de leurs erreurs et de leur distribution. À chaque essai, des valeurs aléatoires sont générées pour simuler:

1- Les ratios d'activités mesurés $^{234}\text{U} / ^{238}\text{U}$, $^{232}\text{Th} / ^{238}\text{U}$ et $^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U}$ exprimés en $(^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})_A$, $(^{232}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A$ et $(^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A$ (avec Les distributions gaussiennes centrées sur les rapports moyens mesurés et avec deux écarts-types (2s) de la distribution donnée par l'écart type sur les rapports mesurés). Il y a aucune covariance entre ces ratios, de sorte que les données de comptage ne peuvent pas être traitées avec STRUTages.

2- La moyenne $(^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th})_{A0}$ du spéléothème: Ri_moyen. Ceci est choisi à partir d'une large gamme de valeurs plausibles (distribution exponentielle du rapport d'activité allant de 0,1 à 30)

3- Le pourcentage maximal de variabilité de $(^{230}\text{Th} / ^{232}\text{Th})_{A0}$ dans le spéléothème (distribution uniforme allant de 0% à 100%): ΔRi .

4- Pour chaque échantillon analysé dans le spéléothème, un Ri spécifique la gamme définie par Ri_mean et par le pourcentage maximum de variabilité ΔRi : distribution uniforme allant de $\text{Ri_moyen} - \Delta\text{Ri}$ à $\text{Ri_moyen} + \Delta\text{Ri}$.

L'étape 4 définit les rapports $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{A0}$ (Ri) de chaque échantillon simulé du spéléothème dans la plage déterminée par les étapes 2 et 3.

L'étape 5: les essais sans signification physique (s'ils sont simplement dus aux incertitudes statistiques sur les analyses) ou correspondant à un comportement de système ouvert ont été éliminés. C'était le cas lorsque:

- $(^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A < (^{232}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A \times \text{Ri}$ (c'est-à-dire moins de ^{230}Th dans l'échantillon aujourd'hui qu'au moment de la formation)

- $(^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A > ((^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})_A - 1) \frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}$ (c'est-à-dire un échantillon tracé à droite de la ligne d'âge infinie $(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A$ vs $((^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A - 1)$ diagramme et correspondant à la «zone interdite» pour laquelle il n'existe pas d'âge fini).

Les âges de l'échantillon ont été calculés pour chaque essai avec les valeurs aléatoires obtenues aux étapes 1 et 5, en résolvant numériquement l'équation:

$$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})_A = 1 - e^{-\lambda_{230}t} (1 - (^{232}\text{Th}/^{238}\text{U})_A \times (^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{A0}) + ((^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A - 1) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}} \right) (1 - e^{-(\lambda_{230} - \lambda_{234})t}) \quad (1)$$

Tout essai dans lequel les âges calculés n'étaient pas dans l'ordre stratigraphique ou dans lequel des âges négatifs ont été obtenus étaient mis au début (fig.15a, b). De 10^4 à 10^{10} répétitions ont été effectuées pour obtenir au moins quelques centaines de solutions valables avec des âges d'ordre stratigraphique. Seules ces répétitions valides ont été moyennées pour déterminer les âges les plus probables et $(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})_{A0}$ dans le spéléothème ou corail (ci-après dénommé "archive").

Pour un ensemble $\text{Ri}_{\text{moyen}} - \Delta\text{Ri}$ donnée, un seul essai réussi est une condition suffisante pour garantir que les échantillons peuvent être dans un ordre stratigraphique dans les incertitudes analytiques (fig. 15a). Cependant, ce n'est pas une condition nécessaire, car un seul essai ne couvre pas toute la gamme d'incertitude de chaque âge de l'échantillon (Fig. 15b). Néanmoins, avec le grand nombre de pistes pratiquées, il est probable que les pistes réussies devraient permettre une cartographie raisonnable des ensembles $\text{Ri}_{\text{moyen}} - \Delta\text{Ri}$ valides.

Lorsque deux ou plusieurs sous-échantillons contemporains du même niveau stratigraphique sont présents dans le spéléothème ou le corail, deux différentes contraintes peuvent être utilisées pour prendre en compte ces sous-échantillons: les contraintes de

cohabitation lâche et les contraintes strictes de cohabitation. Nous les décrivons dans les sections suivantes.

III.2.2.1.3.2.2- Faibles contraintes pour les échantillons libres contemporains: libre contrainte de cohabitation

Lorsque deux sous-échantillons ou plus du même niveau stratigraphique des archives sont analysés, ils ne sont pas comparés les uns aux autres. Ils sont juste comparés à l'échantillon du précédent et du prochain niveau stratigraphique. Les âges de ces sous-échantillons sont simplement remplacés par un doublet composé des âges les plus bas et les plus élevés parmi les sous-échantillons. Ce doublet remplace alors l'ensemble des séries de sous-échantillons dans la série d'échantillons pour l'âge stratigraphique testé. Ce traitement correspond à une contrainte faible imposée par le sous-échantillon sur Ri_{moyen} et ΔRi . Les sous-échantillons doivent juste être plus jeunes que l'échantillon du niveau (ancien) précédent et plus anciens que le niveau de l'échantillon suivant (plus jeune). Cependant, ces sous-échantillons ne peuvent pas avoir le même âge. Cela correspond à une situation où les répliques ont été échantillonnées dans une zone où les lamelles sont peu visibles et / ou de taux de croissance très faible, de sorte que la synchronicité des "répliques" ne soit pas certaine. De la modélisation point de vue, il propose une sélection des paires $Ri_{moyen} - \Delta Ri$ permettant l'ordre stratigraphique des échantillons. Ces paires seront utilisées dans la prochaine étape pour additionner les contraintes d'âge sur les sous-échantillons contemporains.

III.2.2.1.3.2.3- Fortes contraintes pour les échantillons strictement contemporains: la stricte contrainte de cohabitation

Lorsque des sous-échantillons d'un ou plusieurs niveaux stratigraphiques sont présents, nous ajoutons de nouvelles contraintes: les âges de tous les sous-échantillons du même niveau doivent être égaux dans les incertitudes analytiques (Fig. 15e, f). Nous notons qu'il ne suffit pas de prendre l'intersection, les tranches d'âge des sous-échantillons calculées, parce que la correction initiale de ^{230}Th introduit une forte covariance entre les âges des sous-échantillons. Cet effet peut être facilement compris en considérant deux sous-échantillons avec chevauchement des barres d'erreur après le test des «contraintes de co-indépendance»: rejeter les essais avec les âges les plus anciens des sous-échantillons les plus anciens (ces âges se situent au-dessus de l'intersection d'âge des sous-échantillons). Aussi jeter les âges les plus anciens du sous-échantillon le plus jeune (bien qu'ils appartiennent à la classe d'âge commune)

parce que tous ces âges sont susceptibles d'avoir été obtenus avec les mêmes valeurs Ri_{moyen} les plus faibles. Par conséquent, deux ensembles ayant une classe d'âge commune avec les "contraintes liées à la cohabitation" peuvent se retrouver avec un âge beaucoup plus petite gamme après les "contraintes de cohabitation strictes". Dans certains cas, le chevauchement peut disparaître et le processus est ensuite rejeté.

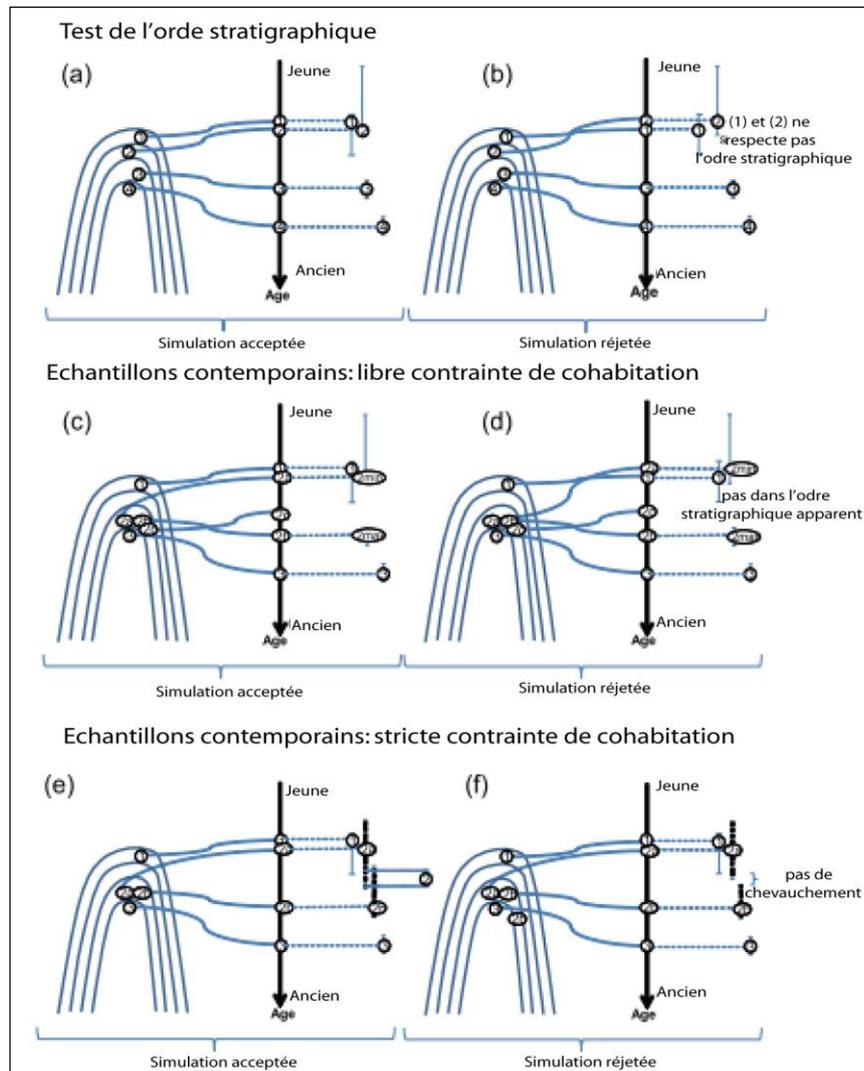


Figure 15. Principe des contraintes stratigraphiques et de cohabitation tel que calculé dans STRUTages. a: exemple de simulation validée pour une stalagmite sans échantillons contemporains. b: exemple de simulation rejetée pour une stalagmite sans échantillons contemporains. c: exemple de simulation validée avec les contraintes de cohabitation libres appliquées aux échantillons contemporains. d: exemple de simulation mise au rebut avec les contraintes de cohabitation libres appliquées aux échantillons contemporains. e: exemple simulation de validée avec les contraintes de cohabitation strictes appliquées aux échantillons contemporains. f: exemple de simulation rejetée avec les contraintes de cohabitation strictes appliquées aux échantillons contemporains.

Dans les sections précédentes, à chaque essai, le test stratigraphique était basé sur un seul âge choisi au hasard de chaque échantillon parce que étant suffisant pour fixer les âges, mais il ne suffit pas de déterminer si les âges du sous-échantillon sont égaux. La tranche d'âge de chaque échantillon a été obtenue en compilant l'âge des essais réussis.

Nous devons maintenant déterminer pour chaque ensemble $Ri_{\text{moyen}} - \Delta Ri$ obtenu à la section 2.2, si les âges du sous-échantillon sont égaux aux incertitudes. Pour chaque ensemble obtenu, les rapports $(^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})_A$, $(^{232}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A$ et $(^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A$ sont randomisés environ 1000 fois et utilisés pour calculer la tranche d'âge de chaque échantillon (sous échantillons ou pas). Les plages d'âge de toutes les répliques de la même couche sont alors comparées pour déterminer leur intersection. Seuls les essais de tous les âges dans l'ordre stratigraphique sont sélectionnés comme validés. Tous les autres essais sont rejetés. Par conséquent, nous obtenons pour chaque échantillon et sous-échantillon une tranche d'âge qui remplit les incertitudes analytiques tant sur le plan stratigraphique ordre d'échantillonnage de différentes couches et le synchronisme des sous-échantillons d'un niveau stratigraphique donné.

III.2.2.1.3.2.4- Considérations informatiques

Le programme a été calculé en utilisant le ‘‘logiciel Octave’’. Octave est compatible avec Matlab et il peut être activé sur Linux, OS X, BSD et Systèmes d'exploitation Windows. Ici, nous utilisons Octave 4.0.0 sur un PC ordinateur avec le système d'exploitation Windows. En raison de la grande taille du nombre d'essais (jusqu'à 1010) requis pour obtenir suffisamment de solutions valides, des contraintes existent tant pour le temps de fonctionnement du programme et le nombre d'essais qui peuvent être stockés dans la mémoire.

Le temps de calcul a été optimisé en utilisant des opérations matricielles chaque fois que c'était possible. L'équation (1) a été résolue numériquement pour obtenir les âges des échantillons. Nous avons d'abord utilisé les fonctions intégrées d'Octave (fsolve et fzero) pour résoudre l'équation (1). Cependant, ils se sont avérés lents lors de la résolution d'un grand nombre d'équations. Par conséquent, nous avons utilisé l'algorithme NewtonRaphson qui converge généralement rapidement et peut s'écrire sous forme d'une matrice pour résoudre des milliers d'équations simultanément (Albarede, 1995; Quarteroni et Saleri, 2006). L'efficacité de la convergence de l'algorithme a été testée par:

- calculer l'évolution de la $(^{234}\text{U}/^{238}\text{U})_A$ et $(^{230}\text{Th} / ^{238}\text{U})_A$ ratios d'activité dans un système fermé avec des valeurs prescrites $(^{234}\text{U} / ^{238}\text{U})_{A0}$ allant de 0,8 à 10 du rapport

d'activité A0 prescrit ($^{230}\text{Th}/^{238}\text{U}$) égal à zéro, et pour âges prescrits allant de 1 à 800 ka qui sont de fait, les limites inférieures et supérieures pour utiliser la datation U/Th. le ratio ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$)_A a été mis à zéro parce que le but était seulement pour vérifier la convergence de l'algorithme ;

- recalculer l'âge de l'échantillon avec ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$)_A et ($^{232}\text{Th}/^{238}\text{U}$)_A comme valeurs d'entrée ;
- comparer les âges prescrits et calculés.

L'âge calculé s'écarte de l'âge réel de moins de 0,001 ‰ pour un échantillon de 1 ka et pas plus de 0,1 ‰ pour un échantillon de 800 ka. Ceci est négligeable par rapport à la propagation des statistiques incertitudes sur la mesure. Il y a un très bon accord entre les âges calculés sur des échantillons individuels par STRUTages et Isoplot, comme illustré par 2 numériques exemples dérivés de Ludwig (2003). Les STRUTages.m (traitement de données Santa Elina) et STRUTages_acc.m (test d'exactitude de l'algorithme de Newton) scripts et le manuel d'utilisation sont fournis sous forme de suppléments électroniques (respectivement ES1, ES2 et ES3 dans le supplément électronique).

III.2.2.1.4- Géochimie des isotopes de ^{13}C et ^{18}O

Les analyses d'isotopes stables ont été effectuées sur dix échantillons de travertin au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Direction des Sciences de la Matière, Paris, France. Les analyses isotopiques du carbone et de l'oxygène des échantillons de carbonate en vrac ont été réalisées en utilisant la technique du flux continu (Spötl & Vennemann, 2003). Les rapports $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$ ont été déterminés dans les gaz de CO_2 libérés par l'acide phosphorique en utilisant un spectromètre de masse Finnigan delta plus XP (Thermo Fisher Scientific, Bath, UK). La standardisation a été réalisée en utilisant des étalons de calcite de laboratoire, calibrés par rapport aux standards NBS 18 et NBS 19. Tous les échantillons ont été mesurés au moins en double et les valeurs moyennes sont exprimées dans la notation δ conventionnelle en parties par mille (‰) sur l'échelle VPDB ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) et VSMOW ($\delta^{18}\text{O}$). Les reproductibilités sont meilleures que $\pm 0,1$ ‰ pour les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ des carbonates.

III.2.2.2- Analyses des paramètres physique et chimique des eaux

Les paramètres physiques ont été mesurés sur le terrain à l'aide d'une sonde multi-paramètres de marque HANNA HI929828/20. Les variables chimiques ont été mesurées suivant les techniques préconisées par Rodier (1978).

La sélection des points de prélèvement des échantillons d'eau a été faite en fonction du potentiel de variation des paramètres physiques et chimiques de l'eau et aussi en fonction de l'observation ou non des échantillons de travertins. Ces paramètres sont : La température (T), La conductivité électrique (CND), la salinité (Sal), l'oxygène dissous (O₂), le potentiel d'hydrogène (pH), La turbidité (Turb). Tous ces paramètres ont été mesurés avec le water test. Chaque point de mesure a été géo-référencé grâce au récepteur GPS.

Pour la plupart des déterminations chimiques et physicochimiques courantes, il est recommandé de prélever et de conserver les échantillons d'eau dans des flacons en plastique.

Les flacons sont remplis jusqu'au bord, de telle façon qu'il n'y ait pas d'air en contact avec l'eau. Les échantillons sont conservés à l'abri de la lumière et au frais.

Pour éviter la détérioration des échantillons, il faut effectuer la plupart des analyses dans un temps relativement court (72 heures après le prélèvement au plus tard), dans l'ordre suivant:

Température, conductivité et pH sont déterminés immédiatement.

Matières organiques (oxygène consommé), immédiatement ou après quelques jours en ajoutant la quantité d'acide sulfurique nécessaire pour empêcher l'activité des microorganismes.

Azote total, nitrique et ammoniacal sont déterminés immédiatement ou après quelques jours en conservant l'échantillon à basse température et à l'abri de la lumière.

Fer, alumine et phosphore sont dosés sur une prise d'eau, amenée à sec, reprise et concentrée par 5 fois.

L'acide chlorhydrique, les colloïdes organiques sont détruits, la silice est insolubilisée et éliminée par la filtration. La concentration est faite dès l'arrivée de l'eau.

Silice et cations (Ca, Mg, K, Na) peuvent être dosés sur les échantillons qui ont été conservés plusieurs jours; à basse température, à l'abri de la lumière et dans des flacons en plastique.

Le tableau VI résume les paramètres analysés et les techniques utilisées pour la réalisation des différentes analyses.

Tableau VI: Matériels et méthodes utilisés pour la réalisation des analyses physiques et chimiques des eaux du site de Ngol.

Types d'analyse	Paramètres recherchés	Méthodes et appareillage utilisés
Analyse physique	pH	Sonde multi paramètre de marque HANNA (Multi line HI929828/20)
	Température	
	Salinité	
	Conductivité électrique	
	Oxygène dissous	
	Turbidité	
Analyse chimique	MES	Méthode de filtration par centrifugation
	NO ₃ ⁻	Dosage par colométrie et par chromatographie au Dionex DX-100
	SO ₄ ²⁻	
	Cl ⁻	
	NH ₄ ⁺	Méthode de NESSLER par dosage à l'aide d'un spectrophotomètre (Hach DR2000)
	PO ₃ ⁴⁻	Dosage colorimétrique à l'aide d'un spectrophotomètre de type WTW (Photolab spextral) exactitude 10%
	HCO ₃ ⁻	Titration HSO ₄ (N/50) détermination du point équivalent par potentiométrie
	K ⁺	Dosage photométrique par absorption atomique à l'aide d'un spectromètre à flamme de type Perkin-Elmer
	Ca ²⁺	
	Na ²⁺	
Mg ²⁺		

III.3- Intérêts des analyses

Les objectifs fixés dans ces travaux impliquent une démarche pluridisciplinaire. Aussi du fait de la typologie et de la diversité des dépôts carbonnatés, les analyses ne peuvent pas être réalisées à l'aveuglette. L'un des objectifs précités étant de reconstituer le contexte paléoenvironnemental de formation des dépôts tarvertineux de Bongongo et de Ngol. Il est par

conséquent nécessaire de réaliser au préalable une observation de la géométrie à l’affleurement, une description minutieuse des différents affleurements et ensuite une étude sédimentologique pour contraindre la suite de l’étude. Cette approche combine à la fois les observations faciologiques, macroscopique et microscopique. Ces différentes observations, vont permettre d’une part de déterminer les différents lithofaciès observés dans les deux sites et déterminer la typologie et le mode de mise en place des travertins de Bongongo et de Ngol. Les observations macroscopiques et la répartition spatiale des différents affleurements ont permis d’élaborer un modèle de mise en place des travertins de ngol et de Bongongo.

Les observations microscopiques ont permis de caractériser les différents assemblages mineralogiques et d’identifier les mécanismes de formation des différentes phases carbonatées ainsi que les différents processus diagénétiques qui ont lieu au cours de la formation des travertins.

L’approche géochimique est très largement fondée ici sur les teneurs en éléments majeurs, traces et Terres Rares, ainsi que sur les signaux isotopiques de l’oxygène 18, du carbone 13, du thorium et de l’uranium. L’analyse des éléments majeurs et en traces (plus les terres rares), a permis d’avoir une idée sur la composition chimique des travertins de Ngol et de Bongongo. L’incorporation des éléments majeurs et traces dans les carbonates, permet de retracer les changements paléoenvironnementaux, dépositionnels et diagénétiques ayant lieu pendant la formation des travertins. Les analyses des isotopes stables du carbone 13 et de l’oxygène 18 (^{13}C et ^{18}O), ont permis à la fois d’avoir une meilleure compréhension du système hydrothermal des sites de Ngol et de Bongongo et aussi déterminer l’origine, la typologie et la classification des travertins de ces deux sites.

L’étude géochronologique des travertins basée sur l’étude des isotopes du thorium et de l’uranium permet de situer l’âge des travertins de ngol et de bongongo par rapport aux autres travertins périvolcaniques.

L’analyse des propriétés physiques et chimiques des eaux de Ngol, permet de d’apprécier les variations des paramètres physico-chimiques des eaux le long de la rivière Eko où précipite les travertins de Ngol et ainsi, mettre en exergue les mécanismes et facteurs d’équilibre du système solide-liquide-gaz à l’origine de la précipitation des travertins.

CHAPITRE IV: FAITS D'OBSERVATION ET RESULTATS D'ANALYSES

IV.1- Description des principaux affleurements

Les différents contextes environnementaux dans lesquels se développent les formations travertineuses de Ngol et Bongonogo, de même que l'impact des fluctuations morphologique et hydrologiques, génèrent ici une grande variété de faciès.

IV.1.1- Site 1 : Ngol

IV.1.1.1. Description des exurgences

De forme circulaire, avec un diamètre d'environ 30 cm et de profondeur d'environ 21cm (Photos 1 et 2), Les exurgences de Ngol sont très actives. Les eaux de ces sources ont une saveur salée, avec des températures de l'ordre de 27,8 et 31,2°C et des pH de 6,5 et 7,06. On y observe des émissions de bulles dont la fréquence et l'amplitude varient environ toutes les trente secondes. Elles s'écoulent en nappe avec un débit très faible sur une puissante couche pédologique formant ainsi des boues carbonatées (Photos 3 et 4). Les environs de la source sont occupés par de la mousse (Bryophytes) et par des feuilles mortes en pleines phases de décompositions et dégagent une odeur fétide. Les parois de la source sont marquées par des dépôts récents de carbonates.

IV.1.1.2. Description macroscopique des travertins de Ngol

A Ngol, le processus d'encrouement est encore assez perceptible et les affleurements semblent assez jeunes (Photo 5). Le site ayant abrité l'exploitation des travertins de Ngol lors de seconde Guerre Mondiale se retrouve engloutie sous d'énorme masse de terres. Les différents contextes environnementaux dans lesquels se développent les formations travertineuses de Ngol, de même que l'impact des fluctuations morphologique et hydrologiques, génèrent ici une grande variété de faciès.

Faciès de pente

Il se localise aux alentours de la source. Ce milieu est caractérisé par la présence de boues carbonatées qui circulent sur une puissante couche pédologique. Des encroûtements de feuilles sont visibles çà et là (Photos 4 et 5). Les travertins de ce milieu ont une couleur brunâtre due à la présence de feuilles putréfiées et à la contamination par des matières organiques.

Faciès de chute

Cet affleurement s'étend sur plus de 15 m de large et environ 3 m de haut, avec une pente supérieure à 45% (Photo 6). Au niveau de cette chute, il se forme des encroûtements cylindriques qui sont constitués de couches concentriques développées autour de supports polymorphes (végétaux in situ et fragments détritiques). La nature du support définit le milieu de dépôt : les roselières se développent au sommet des barrages en retenue ou en milieu lacustre peu profond; les débris végétaux s'accumulent dans les vasques au pied des cascades; les encroûtements de feuilles et de branches piégées dans les massifs de bryophytes correspondent à des végétaux grimpants (Photos 7 et 8).

Faciès de barrage

Ils se forment principalement dans le lit (photos 9 et 11) et au niveau des berges où l'écoulement des eaux n'est pas pérenne. Ils sont causés par la présence d'un arbuste ou d'un débris qui obstrue le passage des eaux. Dans ce milieu, on note la présence des ensembles travertino-détritiques. Ils sont constitués d'éléments détritiques allochtones (cailloutis) mêlés à des concrétions autochtones (laminés, à mousses, oncolithiques). Dans le cas de fragments détritiques, on note la formation des conglomérats, constitués par association de plusieurs oncolites qui sont des éléments sphériques ou subsphériques constitués de couches rythmées concentriques englobant un nucléus (gravelle, Photo 10). L'association de ces oncolites donne naissance à la formation des conglomérats à ciments carbonaté (Photo 12).

Faciès de cascade

Au niveau des cascades, il se forme des encroûtements plans, qui sont représentés ici par des placages de faibles extensions, horizontales à subhorizontales, qui sont superposés parallèlement au substrat métamorphique (Photos 14 et 15). Une coupe transversale réalisée sur ces placages révèle qu'ils sont constitués de lamines de tailles millimétriques qui sont séparées par de très fines couches argileuse (Photo 16). Ils sont actuellement produits par des tapis algaires de faible extension, sous une tranche d'eau courante d'épaisseur centimétrique soit continue, soit soumise à une période d'exondation saisonnière.

PLANCHE I

Photos 1 et 2 : présentent les exurgences hydrothermales de Ngol.

Photos 3 et 4: montrent les boues carbonatées rencontrées aux abords de la source, et qui s'écoulent sur une puissante couche pédologique.

Photo 5 : Processus d'encroutement actuel.

Photo 6 : Zone de confluence entre les eaux de source et la rivière Eko.

Photos 7 et 8 : Echantillon de travertin de cascade se présentant sous forme d'encroutements cylindriques, constitués de couches concentriques développées autour de supports polymorphes.

PLANCHE I



PLANCHE II

Photo 9 : Lit mineur de la rivière Eko.

Photo 10 : Conglomérat à ciment carbonaté formé par l'association de plusieurs oncolithes à nucléus graveleux.

Photo 11 : Faciès travertineux poreux précipitant dans le lit du cours d'eau.

Photo 12 : Conglomérat à ciment carbonaté.

Photo 13 : Echantillon de travertin altéré présent dans le lit du cours d'eau.

Photo 14 : Placage travertineux en cours de formation.

Photo 15 : Placage travertineux mesurant 45 cm de long, 14 cm de large et 6,5 cm de haut développé sur un gneiss affleurant dans le lit du cours d'eau.

Photo 16 : Coupe transversale du placage travertineux de Ngol dévoilant une alternance de lits carbonatés séparés par de très fins lits argileux.

PLANCHE II



IV.1.2- Site 2 : Bongongo

Les formations travertins étudiées ici, affleurent dans un sous-bois marécageux à l'ouest de la localité de Bongongo, dans l'Arrondissement d'Ekondo Titi. Elles affleurent au point de coordonnées 9° 05'25'' de latitude Est et 4°34'25'' de longitude Nord. Ces formations sont recouvertes par une végétation de type herbacée (Photo 20).

IV.1.2.1- Description des exurgences

Les deux sources d'exurgences rencontrées sont situées au sommet d'une butte travertineuse d'environ 80 cm de haut. A la base de cette butte est observé un début de karstification. A l'intérieur de cette structure karstique en cours de formation, apparaît un léger drain d'eau, qui s'écoule vers une zone humide.

Source N°1

Cette source est localisée suivant les coordonnées N 04°34'0,1'' et E 09°05'33,7''. Elle a une forme circulaire et un diamètre d'environ 30 cm et de profondeur d'environ 21 cm (Photo 17). Ses eaux ont une saveur salée, une température avoisinant les 49°C et un pH = 6,2. Elles s'écoulent en nappe avec un débit très faible suivant la direction E-W. Les environs de la source sont occupés par de la mousse (Bryophytes) et par des feuilles mortes en pleines phases de décompositions. Les parois de la source sont marquées par des dépôts récents de carbonates. On y observe des émissions de bulles dont la fréquence et l'amplitude varient environ toutes les trente secondes. Aux environs de cette source se dégage une odeur fétide.

Source N°2

Cette source est de forme circulaire de diamètre égal à 20 cm avec une profondeur d'environ 19 cm (Photo 18). Elle correspond au point de coordonnée N 04° 34' 48,4'' et E 09° 05' 55,7''. Les eaux issues de cette source sont limpides et salées. Elles s'écoulent en nappe du NW vers le SW et entraînent très peu de feuilles et de brindilles. Cette source montre des traces de dépôts successifs de couches travertineuses qui obstruent régulièrement les voies de sortie des eaux. Ces eaux se trouvent donc obligées de se frayer un nouveau passage de préférence dans les zones les moins élevées.

IV.1.2.2- Description macroscopique des travertins de Bongongo

Les formations travertineuses rencontrées sur le site de Bongongo se présentent sous trois formes principales : un faciès non consolidé, un faciès consolidé et un faciès consolidé et massif.

Faciès non consolidé

Le faciès non consolidé, gorgé d'eau, se présente sous forme d'amas de carbonates qui durcissent au contact de l'air libre. Ces amas sont rugueux au toucher et contiennent des débris de feuilles en cours de putréfaction. Le site est caractérisé par une odeur fétide et par la circulation des eaux de température élevées. L'eau qui circule dans cet environnement provient des exurgences situées en amont et à l'intérieur de la butte, en cours de karstification. Cette eau alimente un marécage situé en aval. Ce marécage est constitué d'une part, de boue carbonatée couvrant presque la totalité du marécage et d'autre part, de troncs d'arbres secs moulés par la boue carbonatée et de plantes herbacées (Photo 19).

Faciès consolidé

Le faciès consolidé se présente sous forme de butte arrondie. La présence d'un sous-bois marécageux et l'épaisse couverture pédologique n'ont pas permis de limiter exactement l'extension verticale et horizontale de cet affleurement qui, du bas vers le haut présente trois principaux ensembles (photo 20) :

- Le premier ensemble, qui a une hauteur d'environ 55-60 cm, est de couleur blanchâtre et se présente sous forme de feuillets disposés les uns sur les autres. On y retrouve de nombreux fossiles végétaux (Photos 29 et 30) et à sa base des fossiles animaux correspondant aux gastéropodes (Photos 31 et 32). Il s'y développe de nombreuses structures grumelleuses de formes stalactitiques (Photo 23). Une coupe transversale effectuée sur ces stalactites révèle qu'elles sont constituées d'une alternance de lamines claires et sombres (Photo 24).

- Le deuxième ensemble a une hauteur d'environ 10 cm, Il est de couleur blanchâtre tendant quelque fois vers le rouge. Cet ensemble est constitué de petites couches millimétriques déposées les unes sur les autres (Photo 22). On note également ici, la présence de nombreux fossiles végétaux (Photos 28, 29 et 30).

- Le troisième ensemble correspond à la partie sommitale de la butte. Il a une hauteur d'environ 7 cm et une couleur rougeâtre, et est constitué de petites couches millimétriques

empilées les unes sur les autres (Photo 21). Les fossiles végétaux n'ont pas été confirmés dans cet ensemble. Toutefois, on observe des racines de différentes espèces végétales.

Faciès consolidé et massif

A côté de cette butte, on observe des structures grumeleuses (concrétions calcaires), dures au touché, denses, à aspect racinaire (Photo 25). Les coupes longitudinales et transversales réalisées sur ces concrétions, nous révèlent que ces encroûtements cylindriques sont constitués d'une alternance de lamines claires et sombres (Photos 26 et 27).

IV.2-Pétrographie des travertins de Ngol et de Bongongo

Les analyses pétrographiques ont été effectuées principalement sur les concrétions carbonatées. Elles ont portées sur l'observation de quatre échantillons de travertins, soit deux sur chaque site. Ces échantillons ont été observés et décrits suivant la classification de Della Porta (2015). Les concrétions observées présentent une texture botryoïdale laminées. Ces lamines millimétriques sont constituées d'un ciment carbonaté à aspect micritique. Les concrétions se forment autour d'un support végétal qui peut ou ne pas être conservés dans le travertin, créant ainsi une porosité au cœur de la concrétion (Photo 33). Les premières couches, situées autour du support végétal sont généralement sombres, microcristallines et sont colonisées par un ciment dendritiques et cristallines en forme d'éventail (Photo 33). Les grands cristaux sparitiques en forme d'éventail forment des couches d'accrétion claires marquées par des micro-inclusions, des films de micrite. Ils sont superposés à un ciment cristallin dendritique (Photo 34) et des cristaux dendritiques en forme de plume (Photos 35-40). Les cristaux en forme de plumes, qui caractérisent la partie périphérique de la concrétion, forment une palissade se développant de façon perpendiculaire aux lamines, interrompues par des lamines de micrites et une surface corrosive. Certains des cristaux traversent les surfaces des lames et d'autres se ramifient à partir des contacts entre les cristaux et les surfaces des lamines (Photos 36-37). La porosité intercristalline est remplie par une micrite pelloïdale coagulée (Photo 37). De longs cristaux millimétriques ressemblant à des plumes se développent de manière radiale à partir de pelloïdes de micrite (Photo 38). Les plumes ont une texture pœcilitique et des inclusions cristallines concentrées le long des limites cristallines suggérant une croissance préférentielle (Photo 39). Des filaments dont l'origine serait microbienne, sont conservés longitudinalement dans les cristaux en forme de plumes (Photo 40).

PLANCHE III

Photos 17 et 18 : Source de Bongongo, de forme circulaire avec présence de bulles traduisant la présence de gaz.

Photo 19 : Sous-bois marécageux. On peut y voir l'épaisse boue carbonatée qui recouvre la totalité du marécage.

Photo 20 : Dôme travertineux de Bongongo.

Photos 21 et 22 : Niveau sommital et intermédiaire du dôme travertineux.

Photo 23 : Croissance de stalactique dans le niveau basal de la butte travertineuse.

Photo 24 : Coupe transversale d'une stalactique présentant une alternance de lits clairs et sombres.

PLANCHE III



PLANCHE IV

Photo 25 : Concrétion massive carbonatée à aspect racinaire.

Photo 26 et 27 : Coupe transversale et longitudinale des concrétions calcaire de Bongongo présentant une alternance de lits clairs et sombres.

Photos 28, 29 et 30 : Empreintes foliaires de différents types de végétaux présents dans les travertins.

Photos 31 et 32 : Gastéropodes présents à la base de la butte travertineuse.

PLANCHE IV



Le ciment en éventail finement laminé en cristal maintient les filaments d'origine supposée microbienne ou fongique (Photo 41). Ces filaments pénètrent dans la totalité du ciment et peuvent traverser les surfaces entre les lamines (Photos 42-43). Ces filaments sont incrustés de micrite et cimentés par des microsparites et des cristaux de calcite en forme d'éventail. Un autre type de filament apparaît plus foncé, creux et il est entièrement cimenté par une microsparite (Photos 44-45). Le ciment en éventail est constitué de cristaux stratifiés alternant avec des cristaux isolés eux aussi stratifiée, similaires aux microstromatolites. Ils poussent perpendiculairement aux lamines (Photo 46). Dans cette concrétion, la porosité est partiellement remplie par des cristaux pœcilitiques allongés (Photo 47).

IV.3- Mineralogie des travertins de Ngol et de Bongongo

La détermination des composants de la roche totale a été effectuée par dépouillement des diffractogrammes, de 9 échantillons de travertins (tableau VII) prélevés à Bongongo et à Ngol. Les diffractogrammes de ces différents échantillons sont présentés en annexe. L'abondance relative des minéraux dans chaque échantillon est exprimée en pourcentage. La composition minéralogique des deux sites sera présentée simultanément du fait de la similitude de la qualité et de la quantité des minéraux.

IV3.1- Calcite

La calcite est le principal minéral observé en roche totale dans les échantillons de travertins de Ngol et de Bongongo.

A Ngol les teneurs en calcite varient entre 88,7 et 94%, soit une moyenne de 90%. En effet, les analyses minéralogiques des Ngol ont porté sur 04 échantillons : BSN6, BSN7 et BSN8, titrent respectivement pour 89,2, 88,7 et 94% de calcite et 100% de teneur en calcite pour l'échantillon BSN4.

A Bongongo les teneurs en calcite varient de 88 à 95% avec une moyenne de 90%. Au niveau de la butte travertineuse du haut vers le bas, les échantillons BSB1, BSB2, BSB3, BSB4 titrent respectivement pour 91, 88, 91, 94,6 et 100% pour l'échantillon BSB8, soit une moyenne de 90% de calcite.

PLANCHE V

Photo 33 : Support végétal entouré de gros cristaux de calcite.

Photo 34 : Transition entre cristaux en forme d'éventail, cristaux dendritiques troubles et cristaux dendritiques clairs.

Photo 35 : Cristaux dendritique séparés par des sombres lamines micritiques.

Photo 36 : Palissade de cristaux de calcite en forme de plume passant dans une micrite stratifiée.

Photo 37 : Micrite peloïdale coagulée remplissant la porosité intercrystalline entre des cristaux de calcite en forme de plume.

Photo 38: cristaux de calcite dendritique se développant radialement à partir des péloïdes micritique.

Photo 39 : Texture pœcilitique et inclusions cristallines concentrées le long des limites cristallines des cristaux dendritiques en forme de plume.

Photo 40 : Filaments microbiens conservés dans les cristaux dendritiques en forme de plume.

PLANCHE V

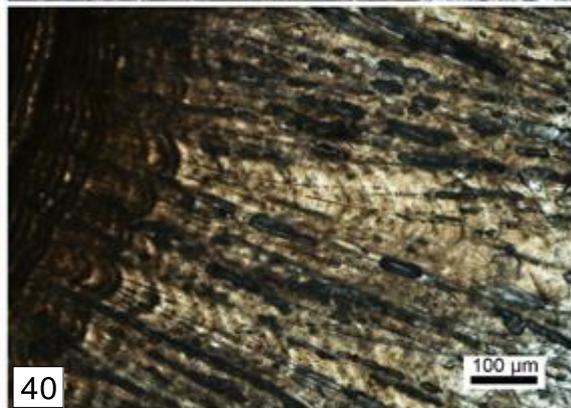
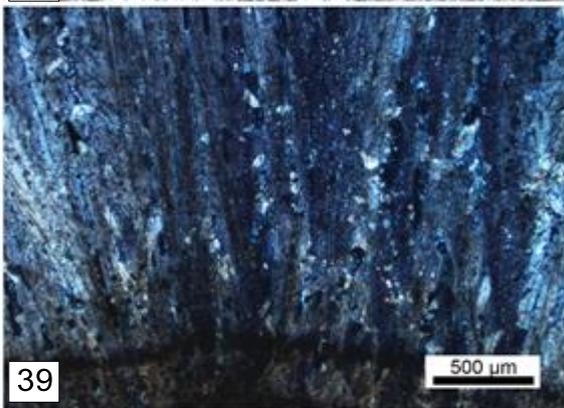
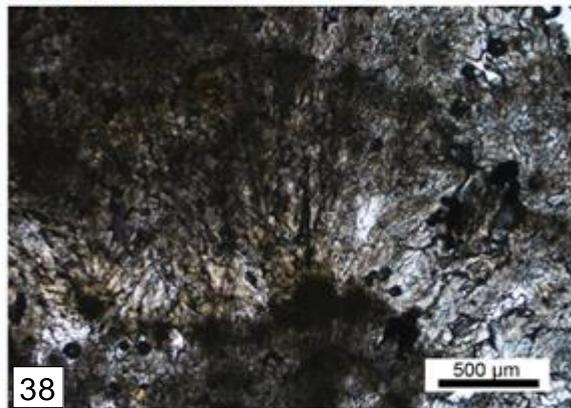
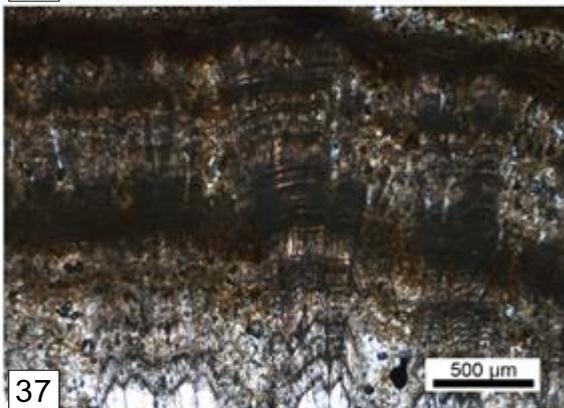
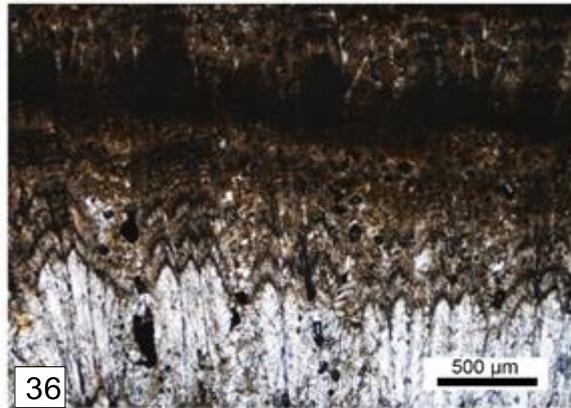
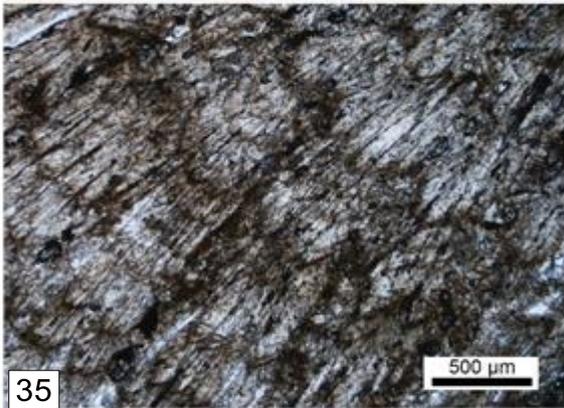
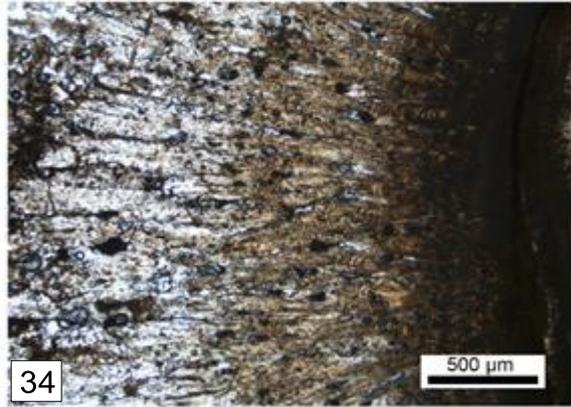
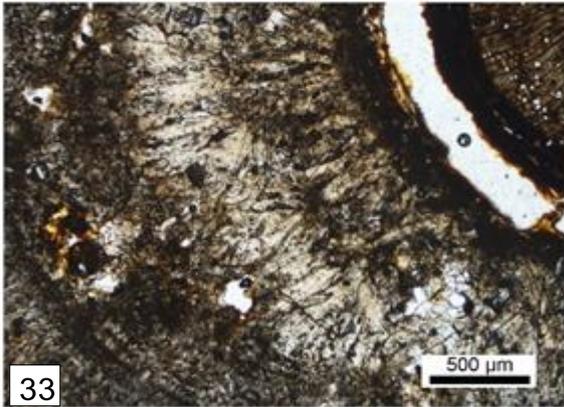


PLANCHE VI

Photo 41 : Tissu dendrolitique constitué de filaments calcifiés d'origine microbienne.

Photo 42 et 43 : micrite stratifiée avec des filaments d'origine microbienne ou fongique

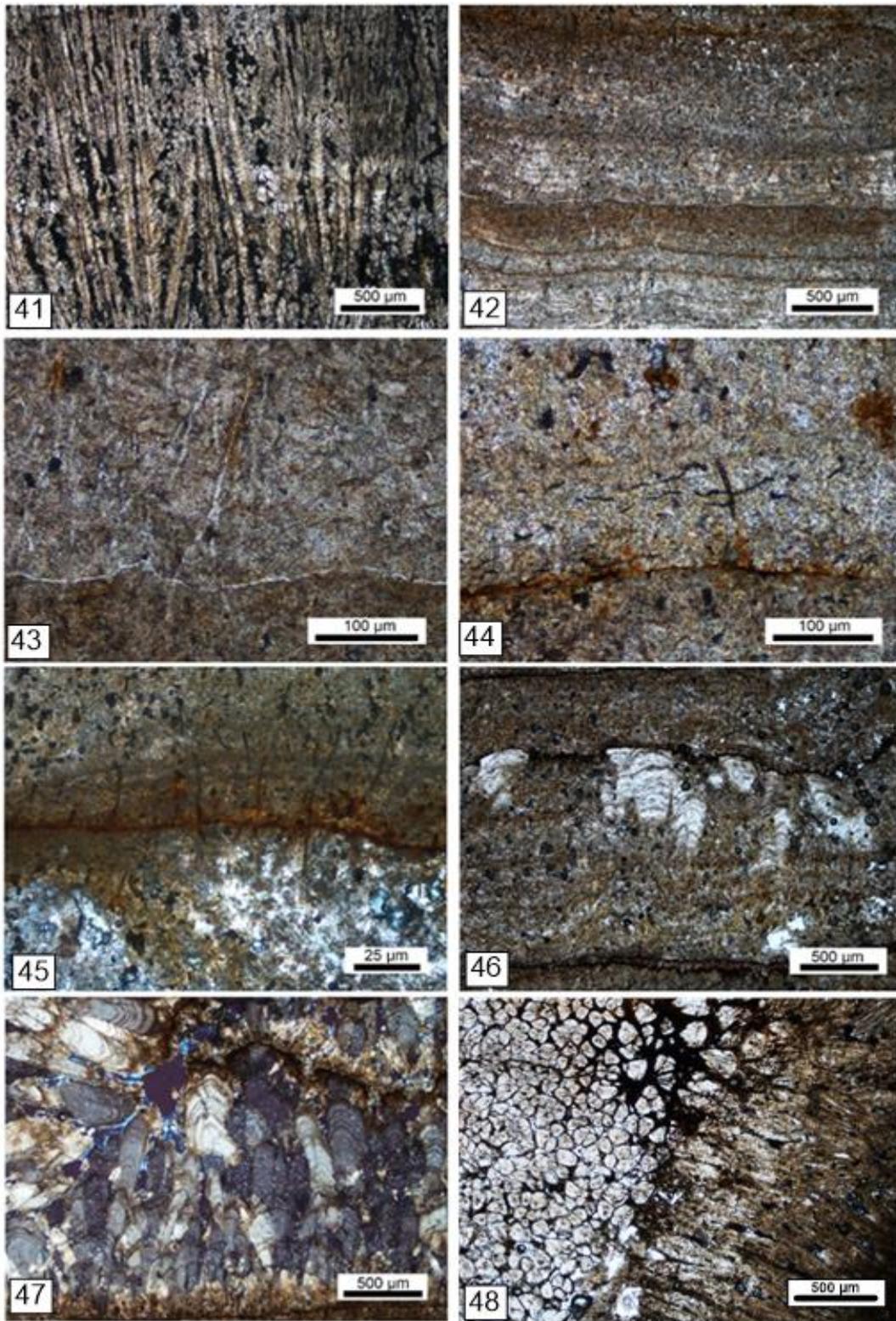
Photo 45 et 45 : Filaments sombres engloutis par la micrite et microsparite.

Photo 46: cristaux de calcites en forme d'éventails coupés par une surface de corrosion.

Photo 47: cristaux pœcilitiques allongés remplissant la porosité.

Photo 48 : cristaux de calcite dendritique montrant deux axes de croissance perpendiculaires

PLANCHE VI



IV.3.2-Quartz

Les teneurs en quartz sont très faibles dans les échantillons de travertins de Bongongo et de Ngol.

A Ngol les teneurs en quartz sont toujours assez faibles. Elles varient entre 6 et 11,3% avec une teneur moyenne d'environ 10%. Les échantillons BSN6, BSN7 et BSN8 présentent respectivement des teneurs égales à 10,8, 6 et 11,3%. L'échantillon BSN4 est dépourvu de ce minéral.

A Bongongo les teneurs en quartz oscillent entre 6 et 12%. Les échantillons BSB1, BSB2, BSB3, BSB4 titrent respectivement à 9, 12, 10 et 5,4%. L'échantillon BSB8 en est dépourvu.

Tableau VII: Composition minéralogique des différents échantillons de travertins

Site	Echantillons	Calcite	Quartz
Ngol	BSN4	+++++	
	BSN6	++++	+
	BSN7	++++	+
	BSN8	++++	+
Bongongo	BSB1	++++	+
	BSB2	++++	+
	BSB3	++++	+
	BSB4	++++	+
	BSB8	+++++	

+ : Peu abondant +++++ : Très abondant

IV.4- Géochimie des éléments majeurs des sites de Ngol et de Bongongo

Du fait de la similitude des données qualitativement et quantitativement, la géochimie des éléments majeurs sera présentée par élément et non par site.

IV.4.1- CaO

A Bongongo, le CaO présente des valeurs de concentrations assez élevées, elles oscillent entre 47,88 et 53,39 %, respectivement dans les échantillons BSB1 et BSB5. Les valeurs de concentrations sont égales à 49,61, 49,90 et 49,97 % respectivement pour les échantillons BSB6, BSB7 et BSB3. Les échantillons BSB2, BSB4 et BSB8 ont des teneurs en CaO

respectivement de 50,90, 51,13 et 51,78 %. L'échantillon BSB9 présente une teneur en CaO égale à 52,16 %.

Les concentrations en CaO des travertins de Ngol sont supérieures à 50% dans tous les échantillons. Ces concentrations vont de 50,09 % dans l'échantillon BSN9 pour atteindre la teneur maximale (52,82 %) dans l'échantillon BSN4. Les valeurs intermédiaires sont enregistrées dans les autres échantillons.

IV.4.2- MgO

Les concentrations en MgO des travertins de Ngol et de Bongongo sont très faibles. En effet, à Bongongo les teneurs en MgO vont de 0,98 % dans l'échantillon BSB7 pour atteindre la teneur maximale 1,35 % dans l'échantillon BSB1.

A Ngol, les teneurs en cet élément oscillent entre 0,14 % dans l'échantillon BSN8 et 0,31 % dans l'échantillon BSN3.

IV.4.3- Na₂O

Le Na₂O est présent en très faibles concentration dans les échantillons des travertins de Bongongo et de Ngol. A Bongongo, les teneurs en cet élément oscillent entre 1,04 % (BSB5) et 1,15 % (BSB1 et BSB4). Tandis qu'à Ngol, les concentrations minimales (0,67 %) et maximales (1,18 %) sont enregistrées respectivement dans les échantillons BSN5 et BSN8.

IV.4.4- Al₂O₃

Les teneurs en Al₂O₃ sont restées assez faibles à Bongongo comme à Ngol. En effet, à Bongongo les teneurs en Al₂O₃ oscillent entre 0,05 % (BSB2) et 0,34 % (BSB3). Tandis qu'à Ngol, les teneurs de concentration en Al₂O₃ varient entre 0,12 % et 0,56 % respectivement dans les échantillons BSN2 et BSN6.

IV.4.5- SiO₂

A Bongongo, les teneurs en SiO₂ fluctuent entre 0,07 % et 0,64 % respectivement dans les échantillons BSB2 et BSB3. Ces valeurs sont assez similaires à celle de Ngol avec la valeur minimale 0,36 % dans l'échantillon BSN7, alors que la valeur maximale 1,02 % est atteinte dans l'échantillon BSN6.

IV.4.6- Fe₂O₃

A Bongongo les teneurs en Fe₂O₃ fluctuent entre 0,03 et 0,017 %. Les valeurs minimales sont observées dans les échantillons BSB2, BSB3 et BSB7 avec des teneurs égales à 0,03 pour BSB2 et 0,04 % pour les deux autres échantillons. La valeur maximale est atteinte dans l'échantillon BSB6 (0,17 %). Les valeurs intermédiaires sont 0,06 % (BSB1 et BSB4), 0,07 % (BSB5), 0,08 % (BSB9) et 0,10 % pour BSB8.

Les teneurs en Fe₂O₃ des travertins de Ngol oscillent les 0,23 et 0,98 %. La valeur maximale est enregistrée dans l'échantillon BSN5 et minimale dans l'échantillon BSN8. Les échantillons BSN7, BSN4, BSN2, BSN1 et BSN3 titrent respectivement pour 0,23, 0,37, 0,47, 0,61 et 0,62 % tandis que les échantillons BSN6 et BSN9 titrent pour 0,71 et 0,78 %.

IV.4.7- MnO

A Bongogo comme à Ngol les valeurs en MnO sont très faibles. En effet, à Bongogo les teneurs à MnO fluctuent entre 0,01 % (BSB4 et BSB5) et 0,03 % (BSB1, BSB2, BSB7, BSB8 et BSB9). Ces valeurs sont assez similaires à celle de Ngol avec La valeur minimale 0,03 % (BSN4, BSN5 et BSN6) et maximale 0,08 % (BSN8 et BSN9).

IV.4.8- SrO

A Bongongo, les teneurs en SrO fluctuent entre 0,34 et 0,92 %. Les valeurs minimales sont observées dans les échantillons BSB5 et BSB7 avec des teneurs égales à 0,34 et 0,56 %, alors que la valeur maximale est atteinte dans les échantillons BSB1 et BSB9. Les valeurs intermédiaires sont 0,70 % (BSB3), 0,72 % (BSB6), 0,80 % (BSB2 et BSB4) et 0,91 % pour BSB8.

A ngol le SrO présente des teneurs qui ne varient presque pas, elles oscillent entre 0,04 % (BSN2) et 0,08 % (BSN3, BSN4 et BSN6). Les échantillons BSN1, BSN5 BSN7 et BSN8 titrent pour 0,07 %.

IV.4.9- SO₃

A Bongongo, le SO₃ présente des valeurs de concentrations très faibles, elles oscillent entre 0,03 et 0,16 % respectivement dans les échantillons BSB1 et BSB2 pour le premier et BSB3 pour le second. Les valeurs de concentrations sont égales à 0,04, 0,07, 0,10 % respectivement dans les échantillons BSB6, BSB5, BSB4. Les échantillons BSB7 et BSB8 ont

des teneurs en SO_3 égales à 0,12 % tandis que l'échantillon BSB7 et BSB8 présentent une teneur égale à 0,14 %.

Les teneurs en SO_3 des échantillons de travertin de Ngol oscillent entre 0,08 et 0,23 %. Les valeurs maximales sont enregistrées dans les échantillons BSN6 et BSN9 (0,23 et 0,21 % respectivement). Les échantillons BSN7, BSN1, BSN8 et BSN4 titrent respectivement pour 0,11, 0,12 et 0,13 %, tandis que les échantillons BSN2 et BSN6 titrent pour 0,16 et 0,23 %. La valeur minimale est enregistrée dans l'échantillon BSN3 (0,042 %).

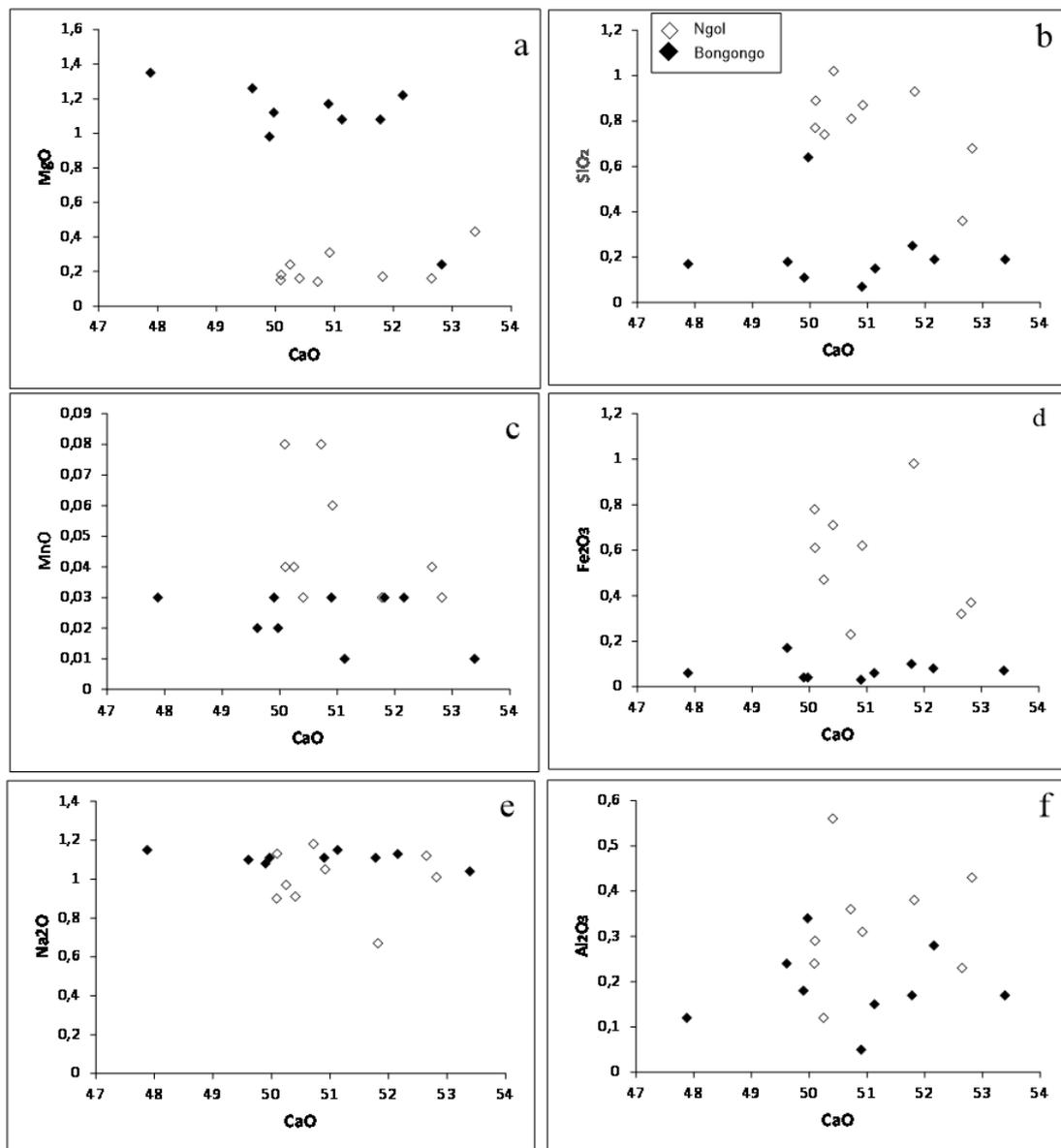


Figure 16. Diagramme binaire de variation entre CaO et certains éléments majeurs

Tableau VIII: Teneurs en éléments majeurs (%) dans les matériaux travertineux de Bongongo et de Ngol

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	SO ₃	LOI	Total
BSN1	0,89	0,29	0,18	0,04	50,10	1,13	0,61	n.a	n.a	n.a	0,12	46,28	99,83
BSN2	0,74	0,12	0,24	0,04	50,25	0,97	0,47	n.a	n.a	n.a	0,16	45,13	98,13
BSN3	0,87	0,31	0,31	0,06	50,92	1,05	0,62	n.a	n.a	n.a	0,08	45,22	99,47
BSN4	0,68	0,43	0,24	0,03	52,82	1,01	0,37	n.a	n.a	n.a	0,13	43,12	98,77
BSN5	0,93	0,38	0,17	0,03	51,82	0,67	0,98	n.a	n.a	n.a	0,17	44,35	99,40
BSN6	1,02	0,56	0,16	0,03	50,41	0,91	0,71	n.a	n.a	n.a	0,23	45,89	99,92
BSN7	0,36	0,23	0,16	0,04	52,65	1,12	0,32	n.a	n.a	n.a	0,11	44,62	99,62
BSN8	0,81	0,36	0,14	0,08	50,72	1,18	0,23	n.a	n.a	n.a	0,13	45,58	99,18
BSN9	0,77	0,24	0,15	0,08	50,09	0,90	0,78	n.a	n.a	n.a	0,21	46,38	99,46
BSB1	0,17	0,12	1,35	0,03	47,88	1,15	0,06	n.a	n.a	n.a	0,03	47,65	98,28
BSB2	0,07	0,05	1,17	0,03	50,90	1,11	0,03	n.a	n.a	n.a	0,03	44,71	98,10
BSB3	0,64	0,34	1,12	0,02	49,97	1,11	0,04	n.a	n.a	n.a	0,16	45,60	99,70
BSB4	0,15	0,15	1,08	0,01	51,13	1,15	0,06	n.a	n.a	n.a	0,10	44,18	98,02
BSB5	0,19	0,17	0,43	0,01	53,39	1,04	0,07	n.a	n.a	n.a	0,07	43,39	98,76
BSB6	0,18	0,24	1,26	0,02	49,61	1,10	0,17	n.a	n.a	n.a	0,04	45,71	98,35
BSB7	0,11	0,18	0,98	0,03	49,90	1,08	0,04	n.a	n.a	n.a	0,12	45,99	98,43
BSB8	0,25	0,17	1,08	0,03	51,78	1,11	0,10	n.a	n.a	n.a	0,12	43,56	98,09
BSB9	0,19	0,28	1,22	0,03	52,16	1,13	0,08	n.a	n.a	n.a	0,14	42,95	98,08

n.a : non analysé

IV.5- Géochimie des éléments traces et terres rares

IV.5.1- Géochimie des éléments traces

Les éléments traces peuvent être subdivisés en six groupes: les métaux de transition (Cr, V, Cu, Ni, Co, Sc, Zr, Y, Nb, Mo, Hf, Ta, W), les métaux alcalins (Li, Rb, Cs), les métaux alcalino-terreux (Sr, Ba, Be), les autres métaux (Zn, Pb, Ga, Sn, Sb, Bi, Cd, In, Tl), les actinides (Th, U) et les lanthanides. Seuls les groupes des métaux alcalins, des actinides et des lanthanides sont représentés en totalité, les autres ne l'étant qu'en partie ou presque inexistants, c'est le cas du groupe des métaux de transitions, qui est inexistant dans les travertins de Bongongo et de Ngol.

IV.5.1.1- Métaux alcalins : Li, Rb, Cs

Les concentrations en lithium des travertins de Ngol et de Bongongo sont très faibles. En effet, à Bongongo les teneurs en lithium vont de 3,76 ppb dans l'échantillon BSB7 pour atteindre la teneur maximale (6,82 ppb) dans l'échantillon BSB4. A Ngol, ces teneurs oscillent entre 0,75 ppb dans l'échantillon BSN8 et 2,14 ppb dans l'échantillon BSN3.

Le rubidium présente de très faibles valeurs de concentrations dans les deux sites étudiés. A Ngol comme à Bongongo les teneurs de concentration en lithium sont inférieures à 0,5 ppm.

Les concentrations en césium sont très faibles. Cet élément présente à Bongongo des valeurs de concentration qui fluctuent entre 7,23 ppb (BSB5) et 214,76 ppb (BSB3). Alors qu'à Ngol les valeurs de concentration oscillent entre 4,20 ppb dans l'échantillon BSN8 et 268,15 ppb dans l'échantillon BSN2.

IV.5.1.2- Métaux alcalino-terreux : Sr, Ba

Le strontium présente de très fortes valeurs de concentrations à Bongongo tandis qu'à Ngol ces teneurs sont plus modérées. A Bongongo, les teneurs en strontium oscillent entre 2847,04 ppm (BSB5) et 7815,88 ppm (BSB9), tandis qu'à Ngol, les concentrations minimales (360,85 ppm) et maximale (681,06 ppm) sont enregistrées respectivement dans les échantillons BSN2 et BSN3.

Le baryum se comporte comme le strontium avec des teneurs plus élevées à Bongongo qu'à Ngol. En effet, les valeurs de concentration en barium fluctuent entre 315,09 ppm et 871,43 ppm à Bongongo pour les échantillons BSB5 et BSN8 respectivement. Ces valeurs sont nettement plus faibles à Ngol où elles fluctuent entre 22,76 ppm (BSN2) et 56,14 ppm (BSB9).

IV.5.1.3- Actinides : Th, U

Les concentrations en thorium des travertins de Ngol et de Bongongo sont très faibles. A Bongongo les teneurs en thorium vont de 0,98 ppb dans l'échantillon BSB5 pour atteindre la teneur maximale (10,78 ppb) dans l'échantillon BSB6. Tandis qu'à Ngol, ces teneurs oscillent entre 4,20 ppb dans l'échantillon BSN8 et 268,15 ppb dans l'échantillon BSN2.

Les teneurs en uranium sont restées assez faibles à Bongongo comme à Ngol. A Bongongo les teneurs en uranium oscillent entre 20,24 ppb (BSB5) et 60,14 ppb (BSB9). Tandis qu'à Ngol, les teneurs de concentration en uranium fluctuent entre 100,23 ppb et 391,23 ppb respectivement dans les échantillons BSN8 et BSN4.

IV.5.1.4- Autres métaux : Pb, Cd, Tl

Il s'agit principalement du Pb, Cd et Tl. Les autres (Sb, Zn, Bi, Ga, Sn, In) ont des concentrations très faibles et sont presque inexistant.

A Bongongo, les teneurs en plomb fluctuent entre 13,81 ppb et 276,03 ppb respectivement dans les échantillons BSB5 et BSB3. Ces valeurs sont assez similaires à celle de Ngol avec la valeur minimale 16,10 ppb dans l'échantillon BSN8, alors que la valeur maximale 222,59 ppb est atteinte dans l'échantillon BSN2.

Le cadmium présente de très faibles valeurs de concentration. En effet, à Bongongo les teneurs en cadmium oscillent entre 0,74 et 13,76 ppb pour BSB5 et BSB6 respectivement. Tandis qu'à Ngol, la valeur minimale (3,62 ppm) est atteinte dans l'échantillon BSN4 et la valeur maximale 19,50 ppm dans l'échantillon BSN7.

Le thallium a de très faibles concentrations qui oscillent entre 5,11 ppm et 27,36 ppm respectivement pour les échantillons BSB5 et BSB 7 à Bongongo. On note des concentrations encore plus faibles à Ngol, avec des teneurs qui oscillent entre 0,64 et 8,07 ppm dans les échantillons BSN8 et BSN1 respectivement.

Tableau IX: Concentrations des éléments traces des travertins de Bongongo et de Ngol. Les données des éléments Rb, Li, Sr, Ba, Tl sont exprimés en ppm tandis que les données de éléments Pb, Cd, Cs, Th, U sont exprimés en ppb.

éléments	Rb	Li	Sr	Ba	Tl	Pb	Cd	Cs	Th	U
BSN1	0,40	1,23	556,11	37,59	8,07	88,71	14,76	29,21	18,07	142,89
BSN2	0,77	1,73	360,85	22,76	3,58	222,59	4,79	268,15	267,88	230,84
BSN3	0,24	2,14	681,06	54,06	7,64	115,16	16,91	37,42	28,56	236,69
BSN4	0,07	1,57	674,00	29,74	1,80	22,41	3,62	11,87	11,63	391,23
BSN5	0,12	1,15	569,97	35,01	3,04	45,26	19,61	12,25	30,74	157,59
BSN6	0,14	0,98	650,99	38,34	5,26	39,74	17,53	15,00	31,33	121,62
BSN7	0,12	1,09	574,93	35,79	5,57	32,73	19,50	12,89	23,74	126,61
BSN8	0,06	0,75	630,56	53,18	0,64	16,10	18,65	4,20	14,39	100,23
BSN9	0,14	0,95	526,86	56,14	1,99	43,75	15,94	16,72	19,04	120,62
BSB1	0,10	4,60	7749,71	864,70	21,30	20,75	3,64	30,06	1,33	49,96
BSB2	0,10	4,46	6795,21	750,86	19,38	30,27	2,58	67,69	5,68	46,93
BSB3	0,21	4,70	5890,98	640,39	21,30	276,03	6,09	214,76	6,69	48,00
BSB4	0,07	6,82	6792,44	777,59	5,70	15,92	4,10	17,94	1,54	34,70
BSB5	0,02	4,86	2847,04	315,09	5,11	13,81	0,74	7,23	0,98	20,24
BSB6	0,30	4,68	6098,48	627,29	18,13	145,61	13,76	172,93	10,78	40,43
BSB7	0,20	3,76	4776,83	501,73	27,36	62,33	8,40	123,14	5,78	37,53
BSB8	0,08	5,16	7717,57	871,43	6,82	181,45	4,05	32,57	2,13	49,49
BSB9	0,14	4,85	7815,88	847,99	8,67	40,44	2,57	76,37	3,09	60,14

IV.5.2- Géochimie des terres rares

Les terres rares ou lanthanides ou Rare Earth Elements (REE) (tableau VII) constituent un groupe de quinze éléments. Elles sont toutes naturelles à l'exception du prométhium ($Z=61$), qui est un élément artificiel. Les éléments Terres Rares sont subdivisés en trois groupes : les terres rares légères, les terres rares moyennes, les terres rares lourdes. Chaque groupe est constitué comme suit :

- terres rares légères : La, Ce, Pr, Nd ;
- terres rares moyennes : Sm, Eu, Gd ;
- terres rares lourdes: Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

IV.4.2.1- Site 1 : Ngol

IV.5.2.1.1- Sous-groupe des terres rares légères

Le lanthane présente des valeurs de concentrations qui oscillent entre 0,846 et 1,535 ppm respectivement dans les échantillons BSN2 et BSN6. Les valeurs de concentrations en cet élément sont égales à 0,913 ppm, 0,916 ppm, 0,932 ppm et 0,988 ppm respectivement dans les échantillons BSN9, BSN3, BSN8 et BSN9. Les échantillons BSN4 et BSN5 ont des teneurs en lanthane respectivement de 1,101 et 1,024 ppm. Tandis que l'échantillon BSN1 présente une teneur en lanthane égale à 1,161 ppm.

Les teneurs en cérium oscillent entre 0,255 et 2,812 ppm. La valeur maximale est enregistrée dans l'échantillon BSN2 et minimale dans l'échantillon BSN4. Les échantillons BSN8, BSN9, BSN7, BSN5 et BSN6 titrent respectivement pour 0,538 ppm, 0,605 ppm, 0,722 ppm, 0,738 ppm et 0,855 ppm. Tandis que les échantillons BSN1 et BSN3 titrent à 1,007 ppm et 1,239 ppm.

Le praséodyme présente des valeurs de concentration qui varient entre 0,022 et 0,425 ppm. La concentration minimale 0,022 ppm est enregistrée dans l'échantillon BSN4. Elle augmente et atteint 0,228, 0,238, 0,239, 0,254, 0,255 et 0,281 ppm dans les échantillons BSN4, BSN8, BSN9, BSN7, BSN5 et BSN2. Les concentrations en cet élément sont égales à 0,328 et 0,425 ppm dans les échantillons BSN1 et BSN6 respectivement.

Le néodyme, présente des teneurs de concentration qui varient entre 0,121 et 1,955 ppm. La teneur minimale (0,121 ppm) est enregistrée dans l'échantillon BSN4 et la teneur maximale (1,955 ppm) est enregistrée dans l'échantillon BSN6. L'échantillon BSN3 montre une teneur égale à 0,963 ppm, alors que les échantillons BSN8, BSN9 et BSN5 titrent à 1,064 ppm, 1,100 et 1,117 ppm. Les teneurs de concentrations en néodyme sont égaux à 1,146 et 1,186 ppm dans les échantillons BSN7 et BSN2, tandis que l'échantillon BSN1 titre à 1,495 ppm.

IV.5.2.1.2- Sous-groupe des terres rares moyennes

Les teneurs en samarium fluctuent entre 0,022 ppm (BSN4) et 0,370 ppm (BSN6). Les valeurs intermédiaires sont 0,186 ppm, 0,199 ppm, 0,206 ppm, 0,207, 0,220 ppm, 0,228 ppm, respectivement pour BSN3, BSN9, BSN5, BSN8, BSN7 et BSN2. Ces concentrations vont jusqu'à atteindre 0,286 ppm dans l'échantillon BSN1.

L'europium et le Gadolinium présentent des valeurs de concentration assez proches. Les valeurs minimales sont enregistrées dans l'échantillon BSN4, avec 0,020 et 0,021 ppm respectivement pour le Gadolinium et l'europium. Tandis que les valeurs maximales 0,334 et 0,352 ppm respectivement pour le Gadolinium et l'europium, sont enregistrées dans l'échantillon BSN6.

IV.5.2.1.3- Sous-groupe des terres rares lourdes

Le Terbium présente des valeurs de concentration qui oscillent entre 0,003 et 0,056 ppm, respectivement dans les échantillons BSN4 et BSN6. Les concentrations en cet élément sont égales à 0,027 ppm dans l'échantillon BSN2, 0,028 ppm dans l'échantillon BSN3. Les échantillons BSN9, BSN5, BSN8 et BSN7 présentent des valeurs de concentrations de 0,030, 0,032, 0,033 et 0,035 ppm respectivement. Tandis que l'échantillon BSN1 titre pour 0,043 ppm.

Les teneurs en Dysprosium varient entre 0,019 ppm (BSN4) et 0,343 ppm (BSN6). Les échantillons BSN2, BSN3, BSN9 et BSN5 titrent respectivement pour 0,142 ppm, 0,165 ppm, 0,180 ppm et 0,195 ppm. Alors que les échantillons BSN8, BSN7 et BSN1 titrent à 0,205, 0,211 et 0,258 ppm.

L'Holmium présente des teneurs comprises entre 0,004 et 0,343 ppm respectivement dans les échantillons BSN4 et BSN6. Elles sont égales à 0,029 ppm dans l'échantillon BSN2, 0,037 ppm dans l'échantillon BSN3 et vont jusqu'à 0,059 ppm dans l'échantillon BSN1. Les échantillons BSN9, BSN5, BSN8 et BSN titrent respectivement à 0,042, 0,045, 0,047 et 0,049 ppm.

L'Erbium présente des teneurs de concentrations qui varient entre 0,013 et 0,245 ppm. La teneur minimale (0,013 ppm) est enregistrée dans l'échantillon BSN3 et la teneur maximale (0,245 ppm) est enregistrée dans l'échantillon BSN6. L'échantillon BSN2 montre une teneur égale à 0,085 ppm alors que les échantillons BSN3 et BSN9 titrent pour 0,116 et 0,128 ppm respectivement. Les teneurs de concentrations en Erbium sont égales à 0,138 et 0,146 ppm dans les échantillons BSN5 et BSN8. Tandis que les échantillons BSN7 et BSN1 titrent à 0,151 et 0,179 ppm.

Le Thulium et le Lutétium présentent un comportement assez similaire. En effet, ces éléments présentent une teneur minimale 0,002 ppm dans l'échantillon BSN4 et des teneurs maximales 0,032 et 0,029 ppm dans l'échantillon BSN6, respectivement pour le Thulium et le Lutétium.

L'Ytterbium présente des valeurs de concentration qui oscillent entre 0,013 et 0,198 ppm, respectivement dans les échantillons BSN4 et BSN6. Les concentrations sont égales à 0,076 ppm dans l'échantillon BSN2. Les échantillons BSN3 et BSN9 présentent des valeurs de concentrations 0,103 et 0,108 ppm respectivement. Tandis que les échantillons BSN5, BSN8, BSN7 et BSN titrent respectivement à 0,121, 0,122, 0,130, et 0,147 ppm.

Tableau X: Concentrations des terres rares + Y (ppm) des travertins de Ngol.

Eléments	BSN1	BSN2	BSN3	BSN4	BSN5	BSN6	BSN7	BSN8	BSN9
La	1,161	0,846	0,916	0,101	1,024	1,535	0,988	0,932	0,913
Ce	1,007	2,812	1,239	0,255	0,738	0,855	0,722	0,538	0,605
Pr	0,328	0,281	0,228	0,029	0,255	0,425	0,254	0,239	0,238
Nd	1,495	1,186	0,963	0,121	1,117	1,955	1,146	1,1	1,061
Sm	0,286	0,228	0,186	0,022	0,206	0,37	0,22	0,207	0,199
Eu	0,273	0,204	0,177	0,021	0,199	0,352	0,211	0,202	0,189
Gd	0,259	0,179	0,168	0,02	0,192	0,334	0,203	0,196	0,179
Tb	0,043	0,027	0,028	0,003	0,032	0,056	0,035	0,033	0,03
Dy	0,258	0,142	0,165	0,019	0,195	0,343	0,211	0,205	0,18
Ho	0,059	0,029	0,037	0,004	0,045	0,08	0,049	0,047	0,042
Er	0,179	0,085	0,116	0,013	0,138	0,245	0,151	0,146	0,128
Tm	0,024	0,012	0,016	0,002	0,019	0,032	0,021	0,02	0,017
Yb	0,147	0,076	0,103	0,013	0,121	0,198	0,13	0,122	0,108
Lu	0,022	0,011	0,016	0,002	0,018	0,029	0,02	0,018	0,016
Y	0,105	0,04	0,063	0,008	0,084	0,149	0,093	0,089	0,076
Σ REE	0,985	0,638	0,652	0,079	0,753	1,299	0,804	0,765	0,697
Σ LREE	0,124	0,124	0,094	0,013	0,098	0,157	0,097	0,091	0,09
Σ MREE	0,36	0,268	0,234	0,028	0,263	0,464	0,279	0,266	0,249
Σ HREE	0,396	0,205	0,262	0,031	0,309	0,529	0,335	0,319	0,282
Σ LREE/ Σ HREE	0,314	0,605	0,359	0,409	0,317	0,296	0,291	0,284	0,318
Σ LREE/ Σ MREE	0,346	0,464	0,402	0,455	0,373	0,337	0,35	0,34	0,36
Y/Ho	47,977	38,17	45,481	49,469	50,412	50,461	50,572	50,755	49,542

IV.5.2.2- Site 2 : Bongongo

IV.5.2.2.1- Sous-groupe des terres rares légères

A Bongongo, le Lanthane présente des valeurs de concentration qui oscillent entre 0,023 et 0,203 ppm respectivement dans les échantillons BSB5 et BSB6. Les valeurs de concentrations en cet élément sont égales à 0,032, 0,061, 0,071 et 0,087 ppm, respectivement

dans les échantillons BSB4, BSB1, BSB8 et BSB9. Les échantillons BSB2 et BSB7 ont des teneurs en lanthane respectivement de 0,133 et 0,141 ppm, tandis que l'échantillon BSB3 présente une teneur en lanthane égale à 0,200 ppm.

Les teneurs en Cérium oscillent entre 0,041 et 0,599 ppm. Les valeurs maximales sont enregistrées dans les échantillons BSB3 et BSB6 (0,582 et 0,599 ppm respectivement). Les échantillons BSB1, BSB8 et BSB9 titrent respectivement à 0,115, 0,143 et 0,181 ppm. Tandis que les échantillons BSB2 et BSB7 titrent à 0,341 et 0,362 ppm. Les valeurs minimales sont enregistrées dans les échantillons BSB4 et BSB5 et sont respectivement égales à 0,041 et 0,042 ppm.

Le Praséodyme présente des valeurs de concentration qui varient entre 0,005 et 0,062 ppm. Les concentrations minimales 0,005 ppm sont enregistré dans les échantillons BSB4 et BSB5. Elles augmentent légèrement 0,014, 0,017 et 0,022 ppm dans les échantillons BSB1, BSB8 et BSB9. Les concentrations en cet élément sont égales à 0,040 et 0,042 ppm dans les échantillons BSB2 et BSB7 et 0,062 ppm dans l'échantillon BSB6.

Le Néodyme se comporte comme le Lanthane avec des valeurs de concentrations égalent à 0,025 et 0,027 ppm dans les échantillons BSB4 et BSB5. Les échantillons BSB1, BSB8 et BSB9 ont respectivement des teneurs égales à 0,068, 0,089 et 0,111 ppm. Les échantillons BSB7, BSB2 et BSB6 présentent des valeurs de concentration égales à 0,196, 0,256 et 0,277 ppm respectivement. Alors que l'échantillon BSB3 à une teneur égale à 0,296 ppm.

IV.5.2.2.2- Sous-groupe des terres rares moyennes

Les teneurs en Samarium fluctuent entre 0,009 et 0,074 ppm. La valeur minimale est observée dans l'échantillon BSB5 avec des teneurs égales à 0,009 et 0,010 ppm, alors que la valeur maximale est atteinte dans l'échantillon BSB3. Les valeurs intermédiaires sont 0,023, 0,030, 0,037 et 0,049 ppm, respectivement pour BSB1, BSB8, BSB9, BSB7 et 0,068 ppm pour BSB6.

L'Europium à des teneurs semblables à celle de samarium, elles oscillent entre 0,010 ppm (BSB4, BSB5) et 0,074 ppm (BSB3). Elles sont égales à 0,024 ppm dans l'échantillon BSB1, 0,033 ppm dans l'échantillon BSB8 et 0,066 ppm dans l'échantillon BSB6. Les échantillons BSB7, BSB2 et BSB9 titrent respectivement à 0,046, 0,053 et 0,039 ppm.

Le Gadolinium présente des teneurs qui oscillent entre 0,010 et 0,073 ppm respectivement pour BSB4 et BSB3. Les échantillons BSB5, BSB1 et BSB8 ont des valeurs de concentration respectivement égales à 0,011, 0,025 et 0,036 ppm. Tandis que BSB8 titre à 0,036 ppm. Les autres échantillons BSB9, BSB7 et BSB6 présentent des valeurs de concentration respectivement égales à 0,041, 0,044 et 0,063 ppm.

IV.5.2.2.3- Sous-groupe des terres rares lourdes

Le Terbium présente des valeurs de concentration qui oscillent entre 0,001 et 0,013 ppm respectivement dans les échantillons BSB4 et BSB3. Les concentrations en cet élément sont égales à 0,002 ppm dans l'échantillon BSB5, 0,005 ppm dans l'échantillon BSB1. Les échantillons BSB2, BSB9 et BSB10 présentent des valeurs de concentrations de 0,009, 0,008 et 0,010 ppm respectivement. Tandis que les échantillons BSB7 et BSB8 titrent à 0,005 ppm.

Les teneurs en Dysprosium varient entre 0,003 ppm (BSB4) et 0,085 ppm (BSB3). Les échantillons BSB5 et BSB1 titrent respectivement à 0,0016 et 0,034 ppm. Tandis que les échantillons BSB7, BSB8 et BSB6 titrent à 0,045, 0,055 et 0,058 ppm respectivement. Les échantillons BSB9 et BSB2 présentent des concentrations égales à 0,060 et 0,066 ppm.

Les teneurs en Holmium varient entre 0,001 et 0,019 ppm, respectivement dans les échantillons BSB4 et BSB3. Elles sont égales à 0,008 ppm dans l'échantillon BSB1, 0,004 ppm dans l'échantillon BSB5 et vont jusqu'à 0,015 ppm dans les échantillons BSB2 et BSB9. Les échantillons BSB6, BSB7 et BSB8 titrent respectivement à 0,013, 0,009 et 0,014 ppm.

L'Erbium, présente des teneurs de concentration qui varient entre 0,002 ppm et 0,059 ppm. La teneur minimale (0,002 ppm) est enregistrée dans l'échantillon BSB4 et la teneur maximale (0,059 ppm) est enregistrée dans l'échantillon BSB3. L'échantillon BSB5 montre une teneur égale à 0,014 ppm, alors que les échantillons BSB1 et BSB7 titrent à 0,029 ppm. Les teneurs de concentrations en Erbium sont égales à 0,039 ppm et 0,050 ppm dans les échantillons BSB6 et BSB9. Tandis que les échantillons BSB2 et BSB8 titrent à 0,048 ppm.

Le Thulium et le Lutétium présentent un comportement assez similaire. En effet ces éléments montrent des teneurs nulles (0,000 ppm) et maximales (0,009 ppm) respectivement dans les échantillons BSB4 et BSB3. Les concentrations intermédiaires sont enregistrées dans les échantillons BSB1, BSB5, BSB6, BSB7, BSB8 avec des teneurs de concentrations égales à 0,005 ppm pour BSB1 et BSB7, 0,003 ppm, 0,006 ppm respectivement pour BSB5, BSB6. Les échantillons BSB2 et BSB9 titrent à 0,008 ppm.

L'Ytterbium présente des valeurs de concentration qui oscillent entre 0,002 ppm et 0,061 ppm respectivement dans les échantillons BSB4 et BSB3. Les concentrations sont égales à 0,017 ppm dans l'échantillon BSB5 ; 0,032 ppm dans l'échantillon BSB1. BSB6 et BSB7 présentent des valeurs de concentrations de 0,041 ppm et 0,030 ppm respectivement. Tandis que les échantillons BSB7, BSB8 et BSB2 titrent respectivement pour 0,030 ppm, 0,054 ppm et 0,057 ppm.

Tableau XI: Concentrations des terres rares + Y (ppm) des travertins de Bongongo.

Eléments	BSB1	BSB2	BSB3	BSB4	BSB5	BSB6	BSB7	BSB8	BSB9
La	0,061	0,133	0,2	0,032	0,023	0,203	0,141	0,071	0,087
Ce	0,115	0,341	0,582	0,041	0,042	0,599	0,362	0,143	0,181
Pr	0,014	0,04	0,062	0,005	0,005	0,062	0,042	0,017	0,022
Nd	0,068	0,256	0,296	0,025	0,027	0,277	0,196	0,089	0,111
Sm	0,023	0,052	0,074	0,01	0,009	0,068	0,049	0,03	0,037
Eu	0,024	0,053	0,073	0,01	0,01	0,066	0,046	0,033	0,039
Gd	0,025	0,054	0,073	0,01	0,011	0,063	0,044	0,036	0,041
Tb	0,005	0,009	0,013	0,001	0,002	0,01	0,007	0,007	0,008
Dy	0,034	0,066	0,085	0,003	0,016	0,058	0,045	0,055	0,06
Ho	0,008	0,015	0,019	0,001	0,004	0,013	0,009	0,014	0,015
Er	0,029	0,048	0,059	0,002	0,014	0,039	0,029	0,048	0,05
Tm	0,005	0,008	0,009	0	0,002	0,006	0,004	0,008	0,008
Yb	0,032	0,057	0,061	0,002	0,017	0,041	0,03	0,054	0,055
Lu	0,005	0,008	0,009	0	0,003	0,006	0,005	0,008	0,009
Y	0,014	0,023	0,027	0,003	0,007	0,018	0,014	0,023	0,023
Σ REE	0,118	0,229	0,293	0,023	0,056	0,229	0,165	0,184	0,198
Σ LREE	0,007	0,02	0,028	0,003	0,003	0,028	0,019	0,008	0,01
Σ MREE	0,032	0,07	0,097	0,013	0,013	0,087	0,061	0,043	0,051
Σ HREE	0,065	0,116	0,141	0,004	0,033	0,096	0,072	0,11	0,114
Σ LREE/ Σ HREE	0,101	0,171	0,201	0,614	0,076	0,292	0,263	0,075	0,091
Σ LREE/ Σ MREE	0,206	0,283	0,292	0,2	0,191	0,323	0,309	0,19	0,201
Y/Ho	47,64	41,001	38,621	133,214	46,166	37,756	39,065	44,821	42,345

IV.5.3- Normalisation des Terres Rares

Les données en Terres Rares + Y des échantillons de Ngol et de Bongongo ont été normalisées suivant le standard PAAS (Tableau XIII et XIV). En pratique, la valeur mesurée est divisée par un coefficient spécifique à chaque élément, dont les valeurs sont indiquées dans le tableau XII. Les spectres de normalisation de ces terres rares nous ont permis de distinguer les différentes anomalies, qui sont représentées par les pics et des creux distinctifs (Bolhar et Van Kranendonk, 2007). A Ngol, les échantillons BSN1, BSN3, BSN5, BSN6, BSN7, BSN8

et BSN9 présentent tous la même allure avec une anomalie négative en cérium et positive en europium. Les spectres des échantillons BSN2 et BSN4 bien que présentant aussi une anomalie positive en Eu, ne présente pas d'anomalies négative en Ce. BSN2 présente une légère anomalie positive Ce, alors que BSN4 est complètement décalé des autres échantillons (Fig. 17). Les spectres des échantillons de Bongongo présentent tous la même allure ainsi qu'une anomalie positive en Eu dans tous les échantillons (Fig. 18).

IV.5.4- Comportement global des Terres Rares des sites de Ngol et de Bongongo

La somme des concentrations en terres rares de Ngol est assez faible, elle oscille entre 0,079 ppm et 1,299 ppm. Elle est minimale dans l'échantillon BSN4 et maximale dans l'échantillon BSN6. La somme des teneurs en Terres Rares légères est comprise entre 0,013 ppm et 0,157 ppm respectivement dans les échantillons BSN4 et BSN6, tandis que la somme des teneurs en terres rares lourdes fluctue entre 0,031 ppm (BSN4) et 0,529 ppm (BSN6) (Tableau XIII). A Ngol le rapport LREE/HREE varie entre 0,284 ppm et 0,605 ppm respectivement dans les échantillons BSB8 et BSB2, le sous-groupe des terres rares lourdes domine sur celui des terres rares légères car $LREE/HREE < 1$. Le rapport LREE/MREE varie entre 0,337 (BSN6) et 0,464 (BSN2). Dans l'ensemble, le sous-groupe des terres rares moyennes domine sur celui des terres rares légères car $LREE/MREE < 1$.

La somme des concentrations en terres rares est très faible à Bongongo, elle oscille entre 0,023 ppm et 0,293 ppm (Tableau XIV). Elle est minimale (0,023 ppm) dans l'échantillon BSB4, et maximale (0,293 ppm) dans l'échantillon BSB4. La somme des teneurs en Terres Rares légères est comprise entre 0,003 ppm (BSB4 et BSB5) et 0,028 ppm (BSB3 et BSB6). La somme des teneurs en terres rares lourdes fluctue entre 0,004 ppm et 0,141 ppm (Tableau XIV). Elle vaut 0,033 ppm dans l'échantillon BSB5 et 0,116 ppm dans l'échantillon BSB2. Les valeurs maximales (0,141 ppm) et minimale (0,004 ppm) sont enregistrées respectivement dans l'échantillon BSB3 et BSB4.

Le calcul du rapport LREE/HREE et LREE/MREE permet d'apprécier la domination d'un sous-groupe de terres rares sur un autre. Dans nos échantillons, le rapport LREE/HREE varie entre 0,075 ppm dans l'échantillon BSB8 et 0,614 ppm (BSB4). Dans l'ensemble, le sous-groupe des terres rares lourdes domine sur celui des terres rares légères car $LREE/HREE < 1$ (Tableau XIV). Le rapport LREE/MREE varie entre 0,190 ppm dans l'échantillon BSB8 et 0,323

ppm (BSB6). Dans l'ensemble, le sous-groupe des terres rares moyennes domine sur celui des terres rares légères car $LREE/MREE < 1$.

A partir des données des terres rares nous avons calculé les anomalies en Ce ($Ce/Ce^* = Ce/2Pr-Nd$), en Eu ($Eu/Eu^* = Eu/0,67Sm + 0,33 Tb$), en La ($3Pr-2Nd$), en Gd ($Gd/Gd^* = Gd/2Tb-Dy$), et le fractionnement de ces éléments terres rares.

Les terres rares de Ngol sont très peu fractionnées avec des valeurs $(La/Yb)_N < 1$ dans tous les échantillons, on relève aussi une anomalie positive en Ce dans les échantillons (BSN2 et BSN3) et des anomalies négatives dans les autres échantillons. On note des anomalies positives en Eu dans tous les échantillons. Nos échantillons révèlent des anomalies en La sensiblement égale à 1. Le rapport Y/Ho varie entre 38,170 et 50,755 (Tableau XIII).

A Bongongo, les terres rares sont très peu fractionnées avec des valeurs $(La/Yb)_N < 1$ dans tous les échantillons à l'exception de l'échantillon BSB4 qui présente un taux de fractionnement égal à 1,494 (Tableau XIV). On relève une anomalie positive en Ce dans les échantillons BSB2, BSB3, BSB6, BSB7 et des anomalies négatives dans les autres échantillons. On note des anomalies positives en Eu dans tous les échantillons. Nos échantillons révèlent des anomalies en Gd et La sensiblement égale à 1. Dans tous les échantillons, le rapport Y/Ho varie entre 37,75 et 133,21.

IV.6- Géochimie des isotopes stables du carbone (^{13}C) et de l'oxygène (^{18}O)

Les analyses isotopiques du carbone 13 et oxygène 18 ont été réalisées sur dix échantillons dont cinq pour chaque site (Tableau XV)

IV.6.1-Site 1 : Ngol

A Ngol, les analyses isotopiques du Carbone 13 et de l'Oxygène 18 ont été réalisées en cinq points sur un placage travertineux. Les teneurs en $\delta^{13}C$ ne connaissent presque pas ou peu de variations dans le profil. A la base, les teneurs en $\delta^{13}C$ sont égales à 0,4‰ PDB dans les échantillons BSN5, BSN6, BSN7, tandis que les échantillons BSN8 et BSN9 présentent des valeurs de concentration en $\delta^{13}C$ égales à 0,5‰ PDB.

Les teneurs en $\delta^{18}O$ connaissent une variation similaire à celles du $\delta^{13}C$. En effet les teneurs en $\delta^{18}O$ sont égales à 24,8‰ V-SMOW dans la partie basse du placage (BSN5, BSN6), tandis que les échantillons de la partie haute (BSN7, BSN8 et BSN9) titrent à 24,9‰ V-SMOW (fig. 19b).

Tableau XII: Valeurs des coefficients de normalisation des concentrations des terres rares suivant McLennan (1989).

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
38,2	79,6	8,83	33,9	5,55	1,08	4,66	0,774	4,68	0,991	2,85	0,405	2,82	0,433

Tableau XIII: Concentrations des terres rares normalisées au PASS des travertins de Ngol.

Eléments	BSN1	BSN2	BSN3	BSN4	BSN5	BSN6	BSN7	BSN8	BSN9
La	0,030	0,022	0,024	0,003	0,027	0,040	0,026	0,024	0,024
Ce	0,013	0,035	0,016	0,003	0,009	0,011	0,009	0,007	0,008
Pr	0,037	0,032	0,026	0,003	0,029	0,048	0,029	0,027	0,027
Nd	0,044	0,035	0,028	0,004	0,033	0,058	0,034	0,032	0,031
Sm	0,052	0,041	0,034	0,004	0,037	0,067	0,040	0,037	0,036
Eu	0,252	0,188	0,164	0,020	0,184	0,326	0,196	0,187	0,175
Gd	0,056	0,038	0,036	0,004	0,041	0,072	0,044	0,042	0,038
Tb	0,056	0,035	0,036	0,004	0,042	0,073	0,045	0,043	0,039
Dy	0,055	0,030	0,035	0,004	0,042	0,073	0,045	0,044	0,038
Ho	0,060	0,029	0,038	0,004	0,045	0,080	0,050	0,048	0,042
Er	0,063	0,030	0,041	0,005	0,049	0,086	0,053	0,051	0,045
Tm	0,059	0,029	0,039	0,005	0,047	0,079	0,051	0,048	0,043
Yb	0,052	0,027	0,036	0,005	0,043	0,070	0,046	0,043	0,038
Lu	0,051	0,026	0,036	0,005	0,042	0,067	0,045	0,042	0,037
Ce/Ce*	0,376	1,331	0,625	1,094	0,333	0,244	0,333	0,263	0,299
Eu/Eu*	4,715	4,744	4,715	4,716	4,712	4,715	4,713	4,711	4,716
(La/Yb)N	0,582	0,820	0,657	0,574	0,626	0,571	0,561	0,565	0,625
Y/Ho	47,977	38,170	45,481	49,469	50,412	50,461	50,572	50,755	49,542
La/La*	1,306	0,869	1,153	1,022	1,298	1,382	1,391	1,491	1,308
La/La*	1,152	0,841	1,117	0,989	1,212	1,198	1,246	1,292	1,195
Gd/Gd*	0,977	0,972	1,005	0,998	0,994	0,992	0,980	0,999	0,960

Tableau XIV: Concentrations des terres rares normalisées au PASS des travertins de Bongongo.

Eléments	BSB1	BSB2	BSB3	BSB4	BSB5	BSB6	BSB7	BSB8	BSB9
La	0,002	0,003	0,005	0,001	0,001	0,005	0,004	0,002	0,002
Ce	0,001	0,004	0,007	0,001	0,001	0,008	0,005	0,002	0,002
Pr	0,002	0,005	0,007	0,001	0,001	0,007	0,005	0,002	0,002
Nd	0,002	0,008	0,009	0,001	0,001	0,008	0,006	0,003	0,003
Sm	0,004	0,009	0,013	0,002	0,002	0,012	0,009	0,005	0,007
Eu	0,022	0,049	0,068	0,009	0,009	0,061	0,043	0,030	0,036
Gd	0,005	0,012	0,016	0,002	0,002	0,014	0,009	0,008	0,009
Tb	0,006	0,012	0,017	0,001	0,003	0,013	0,009	0,009	0,010
Dy	0,007	0,014	0,018	0,001	0,003	0,012	0,010	0,012	0,013
Ho	0,008	0,015	0,019	0,001	0,004	0,013	0,009	0,014	0,015
Er	0,010	0,017	0,021	0,001	0,005	0,014	0,010	0,017	0,017
Tm	0,011	0,019	0,022	0,001	0,006	0,015	0,011	0,019	0,019
Yb	0,011	0,020	0,022	0,001	0,006	0,015	0,011	0,019	0,019
Lu	0,011	0,019	0,021	0,000	0,006	0,015	0,011	0,019	0,020
Ce/Ce*	0,908	1,078	1,209	0,789	0,885	1,233	1,081	0,939	0,956
Eu/Eu*	4,715	4,709	4,709	4,709	4,727	4,713	4,716	4,733	4,714
(La/Yb)N	0,141	0,174	0,242	1,494	0,103	0,367	0,347	0,097	0,117
Y/Ho	47,640	41,001	38,621	133,214	46,166	37,756	39,065	44,821	42,345
La/La*	1,668	2,146	1,166	3,084	1,877	1,033	1,122	1,729	1,599
Gd/Gd*	1,233	1,124	0,944	2,876	1,364	1,038	1,007	1,247	1,132

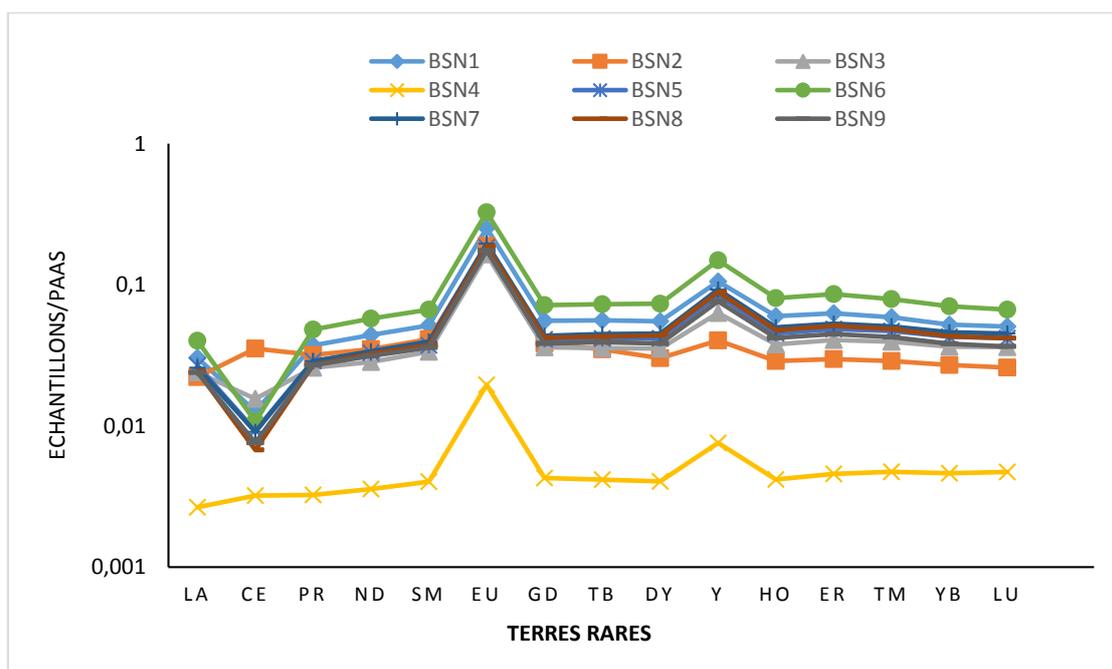


Figure 17. Spectres des Terres Rares des échantillons de Ngol normalisés au PAAS.

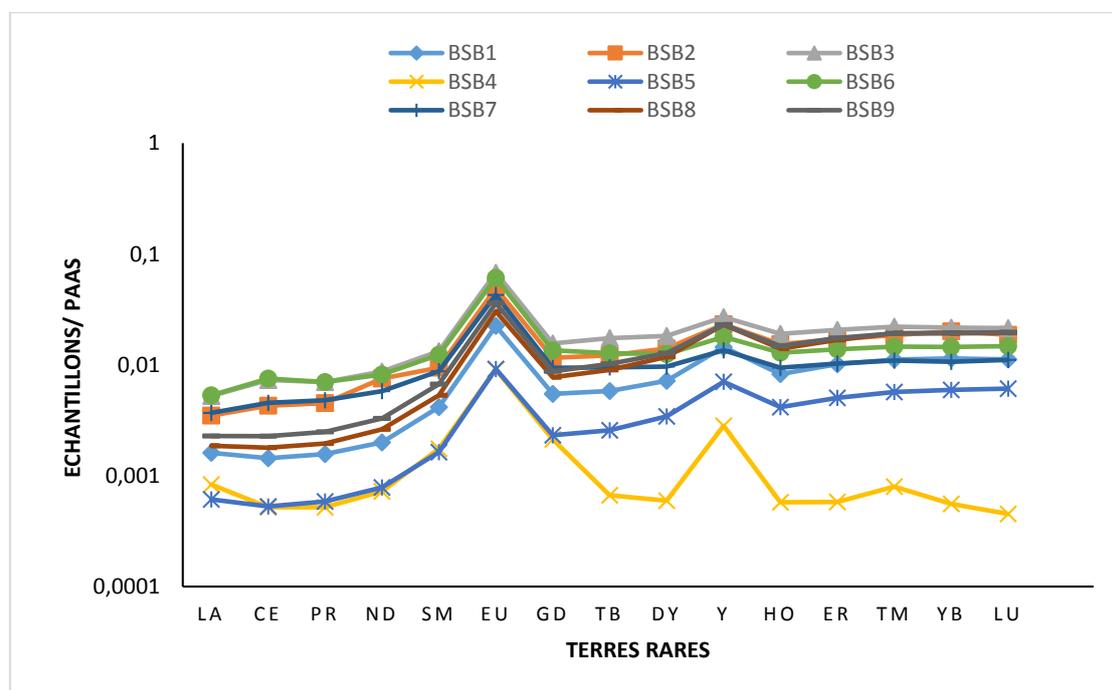


Figure 18. Spectres des Terres Rares des échantillons de Bongongo normalisés au PAAS.

IV.6.2-Site 2 : Bongongo

A Bongongo, les études isotopiques du carbone 13 et oxygène 18 ont été effectuées en cinq points le long de la butte travertineuse. Les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ne présentent pas de variations majeures du bas vers le haut de cette butte. En effet, les teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ varient entre 1,1 ‰ et 2‰ V-PDB. Celles du $\delta^{18}\text{O}$ varient entre 22,2‰ et 24,3‰ V-SMOW. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau XV.

La teneur minimale en $\delta^{13}\text{C}$ est enregistrée dans l'échantillon BSB2 qui titre à 1,1 ‰ PDB. L'échantillon BSB1 présente une teneur égale à 1,3‰ PDB tandis que BSB3 et BSB5 titrent à 1,2 ‰. La valeur maximale est atteinte dans l'échantillon BSB4 qui titre pour 2‰ PDB.

Les teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ sont égales à 22,2 ‰V-SMOW dans les échantillons BSB1 et BSB2. Elles atteignent 22,7 ‰ V-SMOW et 24,3 ‰ V-SMOW respectivement pour les échantillons BSB3 et BSB4. L'échantillon BSB5 titre à 22,3‰ V-SMOW (fig. 19).

IV.7- Géochronologie isotopique

Les analyses de géochronologie isotopique ont été réalisées par la méthode U/Th. Les travertins des deux sites ayant des modes de gisement différents, on a ainsi daté prioritairement les échantillons les plus représentatifs de chaque site.

IV.7.1- Site 1 : Ngol

A Ngol, les échantillons BSN5 et BSN6 pris à la base du placage, ont des âges respectifs de $3524,46 \pm 10,79$ ka b2k et $2893,54 \pm 11,12$ ka b2k. Alors que les échantillons BSN7 et BSN8, situés au-dessus de ceux-ci, ont des âges respectifs de $2317,75 \pm 10,02$ ka b2k et $1502,80 \pm 10,44$ ka b2k. L'échantillon BNS9 situé vers le sommet du placage a un âge de $749,94 \pm 6,75$ ka b2k (Fig. 20).

IV.7.2- Site 2 : Bongongo

A Bongongo, l'échantillon BSB1 situé au sommet de la butte, a un âge de $8,04 \pm 2,1$ ka b2k. Les échantillons BSB2 et BSB3 situés en dessous de BSB1, ont donné respectivement $19,839 \pm 4,8$ ka et $50,3645 \pm 9,4$ ka b2k. Les échantillons BSB5 et BSB4 situés sous l'échantillon BSB3 et à la base de la butte ont livré des âges respectifs de $2,00 \pm 1,8$ ka b2k et $5,77 \pm 1,7$ ka b2k (Fig. 21).

Tableau XV: Composition en isotopes stables du carbone 13 et de l'oxygène 18 des travertins des sites de Bongongo et Ngol

Localisation	Echantillons	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)
Ngol	BSN5	0,4	-5,9	24,8
	BSN6	0,4	-5,9	24,8
	BSN7	0,4	-5,8	24,9
	BSN8	0,5	-5,8	24,9
	BSN9	0,5	-5,8	24,9
Bongongo	BSB1	1,3	-8,4	22,2
	BSB2	1,1	-8,4	22,2
	BSB3	1,2	-7,9	22,7
	BSB4	2,0	-6,4	24,3
	BSB5	1,2	-8,3	22,3

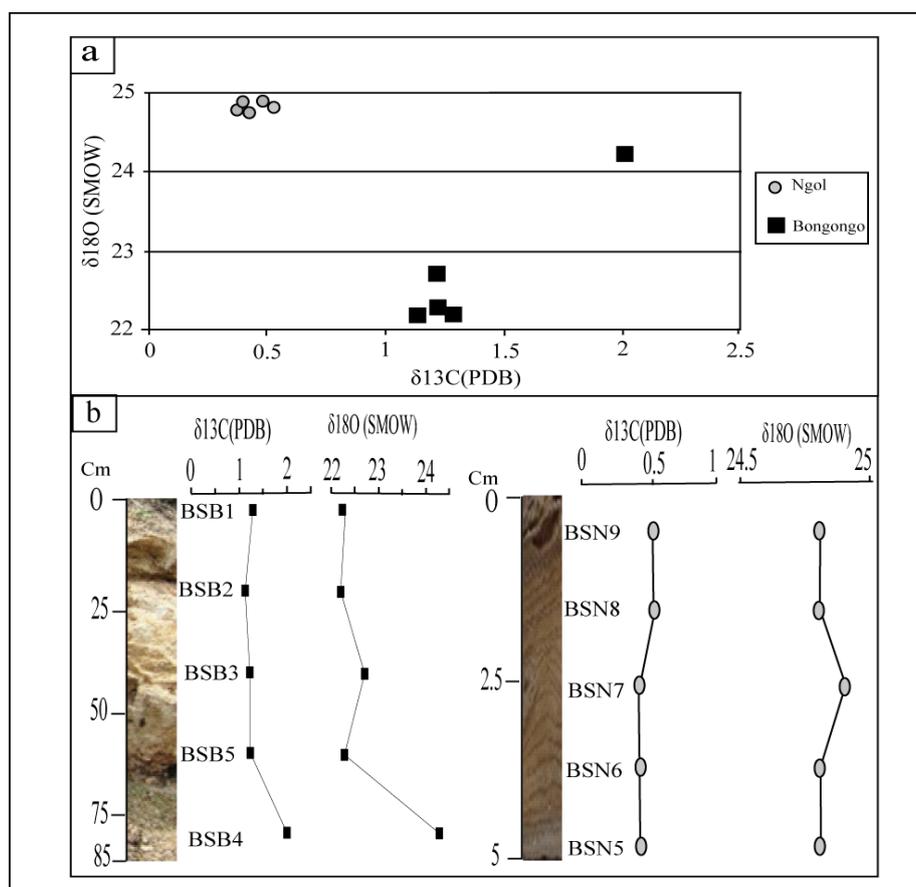


Figure 19. Diagramme de Harker des teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ (a). Variation des teneurs en $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$ sur les affleurements de travertin de Ngol et Bongongo (b)

IV.8- Analyses physico-chimiques des eaux de Ngol

Les données collectées sur la qualité de l'eau, ont porté essentiellement sur le site de Ngol, le long du cours d'eau EKO où affleurent les travertins et aux points d'exsurgence.

IV.8.1- Données des paramètres physiques *in situ* des eaux de Ngol

Deux sources hydrothermales ont été identifiées dans la zone d'étude. Les deux sources très proches se rejoignent et forment un torrent qui se jette dans le cours d'eau Eko (Fig. 22). Les paramètres suivants ont été mesurés au point d'exsurgence et dans le lit du cours d'eau "Eko" (Tableau XVII).

IV.8.1.1- Température

La température varie entre 31,2°C (BSE 01) au niveau de la source 1 et 23,3°C (BSE 05) en amont de la rivière Eko. Au niveau de la seconde source, la température est égale à 27,8°C (BSE 02). Au point de confluence des eaux de sources (BSB3) et celle de la rivière Eko (BSB4), la température est respectivement égale à 26,5°C et 24°C. En aval de cours d'eau, les échantillons BSE 06 et BSE 07 ont des températures respectivement égales à 25°C et 24°C.

IV.8.1.2- pH

Le Potentiel d'Hydrogène augmente de la source vers l'aval de la rivière Eko. Le pH est légèrement acide au niveau des sources, soit 6,51 pour BSE 01 et 6,93 pour BSE 02. Le pH au niveau du torrent créé par les deux sources est de 7,97 (BSE 03). Au niveau de la confluence, l'échantillon BSE 04 a un pH de 8,42. L'échantillon en amont de la confluence titre à un pH égal à 8,28 (BSE 05). En aval de la rivière Eko, à partir de la confluence, le pH est respectivement égal à 8,56 et 8,80 pour les échantillons d'eau BSE 06 et BSE 07.

IV.8.1.3- Conductivité

La conductivité est très élevée au niveau des sources avec des valeurs de l'ordre de 1500 µS/cm et 1171µS/cm, respectivement pour les échantillons BSE 01 et BSE 02. Ce paramètre a une valeur de 1081 µS/cm dans les eaux du torrent formé par les deux sources (BSE 03). A la confluence (BSE 04), la conductivité est égale à 530 µS/cm. En amont de ce point, l'échantillon d'eau (BSE 05) a une conductivité égale à 392 µS/cm. Les échantillons BSE 06 et BSE 07 situés en aval du point de confluence ont des valeurs respectives de 465 µS/cm et 230 µS/cm.

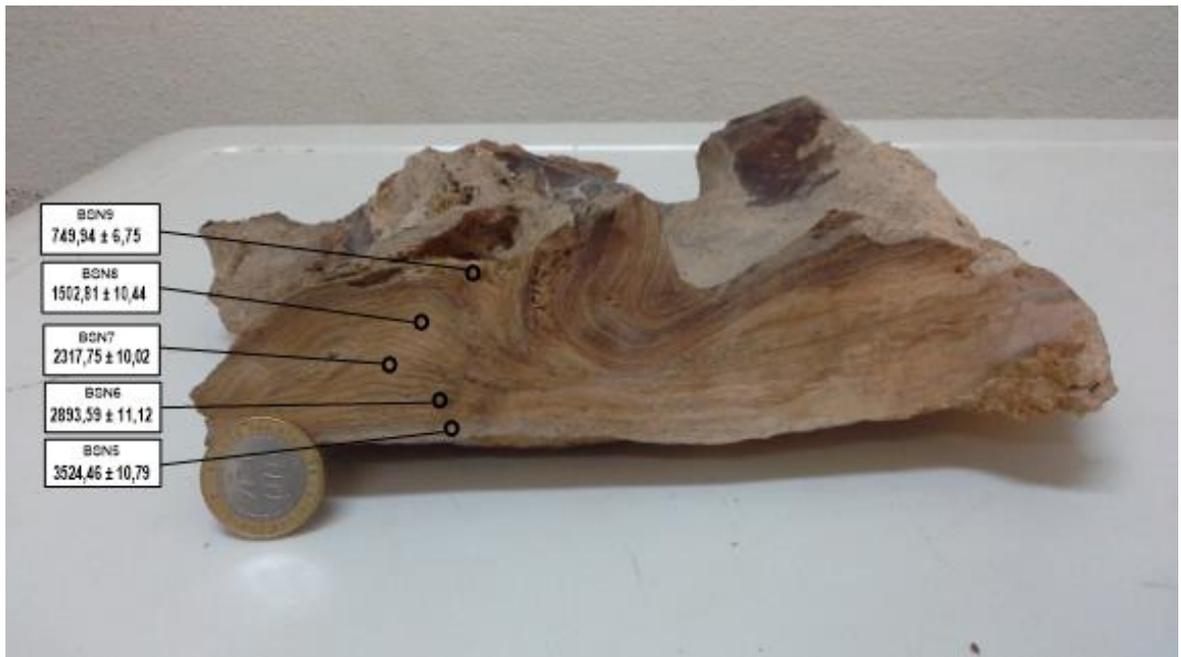


Figure 20. Position et âges (ka b2k) des différents points d'échantillonnages effectués sur un placage travertineux de Ngol.

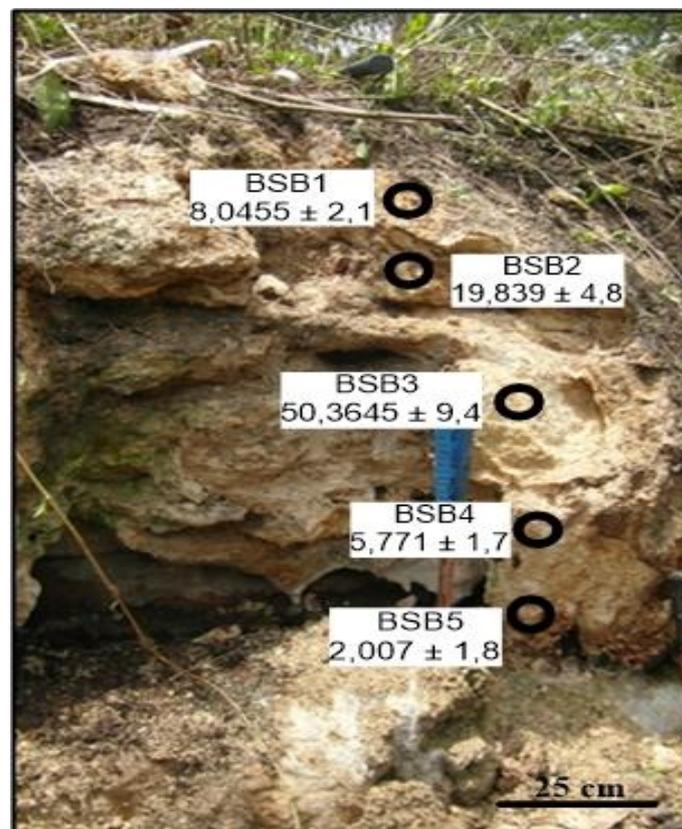


Figure 21. Position et âges (ka b2k) des différents points d'échantillonnages effectués sur la butte travertineuse de Bongongo.

Tableau XVI: Teneur en U et Th, rapports isotopiques et âges des dépôts des travertins de Ngol et de Bongongo.

Localisation	Echantillons	^{238}U (ppb)	^{232}Th (ppb)	$(^{230}\text{Th}/^{232}\text{Th})$	$(^{230}\text{Th}/^{238}\text{U})$	Age brut (ka b2k)	Age (ka b2k)
Ngol	BSN9	424,52 ± 3,45	352,96 ± 3,16	0,49 ± 0,04	0,112 ± 0,001	11,87 ± 0,12	749,9451 ± 6,75
	BSN8	324,78 ± 0,31	106,64 ± 0,79	0,45 ± 0,10	0,046 ± 0,001	4,97 ± 0,04	1502,8065 ± 10,44
	BSN7	407,44 ± 3,37	101,60 ± 0,92	0,60 ± 0,04	0,049 ± 0,004	5,03 ± 0,04	2317,7512 ± 10,02
	BSN6	362,17 ± 2,93	401,52 ± 4,06	0,31 ± 0,02	0,096 ± 0,007	10,12 ± 0,09	2893,5947 ± 11,12
	BSN5	468,41 ± 0,73	202,89 ± 0,62	0,47 ± 0,03	0,067 ± 0,004	6,92 ± 0,05	3524,4634 ± 10,79
Bongongo	BSB1	57,29 ± 0,02	11,24 ± 0,03	2,45 ± 0,03	0,150 ± 0,002	12,15 ± 0,17	8,05 ± 2,19
	BSB2	59,89 ± 0,05	26,77 ± 0,10	2,26 ± 0,10	0,334 ± 0,002	29,47 ± 0,22	19,84 ± 4,88
	BSB3	76,56 ± 0,03	75,68 ± 0,17	2,13 ± 0,01	0,658 ± 0,003	69,34 ± 0,54	50,36 ± 9,40
	BSB4	65,02 ± 0,02	8,21 ± 0,07	1,36 ± 0,04	0,072 ± 0,002	5,43 ± 0,18	2,01 ± 1,88
	BSB5	50,15 ± 0,40	9,94 ± 0,02	2,26 ± 0,02	0,115 ± 0,001	9,19 ± 0,09	5,77 ± 1,78

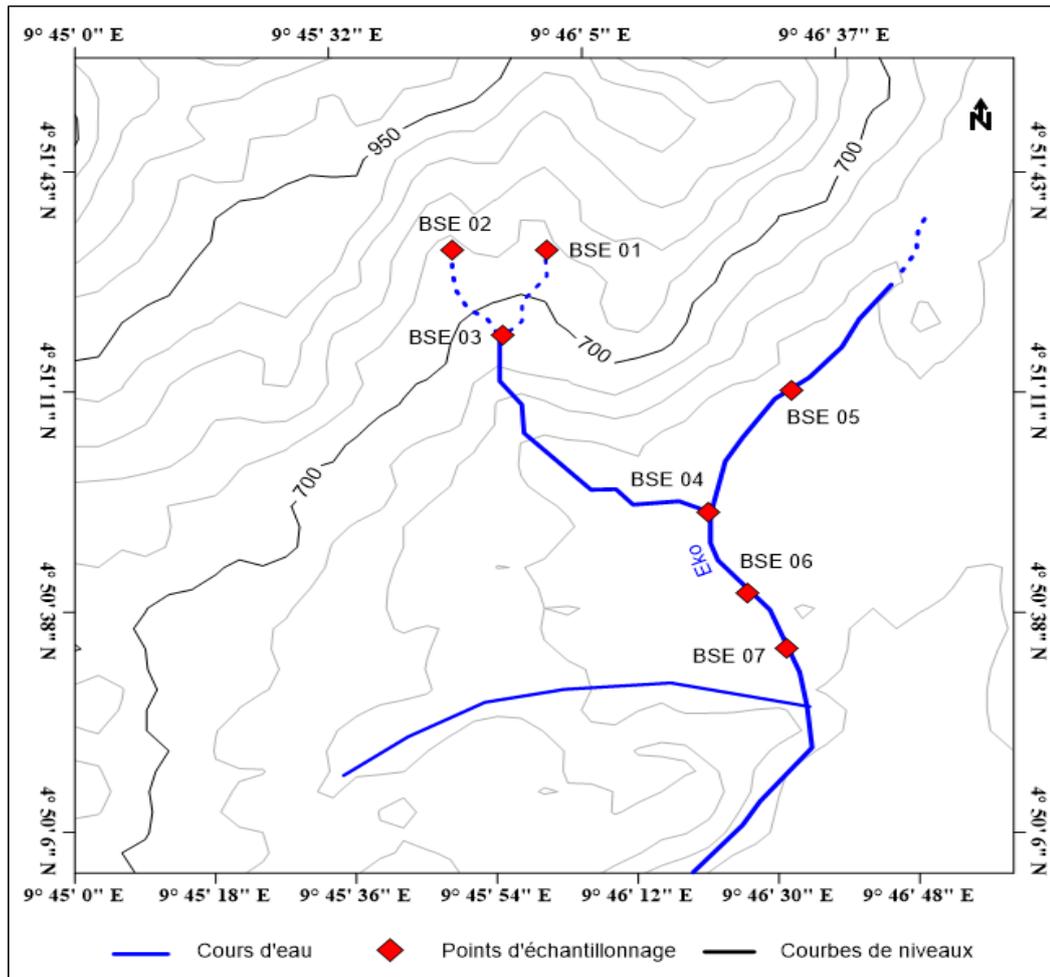


Figure22. Carte d'échantillonnage des eaux du site de Ngol.

IV.8.1.4- Salinité

La salinité présente de très faible valeur dans tous les échantillons. Les teneurs les plus élevées sont enregistrées au niveau des différentes sources, qui titrent respectivement à des pourcentages de salinité de 0,10 % et 0,09 % pour les échantillons BSE 01 et BSE 02. Les échantillons BSE 03 et BSE 04 ont des teneurs de salinité respectivement égales à 0,06 et 0,03 %. Le long de la rivière Eko, d'amont en aval, à partir de la confluence, on a des teneurs de salinité égales à 0,02 % pour les échantillons BSE 05 et BSE 06. L'échantillon BSE7 à une teneur de salinité égale à 0,01%.

IV.8.1.5- Taux d'oxygène dissout

Le taux d'oxygène dissout est élevé au niveau des sources avec les teneurs égales à 18,5 mg/l et 15,2 mg/l respectivement pour les échantillons BSE 01 et BSE 02. Les échantillons BSE 03 et BSE 04 présentent respectivement un taux d'oxygène dissout de l'ordre de 6,2 mg/l

et 5,4 mg/l. A la confluence, le taux d'oxygène dissout est de 5,4 mg/l (BSE 05). Ces teneurs sont égales à 4,8 mg/l dans l'échantillon BSE 06 et 4,7 mg/l dans l'échantillon BSE 08.

Tableau XVII: Résultats des paramètres physiques mesurés *in situ* des eaux de Ngol.

Echantillons	T (°C)	pH	Conductivité (µS/cm)	Salinité (%)	Oxygène dissout (mg/l)
BSE 01	31,2	6,51	1500	0,1	18,5
BSE 02	27,8	6,93	1171	0,09	15,2
BSE 03	26,5	7,97	1081	0,06	6,2
BSE 04	24	8,42	530	0,03	5,4
BSE 05	23,3	8,28	392	0,02	5,4
BSE 06	25	8,56	465	0,02	4,8
BSE 07	24	8,8	230	0,01	4,7

IV.8.2- Données des paramètres physiques et chimiques calculés en laboratoire des eaux de Ngol

Les données des paramètres physiques et chimiques calculées en laboratoire sont reprises dans le tableau XVIII.

IV.8.2.1-Paramètres physiques obtenus en laboratoire

Le pH

Le pH calculé de la première source (BSE 01) est de 6,64, tandis que la deuxième source BSE 02 a un pH de 7,42. Le pH calculé au niveau du torrent créé par les deux sources (BSE 03) est de 7,43. L'échantillon en amont de la confluence titre pour un pH calculé de 8,72 (BSE 05). Ce pH est égal à 8,41 au niveau de la confluence (BSE 03). Les échantillons d'eau BSE 06 et BSE 07 situés en aval de la zone de confluence ont respectivement des pH calculés de 8,47 et 9,43.

Conductivité

La conductivité est très élevée au niveau des sources avec des valeurs de l'ordre de 2950 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 1649 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivement pour les échantillons BSE 01 et BSE 02. Ce paramètre est de 1854 $\mu\text{S}/\text{cm}$ au niveau du filet d'eau généré par les eaux des deux sources (BSE 03). Au niveau de la confluence, la conductivité est de 919 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (BSE 04). En amont de la zone de confluence filet d'eau-rivière Eko, l'échantillon BSE 05 titre pour une conductivité égale à 665 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Les échantillons BSE 06 et BSE 07 situés en aval du cours d'eau titrent respectivement pour des teneurs de conductivité de 792 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et 380 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Alcalinité

Les teneurs en alcalinité des échantillons des eaux des sources sont respectivement de 980 $\mu\text{E}/\text{l}$ et 600 $\mu\text{E}/\text{l}$ pour les échantillons BSE 01 et BSE 02. L'échantillon BSE 03 des eaux prélevées au point de rencontre des eaux des deux sources a une alcalinité de 763 $\mu\text{E}/\text{l}$. l'échantillon BSE 05 prélevé en amont de la confluence, rivière Eko et filet d'eau généré par les deux sources, a une alcalinité de 88 $\mu\text{E}/\text{l}$. L'alcalinité est égale à 140 $\mu\text{E}/\text{l}$ au point de confluence rivière Eko-filet d'eau des sources (BSE 04). Les échantillons BSE 06 et BSE 07, prélevés en aval de la zone de confluence ont des teneurs en alcalinité de 95 $\mu\text{E}/\text{l}$ et 18 $\mu\text{E}/\text{l}$ respectivement.

Taux de matière en suspension

Le taux de matière en suspension varie entre 62 mg/l (BSE 01) et 4 mg/l (BSE 06). Les valeurs intermédiaires sont de l'ordre de 14 mg/l dans l'échantillon BSE 03, 12 mg/l pour BSE 05 et 10 mg/l pour les échantillons BSE 02, BSE 04 et BSE 07.

Titre hydrotimétrique

Le titre hydrotimétrique ou dureté de l'eau varie entre 189,1 °F dans l'échantillon BSE 01 et 26,31 °F dans l'échantillon BSE 07. L'échantillon BSE 02 titre pour une dureté égale à 72,86 °F, tandis que BSE 03 titre pour une valeur de dureté égale à 96,32 °F. Les échantillons BSE 04, BSE 05 et BSE 06 titrent pour des valeurs de dureté respectivement égales à 56,17°F, 43,98 °F et 73,32 °F.

IV.8.2.2- Paramètres chimiques

IV.8.2.2.1- Les cations

Na⁺

L'ion sodium présente des valeurs de concentrations qui varient entre 239,5 mg/l (BSE 02) et 9,28 mg/l (BSE 05). Les valeurs de concentration en cet élément sont égales à 119,9 mg/l dans l'échantillon BSE 01, 110 mg/l dans l'échantillon BSE 03 et 38,90 mg/l dans l'échantillon BSE 04. Les échantillons BSE 06 et BSE 07 présentent des valeurs de concentration respectivement égales à 73,32 mg/l et 13,21 mg/l.

NH₄⁺

Les concentrations d'ammonium varient entre 336,4 mg/l dans l'échantillon BSE 01 et 49,65 mg/l dans l'échantillon BSE 07. Le point de rencontre entre les deux sources (BSE 03) titre pour une concentration de 212,3 mg/l. Au niveau de la confluence entre les eaux de sources et les eaux de la rivière Eko (BSE 04), la concentration en ion ammonium est de 120,3 mg/l. Ces concentrations sont égales à 198,9 mg/l dans l'échantillon BSE 02, 80,93 mg/l dans BSE 05 et 91,29 mg/l dans l'échantillon BSE 06.

K⁺

Au niveau des sources les concentrations en cet élément sont égales à 101,8 mg/l et 174,9 mg/l, respectivement pour les échantillons BSE 01 et BSE 02. Le point de rencontre des deux sources (BSE 03) a une valeur de concentration 78,67 mg/l. Au point de confluence (BSE 04), la teneur en ion potassium est égale à 71,38 mg/l. Les échantillons BSE 05, BSE 06 et BSE 07 présentent respectivement des valeurs de concentration de 25,28 mg/l, 164,3 mg/l et 48,70 mg/l.

Mg²⁺

Les concentrations en cet élément sont respectivement égales à 165,3 mg/l et 98,08 mg/l au niveau de la source 1 (BSE 01) et la source 2 (BSE 02). Ces teneurs sont égales à 38,70 mg/l au point BSE 03 et 53,26 mg/l au point d'échantillonnage BSE 05. Les concentrations en Mg²⁺ dans les échantillons, BSE 04, BSE 06 et BSE 07 sont respectivement égales à 12,37 mg/l, 24,48 mg/l et 26,63 mg/l.

Tableau XVIII: Résultats des analyses physico-chimiques des eaux du site de Ngol

Echantillons	pH	Cond	Alc	MES	Dureté	Cations					Anions					
						Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	PO ₄ ³⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
		μS/cm	μE/l	mg/l	°F	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
BSE 01	6,64	2950	980	62	189,1	119,9	336,4	101,8	165,3	484,6	2,319	14,5	0	0	93,66	3,782
BSE 02	7,42	1640	600	10	72,86	239,5	198,9	174,9	98,08	130	1,44	12,14	0	0	56,86	0,61
BSE 03	7,43	1854	763	14	96,32	110	212,3	78,67	38,7	321,9	1,69	16,22	0	0	115,5	0,854
BSE 04	8,41	919	140	10	56,71	38,9	120,3	71,38	12,37	204,5	0,62	7,288	0	0	28,36	0,61
BSE 05	8,72	665	88	12	43,98	9,284	80,93	25,28	53,26	88,27	0,362	3,589	0	0	13,19	0,732
BSE 06	8,42	792	95	4	41,22	73,32	91,29	164,3	24,48	124,7	0,511	5,05	0	0	20,61	0,244
BSE 07	9,43	380	18	10	26,31	13,21	49,65	48,7	26,63	61,45	0,261	2,72	0	0	9,73	0,61

Tableau XIX : Matrice de corrélation des éléments physico-chimiques des eaux de Ngol

	Na ⁺	NH ⁴⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	pH	Cond	Alc	MES	Durété
Na⁺	1,00													
NH⁴⁺	0,62	1,00												
K⁺	0,77	0,30	1,00											
Mg²⁺	0,55	0,84	0,26	1,00										
Ca²⁺	0,29	0,91	0,06	0,66	1,00									
F⁻	0,67	0,99	0,32	0,80	0,89	1,00								
Cl⁻	0,70	0,89	0,33	0,57	0,80	0,94	1,00							
SO₄²⁻	0,56	0,86	0,19	0,52	0,83	0,92	0,97	1,00						
HCO₃⁻	0,18	0,83	-0,04	0,86	0,85	0,76	0,52	0,54	1,00					
pH	-0,73	-0,97	-0,45	-0,78	-0,84	-0,97	-0,92	-0,86	-0,69	1,00				
Cond	0,61	1,00	0,30	0,85	0,92	0,99	0,89	0,87	0,83	-0,97	1,00			
Alc	0,68	0,97	0,29	0,78	0,86	1,00	0,95	0,94	0,72	-0,95	0,97	1,00		
MES	0,18	0,83	-0,04	0,86	0,85	0,76	0,52	0,54	1,00	-0,69	0,83	0,72	1,00	
Durété	0,42	0,97	0,15	0,86	0,95	0,93	0,78	0,78	0,93	-0,89	0,97	0,91	0,93	1,00



Les concentrations en cet élément sont respectivement de 484,6 mg/l et 130 mg/l dans les échantillons BSE 01 et BSE 02. Aux points de prélèvement BSE 03 et BSE 04, les concentrations respectives sont 321,9 mg/l et 204,5 mg/l. En amont du point de confluence, l'échantillon BSE 05 a une concentration de 88,27 mg/l. Les échantillons respectifs BSE 06 et BSE 07 situés en aval du point de confluence ont des concentrations respectives de 124,7 mg/l et 61,45 mg/l.

IV.8.2.3-Les anions



Les teneurs en fluor oscillent entre 2,319 mg/l (BSE 01) et 0,261 mg/l (BSE 07). Les échantillons BSE 02 et BSE 03 titrent pour des valeurs de concentrations égales respectivement à 1,440 mg/l et 1,690 mg/l. Les autres échantillons (BSE 04, BSE 05 et BSE 06) présentent des valeurs de concentrations sensiblement égales à 0,5 mg/l.



Les teneurs en chlorure des échantillons BSE 01, BSE 02 et BSE 03 sont respectivement 14,50 mg/l, 12,14 mg/l et 16,22 mg/l. BSE 05 et BSE 07 ont des teneurs égales à 3,589 mg/l et 2,720 mg/l. Tandis que les échantillons BSE 04 et BSE 06 titrent pour des valeurs de concentration de 7,288 mg/l et 5,050 mg/l respectivement.



Les teneurs en sulfate atteignent 93,66 mg/l et 115,5 mg/l dans les échantillons BSE 01 et BSE 03 respectivement. Ces valeurs sont égales à 13,19 mg/l et 9,973 mg/l pour les échantillons BSE 05 et BSE 07. Les échantillons BSE 02 et BSE 04 titrent respectivement pour 56,88 mg/l et 28,36 mg/l.



La teneur en cet élément est égale à 3,782 mg/l au niveau de la source 1 (BSE 01). Tous les autres points échantillonnage ont des teneurs inférieures à 1 mg/l.

CHAPITRE V : INTERPRETATION ET DISCUSSION

V.1- Environnement de formation et conditions de dépôt des travertins

La morphologie des dépôts de travertins est étroitement liée à leurs environnements de dépôts. L'abondance, la pérennité et la qualité des eaux sont sans doute les facteurs essentiels qui font la spécificité des systèmes travertineux actifs, qu'ils soient alluviaux, de sources, en pente, cascading ou palustres.

L'aspect général, la morphologie, la configuration des dépôts de travertins et les différentes variétés de faciès confèrent aux travertins de Ngol et Bongongo une variété d'environnement de dépôt.

V.1.1-Site 1 : Ngol

A Ngol, les travertins précipitent dans un environnement fluvial à partir de deux sources thermales de températures respectivement égales à 27,8°C à 31,2°C. Le modèle fluvial, communément utilisé pour les dépôts de tufs a été proposé pour la première fois par Özkul et al. (2014) pour caractériser les dépôts de travertin dans un milieu fluvial en Méditerranée Orientale. La présence des travertins à Ngol se limite aux abords des deux sources hydrothermales qui produisent de l'eau fortement chargée en Ca^{2+} et dans le lit du cours d'eau situé en contre bas.

L'étude des dépôts de travertin le long du cours d'eau et aux abords des sources révèle leur présence dans les environnements de cascades ou chutes, de pentes, barrages contrairement aux modèles de sédimentation antérieurs suggérés pour les systèmes d'exurgence et de résurgence précipitant les travertins (Martin-Algarra et al., 2003; Pedley, 2009).

V.1.1.1- Environnements de pente (proximal)

Les eaux thermales qui s'échappent de la zone de résurgence se refroidissent rapidement et dégazent. À mesure que la température baisse, l'environnement est plus propice à la colonisation bactérienne et une gamme de précipités plus variée se développe souvent. Leurs morphologies sont contrôlées par la morphologie sous-jacente, soit des dépôts de pentes légèrement inclinés, soit des pentes raides autour des marges de failles de graben.

Guo et Riding (1998) ont suggéré une classification alternative utilisant une approche de systèmes de dépôt pour les gisements de Rapolano Terme en Italie. La forme finale du

système de dépôt de pente de travertin est contrôlée à court terme par la morphologie sous-jacente, mais des taux de dépôt élevés l'enterrent rapidement. Ce processus entraîne le dépôt de corps lobés à inclinaison variable, caractérisé par des pentes en terrasses lisses à bien développées dans leur partie frontale (Chafetz et Folk, 1984; Guo et Riding, 1998). Les eaux s'écoulent généralement sur toute la surface de la terrasse en feuilles laminaires. Les interactions entre la morphologie préexistante et évolutive, la vitesse d'écoulement et les composants biologiques entraînent le dépôt d'une gamme variée de lithofaciès de travertin (par exemple, croûte cristalline, arbustes, bulles enrobées et couches minces de papier). Si le débit fluctue, des parties de la surface peuvent être exposées à des conditions subaériennes et, selon la période d'exposition, peuvent se fissurer partiellement ou être modifiées par voie pédogénique (feuilles autobréciées et horizons paléosol plus matures). Lorsque l'écoulement libre de l'eau thermale devient confiné, une accélération verticale rapide du travertin se produit le long des marges du canal. Dans ce cas, un écoulement turbulent provoque un dégazage physicochimique (précipitation calcitique le long des marges du canal et accumulation de dépôts de feuilles laminaires le long de la base du canal). Ce dégazage entraîne rapidement la croissance verticale de chenaux élevés, à faibles sinuosités, qui peuvent mesurer plus épais que la terrasse environnante et s'étale sur des centaines de mètres («canaux construits par soi-même», Altunel et Hancock, 1993).

V.1.1.2- Environnements intermédiaires

Les environnements intermédiaires couvrent les parties des systèmes fluviaux situées à des distances considérables des résurgences (Perri et al., 2011; Manzo et al., 2012). Les eaux ici sont généralement sous-saturées; par conséquent, il faut s'attendre à peu de précipitations carbonatées. Cependant, d'autres mécanismes encourageant les précipitations dans un réseau hydrographique comprennent l'évaporation dans les zones couvertes et la colonisation extensive à la fois par les biofilms et la végétation aquatique (Perri et al., 2011; Manzo et al., 2012). De plus, les étapes morphologiques le long des cours d'eau entraînent également une turbulence accrue et entraînent une libération supplémentaire de dioxyde de carbone, encourageant ainsi les précipitations physico-chimiques. Les petites cascades et les barrages sont les morphotypes les plus représentatifs (Lojen et al., 2004; Fig. 23). Malheureusement, il est souvent difficile de distinguer les barrages qui se forment à proximité des résurgences de ceux qui se développent dans ces zones où les processus physico-chimiques sont plus actifs.

Les zones en amont de ces cascades et de ces barrages se caractérisent souvent par des eaux de faible énergie ou des eaux stagnantes. Les bactéries planctoniques et les algues abondent dans ces milieux à faible consommation d'énergie et elles développent souvent une tendance à blanchir en particulier pendant la saison sèche (Thompson et al., 1997; Ohlendorf et Sturm, 2001; Dittrich et al., 2004). Ce blanchiment est causé par le processus métabolique microbien planctonique, qui a provoqué la précipitation des mini cristaux de micrite et contribuer à des volumes considérables de boues carbonatées. L'évaporation concentre également les cations près de l'interface air-eau, améliorant encore le processus de précipitation des carbonates. La colonisation extensive des biofilms de la végétation aquatique marginale est également en mesure de favoriser la précipitation des carbonates sous forme de minces lamines autour des noyaux détritiques (oncoïdes superficiels) et les macrophytes semi-aquatiques (oncoïdes cylindriques) dans les environnements intermédiaires.

V.1.1.3- Environnements distaux

En aval du cours d'eau Eko, les eaux perdent progressivement leur carbonate de calcium dissous, et leur capacité à déposer de la calcite est réduite. Dans les environnements distaux, les dépôts de travertins altérés dominent mais peuvent se diluer progressivement avec d'autres apports clastiques (Ortiz et al., 2009; Capezzuoli et al., 2010). Là où elles sont présentes, les travertins détritiques se développent généralement dans les vallées planes du cours d'eau. De profil, les dépôts présentent des canalisations interpénétrées, des structures de barres de canaux à petite échelle et des formes d'ondulation occasionnelles. Les dépôts sont généralement bien triés, mais se dégradent rapidement en aval en particules plus fines, car les clastes de tufs individuels sont facilement abrasés, en particulier en présence d'un composant silico-clastique.

V.1.2-Site 2 : Bongongo

La fluctuation du taux de saturation des minéraux carbonatés dans les fluides hydrothermaux ascendants et la profondeur de la zone de dégazage influencent la précipitation des phases de travertin dans les systèmes de sources riches en CO₂. Une explication possible de la précipitation variable dans le temps des carbonates hydrothermaux est proposée par Dilsiz et al. (2004) dans les sources thermales de Pamukkale en Turquie. Cette explication pourrait être partiellement liée aux précipitations des travertins de Bongongo. Les variations du climat en particulier pendant les saisons pluvieuses et le volume d'eau souterraine froide qui se mélange

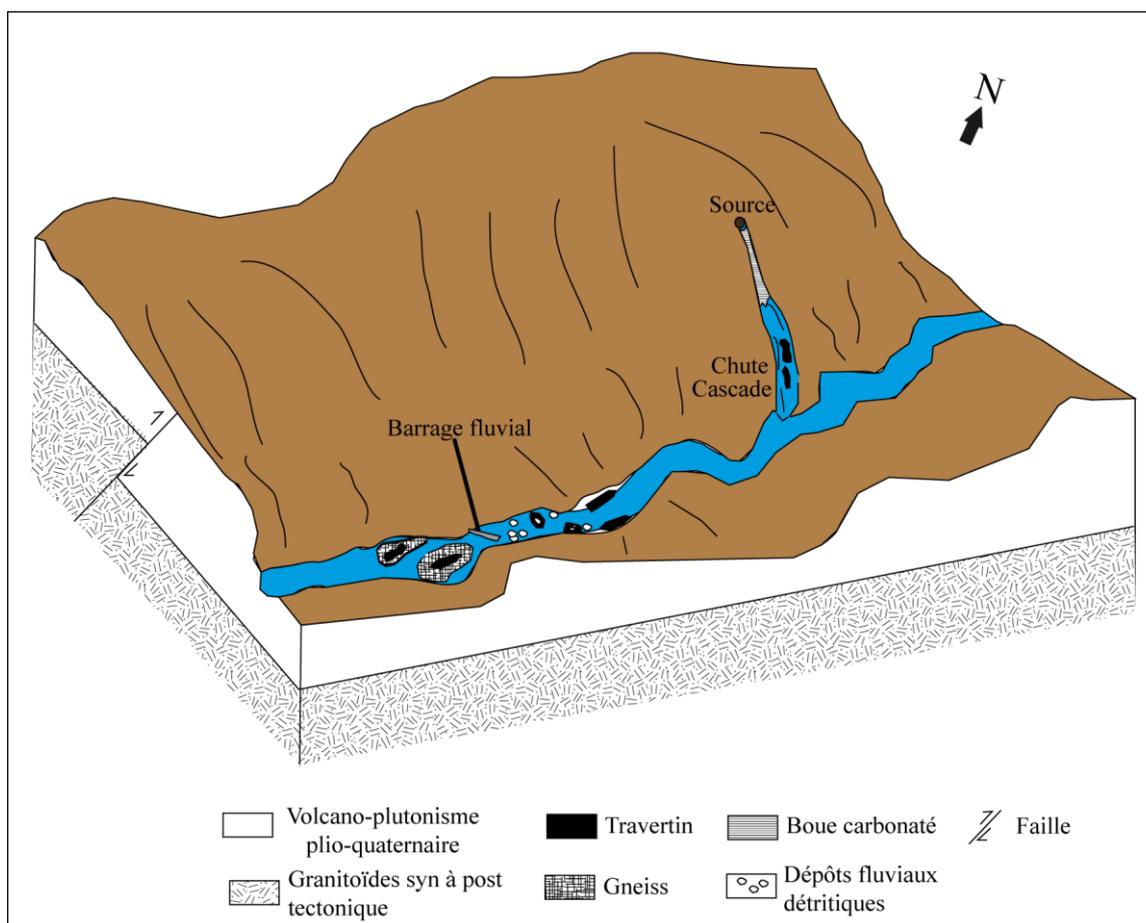


Figure 23. Modèle de dépôt des travertins de Ngol

à la remontée de fluides thermiques plus profonds vers la surface, peuvent être liés à ces changements. La précipitation des travertins à la surface, selon Rihs et al. (2000) peut se déclencher dans des zones d'ébullition moins profondes pendant les phases humides. Inversement, lors des phases plus sèches, la précipitation des carbonates est souterraine par suite d'une chute de la nappe phréatique ou d'une réduction du mélange des fluides et de l'approfondissement de la zone de dégazage.

A Bongongo, l'eau de source est du type chlorobarbonate de sodium ($\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$, $\text{Na}^+ > 50\%$ de cations). Elle émerge avec des bulles de gaz bouillantes et a une température supérieure à 40°C . Même si l'hydrologie du système géothermique de Bongongo est incertaine (Le Maréchal, 1976; Tchoua, 1977), une zone de dégazage peu profonde apparaît évidente. Le manteau sous-jacent à la ligne volcanique du Cameroun contient du CO_2 et d'autres gaz qui chargent les fluides thermiques profonds, lorsqu'ils se déplacent le long des fractures et des failles. Ces fluides thermiques profonds chargés de gaz se mélangent à des eaux souterraines

diluées, froides et moins profondes, à diverses profondeurs, en direction de la surface, sous forme de sources chaudes (Darling et al., 1996). Ces fluides peuvent avoir un point de dégazage près de la surface dans des conditions de pression hydrostatique réduite. Même si la première profondeur de dégazage et l'expulsion des gaz et de la vapeur (principalement CO₂ et vapeur) sont incertaines, le dégazage lié à l'élimination du CO₂ pourrait potentiellement contrôler la précipitation du carbonate au point d'exurgence à Bongongo. Les fluides ascendants saturés de silice ou de minéraux carbonatés différeront essentiellement par leur vitesse d'écoulement, leur altération hydrothermale, leur température, leur pression, leur pH et les facteurs P_{CO2}. Ces facteurs peuvent définir l'occurrence du minéral précipité, sa composition et la profondeur des précipitations (souterraines ou de surface) (Renaut et al., 2013).

L'origine des dépôts de travertins de Bongongo est influencée par les variations de la profondeur de dégazage et les changements dans la composition chimique du fluide. Pendant les saisons sèches, il y a une réduction de la circulation hydrothermale, du ruissellement et du mélange des fluides ascendants avec les eaux de surface. En conséquence, les précipitations sont faibles ou nulles (Fig. 23a). La chute de la nappe phréatique pendant les périodes sèches, diminuera la décharge diluée et créera une zone de dégazage plus profonde qui augmentera en fait la concentration en CO₂ des fluides ascendants. Les fortes concentrations de CO₂ des eaux ascendantes à la surface peuvent également produire de l'acidité en profondeur (Dilsiz et al., 2004). Le dégazage en profondeur (perte de CO₂) peut être induit par la saturation et une perte supplémentaire de CO₂ lors de l'ébullition des fluides ascendants, lorsqu'ils se déplacent vers la surface (Rihs et al., 2000). Le dégazage et l'élimination du CO₂ entraîneront une augmentation soudaine du pH, de la précipitation du CaCO₃ et de la sursaturation, principalement au niveau des canaux situés directement au-dessus de la zone d'ébullition. Les fluides dépourvus de Ca²⁺ atteignent la surface sous forme d'eaux de source Na-HCO₃ ayant une concentration élevée en CO₂ (Fig. 24a). En comparaison, les conditions sèches peuvent généralement ne pas convenir à la précipitation du travertin à Bongongo.

Inversement, les conditions humides favoriseront la zone de dégazage peu profonde près de la surface, car les eaux montantes se mélangent aux eaux souterraines fraîches et denses en raison du mouvement ascendant de la nappe phréatique causé par les précipitations (Fig. 24b). Cette condition favorise l'élimination rapide du CO₂ conduisant à la précipitation du CaCO₃ dans la surface peu profonde et à l'évacuation autour de la zone de dégazage. Une augmentation importante des précipitations submerge la source chaude de Bongongo en diluant l'eau des marais (Fig. 24c), qui peut déjà contenir des ions calcium. Le mélange entre le fluide ascendant

et l'eau marécageuse diluée peut diminuer ou ralentir la précipitation des travertins due à la submersion de la source.

La transition de conditions humides à sèches aurait été optimale pour la précipitation de carbonate. Dans ces conditions, le niveau du marais aurait progressivement diminué, tandis que la recharge diluée et le mélange avec les fluides hydrothermaux auraient diminué (Fig. 24b). Par conséquent, la réduction de la recharge due au ruissellement pourrait avoir abaissé la zone d'ébullition, ce qui aurait amélioré la précipitation de la calcite. Dans de telles conditions, les fluides déchargés pourraient initialement précipiter la calcite subaérienne, mais le taux de précipitation des carbonates pourrait également diminuer à mesure que la concentration totale de Ca dans l'eau de source diminue graduellement.

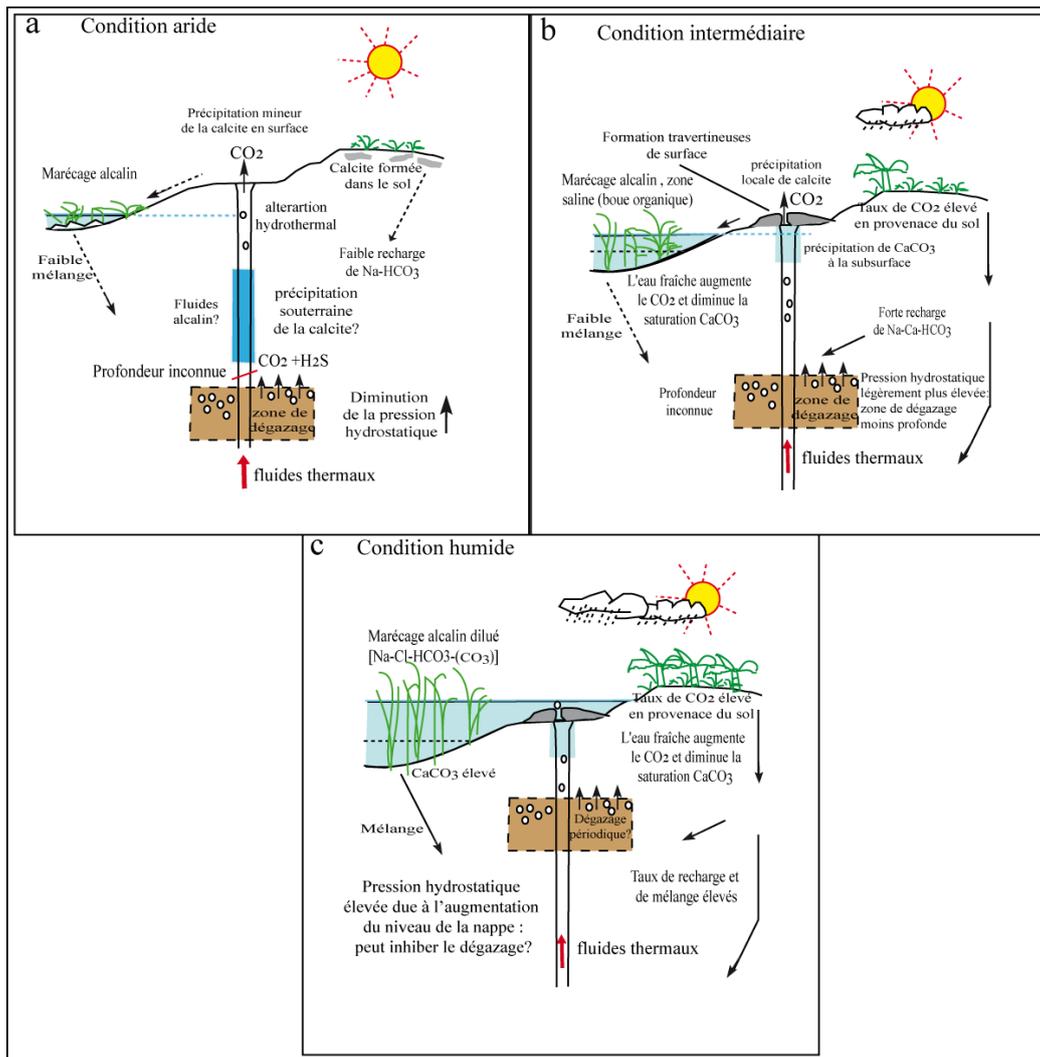


Figure 24. Modèle montrant les processus contrôlant la précipitation des travertins de Bongongo

V.2- Facteurs de précipitation des travertins

La précipitation des travertins est influencée par de nombreux paramètres tels que la température, l'hydrodynamique (vitesse et hauteur d'eau) et la composition de la solution ou la $p\text{CO}_2$. En général, lorsque la précipitation est lente et que l'indice de saturation de la calcite (IS) est faible (Coplen, 2007), l'équilibre isotopique va être atteint et le facteur de fractionnement va seulement dépendre de la température. Cependant, dans la plupart des cas « naturels », ce sont les processus cinétiques qui dominent (Kele et al., 2008, 2011), en raison du dégazage extrêmement important qui entraîne une précipitation très rapide, mais aussi des indices de saturation élevés (Wolthers et al., 2008, 2012). Dans ce cas, l'interprétation des données isotopiques est beaucoup plus complexe, le fractionnement cinétique ne dépendant plus seulement que de la température, mais également de nombreux paramètres comme le pH, l'indice de saturation, la vitesse de dégazage ou la force ionique (Wolthers et al., 2012).

V.2.1- Isotopes stables de l'Oxygène 18

La composition en isotope de l'Oxygène des travertins en relation avec la composition et la température des fluides à partir desquelles précipitent les travertins, ont été étudiées par divers auteurs (Turi, 1986; Minissale et al., 2002; Minissale, 2004; Newell et al., 2005; Crossey et al., 2006; Kele et al., 2011; Yan et al., 2012; Williams et al., 2013; Özkul et al., 2014; Sun et al., 2014b; Wang et al., 2014).

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des travertins sont contrôlées par la température et la composition isotopique de l'oxygène de l'eau à partir de laquelle précipitent les travertins. Ces conditions sont à leur tour affectées par :

- 1) le mélange entre les eaux souterraines de profondeur et de surface;
- 2) les interactions eau-roche le long des voies d'écoulement des eaux souterraines;
- 3) le mélange des eaux souterraines avec l'eau météorique;
- 4) l'évaporation.

Le mélange entre les eaux souterraines et les eaux de surface peut entraîner des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ globalement plus faibles, que ce soit pour l'eau ($\delta^{18}\text{O}_w$) ou pour les travertins ($\delta^{18}\text{O}_c$). Une eau avec une température élevée entraîne des faibles valeurs de $\delta^{18}\text{O}_w$ et $\delta^{18}\text{O}_c$, tandis qu'une eau à basse température conduit à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_w$ et $\delta^{18}\text{O}_c$ plus élevées. Les taux d'évaporation et de dépôt élevé de travertin se traduisent par des valeurs de $\delta^{18}\text{O}_c$ plus élevées

(Turi, 1986; Pentecost, 2005; Kele et al., 2011; Yan et al., 2012; Özkul et al., 2014; Sun et al., 2014b; Wang et al., 2014).

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_c$ obtenues dans les échantillons de travertins de Bongongo et de Ngol sont très faibles et se répartissent en deux gammes (-6 ‰ et -8 ‰ V-PDB). Ces faibles valeurs suggèrent d'une part que le mélange entre les eaux souterraines et les eaux de surfaces ainsi que changements de température de l'eau ont joué un rôle important dans la précipitation des travertins de Bongongo et de Ngol.

A Bongongo, le dôme travertineux qui s'est formé à l'exurgence a précipité à partir d'eaux souterraines s'écoulant à travers des fractures souterraines où le mélange d'eaux souterraines profondes et peu profondes a probablement joué un rôle important.

A Ngol la disposition spatiale des faciès suggèrent que le mélange entre l'eau souterraine et l'eau météorique, ainsi que l'évaporation sont des facteurs qui contrôlent la composition isotopique de l'oxygène et donc la précipitation des travertins. La formation des travertins dans ces deux régions ont probablement également été influencés par les variations de la température de l'eau, en raison des changements de saisons ainsi que des changements climatiques à plus long terme.

V.2.2- Isotopes stables du Carbone 13

La composition isotopique du carbone 13 des travertins est principalement contrôlée par le taux de dégazage du CO_2 , qui lui dépend de :

1. la pression partielle du CO_2 ;
2. la température de l'eau;
3. la vitesse d'écoulement (Groves et Howard, 1994; Howard et Groves, 1995; Hoffer-French et Herman, 1989, Qian et al., 2005, Hammer et al., 2007, Kele et al., 2011).

Le flux turbulent et laminaire dans les fractures joue un rôle important dans la précipitation de la calcite. Car les conditions d'écoulement ont un impact sur les taux de dégazage du CO_2 , qui augmentent vers la surface où la pression décroissante conduit à un dégazage puissant du CO_2 (Groves and Howard, 1994; Howard and Groves, 1995; Hoffer-French et Herman, 1989; Qian et al., 2005; Hammer et al., 2007).

Un taux de dégazage élevé du CO₂ entraîne un fractionnement cinétique et un déséquilibre isotopique, car l'isotope ¹²C du carbone qui lui est léger s'échappera préférentiellement, ce qui conduira à un enrichissement en isotope ¹³C du carbone plus lourd et donc à des valeurs δ¹³C plus élevées (Turi, 1986; Kele et al., 2011). La température de l'eau a un impact sur le taux de dégazage du CO₂, en ce sens que des températures d'eau plus élevées augmentent l'échappement de CO₂ (Wang et al., 2014). Le dégazage du CO₂ est fonction du débit, il est plus fort pour une eau qui s'écoule rapidement et inversement. Ainsi dans les environnements de barrage on a des valeurs de δ¹³C plus élevées, alors que les taux de dégazage sont beaucoup plus faibles dans les environnements calmes (étang, lac), parce que le pCO₂ de l'eau a le temps de s'équilibrer avec le pCO₂ atmosphérique, ce qui se traduit par des valeurs δ¹³C inférieures (Fuller et al., 2011; Kele et al., 2011; Yan et al., 2012; Wang et al., 2014). Un autre facteur qui contrôle la composition isotopique du carbone des travertins est la végétation et l'activité microbiologique. Les plantes et les micro-organismes utilisent préférentiellement l'isotope ¹²C du carbone léger pour la photosynthèse et les réactions métaboliques cellulaires, ce qui conduit à un enrichissement en ¹³C et donc en δ¹³C (Turi, 1986, Pentecost, 2005, Kele et al., 2011). Cependant, la décomposition du matériel végétal dans les zones bien végétalisées libère l'isotope du carbone léger, ¹²C, qui se traduit par des valeurs plus faibles de δ¹³C (Talbot, 1990, Leng et Marshall, 2004, Pentecost, 2005).

Les échantillons de travertins de Bongongo et Ngol présentent des faibles valeurs positives en δ¹³C avec une moyenne de 1,5 et 0,5 ‰ PDB respectivement pour Bongongo et Ngol. Ces échantillons se seraient donc formés dans un environnement à fort débit indiquant ainsi un taux de dégazage du CO₂ élevé. Ainsi donc, le CO₂ de l'eau n'a pas eu le temps de s'équilibrer avec le CO₂ atmosphérique. Le CO₂ atmosphérique présente une plage de valeurs de δ¹³C se situant entre -6 ‰ à -9 ‰ (Sharp, 2007). Alors que, les valeurs δ¹³C des échantillons de travertins étudiés sont beaucoup plus élevées, ce qui suggère que la photosynthèse des plantes et les processus métaboliques des microorganismes dans les environnements de formation de nos travertins ont conduit aux valeurs de δ¹³C plus élevées observées.

V.3- Typologie des travertins de Bongongo et de Ngol

On distingue deux types de travertins: les travertins thermogènes et les travertins météogènes (Pentecost et Viles, 1994). Pentecost et Viles (1994) ont établi une différence entre les dépôts d'eaux chaudes d'origine thermale et les dépôts d'eaux météoriques associés à des températures normales en utilisant l'analyse des isotopes stables.

Les travertins météogènes se distinguent des travertins thermogènes par le fait que leur carbone provient de l'atmosphère et du sol, avec des valeurs isotopiques de $\delta^{13}\text{C}$ allant 0 à -11 ‰ (VPDB). Tandis que, les travertins thermogènes proviennent des remontées d'eaux chaudes à la surface et ont des valeurs isotopiques comprises entre -4 et + 8 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ (Pentecost, 1995 ; Pentecost, 2005 ; Guo et Chafetz, 2012). La formation des travertins météogènes est liée à des facteurs climatiques, le CO_2 étant dérivé du sol (Valley et al., 1987) ou de l'atmosphère. La moyenne des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont respectivement <-10 ‰ et ~ -7 ‰ (VPDB) (Turi, 1986). La composition isotopique du carbone 13 des travertins météogènes est beaucoup plus faible (de -11 à 0 ‰ VPDB) que celle d'origine thermogène.

La formation de travertins thermogènes est liée à une activité géothermique élevée. Elle est liée au flux de chaleur et / ou à des activités volcaniques récentes ou post-volcaniques et avec une distribution aérienne limitée. Le dioxyde de carbone provient principalement des fluides thermiques riches en CO_2 circulants en profondeur (Ohmoto et Rye, 1979), de l'hydrolyse et de la décarbonatation du calcaire (Pentecost et Viles, 1994). Ces auteurs ont également noté que le CO_2 dissous pourrait provenir du manteau supérieur par dégazage magmatique et que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ sont comprises entre -7 et -3 ‰ (Hoefs, 1987).

Les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des travertins de Bongongo et de Ngol se situent dans la gamme intermédiaire des travertins thermogène et météogène (- 2 / + 3 ‰ PDB, Fig. 21), suggérant l'apparition d'un mélange entre le CO_2 inorganique et CO_2 du sol généré par la respiration des plantes (Giustini et al., 2017). Selon la classification de Pentecost (2005), une signature isotopique positive du Carbone 13 comme c'est le cas à Ngol et Bongongo, serait caractéristique des sources d'origine hydrothermale et donc des travertins thermogènes (Rodríguez-Berriguete et al., 2012; Jones et Renaut, 2010). Sur la base de l'environnement géothermique, de l'appartenance de ces deux régions à la Ligne Volcanique du Cameroun et des solutions parentales à haute température (31 ° C et 49 ° C), les travertins de Ngol et de Bongongo sont caractéristiques du type thermogène (Fig. 25)

Tableau XIX: Comparaison des aspects significatifs des travertins météogène et thermogène (Turi, 1986 ; Pentecost, 1995 ; Kele et al., 2003).

THERMOGENE	METEOGENE
Liés à l'environnement géothermique	En rapport avec les facteurs climatiques
$-4\text{‰} < \delta^{13}\text{C(PDB)} < +8\text{‰}$	$-11\text{‰} < \delta^{13}\text{C(PDB)} < 0\text{‰}$
Solution parentale à haute température	Solution parentale à basse température
Taux de sédimentation élevé ($>10\text{mm /an}$)	Faible taux de sédimentation ($<10\text{mm /an}$)
Signe de dégazage rapide : bulle, cristaux de calcite radiaux	La stratification saisonnière et les structures fortement cavernueuse et poreuse sont communes
Communément associé à une activité récente ou post-volcanique et à une tectonique active,	Communément associé au dégazage du CO_2 de l'eau dû à la forte turbulence
L'étendue des précipités est très limitée	L'étendue des sédiments dépend principalement des précipitations annuelles moyennes, de la température et de la porosité du sol.

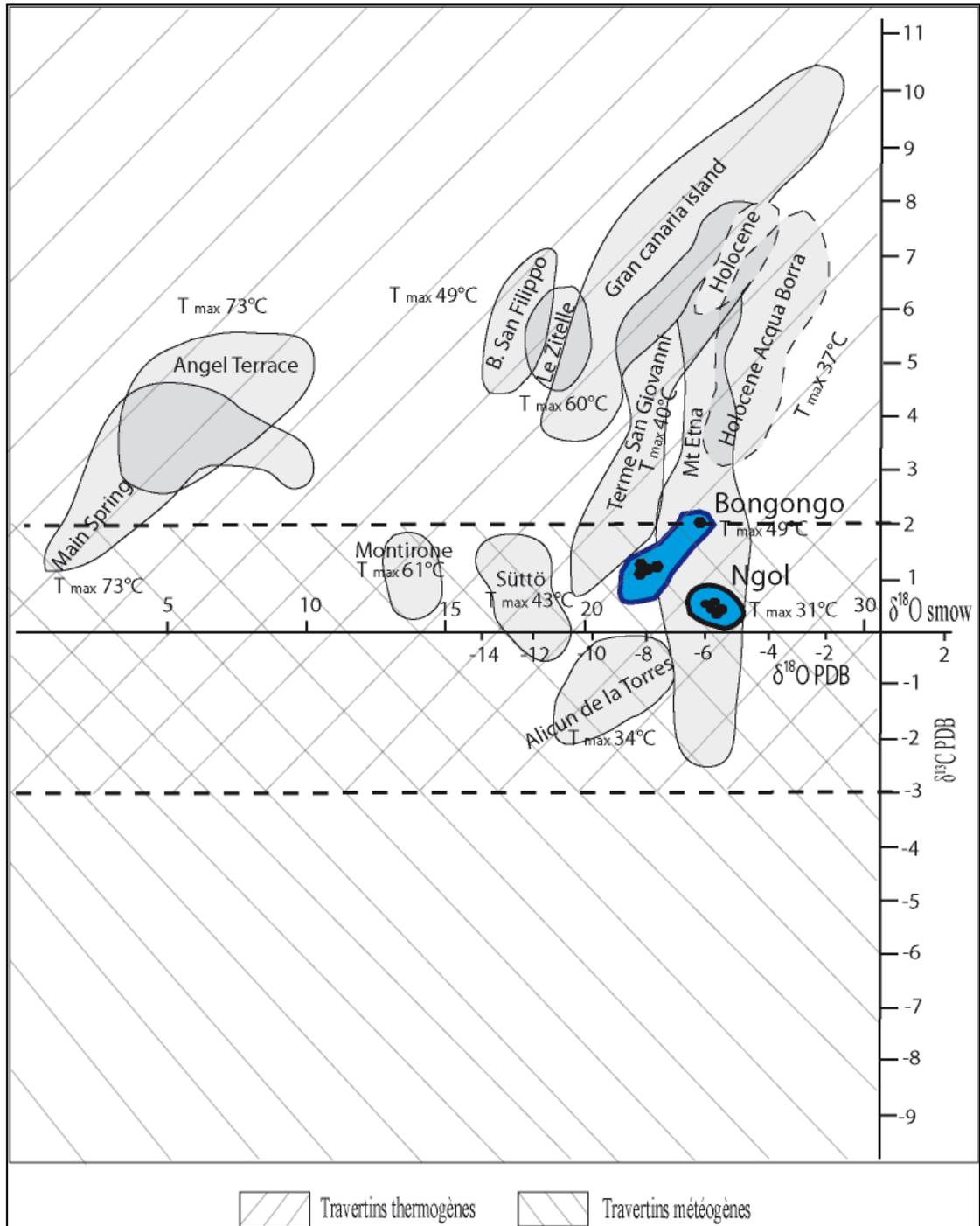


Figure 25. Caractérisation des travertins (thermogènes ou météogènes) en fonction de leur composition en isotopes stables (Fleurent, 2016). Les points bleus correspondent aux travertins issus des différentes zones d'étude.

V.4- Age des formations travertineuses et signification paléoclimatique

V.4.1- Site 1 : Ngol

La formation des travertins de Ngol date du pliocène, avec des âges culminant à $3524,46 \pm 10,79$ ka b2k. La formation des travertins de ce site connaît un esort entre $3524,46 \pm 10,79$ ka b2k et $749,94 \pm 6,75$ ka b2k. Il est donc probable que des pluies plus régulières et plus abondantes qu'aujourd'hui se soient produites dans cette zone durant cette période. La présence des lamines témoigne de la périodicité des précipitations et ainsi des processus de formation des travertins à cette époque (Priewisch et al., 2014). Après $749,94 \pm 6,75$ ka b2k, on note un ralentissement de la formation des travertins qui pourrait s'expliquer soit par un ralentissement du fonctionnement des sources par rabattement de la nappe (Boudad et al., 2003), soit par l'obstruction des canaux de circulation des eaux souterraine vers la surface (Pola et al., 2014)

V.4.2- Site 2 : Bongongo

A Bongongo, au pléistocène supérieur, vers 50 ka b2k s'est déposée une couche de travertins massifs (unité 3), produite par le fonctionnement des sources encroutantes. La présence d'un grand nombre d'empreintes foliaires dans cette unité et principalement des dicotyledons de la classe des angiospermes, caractérise une végétation de type forestière et témoigneraient ainsi d'un climat humide qui régnait au moment de la précipitation des travertins de cette unité (Ali et al., 2008; Tchouatcha et al., 2018). Le dépôt massif de travertin est favorisé par (i) une nappe bien alimentée par des précipitations efficaces et abondantes dans la région de dépôt, (ii) une couverture végétale et un sol donnant des eaux d'infiltration acide, (iii) une forte charge en solution de l'eau de la nappe (Priewisch et al., 2014 ; Ali et al., 2008 ; Boudad et al., 2003). Il est donc probable que des pluies plus régulières et plus abondantes qu'aujourd'hui se soient produites dans cette zone durant cette période.

Un hiatus est observé dans le dépôt entre 50 ka b2k et 19 ka b2k. On note une variation du type de dépôt, on passe d'un travertin épais et massif à un travertin laminé et moins épais. La présence des lamines témoigne de la périodicité des précipitations et ainsi des processus de formation des travertins à cette époque (Priewisch et al., 2014). L'absence de dépôt massif en-deçà de 19 ka b2k peut être expliquée par des conditions moins pluvieuses semblable à celle régnant actuellement dans région, ralentissant ainsi le dépôt des travertins. Cette variation de

faciès et d'épaisseur peut s'expliquer par un ralentissement du fonctionnement des sources par rabattement de la nappe (Boudad et al., 2003).

A la fin du pléistocène et au début de l'holocène entre $5,77 \pm 1,7$ ka b2k et $2,00 \pm 1,8$ ka b2k cessent les dépôts de travertin au sommet du dôme (Le Marechal, 1976). Cette période serait marqué par l'obstruction des canaux de circulation des eaux souterraine vers la surface par les dépôts de travertins (Pola et al., 2014). Les nouveaux dépôts se font à la base du dôme alimenté par un orifice créé grâce à l'obstruction du canal principal, induisant ainsi un possible changement d'exurgence. Cette inversion des résultats par rapport à la stratigraphie peut aussi s'expliquer par le mode de formation des travertins hydrothermaux. En effet, lorsqu'une couche a été déposée, la suivante, située au-dessus de la première, est en fait alimentée de bas en haut. La circulation ascendante de l'eau à travers la première couche rajeunit l'âge de celle-ci dans une proportion très variable. L'âge probable le plus conforme est donc l'âge le plus ancien obtenu (Boudad et al., 2003 ; Weisrock et al., 2008).

V.5- Origine du CO₂ contenu dans les travertins

Les analyses des isotopes stables sont utilisées depuis le début des années 1950, pour caractériser la genèse des travertins. Les analyses des isotopes stables du carbone peuvent fournir des informations sur les origines du CO₂ contenu dans les travertins, car les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des différentes sources ou origine du CO₂ sont plus grandes que celles induites par le fractionnement pendant la formations des travertins (Minissale et al., 2002). Dans les travertins, la composition isotopique en carbone est principalement contrôlée par les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ des sources du CO₂. Les sources potentielles du CO₂ peuvent être diverses et variées (Cerling et al., 1991 ; Turi, 1986) :

- atmosphérique ($\delta^{13}\text{C} \sim -8$ ‰ VPDB);
- organique ($\delta^{13}\text{C}$ généralement inférieure à -20 ‰ VPDB);
- dériver de la décarbonatation des carbonates ($\delta^{13}\text{C} = -1$ à $+2$ ‰ VPDB);
- dériver de la décarbonatation du manteau / magma (-5 à -8 ‰ VPDB).

Les valeurs des compositions en isotopes stables du carbone et de l'oxygène des travertins Ngol et Bongongo sont relativement similaires (Fig. 21, Tableau XX), ce qui indique que l'origine du CO₂ est probablement la même pour ces deux sites. Les valeurs positives en $\delta^{13}\text{C}$ des deux zones, suggèreraient que l'eau source (i) contient du CO₂ lourd d'origine profonde

(ii) aurait subi une longue interaction avec la roche (iii) et une circulation étendue en profondeur (Bourdon et al., 2003). Les travertins de Bongongo et de Ngol avec des valeurs moyennes de $\delta^{13}\text{C}$ respectives de 1,4 et 0,5 ‰ (VPDB), prouvent que le CO_2 contenu dans ces travertins proviendrait de la décarbonatation des roches carbonatées (Kele et al., 2011). Cependant, pour déterminer l'origine du CO_2 et calculer le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 libéré par l'eau au cours de la précipitation des travertins ($\delta^{13}\text{C}_{\text{parental CO}_2}$), la formule de Panichi et Tongiorgi (1976) est couramment utilisée (Kele et al., 2011, Giustini et al., 2017, Török et al., 2017) :

$$\delta^{13}\text{C}_{(\text{CO}_2)} = 1,2 \delta^{13}\text{C}_{(\text{trav.})} - 10,5 \quad (1)$$

Cette équation a été proposée par Panichi et Tongiorgi (1976), dans l'étude des sources thermales italiennes pour calculer les rapports originaux $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ du CO_2 mesurés à partir des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ dans les dépôts des travertins. Les valeurs moyennes recalculées à partir de l'équation de Panichi et Tongiorgi (1976) des rapports isotopiques du carbone respectivement de Bongongo et de Ngol sont de -8,8 ‰ et -9,9 ‰ (Tableau XX). Dans ce travail, nous avons également appliqué l'équation théorique de Bottinga (1968) pour calculer le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 libéré par l'eau lors de la précipitation du travertin au printemps ($\delta^{13}\text{C}_{\text{parental CO}_2}$). La composition isotopique moyenne en carbone calculée est égale à -7,5 et -9,6 respectivement pour Bongongo et Ngol, ce qui est proche de celle calculée par la formule de Panichi et Tongiorgi (1976).

$$1000\ln\alpha = -3,2798 + (1,0611 \times 10^4/\text{TK}) - (1,8034 \times 10^6/\text{TK}^2) \text{ où } \text{TK} = \text{T}^\circ\text{C} + 273,16 \quad (2)$$

Ces valeurs sont proches de celles du $\delta^{13}\text{C}$ d'origine magmatique qui ont des valeurs estimées entre -5 ‰ et -8 ‰ (VPDB) (Mattey, 1987), ce qui est très différent de la composition isotopique des travertins de Bongongo et de Ngol. Les valeurs de CO_2 recalculées admettent que le CO_2 serait d'origine volcanique ou magmatique, ce qui est cohérent avec le cadre tectonique et géothermique des travertins de Bongongo et Ngol, qui sont situés sur une zone volcanique active (LVC).

La comparaison des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 parental avec les valeurs $\delta^{13}\text{C}$ des dépôts de travertin de Bongongo et de Ngol montre une différence significative (Tableau XX). Cette différence peut en partie être attribuée à la surestimation des équations ci-dessus. La signature $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 originel des fluides peut être modifiée par plusieurs facteurs tels que: (a) le dégazage du CO_2 en aval, (b) les infiltrations des eaux météoriques et (c) le CO_2 dérivé du sol.

Tableau XXI: Valeurs recalculées à partir de la composition isotopique des travertins de Ngol et de Bongongo

Site	Echantillons	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ parental CO_2 (1) (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ parental CO_2 (2) (‰ PDB)
Ngol	BSN5	1,3	-8,4	22,2	-9,0	-7,5
	BSN6	1,1	-8,4	22,2	-9,1	-7,5
	BSN7	1,2	-7,9	22,7	-9,0	-7,5
	BSN8	2,0	-6,4	24,3	-8,1	-7,5
	BSN9	1,2	-8,3	22,3	-9,0	-7,5
Bongongo	BSB1	0,4	-5,9	24,8	-10,0	-9,6
	BSB2	0,4	-5,9	24,8	-10,0	-9,6
	BSB3	0,4	-5,8	24,9	-10,0	-9,6
	BSB4	0,5	-5,8	24,8	-9,9	-9,6
	BSB5	0,5	-5,8	24,9	-9,9	-9,6

Par conséquent, les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ mesurées ne sont pas nécessairement représentatives de la signature isotopique initiale du carbone contenu dans les eaux à partir de laquelle le minéral carbonaté a précipité. Des facteurs secondaires tels que l'activité biogénique de la photosynthèse, le dégazage du CO_2 ou, en particulier le climat, peuvent avoir un impact supplémentaire sur la composition isotopique du carbone du carbonate. De tels processus entraînent habituellement la perte préférentielle des isotopes légers et par conséquent, l'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ de la roche carbonatée (Kele et al., 2011). L'effet de l'activité microbienne est encore sujet à discussion et peut produire un fractionnement du carbone avec des changements négatifs ou positifs par rapport à la valeur d'équilibre (Guo et al., 1996 ; Fouke et al., 2000 ; Andrews 2006).

V.6- Néotectonique et paléohydrologie

Les travertins et les sources étudiées sont situés le long de la Ligne Volcanique du Cameroun (LVC), qui est une zone volcanique active, qui suit la zone de cisaillement du centre Cameroun (CCSZ), qui est un système de failles précambriennes (Fig. 26). Celles-ci ont amené certains auteurs à attribuer leur origine à la réactivation de ces failles précambriennes (Tchouatcha et al., 2011, 2018). La preuve de la relation entre LVC et CCSZ est liée aux nombreuses réactivations des failles précambriennes, associée à une forte fracturation et à une activité hydrogéologique associée à des phénomènes d'exurgence et de résurgence le long de la LVC. Ceci induit une source endogène profonde avec un mélange successif de fluides

épigéniques au sous-sol. Les différentes variations de l'emplacement des sources d'exurgences des dépôts de travertin de Bongongo et de Ngol, et l'inversion du principe stratigraphique de dépôt de ceux-ci, tel que le montre la datation U/Th des travertins de Bongongo, valident une réactivation répétée des systèmes de failles ainsi qu'un influx épisodique de CO₂ et de haute pression hydraulique dans les aquifères (Kampman et al., 2012 ; Priewisch et al., 2014 ; Ricketts et al., 2014).

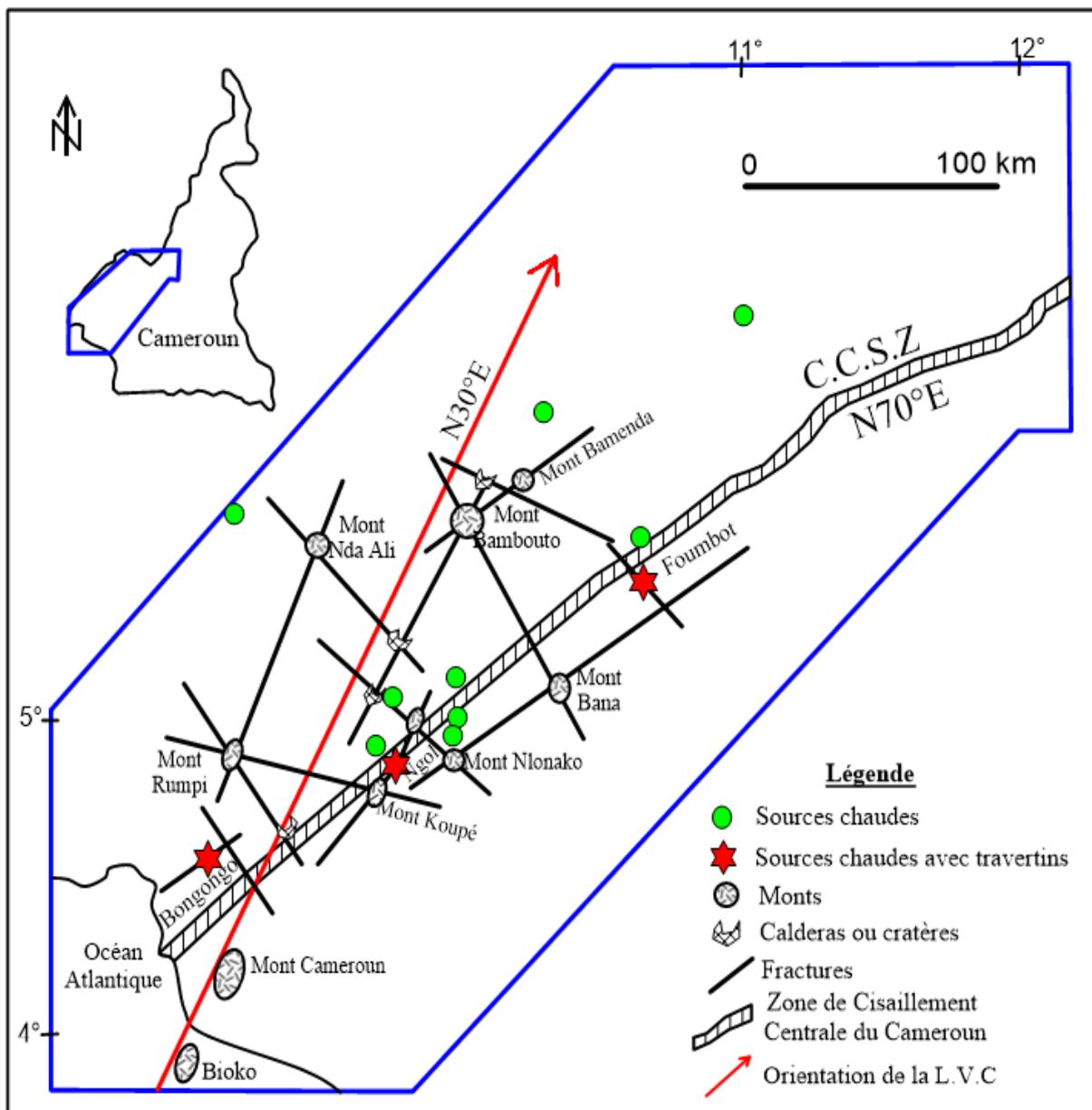


Figure 26. Relation entre la LVC et la ZCCC (Tchouatcha et al., 2018)

Des études récentes sur les dépôts de travertins (Hancock et al., 1999, Fouke et al., 2000, Brogi 2004, Uysal et al., 2007, Temiz et al., 2009, Guido et Campbell, 2012, Kele et al. , 2011, Brogi et al., 2010, 2012 ; De Filippis et al., 2012, Özkul et al., 2013, 2014, Tchouatcha et al., 2018) ont révélé que, les dépôts travertineux sont généralement liés aux systèmes hydrothermaux, aux failles actives, normales / transtensionnelles. Ces dépôts peuvent en outre être influencés par des facteurs tels que l'apport de CO₂, les failles, l'environnement géothermique, le climat et l'hydrodynamique. Curewitz et Karson (1997), Pola et al. (2014), Giustini et al. (2017), Tchouatcha et al. (2016, 2018) ont démontré que les dépôts de travertins sont fortement influencés par la tectonique au travers de la migration du fluide thermique, généralement liée à des structures actives en extension, telles que des failles transtensionnelles ou normales (Altunel et Hancock, 1993 ; Brogi, 2004 ; Brogi et Capezzuoli, 2009 ; Nelson et al., 2009 ; Tchouatcha et al., 2018).

Les études paléohydrologiques offrent une autre explication possible de la formation des travertins de Bongongo et de Ngol. Les travertins de cette étude précipitent à partir des sources d'eaux souterraines provenant d'aquifères régionaux confinés; ils fournissent donc des informations sur les variations et l'ampleur des changements hydrologique liés à la recharge et à la décharge de la nappe phréatique. Certains auteurs ont proposé des corrélations entre l'accumulation des travertins et les cycles climatiques. Mais, certains auteurs aboutissent à des conclusions différentes. Pigati et al. (2011) ont constaté que des dépôts de terres humides alimentés par des eaux souterraines chargées en carbonates, s'étaient formés pendant les périodes glaciaires humides dans le désert de Mojave, en Californie, en raison des fluctuations des eaux souterraines. Faccenna et al. (2008) ont daté des travertins d'Italie centrale et ont suggéré qu'ils pourraient constituer un outil pour dater d'importantes transitions climatiques sur les derniers 140 ka, mais cette activité de faille a également joué un rôle dans la formation du travertin. Les vues contrastées concernant les conditions paléoclimatiques ont été exprimées par Brogi et al. (2010), qui ont signalé des dépôts de travertins principalement pendant les périodes glaciaires sèches et ont souligné l'importance de l'activité tectonique pour faciliter la précipitation du travertin. De même, De Filippis et al. (2013) ont comparé les dépôts de travertin de Tivoli, en Italie centrale et de Pamukkale en Turquie, et ont conclu que la formation de travertin avait lieu pendant les périodes chaudes et humides et était modulée par les interactions entre le paléoclimat et les mouvements des fluides dus à la tectonique et la quantité d'eau qui se déverse à la surface. Özkul et al. (2013) ont étudié les dépôts de travertin dans le bassin de Denizli, en Turquie, qui se sont formés à la fois pendant les périodes chaudes et humides et les

périodes sèches et froides et ont conclu que la précipitation du travertin dépend davantage de l'activité tectonique et non du climat.

La présente étude n'a pas une résolution suffisamment élevée pour résoudre le problème. Cependant, nous notons que les travertins de la présente étude montre certaines associations possibles avec le temps humides, car ils dépendent étroitement de la quantité d'eau disponible dans l'aquifère. Aussi, il est observé à la surface de dépôt des travertins, des paléo-courants d'eau, signe des variations d'exurgences et d'écoulement. La formation des dépôts de travertin implique donc une interaction entre le contrôle tectonique sur le flux de CO₂ et le contrôle paléohydrologique des eaux souterraines. Les dépôts de grand volume de travertin dans les zones étudiées sont une manifestation de surface du dégazage du manteau au travers des conduits de faille. Les travertins et les sources associées à volatiles du manteau (Newell et al., 2005 ; Williams et al., 2013) sont situés le long de la Ligne Volcanique de Cameroun qui est une région à faible vitesse du manteau (moins denses et plus flottantes). Ils sont liés au volcanisme basaltique, transportant des substances volatiles du manteau tel que le CO₂, qui est essentielle à la formation des travertins. Les processus dynamiques du manteau sont liés à l'extension lithosphérique, aux failles, au volcanisme basaltique et à la migration des gaz du manteau vers la surface (Newell et al., 2005; McMillan et al., 2006; Karlstrom et al., 2008; Crossey et al. 2009; Jayko, 2009; Karlstrom et al., 2012). L'influence paléohydrologique sur la formation des travertins est considérée comme étant importantes au même titre que la tectonique. Mais ils ne sont pas simplement liés aux changements de saisons. Cette étude se concentre sur la hauteur des eaux souterraines pendant la formation de travertins, ce qui implique que les eaux souterraines provenant d'un système aquifère confiné ait subi une pression hydraulique assez forte pour cheminer le long des failles jusqu'à la surface, mettant ainsi en jeu les voies d'écoulement des eaux souterraines et les conduits de faille.

Dans l'ensemble, la charge hydraulique est une réponse à (1) une augmentation des précipitations dans la zone de recharge, (2) une élévation du niveau de la nappe phréatique dans l'aquifère et (3) la pression hydrothermale locale liée à la présence des failles (Ingebritsen et al., 2008; Uysal et al., 2009). Il existe clairement un lien entre climat et recharge (Zhu et al., 1998; Sanford, 2002; Pigati et al., 2011), ce qui conduit à la conclusion que, de grands volumes de travertin se sont formés lorsque la recharge était élevée.

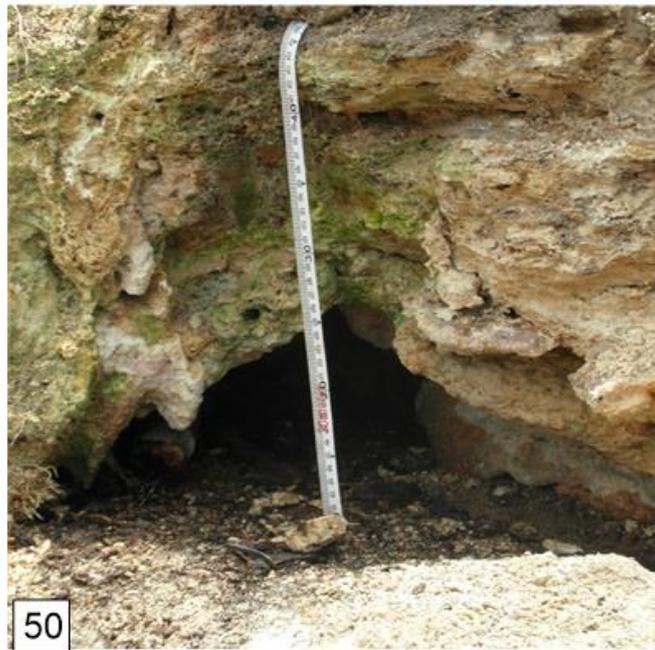
PLANCHE VII

Photo 49 : vue macroscopique du dôme travertineux montrant les écoulements d'eau à sa base

Photo 50 : cavité karstique situé à la base du dôme

Photo 51 : Rides de courant présent à la surface du dôme

PLANCHE VII



V.7- Signification géochimique

V.7.1- Distribution des éléments majeurs et traces

Les changements paléoenvironnementaux et les environnements diagénétiques de dépôt des roches carbonatées ont été interprétés par l'utilisation d'éléments majeurs et traces. L'incorporation d'éléments géochimiques (éléments majeurs et traces) dans les carbonates est cruciale pour évaluer leur utilisation en tant qu'indicateurs environnementaux (Asta et al., 2016).

La mobilité des éléments traces est principalement contrôlée par le pH et les conditions d'oxydoréduction. C'est le cas du As, Cr, Se qui entrent en solution à un pH neutre à alcalin, alors que l'acidité en général augmente la mobilité des éléments traces (Hong et al., 1995). Si les conditions passent de réductrices à oxydantes, la mobilité du Zn et du Cu, par exemple, augmente alors que la mobilité de Mn et Fe diminue (Hong et al., 1995). Les éléments traces peuvent précipiter en raison d'une augmentation soudaine du pH, par exemple lorsque les travertins précipitent à partir d'une eau chargée en CO₂ ou lorsqu'il y a un mélange entre les eaux souterraine réductrices avec des eaux souterraines oxydantes (Allard, 1995).

En raison de sa structure cristalline différente par rapport à l'aragonite, la calcite incorpore habituellement des ions avec des rayons ioniques inférieurs à Ca ($r = 0,98$) tels que Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Cd ou Co. Tandis que, l'aragonite incorpore habituellement des ions avec des rayons ioniques supérieurs à Ca tels que Sr, Ba, Na, U (Wassenburg et al., 2016). Ce conditionnement minéralogique, en particulier sur la préférence Sr de l'aragonite, a été observé à Bongongo et à Ngol, ainsi que dans d'autres travertins naturels (Kele et al., 2008; Özkul et al., 2013). Les travertins contiennent généralement à la fois de l'aragonite et de la calcite. Bien que la présence de l'aragonite dans les travertins de cette étude n'ait pas été déterminée, il est probable que les deux minéraux soient présents ou pourraient l'être (Guo et Riding, 1992 ; Fouke et al., 2000 ; Shipton et al., 2004 ; Kele et al., 2011 ; Gratier et al., 2012 ; Burnside et al., 2013 ; Özkul et al., 2014 ; Tchouatcha et al., 2018).

Le Strontium est utilisé comme indicateur de changement de source et reflète généralement l'apport de fluides hydrothermaux de profondeur (Crossey et al., 2006, 2009 ; Kele et al., 2011). Les résultats de l'analyse géochimique révèlent des valeurs moyennes en Sr égalent à 7749,7 et 526,9 ppm respectivement pour les travertins de Bongongo et de Ngol. Ceci indiquerait que les travertins de Bongongo se seraient déposés à proximité de la source, tandis que ceux de Ngol se seraient déposés loin de source. Les concentrations de Sr sont très élevées,

en particulier dans les échantillons de travertins de Bongongo, ils reflètent un apport des fluides d'origine profonde (Crossey et al., 2006, 2009). Semblable à Mn, Sr est un élément trace commun dans les roches carbonatées et les aquifères calcaires du Pennsylvanien et du Permien peuvent être une source possible de concentrations élevées de Sr (Bricker et Jones, 1995). Des concentrations élevées de Ba, en particulier pour les travertins de Bongongo, pourraient être associées aux roches ignées et aux schistes argileux (Bricker et Jones, 1995). Des concentrations élevées d'un certain nombre d'éléments traces comprenant Mg, Mn, Sr et U enregistrées dans les gisements de travertin Bongongo et Ngol ont révélé que leur origine a pu être influencé par une possible activité microbienne (Cole et al., 2004).

Les corrélations entre certains éléments majeurs, mineurs et traces sont illustrées à la figure 25. On note qu'il n'y a pas de corrélation positive entre Ca et Mg (Fig. 27a), de même qu'entre Ca et Ba (Fig. 27b), ni Sr (Fig. 27c). On note par contre une corrélation positive entre les rapports Sr/Ca et Mg/Ca (Fig. 27d). Les rapports Mg/Ca et Sr/Ca représentent les interactions eau-roche et élucident le temps de résidence des eaux souterraines dans l'aquifère (Garnett et al., 2004).

La figure 27 montre les corrélations entre les rapports de ces éléments et les isotopes stables des travertins. Les rapports Mg/Ca et Sr/Ca ne sont pas corrélés avec $\delta^{18}\text{O}$ (Fig. 28a, 28c), mais se corrélient avec $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 28b, 28d), ce qui signifie que la précipitation des travertins ne dépendants de la température, mais est plutôt contrôlés par les processus aquifères notamment les interactions eau-roche (Garnett et al., 2004).

Les rapports Mg/Ca sont très faibles, ils impliquent des débits élevés et de courts séjours dans les eaux souterraines pendant les périodes humides (Garnett et al., 2004), ce qui est cohérent avec les résultats de Priewisch et al. (2014) qui montrent que des dépôts de grand volume de travertin se sont accumulés pendant les périodes humides lorsque la nappe phréatique était suffisamment élevée pour que les eaux souterraines chargées en CO_2 remontent le long des failles.

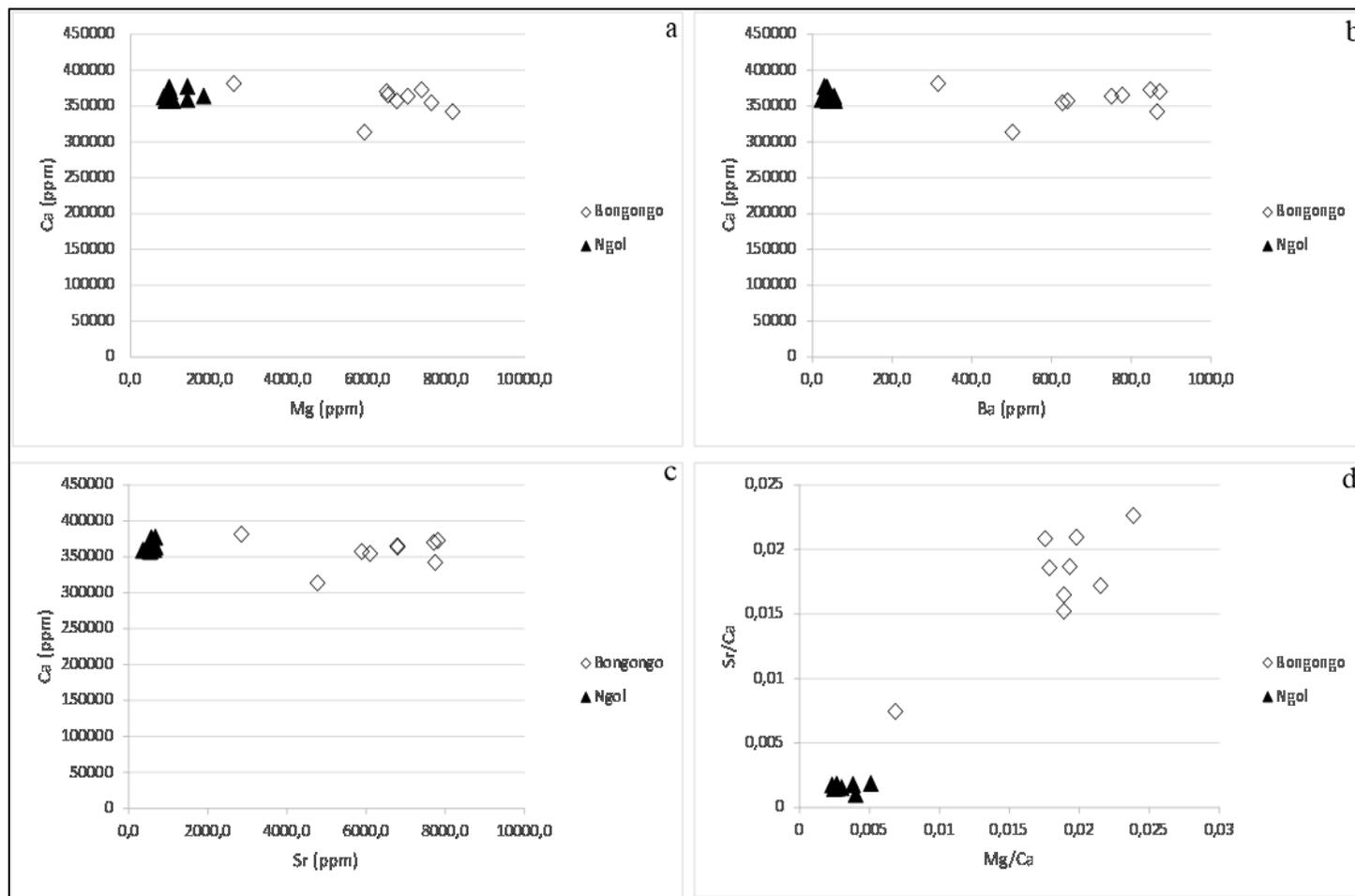


Figure 27. a) Correlation entre Ca et Mg, b) Correlation entre Ca et Ba, c) Correlation entre Ca et Sr, d) Correlation entre Sr/Ca et Mg/Ca.

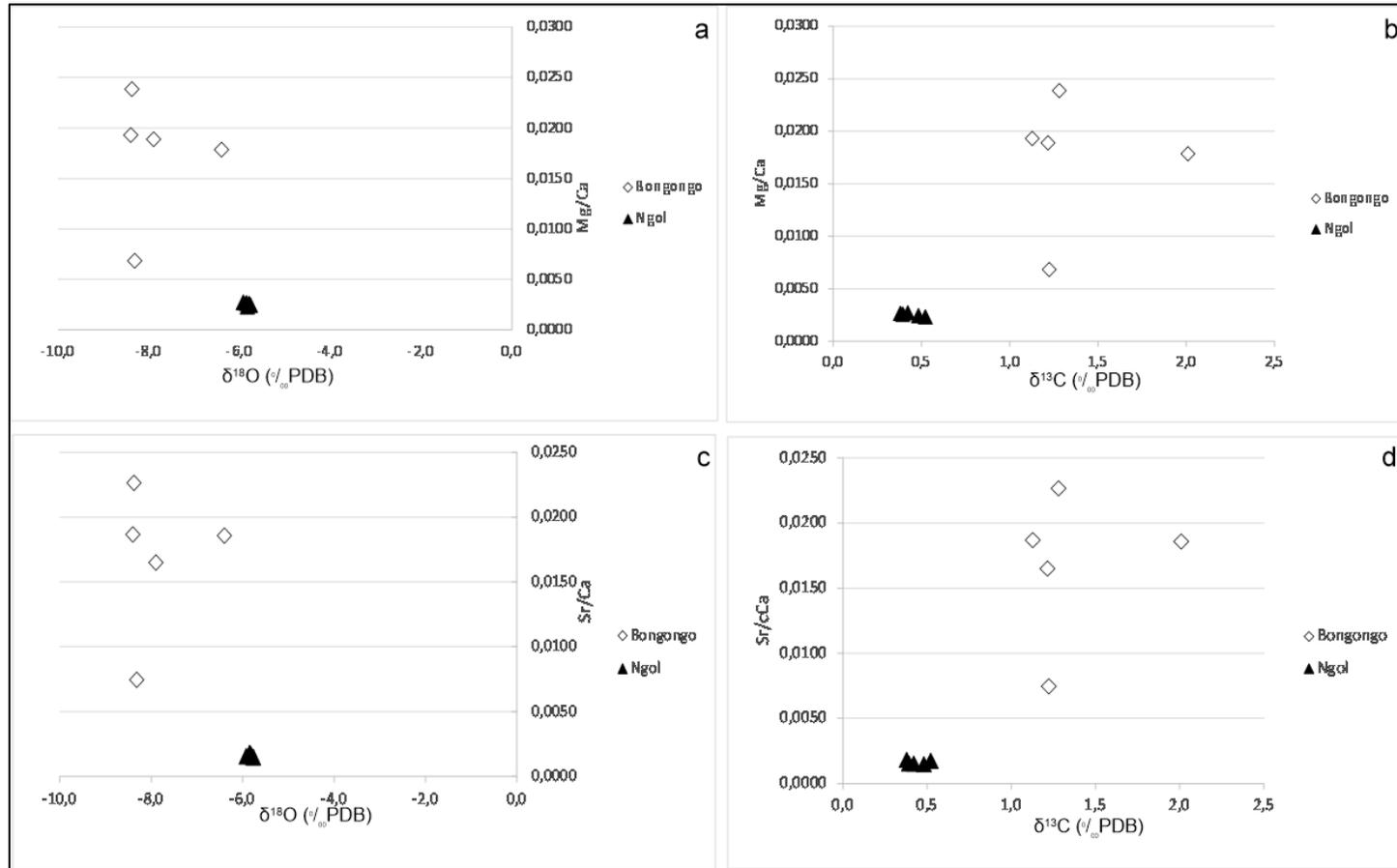


Figure 28. a) Corrélation entre Mg/Ca et $\delta^{13}\text{C}$, b) Corrélation entre Mg/ Ca et $\delta^{18}\text{O}$, C) Corrélation entre Sr/Ca et $\delta^{13}\text{C}$, d) Corrélation entre Sr/Ca et $\delta^{18}\text{O}$.

V.7.2- Distribution des éléments terres rares

Les terres rares sont couramment utilisés pour caractériser l'évolution des signatures de l'eau (Van Kranendonk et al., 2003), et définir les environnements de formation des carbonates (Bolhar et al., 2015; Franchi, 2018; Bokanda et al., 2018).

D'après Van Kranendonk et al. (2003), les terres rares sont plus stables que d'autres éléments géochimiques et remplacent parfois le Ca^{2+} dans la matrice carbonatée. Les processus de dolomitisation n'affectent pas les spectres des terres rares (Bau et Alexander, 2006), à moins que la dissolution ne soit totale (Kamber et al., 2003).

La stabilité des carbonates n'est pas acceptée comme étant une règle commune, en ce qui concerne la distribution des terres rares. Les fluides métasomatiques ont la capacité de modifier la signature originale des précipités. Cette modification est due aux processus de recristallisation de la calcite et de néoformation (Land, 1992; Machel, 1997). Ainsi, la circulation des fluides internes dans les sédiments carbonatés peut modifier la distribution initiale du Cérium et de l'Yttrium (Nothdurft et al., 2004).

Selon Bolhar et al. (2004) et Abigail et al. (2010), l'eau de mer du Phanérozoïque est caractérisée par :

- une anomalie positive en La (1,3 et 1,5);
- un rapport Y / Ho normalisé PAAS (Y/Ho 40–90);
- un enrichissement en terres rares lourdes (HREE);
- présente une petite anomalie positive en Lu;
- une anomalie négative en Ce;
- une anomalie positive en Gd.

Les mélanges entre les fluides hydrothermaux et les eaux de mer, sont souvent caractérisés par l'absence d'une anomalie négative en Ce, la présence d'une anomalie positive en Eu, le tout associée à des teneurs élevées en terres rares (Kamber et Webb, 2001). La circulation des fluides hydrothermaux, la signature des eaux marines et continentales, ainsi que le fractionnement des terres rares sont évalués à l'aide du rapport Y/Ho (Franchi et al., 2015, 2017 ; Bokanda et al., 2018).

La variation des spectres des terres rares des travertins de Ngol et de Bongongo, montre une évolution synchrone distincte à chaque site. Le rapport Y/Ho n'est pas uniforme dans les échantillons des travertins de Bongongo, contrairement à ceux de Ngol qui reste uniforme. Cette variations des données à Bongongo, suggère l'implication des fluides métasomatiques qui auraient changé le rapport Y/Ho original. A Ngol, l'uniformité du rapport Y/Ho indiquerait un invraisemblable enrichissement en Yttrium dans l'eau originelle ou une mobilisation diagénétique de ce dernier qui se serait découplée des autres terres rares (Franchi et al., 2017).

Globalement, on note une forte anomalie positive en Eu dans tous les échantillons de Bongongo et de Ngol. Cette forte anomalie marque la circulation des fluides hydrothermaux (Kamber et Webb, 2001). L'anomalie positive en Eu est utilisée pour l'identification de l'activité des fluides chauds dans les précipités marins, car les fluides hydrothermaux sont particulièrement enrichis en Eu (Bau et Alexander, 2006; Franchi et al., 2015 ; 2016)

L'absence d'une anomalie positive en Ce, peut être considérée comme une preuve de précipitation dans des conditions oxydante, tandis qu'une anomalie négative en Ce est probablement due au balayage par les éléments Terres Rares des particules contenues dans le fluide lors du transport (Bokanda et al., 2018). Cela nécessiterait que l'eau soit pauvre en cérium et reproduise ainsi les conditions d'oxydation dans la zone source (Bokanda et al., 2018). Dans les environnements oxygénés, le Ce^{3+} est préférentiellement oxydé en sa forme plus stable qui est Ce^{4+} , ce qui se traduit par une anomalie positive en Ce dans les précipités d'eau de mer (Hu et al., 2014). Les carbonates précipités dans une eau anoxique devraient donc enregistrer un manque d'anomalie fortement négative en Ce (Van Kranendonk et al., 2003). Les échantillons étudiés révèlent une anomalie nulle à négative en Ce, avec des valeurs moyennes comprises entre 1,01 et 0,8. L'absence d'anomalie en Ce et la présence d'une anomalie négative observée dans certains échantillons suggèrent que lors du dépôt des travertins de Bongongo et de Ngol, la pO_2 de l'eau était trop faible ou modérée, permettant ainsi l'oxydation du Ce (III) (Bau et Alexander, 2006).

V.7.3- Implication diagénétique

La composition de roches carbonatées est contrôlée par l'activité de nombreux cations présents dans les eaux à partir desquelles elles précipitent. Pour ces carbonates formés par diagénèse, on associe généralement des processus d'oxydation de la matière organique pouvant

produire les carbonates (Coleman, 1985). Dans les roches carbonatées, les teneurs en éléments traces tels que Sr et Mn sont utilisés pour caractériser le degré d'altération (Zwicker et al., 2018).

Dans les roches carbonatées, la distribution du Mn est généralement limitée à la fraction carbonatée (Barber, 1974). Les teneurs en Mn dans les carbonates qui précipitent en équilibre avec les eaux interstitielles sont déterminées par le rapport Mn/Ca et le coefficient de distribution correspondants. Les valeurs du Mn dans les travertins de Ngol et Bongongo varient entre 6,11 ppm et 658,04 ppm. La large variation de ces valeurs dans tous les échantillons, indique à la fois la quantité différentielle de Mn incorporée dans la calcite par diagenèse, ainsi que l'étendue des conditions diagenétique. Ces variations significatives de la concentration en Mn peuvent être causées par les conditions de dépôt des travertins, la minéralogie primaire de ces derniers et un afflux détritiques. Les faibles concentrations en Mn enregistrées dans certains échantillons indiqueraient quant à eux, un environnement sédimentaire pré tidal oxydant, un environnement de sédimentation en eaux peu profondes et des taux élevés de dépôts de carbonates affectés par la diagenèse météorique (Zwicker et al., 2018). Ces faibles valeurs pourraient avoir été causées par une augmentation du taux de précipitation de la calcite (Mucci, 1989).

Le strontium est particulièrement utile pour les études diagenétiques car sa composition chimique est très semblable à celle du calcium et son comportement au cours de la diagenèse est variable (Kinsman, 1969 et Bathurst, 1971). La teneur en Sr d'une roche carbonatée varie inversement au degré d'altération. Morrow et Mayers (1978) suggèrent que de nombreux épisodes de précipitation observés dans les roches carbonatées sont issus des phénomènes de diagenèse précoce, tout en suggérant que des concentrations en Sr inférieures à 400 ppm ne puissent pas être atteintes par un processus diagenétique précoce. Par conséquent, la concentration élevée de Sr relevée dans échantillons des travertins de Ngol et Bongongo indique à la fois une implication de la diagenèse et de l'altération. Le rapport Mn/Sr est un indicateur sensible de l'altération diagenétique des carbonates (Zwicker et al., 2018). Les échantillons légèrement altérés ont un Mn / Sr <10, tandis que des valeurs > 10 indiquent des carbonates diagenétiquement modifiés. Selon Misi et Veizer (1998), un rapport Mn/Sr < 0,2 et Sr > 250 ppm pour des roches carbonatées, indique un Mn et Sr bien préservés en termes de chimie. Dans cette étude, les échantillons des travertins de Ngol et de Bongongo ont des valeurs de Mn/Sr comprises entre 0,2 et <10 ppm et des valeurs de Sr globalement supérieures à 400 ppm, ce qui indique que ces échantillons ont été peu altérés par la diagenèse.

Selon Zwicker et al. (2018), la relation entre les enrichissements en terres rares légères et en terres rares lourdes et les rapports Mg/Sr indiquent les divers stades et les degrés de diagenèse des fluides interstitiels dans différentes compositions fluides. Le mode de diagenèse des liquides interstitiels est le mieux caractérisé par les conditions d'ouverture ou de proximité du système en ce qui concerne la circulation du fluide au début de la diagenèse (Higgins et al., 2018). Le «scénario de système ouvert» pour Bongogo et Ngol s'appuie sur son ratio élevé $Mg/Sr > 1$ et sur l'enrichissement en terres rares lourdes. Le rapport Mg/Sr relativement élevé, ainsi que son enrichissement en terres rares lourdes, indiquent que la composition chimique actuelle est différente de celle du prétendu précurseur d'aragonite, suggérant des conditions de système ouvert pendant le stade de diagenèse précoce lors de la précipitation des carbonates. Des conditions plus ouvertes et une diagenèse des fluides interstitiels au stade précoce ont conduit à différents degrés d'altération des minéraux carbonatés, notamment une diminution de la teneur en Sr et une augmentation de la teneur en Mn. Les échantillons bruns étudiés, qui sont également relativement enrichis en terres rares lourdes, en magnésium, ont été interprétés comme des produits de diagenèse précoce (Zwicker et al., 2015).

V.8- Hydrogéochimie des eaux de Ngol

Les observations effectuées dans le lit du cours d'eau et en aval du village Mantem II ont montré que les encroûtements ont cessé de s'y former. L'arrêt de la genèse de ces encroûtements est accompagné aussi d'une réduction importante des cyanophycées et des périphytons. Ces phénomènes sont dus à l'utilisation des fertilisants, aux rejets des eaux usées, des déchets solides et organiques.

La zone d'étude se trouvant dans une forte zone agricole, illustrée çà et là par la présence de grande plantation de banane plantain, l'utilisation des engrais y est fréquente. L'utilisation des engrais azotés entraîne une nitrification des eaux. Cette nitrification peut entraîner une dissolution du $CaCO_3$ conformément aux réactions chimiques suivantes (Akdin, 1991):



L'équilibre global peut s'écrire ainsi:



Le processus d'acidification des eaux par nitrification a été décrit dans les eaux du Rhin et de la Garonne en France (Etchanchu et Probst, 1988) et de Dadès et M'goun au Maroc (Akdim, 1991). L'augmentation des teneurs en nitrate pendant les périodes d'activité agricole peut s'expliquer par l'utilisation des engrais ammoniaco-nitriques. En effet, dans l'interaction du nitrate d'ammonium (NH_4NO_3) avec le complexe absorbant du sol, NH_4^+ est absorbé par le sol tandis que NO_3^- reste dans la solution et contribue à l'acidité des eaux et par conséquent à la dissolution éventuelle du carbonate de Calcium. Ce processus est à l'origine de la présence des boues carbonaté observé au niveau des sources (Henrikson et Brakke, 1988) et de fortes teneurs en NH_4^+ au niveau de celles-ci soit 336,4 mg/l pour la source 1 et 198,9mg/l pour la source 2. Les ions NH_4^+ défavorisent la formation des travertins, en formant d'une part des complexes avec les ions Ca et d'autre part en inhibant la précipitation biologique de la calcite. Cette inhibition se fait pour des concentrations supérieures à 0,05 mg/l (Casanova, 1983; Casanova et Lafont, 1985) et résulte d'une perte du pouvoir encroûtant des Cyanophycées. Le rôle de ces microorganismes dans l'appréciation de la qualité et de l'état de la pollution des eaux a été montré par Champiat et Larpent (1988). L'absence de nitrate observé dans les échantillons d'eau de Ngol serait due au phénomène de dénitrification observée dans le cycle de l'azote et qui se déroule suivant la formule :



L'action anthropique conduit une augmentation des teneurs en ions NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ces ions sont couramment employés dans l'amendement des sols et auquel les algues bleues et vertes sont sensibles (Goudie et al., 1993). Les teneurs élevées en ces ions permet le développement des Cyanophycées (Alaoui Mhamdi et al., 1994) et la régression des bactéries connues par leur rôle dans la précipitation du carbonate de Calcium (Chafetz et Folk, 1984 ; Adolphe et al., 1988). L'effet de l'utilisation de quantités importantes de fertilisants dans le ralentissement de la précipitation des travertins a été signalé dans les eaux de l'Oued M'Goun et l'Oued Dadès dans la dépression de Ouarzazate (Akdim, 1991). Ce ralentissement est dû à l'absence de Pseudomonas qui interviennent activement dans le processus de genèse des encroûtements travertineux (Gourari et al., 1997).

Les corrélations entre certains cations issus des échantillons d'eaux, sont illustrées à la figure 28. On note qu'il y a pas de corrélation positive entre Ca^{2+} et Mg^{2+} (Fig. 29a), de même qu'entre NH_4^+ et Ca^{2+} (Fig. 29b), NH_4^+ et Mg^{2+} (Fig. 29c), NH_4^+ et Cl^- (Fig. 29d). Ces corrélation témoigneraient de l'origine commune attribuée à ces ions, qui proviendraient de l'action anthropique par l'utilisation des fertilisants.

La figure 29 illustre à nouveau des corrélations entre certains cations. Les ions Na^+ et K^+ (Fig. 30a) présentent une corrélation positive. Ils seraient certainement issus de l'altération hydrothermale subis par les roches lors de l'interaction eau-roche. On note une corrélation positive entre les ions Na^+ et Ca^{2+} (Fig. 30b), Na^+ et Mg^{2+} (Fig. 30c) de même qu'entre Na^+ et NH_4^+ (Fig. 30d), ceci témoigneraient de la double origine des ions Na^+ , Mg^{2+} et NH_4^+ , qui proviendraient à la fois de l'interaction eau-roche mais aussi de l'action anthropique.

V.9- Valorisation des sources hydrothermales et des travertins de Ngol et de Bongongo

La faible extension latérale et verticale des différents affleurements travertineux, ne permet pas d'envisager une exploitation industrielle, bien que les teneurs en CaO ($> 50\%$) soient élevées.

La production d'énergie d'origine géothermique repose sur l'utilisation de la vapeur d'eau naturelle généralement issue de la vaporisation d'eau surchauffée présente dans le sous-sol sous pression élevée. Cette forme d'énergie est la moins onéreuse de toutes et l'intérêt qu'elle suscite ne cesse de grandir depuis quelques années. La prospection géothermique a pour but la découverte de gisements d'eau chaude, lesquels supposent l'existence d'un réservoir, d'une source de chaleur et d'eau présentant des propriétés thermodynamiques favorables. Les techniques actuelles de prospection font donc appel d'une part à des méthodes géophysiques pour déceler des réservoirs, à des méthodes géothermométriques pour détecter des anomalies de température et à des méthodes géochimiques pour déceler les propriétés des fluides profonds (Le Marechal, 1976).

L'intérêt des sources thermominérales dans cette prospection réside dans le fait qu'elles peuvent être parfois les témoins d'un réservoir géothermique dont elles seraient des fuites. Leur étude apporte alors de précieux renseignements dans la recherche des sources d'énergie géothermique.

Il était donc normal d'aborder l'examen des sources de la zone d'étude dans cette optique afin de mettre en évidence d'éventuels indices favorables à l'existence d'une source d'énergie géothermique. Nous examinerons successivement les critères thermiques, les critères structuraux et les critères géochimiques.

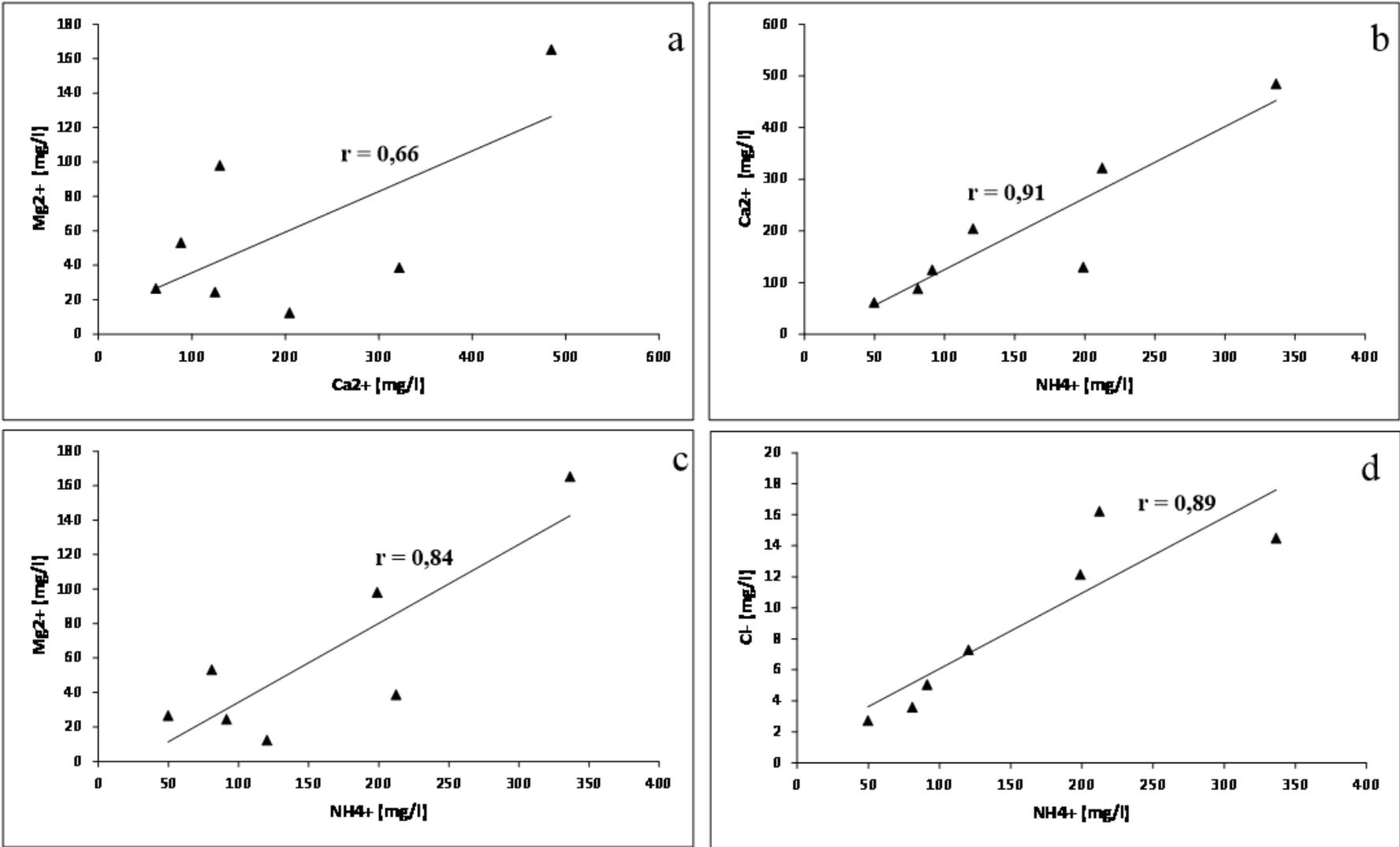


Figure 29. a) Corrélation entre Mg^{2+} et Ca^{2+} b) Corrélation entre Ca^{2+} et NH_4^+ c) Corrélation entre Mg^{2+} et NH_4^+ d) Corrélation entre Cl^- et NH_4^+

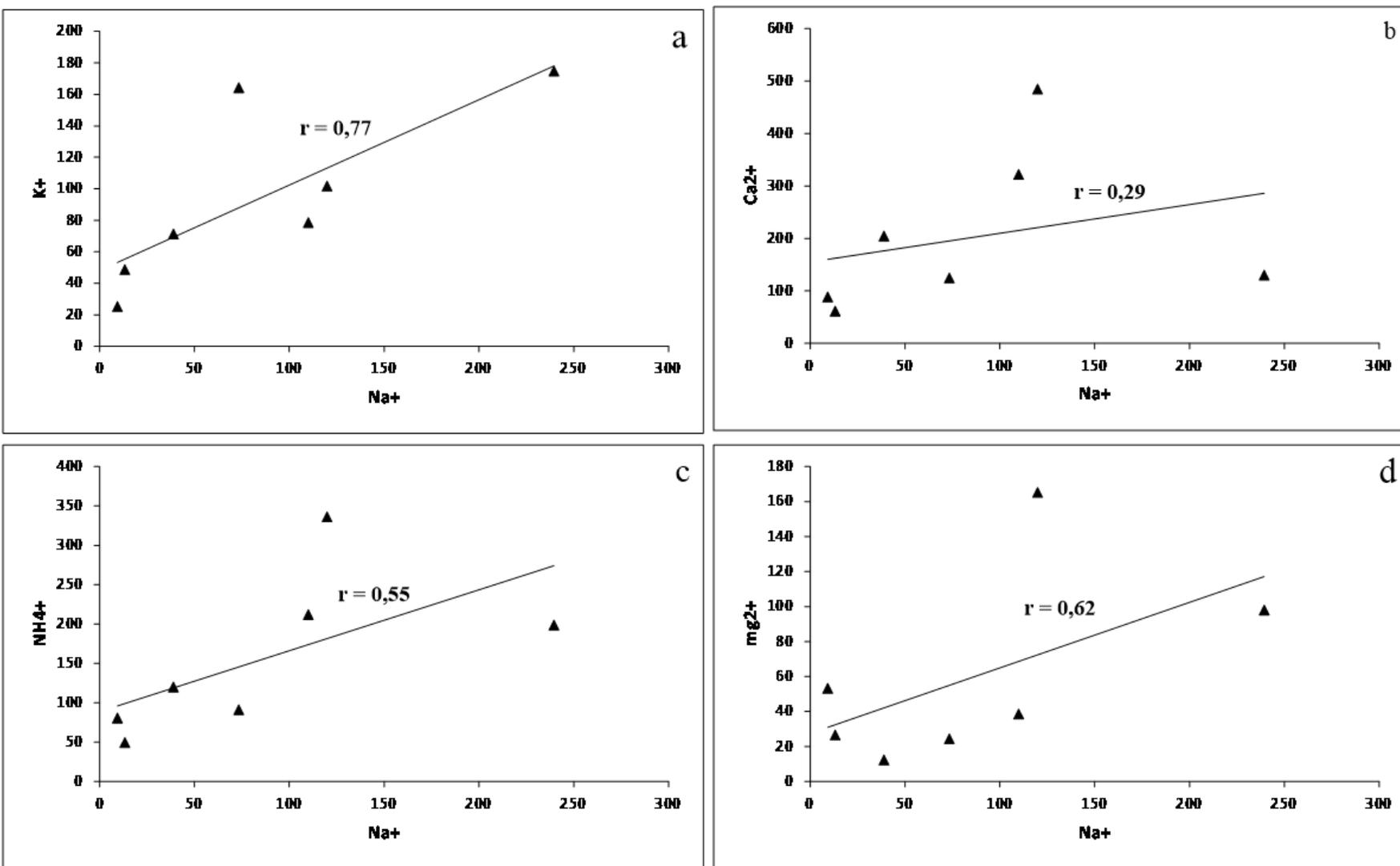


Figure 30. a) Corrélation entre K^+ et Na^+ , b) Corrélation entre Ca^{2+} et Na^+ , c) Corrélation entre Mg^{2+} et Na^+ , d) Corrélation entre NH_4^+ et Na^+

- **Critères thermiques**

Les premiers indices favorables montrent que les sources de Ngol et Bongongo sont des sources thermales et représentent de ce fait des zones intéressantes:

- La région du volcanisme quaternaire à actuel du mont Cameroun avec la source de Bongongo à 49°C.
- La région du volcanisme quaternaire du Koupé-Manengouba avec deux sources à 31°C et 29°C

Toute fois on peut déplorer la faible ampleur de leurs manifestations superficielles. Aussi, il faudrait vérifier qu'il existe bien un réservoir et qu'il est fermé comme dans la région de Monte Amiata en Toscane.

- **Critères géochimiques**

Ces critères concernent directement les eaux thermominérales. Si une eau thermominérale provient d'un réservoir géothermique, certaines de ses caractéristiques géochimiques pourront renseigner sur les conditions physicochimiques régnant dans le réservoir, en particulier la température et l'état physique des fluides géothermiques. Une étude détaillée des méthodes géochimiques utilisées actuellement dans la prospection géothermique est donnée par Tonani (1971) mais seuls vont être examinés les renseignements que peuvent fournir les données analytiques disponibles. Certes, ces données permettent seulement d'avoir des indications sur la température des fluides en profondeur. Il s'agit essentiellement de la teneur en silice.

La silice ne se met en équilibre que lentement et sa teneur à l'émergence témoigne de la température de l'eau au moment où l'équilibre est atteint. Donc s'il y a sursaturation en silice pour la température de l'eau à l'émergence on déduira la température du réservoir à partir des courbes de solubilité de la silice en fonction de la température (Fig. 31).

Si on se réfère aux travaux de Le Marechal (1971, 1976), toutes les eaux thermales et thermominérales de la Ligne Volcanique du Cameroun sont sous-saturées en silice. En conséquence il ne semble pas qu'elles soient issues d'un réservoir où règnent des températures beaucoup plus élevées que celles qui sont mesurées à l'émergence. Ceci est un critère vraiment défavorable quant à l'existence d'une source d'énergie géothermique.

La méthode d'estimation de la température basée sur la mesure de la sous saturation en carbonate de calcium n'est pas applicable ici à cause des dégagements de gaz carbonique. Quant à celle qui est basée sur le rapport Na/K, Tonani (1971) la juge très délicate à mettre en pratique.

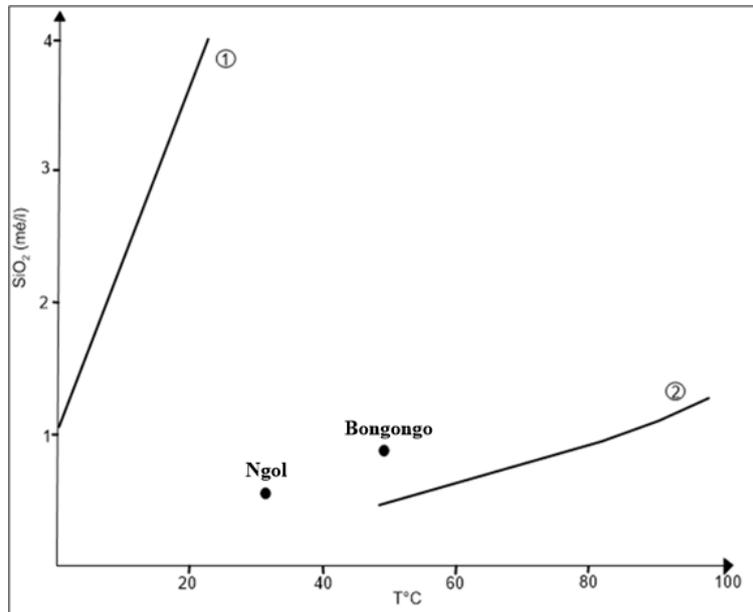


Figure 31. Teneurs en silice des eaux thermominérales de Bongongo et Ngol en fonction de la température (Le Marechal, 1976). (1) Courbe de solubilité de la silice amorphe (pH<9) (2) Courbe de solubilité du quartz (Le Marechal, 1976).

- **Critères structuraux**

Il s'agit de savoir quelles sont les possibilités d'existence d'un réservoir offertes par le sous-sol des deux régions définies précédemment.

Si l'on excepte les environs immédiats du Mont Cameroun, le sous-sol est constitué par les roches du socle, parfois recouvertes de formations volcaniques. Dans ce contexte il est assez peu probable de rencontrer un réservoir important, sauf dans le cas d'une intense fracturation des roches et d'une couverture formée par des niveaux altérés plus ou moins imperméables. Cette altération pouvant être de type hydrothermal, provoquée par les fluides chauds (Facca et Tonani, 1967). Mais aucune observation allant dans ce sens n'a été faite jusqu'ici au Cameroun.

Dans les environs immédiats du mont Cameroun se trouvent des terrains sédimentaires, en particulier la source de Bongongo qui est située dans une série à intercalations volcano-sédimentaires dont la structure a pu être étudiée par les méthodes géophysiques au cours de la prospection pétrolière par la Gulf Oil Company of Cameroon. Des structures anticlinales

auraient été décelées. Celles-ci qui pourraient être compatibles avec l'existence d'un réservoir géothermique.

Enfin, l'ensemble des critères examinés semblent suffisamment concordants pour dire que les sources thermales de Bongongo et de Ngol ne constituent pas des indices de sources d'énergie géothermique.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

L'objectif principal de cette thèse était de déterminer d'une part, la typologie, l'origine et les conditions de mise en place des dépôts travertineux péri-volcanique de Ngol (Région du Littoral) et de Bongongo (Région du Sud-Ouest) et d'autre part, de reconstituer leur contexte paléoenvironnemental de dépôt.

Les travertins de Ngol affleurent dans un paysage de montagnes. Ils précipitent essentiellement dans un environnement fluvial. Quatre principaux faciès y ont été observés : le faciès de pente, de chute, de cascade et de barrage. Tandis qu'à Bongongo, les travertins sont situés dans un sous-bois marécageux. Trois principaux faciès travertineux y ont été observés. Il s'agit d'un faciès non consolidé constitué essentiellement de boues carbonatées recouvrant l'étendue du marécage, d'un faciès consolidé qui se présente sous forme de dôme et d'un faciès consolidé massif. Les résultats des observations pétrographiques et des analyses minéralogiques montrent que les travertins de Ngol et de Bongongo se développent généralement à partir d'un nucléus végétal, qui oriente la croissance de minéraux calcitiques, leurs donnant une texture en éventail. Aussi, Les travertins des deux sites sont principalement calcaires, constitués de calcite à plus de 90% et de 5% de quartz, avec des teneurs en CaO supérieur à 50% dans tous les échantillons.

Les données géochronologiques montrent que les formations travertineuses de Ngol et de Bongongo sont plio-quadernaire. Ainsi, les travertins de Ngol, plus anciens, ont un âge qui culmine à $3524,4634 \pm 10,79$ ka b2k et ceux de Bongongo à $50,36 \pm 9,40$ ka b2k. A Ngol la précipitation des travertins aurait commencé au Pliocène, alors qu'à Bongongo elle daterait du Pleistocène supérieur. A Bongongo au Pléistocène supérieur (50 ka b2k), des précipitations importantes et régulières sont enregistrées dans la région. Pendant cette période, un dépôt massif de travertins est formé. Entre 50 ka b2k et 19 ka b2k, les dépôts sont stratifiés, ce qui indiquerait une périodicité des précipitations dans la région à cette époque humide, caractérisée aussi par la présence des fossiles de dicotylédons. Au début de l'Holocène entre $5,77 \pm 1,7$ ka b2k et $2,00 \pm 1,8$ ka b2k, de nouveaux dépôts sont enregistrés à la base du dôme, alimenté par une source créé par l'obstruction du canal principal de circulation, induisant ainsi un possible changement d'exurgence et par conséquent une inversion du principe stratigraphique de dépôt. La périodicité des dépôts et la présence de différentes générations de travertins, témoignent de la réactivation répétée des systèmes de failles ainsi que de la haute pression hydraulique épisodique dans les aquifères en climat humide. L'existence d'une cavité karstique située à la

base du dôme des travertins de Bongongo prouve un changement d'exsurgence, dû à l'obstruction du trajet de circulation des fluides ascendant.

Les valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ obtenues se situent dans la gamme intermédiaire des travertins thermogènes et météogène. Cependant, l'environnement géothermique et des sources avec des eaux à haute température (31°C et 49°C) sont caractéristiques du type thermogène. Les valeurs des isotopes stables du carbone 13 révèlent que les travertins de Ngol et Bongongo ont précipité à partir d'une eau riche en CO_2 . Les valeurs de CO_2 parental ont été obtenues prouvent que le CO_2 contenu dans les travertins de Bongongo et de Ngol serait d'origine magmatique, ce qui est cohérent avec le cadre tectonique et géothermique de ces travertins qui sont situés sur une zone volcanique active (LVC).

Les descriptions des différents faciès et les résultats des analyses géochimiques et isotopiques des travertins de Ngol et Bongongo montrent que leurs précipitations sont principalement contrôlées par des facteurs environnementaux tels que la vitesse de dégazage, la température et l'évaporation du CO_2 . La distribution des éléments majeurs, traces et Terres Rares, ainsi qu'un rapport Mg/Sr élevés, suggèrent des conditions de système ouvert qui ont prévalu pendant le stade de diagenèse précoce, au moment de la précipitation des carbonates. Des conditions plus ouvertes et une diagenèse des fluides interstitiels au stade précoce ont conduit à différents degrés d'altération des minéraux carbonatés, notamment une diminution de la teneur en Sr et une augmentation de la teneur en Mn. Les très faibles valeurs en éléments Terre Rare et un faible rapport Mg/Ca, impliquent des débits élevés et de courts séjours des eaux souterraines en profondeur pendant les périodes humides. Les corrélations positives enregistrées entre les cations Ca^{2+} , NH_4^+ , K^+ , Na^+ et Mg^{2+} témoignent de la double origine des ions Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} et NH_4^+ , qui proviennent à la fois de l'altération des roches du socle et des fertilisants utilisés dans les grandes plantations environnantes

La faible extension latérale et verticale des différents affleurements travertineux, ne permet pas d'envisager une exploitation industrielle, bien que les teneurs en CaO soient élevées. La production d'énergie d'origine géothermique repose sur l'utilisation de la vapeur d'eau naturelle généralement issue de la vaporisation d'eau surchauffée présente dans le sous-sol, sous pression élevée. L'ensemble des critères thermiques, structuraux et géochimiques, examinés semblent suffisamment concordants pour dire que les sources thermales de Bongongo et de Ngol ne constituent pas des réservoirs de sources d'énergie géothermique.

Dans une perspective de modélisation des gisements de travertins et de leur insertion dans la carte géologique du Cameroun où ils restent encore absents, les résultats obtenus dans cette étude seront complétés par l'utilisation des SIG et des essais géophysiques au travers de la méthode de Polarisation Spontanée. Ceux-ci, nous permettront d'avoir une idée sur l'extension verticale exacte des différents affleurements de travertins. En outre l'application des méthodes géophysiques permettra une meilleure connaissance des caractéristiques hydrogéologique de l'aquifère superficiel et profond.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Abigail C.A., Balz S.K., Malcolm R.W., Ian W., Isik K., 2010.** Trace elements record depositional history of an Early Archean stromatolitic carbonate platform. *Chemical Geology* 270, 148-163.
- Adolphe J.P., Gallard E., Loubiere J.F., Paradas J., Soleilhavoup F., 1988.** Biosédimentologie bactérienne. Colloque biosédimentologie, Association des Sédimentologues Français. Livre des résumés, 3p.
- Akdim B., 1991.** Genèse des carbonates terrestres dans la dépression d'Ouarzazate (Maroc méridional). Thèse Ph.D., Ecole des Etudes Supérieures et de la Recherche, Université d'Ottawa, Canada, 304p.
- Akdim B., Desrochers A., Geurts M.A., 1994.** Morphogenèse et pétrogenèse des travertins hydrothermaux de Skoura au Maroc méridional. *Zeitschrift für Geomorphologie* 38, 355-372.
- Alaoui Mhamdi M., Aleya L., Devaux J., 1994.** Phosphorus exchanges between sediment and water in trophically different reservoirs. *Water Research* 28, 1971-1980.
- Albarede F., 1995.** Introduction to Geochemical Modeling. Cambridge University Press, Cambridge, 17p.
- Alexandrowicz W.P., 2012.** Malacological sequence from profile of calcareous tufa in Gron (Podhale Basin, southern Poland) as an indicator of the Late Glacial/Holocene boundary. *Quaternary International* 20, 12-23.
- Ali A.A., Carcaillet C., Guendon J.-L., Quinif Y., Roiron P., Terral J.-F., 2003a.** The early Holocene treeline in the southern French Alps: new evidence from travertine formations. *Global Ecological and Biogeographical* 12, 411-419.
- Ali A.A., Carcaillet C., Talon B., Roiron P., Terral J.-F., 2005b.** *Pinus cembra* L. (arolla pine), a common tree in the inner French Alps since the early Holocene and above the present treeline: a synthesis based on charcoal data from soil and travertines. *Journal of Biogeography* 32, 1659-1669.
- Ali A.A., Roiron P., Chabal L., Ambert P., Gasco J., Andre J., Terral J.F., 2008.** Holocene hydrological and vegetation changes in southern France inferred by the study of an alluvial travertine system (Saint-Guilhem-le-Desert, Herault). *Comptes Rendus de Geosciences* 340, 356-366.
- Ali A.A., Roiron P., Guendon, J.-L., Poirier, P., Terral, J.F., 2005a.** Fire and vegetation pattern changes in the southern inner French Alps (Queyras Massif) during the Holocene: geomorphologic and charcoal analyses of travertine sequences. *Holocene* 15, 149-155.

- Ali A.A., Terral J.F., Guendon J.L. Roiron P. 2003b.** Holocene palaeoenvironmental changes in Southern France: a palaeobotanical study of travertine at St-Antonin, Bouches-du-Rhone. *Holocene* 13, 293-298.
- Allard B., 1995.** Groundwater, in Brit Salbu and Eiliv Steinnes ed., *Trace Elements in Natural Waters*, 151-176.
- Altunel E., Hancock P.L., 1993.** Morphology and structural setting of Quaternary travertines at Pamukkale. *Turkish Geology Journal* 28, 335-346.
- Ambert P., 1997.** Travertins et dépressions fermées de piémont : paléoenvironnements et anthropisation des paysages du midi méditerranéen. *Etudes de Géographie Physique* 26, 31-34.
- Amokrane Y., 2011.** Conditions paléoenvironnementales lors du dépôt des travertins de la source de l'Ours. *Rapport TER* 14, 32-41.
- Anderson D.J. et Tanomoto T., Zhangs Y.S., 1992.** Plate tectonics and hotspots: the third dimension. *Science* 256, 1645-1655.
- Andreo B., Manuel M.M., Martin-Algarra A., 1999.** Hydrogéochimie des sources liées aux travertins. Exemple de la Sierra de l'Alfaguara (Grenade, Sud de l'Espagne). *Académie des Sciences* 328, 745-750.
- Andrews J., 2006.** Palaeoclimatic records from stable isotopes in riverine tufas: synthesis and review. *Earth-Science Reviews* 75, 85-104.
- Andrews J.E., Brasier A.T., 2005.** Seasonal records of climatic change in annually laminated tufas: short review and future prospects. *Journal of Quaternary Science* 20, 411-421.
- Andrews J.E., Riding R., 2001.** Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (Angel Terrace, Mammoth hot springs, Yellowstone National Park, U.S.A.)-discussion. *Journal of Sedimentary Research* 71, 496-497.
- Anzalone E., Ferreri V., Sprovieri M., D'Argenio B., 2007.** Travertines as hydrologic archives: The case of the Pontecagnano deposits (southern Italy). *Advances in Water Resources* 30, 2159-2175.
- Asta M.P., Auque L.F., Sanz F., Gimeno M.J., Acero P., Blasco M., García-Alix A., Gomez J., Delgado-Huertas A., Mandado J., 2016.** Travertines associated with the Alhama-Jaraba thermal waters (NE, Spain): genesis and geochemistry. *Sedimentary Geology* 347, 100-116.
- Auler A.S., Smart, P.L., 2001.** Late Quaternary paleoclimate in semiarid northeastern Brazil from U-series dating of travertine and water-table speleothems. *Quaternary Research* 55, 159-167.

- Bagnouls F., Gaussen H., 1957.** Les climats biologiques et leur classification. *Annal of Geography* 26, 193-200.
- Bakalowicz M., 1988.** La formation des travertins: Aspects géochimiques. Essai de synthèse et discussion. *Travaux de l'URA 903 du CNRS* 17, 261-268.
- Bakalowicz M., 1990.** Géochimie des eaux incrustantes, formation des travertins et néotectonique: l'exemple des corbières. *Travaux du groupe Seine. Bulletin Centre Géomorphologie* 5, 67-78.
- Bandji D., 1994.** Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la plaine des Mbo (Ouestt-Cameroun). Thèse de Doctorat 3^{ème} cycle, Université de Yaounde I, 191p.
- Barber C., 1974.** Major and trace elements associations in limestones and dolomites. *Chemical Geology* 14, 273-280.
- Barthurst R.G.G., 1971.** Carbonate sediments and their diagenesis. Elsevier Amsterdam, *Sedimentology* 12, 620p.
- Bau M., Alexander B., 2006.** Preservation of primary REE patterns without Ce anomaly during dolomitization of Mid-Paleoproterozoic limestone and the potential reestablishment of marine anoxia immediately after the "Great Oxidation Event". *South African Journal of Geology* 109, 81-86.
- Bau M., Dulski P., 1996.** Distribution of yttrium and rare-earth elements in the Penge and Kuruman iron-formations, Transvaal Super-group, South Africa, *Precambrian Research* 79, 37-55.
- Bertini A., Minissale A., Ricci M., 2008.** Use of Quaternary travertine of central-southern Italy as archives of paleoclimate, paleohydrology and neotectonics. *Italian Journal of Quaternary Science* 21, 99-112.
- Blackwell B.A.B., Skinner A.R., Mashriqi F., Deely A.E., Long R.A., Gong J.J.J., Kleindienst M.R., Smith, J.R., 2012.** Challenges in constraining pluvial events and hominin activity: examples of ESR dating molluscs from the Western Desert, Egypt. *Quaternary Geochronology* 11, 15-28.
- Bokanda Ekoko E., Fralick P., Ekomane E., Njilah I.K., Bisse S.B., Akono D.F., Ekoa Bessa A.Z., 2018.** Geochemical characteristics of shales in the Mamfe Basin, South West Cameroon: Implication for depositional environments and oxidation conditions. *Journal of African Earth Sciences* 14, 131-142.
- Bolhar R., Hofmann A., Siah M., Feng Y., Delvigne C., 2015.** A trace element and Pb isotopic investigation into the provenance and deposition of stromatolitic carbonates, ironstones and associated shales of the 3.0Ga Pongola Supergroup, Kaapvaal Craton. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 158, 57-78.

- Bolhar R., Kamber B.S., Moorbath S., Fedo C.M., Whitehouse, M.J., 2004.** Characterisation of early Archaean chemical sediments by trace element signatures. *Earth Planetary Sciences Letter* 222, 43-60.
- Bolhar R., Van kranendonk M. J., 2007.** A non-marine depositional setting for the northern Fortescue Group, Pilbara Craton, inferred from trace element geochemistry of stromatolitic carbonates. *Precambrian Research* 155, 229-250.
- Bottinga Y., 1968.** Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *Journal of Physics and Chemistry* 72, 800-808.
- Boudad L., Kabiri L., Farkh S., Falgueres C., Rousseau, L., Beauchamp J., Nicot E., Cairanne G., 2003.** Datation par la methode U/Th d 'un travertin quaternaire du Sud Est marocain : implications paleoclimatiques pendant le Pléistocène moyen et supérieur. *Comptes Rendus de Geosciences* 335, 469-478.
- Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom C.C., Turner S.P., 2003.** Uranium-series geochemistry. *Review of Mineralogy and Geochemistry* 52, 656.
- Bradley W.H., Eugster H.P., 1969.** Geochemistry and paleolimnology of the Trona deposits and associated authigenic minerals of the Green River Formation of Wyoming, US Geology Survey 496, 71p.
- Brasier A.T., Andrews J.E., Marca-Bell A.D. Dennis P.F., 2010.** Depositional continuity of seasonally laminated tufas: Implications for $\delta^{18}\text{O}$ based palaeotemperatures. *Glob. Planet. Ch.* 71, 160-167.
- Bricker O.W., Jones B.F., 1995.** Main factors affecting the composition of natural waters, in Salbu, B. and Steinnes. *Trace Elements in Natural Waters* 3, 1-20.
- Bridgland D.R., Westaway R., 2008.** Climatically controlled river terrace staircases: a worldwide Quaternary phenomenon. *Geomorphology* 98, 285-315.
- Brogi A., 2004.** Faults linkage, damage rocks and hydrothermal fluid circulation: tectonic interpretation of the Rapolano Terme travertines (southern Tuscany, Italy) in the context of the Northern Apennines Neogene Quaternary extension. *Eclogae Geol. Helv.*, 97, 307-320.
- Brogi A., Capezzuoli E., 2009.** Travertine deposition and faulting: the fault-related travertine fissure-ridge at Terme S.Giovanni, Rapolano Terme (Italy). *International Journal of Earth Science* 98, 931-947.
- Brogi A., Capezzuoli E., Aque R., Branca M., Voltaggio M., 2010.** Studying travertines for neotectonics investigations: Middle-Late Pleistocene syn-tectonic travertine deposition at Serre di Rapolano. *International Journal of Earth Science* 99, 1383–1398.

- Brogi A., Capezzuoli E., Buracchi E., Branca M., 2012.** Tectonic control on travertine and calcareous tufa deposition in a low-temperature geothermal system (Sarteano, Central Italy). *Journal of Geological Society* 169, 461-476.
- Burjachs F., Julia R., 1994.** Abrupt climatic changes during the Last Glaciation based on pollen analysis of the Abric Romani, Catalonia, Spain. *Quaternary Research* 42, 308-315.
- Burnside N.M., Shipton Z.K., Dockrill B., Ellam R.M., 2013.** Man-made versus natural CO₂ leakage: A 400 k.y. history of an analogue for engineered geological storage of CO₂. *Geology* 41, 471-474.
- Campy M., Macaire J.J., 1989.** Géologie des formations superficielles, éditions Masson, Paris, 433p.
- Capezzuoli E., Gandin A., Pedley H.M., 2013.** Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: the state of the art. *Sedimentology* 61, 1-21.
- Capezzuoli E., Gandin A., Sandrelli F., 2010.** Calcareous tufa as indicators of climatic variability: a case from the Southern Tuscany (Italy). In: *Tufas, Speleothems and Stromatolites: Unravelling the Physical and Microbial Controls*. Geological Society 336, 263-281.
- Carthew K.D., Taylor M.P., Drysdale, R.N., 2006.** An environmental model of fluvial tufas in the monsoonaltropics, Barkly karst, northern Australia. *Geomorphology* 73, 78-100.
- Carthew K.D., Taylor M.P., Drysdale, R.N., 2003.** Are current models of tufa sedimentary environments applicable to tropical systems? A case study from the Gregory River. *Sedimentary Geology* 162, 199-218.
- Casanova J., 1981.** Etude d'un milieu stromatolitique continental, les travertins plio-pleistocènes du Var (France). Thèse de 3^{ème} cycle, Univ. Marseille, 160 p.
- Casanova J., 1983.** Les Cyanophyc2es encro0tantes du lac Lemman. Colloque sur l'eutrophisation et la pollution du lac Lemman, Geneve, 21-25.
- Casanova J., Lafont R., 1985.** Les Cyanophycees encroGtantes des eaux courantes du Var (France). *Verhandlungen Interntionale Vereinigung Limnologie* 22, 2805-2810.
- Cerling T.E., Solomon D.K., Quade J., Bowman J.R., 1991.** On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochemical and Cosmochemical Acta* 55, 3403-3406.
- Chafetz H.S., Folk, R.L., 1984.** Travertines; depositional morphology and the bacterially constructed constituents: *Journal of Sedimentology and Petrology* 1, 289-316.
- Champiat D., Larpent J.P., 1988.** Biologie des eaux. Masson, Paris, 374p.

- Cheng H., Lawrence Edwards R., Shen C.-C., Polyak V. J., Asmerom Y., Woodhead J. D., Hellstrom J., Wang, Y., Kong X., Spötl C., Wang X., Calvin Alexander E., 2013.** Improvements in ²³⁰Th dating, ²³⁰Th and ²³⁴U half-life values, and U-Th isotopic measurements by multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry, *Earth Planetary and Science Letter* 371, 82-91.
- Cole J.M., Rasbury E.T., Montanez I.P., Pedone V.A., Lanzirotti A., Hanson G.N., 2004.** Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA. *Sed.* 51, 433-453.
- Coleman M. L., 1985.** Geochemistry of diagenetic non-silicate minerals: kinetic considerations. *Philos. Trans. R. Soc. London*, 315, 39-56.
- Coplen T.B., 2007.** Calibration of the calcite-water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochimical and Cosmochimical Acta* 71, 371- 382.
- Coumoul A., 2000.** Carbonates calciques et magnésiens et produits dérivés à usages industriel et agricole. BRGM/RP-50806-FR, 144p.
- Craig H., 1961.** Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702-1703.
- CreMASchi M., Zerboni A., Spötl, C., Felletti F., 2010.** The calcareous tufa in the Tadrart Acacus Mt. (SW Fezzan, Libya). An early Holocene palaeoclimate archive in the central Sahara. *Palaeogeogr. Palaeoclimatology Palaeoecology* 287, 81–94.
- Crossey L.J., Fischer T.P., Patchett P.J., Karlstrom K.E., Hilton D.R., Newell D.L., Huntoon P., Reynolds A.C., De Leeuw, G.A.M., 2006.** Dissected hydrologic system at the Grand Canyon: interaction between deeply derived fluids and plateau aquifer waters in modern springs. *Geology* 34, 25-28.
- Crossey L.J., Karlstrom K.E., Springer A.E., Newell, D., Hilton D.R., Fischer, T., 2009.** Degassing of mantle-derived CO₂ and He from springs in the southern Colorado Plateau region-Neotectonic connections and implications for groundwater systems: *Geological Society of American Bulletin* 121, 1034-1053.
- Cruz-Sanjulian J., 1981.** Evolución geomorfológica e hidrogeológica reciente en el sector Teba-Cañete la Real (Malaga) a la luz de la datación de formaciones travertínicas. *Bol. Geol. Mine.* XCII-IV, 297-308.
- Curewitz D., Karson J.A., 1997.** Structural setting of hydrothermal outflow: Fracture permeability maintained by fault propagation and interaction. *Journal of Volcanology and Geothermical Research* 79, 149-168.
- Curras A. , Zamora L., Reed J.M., Garcia-Soto E., Ferrero S., Armengol X., Mezquita-Joanes F., Marques M.A., Riera S., Julia R., 2012.** Climate change and human impact

in central Spain during Roman times: high resolution multi-proxy analysis of a tufa lake record (Somolinos, 1280 m asl). *Catena* 89, 31-53.

D'Alessandro W., Giammanco S., Bellomo S., Parello, F., 2007. Geochemistry and mineralogy of travertine deposits of the SW flank of Mt. Etna (Italy): Relationships with past volcanic and degassing activity. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 165, 64-70.

Darling W.G., Gizaw B., Arusei, M.K., 1996. Lake ground water relationships and fluid rock interaction in the East African Rift Valley: isotopic evidence. *Journal of African Earth Sciences* 22, 423–431.

De Filippis L., Faccenna C., Billi A., Anzalone E., Brilli M., Ozkul, M., Soligo M., Tuccimei, P., Villa, I., 2012. Growth of fissure ridge travertines from geothermal springs of Denizli basin, western Turkey. *Geology Society of American Bulletin* 124, 1629-1645.

De Filippis L., Faccenna C., Billi A., Anzalone E., Brilli M., Soligo M., Tuccimei P., 2013. Plateau versus fissure ridge travertines from Quaternary geothermal springs of Italy and Turkey: Interactions and feedbacks between fluid discharge, paleoclimate, and tectonic: *Earth-Science Reviews* 123, 35-52.

De Paolo D.J., 2011. Surface kinetic model for isotopic and trace element fractionation during precipitation of calcite from aqueous solutions. *Geochimical and Cosmochimical Acta* 75, 1039-1056.

Della Porta G., Webb G.E., McDonald I., 2015. REE patterns of microbial carbonate and cements from Sinemurian (Lower Jurassic) siliceous sponge mounds (Djebel Bou Dahar, High Atlas, Morocco). *Chemical Geology* 400, 65–86.

Demartonne E., 1942. Nouvelle carte mondiale de l'aridité. *Annales de Géographie*, 91-97.

Déruelle B., Moreau C., Nkoumbou C., Kambou R., Lissom J., Njongfang E., Ghogomu R.T., Nono A., 1991. The Cameroon Line: a review, in : Kampuzu A.B. (Ed.), *Magmatism in Extensional Structure Settings, The Phanerozoic African Plate*, Springer Verlag, Berlin 274–327.

Desborough G.A., 1978. A biogenic-chemical stratified lake model for the origin of the Green River Formation: an alternative to playa-lake model. *Geological Society of American Bulletin* 89, 961-971.

Di Benedetto F., Montegrossi G., Minissale A., Pardi L.A., Romanelli M., Tassi F., Delgado Huertas A., Pampin E.M., Vaselli O., Borrini D., 2011. Biotic and inorganic control on travertine deposition at Bullicame 3 spring (Viterbo, Italy): a multidisciplinary approach. *Geochimical and Cosmochimical Acta* 75, 4441-4455.

- Dilsiz C., Marques J.M., Carreira, P.M.M., 2004.** The impact of hydrological changes on travertine deposits related to thermal springs in the Pamukkale area (SW Turkey). *Environ. Geology* 45, 808–817.
- Dittrich M., Kurz P., Wehrli B., 2004.** The role of autotrophic picocyanobacteria in calcite precipitation in an Oligotrophic Lake. *Geomicrobiology Journal* 21, 45-53.
- Dominguez-Villar D., Vazquez-Navarro J.A., Cheng H., Edwards, R.L., 2011.** Freshwater tufa record from Spain supports evidence for the past interglacial being wetter than the Holocene in the Mediterranean region. *Global Planetary Change* 77, 129-141.
- Dreybrodt W., Buhmann D., Michaelis J., Usdowski E., 1992.** Geochemically controlled calcite precipitation by CO₂ outgassing: Field measurements of precipitation rates in comparison to theoretical predictions. *Chemical Geology* 97, 285-294.
- Dreybrodt W., Scholz D., 2011.** Climatic dependence of stable carbon and oxygen isotope signals recorded in speleothems: From soil water to speleothem calcite. *Geochemical and Cosmochemical Acta* 75, 734-752.
- Dubar M., 2006.** Recherche et interprétation climatique des microcycles du concrétionnement travertineux de l'aqueduc romain de Fréjus (Var, France), *Quaternaire* 17, 79-85.
- Dumort J. C., 1968.** Carte de reconnaissance du cameroun à l'échelle 1/50000. Feuille Douala-Ouest avec notice explicative. Imprimerie national Ydé, Cameroun, 69P.
- Engin B., Guven O., 1997.** Thermoluminescence dating of Denizli travertines from the southwestern part of Turkey. *Appl. Radiat. Isot.* 48, 1257-1264.
- Engin B., Guven O., Koksal F., 1999.** Thermoluminescence and electron spin resonance properties of some travertines from Turkey. *Appl. Radiat. Isot.* 51, 729-746.
- Etchanchu D., Probst J.L., 1988.** Evolution of the chemical composition of the Garonne. *Hydrobiology Science Journal* 33, 243-56.
- Facca G., Tonani F., 1967.** The self-sealing geothermal field. *Volcanology* 30, 271-273.
- Faccenna C., Soligo M., Billi A., De Filippis L., Funicello R., Rossetti C., Tuccimei P., 2008.** Late Pleistocene depositional cycles of the Lapis Tiburtinus travertine (Tivoli, central Italy): possible influence of climate and fault activity. *Global Planetary Change* 63, 299-308.
- Fauvart N., Ali A.A., Terral J., Roiron P., Blarquez O. Carcaillet, C., 2012.** Holocene upper tree-limits of *Pinus section sylvestris* in the Western Alps as evidenced from travertine archives. *Rev. Palaeobot. Palynology* 169, 96-102.
- Fisher R. V., 1961.** Proposed classification of volcanoclastic sediments and rocks. *Bulletin of Geological Society of America* 72, 1409-1414.

- Fitton J. C., 1980.** The Benue through and Cameroon Line, migrating rift system in West Africa. *Earth planetary Science Letter* 51, 132-138.
- Fitton J. C., Dunlop J. G., 1985.** The Cameroon Line, West Africa and its Bearings on the origin of oceanic and continental alkali basalt. *Earth planetary Science Letter* 72, 23-38.
- Fitton J.C., 1987.** The Cameroun line, West Africa: a comparison between oceanic and continental alkaline volcanism. *Geological Society* 30, 273–291.
- Fleurent L., 2015.** Mécanismes d'enregistrement géochimique liés à des processus cinétiques au moment de la précipitation des travertins. Thèse Université du Québec, 2015.
- Ford D.C., Williams P.W., 1989.** Karst geomorphology and hydrology. Unwin Hyman, London, 601p.
- Fouke B.W., Bonheyo G.T., Sanzenbacher B., Frias-Lopez J., 2003.** Partitioning of bacterial communities between travertine depositional facies at Mammoth Hot Springs, Yellowstone National Park, U.S.A. *Can. Journal of Earth Science* 40, 1531-1548.
- Fouke B.W., Farmer J.D., Des Marais D.J., Pratt L., Sturchio N.C., Burns P.C., Discipulo M.K., 2000.** Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot spring (Angel Terrace, Mammoth Hot Spring, Yellowstone National Park, USA). *Journal of Sedimentary Research* 70, 565–585.
- Fournier-Gasse F., Causse C., Marval V., Brousse R., 1966.** Sur quelques travertins périvolcaniques et sur leur florure de diatomées. In : *Bulletin de l'Association française pour l'étude du Quaternaire* 3, 202-207.
- Franchi F., 2018.** Petrographic and geochemical characterization of the Lower Transvaal Supergroup stromatolitic dolostones (Kanye Basin, Botswana). *Precambrian Research* 310, 93-113.
- Franchi F., Hofmann A., Cavalazzi B., Wilson A., Barbieri R., 2015.** Differentiating marine vs hydrothermal processes in Devonian carbonate mounds using rare earth elements (Kess Kess mounds, Anti-Atlas, Morocco). *Chemical Geology* 409, 69–86.
- Franchi F., Rovere M., Gamberi F., Rashed H., Vaselli O., Tassi F., 2017.** Authigenic minerals from the Paola Ridge (southern Tyrrhenian Sea): Evidences of episodic methane seepage. *Marine and Petroleum Geology* 86, 228-247.
- Franchi F., Turetta C., Cavalazzi B., Corami, F., Barbieri R., 2016.** Trace elements and REE geochemistry of middle devonian carbonate mounds (maïder basin, eastern antiatlas, Morocco): implications for early diagenetic processes. *Sedimentary Geology* 343, 56–71.
- Freytet P., Verrecchia E.P., 1989a.** Freshwater organisms that build stromatolites: a synopsis of biocrystallization by prokaryotic and eukaryotic algae. *Sedimentology* 45, 535-563.

- Freytet P., Verrechia E., 1989b.** Les carbonates continentaux du pourtour méditerranéen : microfaciès et milieux de formation. *Méditernea* 3, 5-28.
- Fron dini F., Caliro S., Cardellini C., Chiodini G., Morgantini N. and Parello F., 2008.** Carbon dioxide degassing from Tuscany and Northern Latium (Italy). *Global Planetary Change* 61, 89-102.
- Fuller B.M., Sklar L.S., Compson Z.G., Adams K.J., Marks J.C., Wilcox A.C., 2011.** Ecogeomorphic feedbacks in regrowth of travertine step-pool morphology after dam decommissioning, Fossil Creek, Arizona: *Geomorphology* 126, 314–332.
- Garnett E.R., Andrews J.E., Preece R.C., Dennis P.F., 2004.** Climatic change recorded by stable isotopes and trace elements in a British Holocene tufa: *Journal Quaternary Science* 19, 251-262.
- Gazel, J., 1947.** Le calcaire au Cameroun Français., *Soc, d'Et. Camerounaises* 18, 21-39.
- Genty Y., Blamart D., Ghaleb B., Plagnes V., Causse Ch., Bakalowicz M., Zouari K., Chkir N., Hellstrom J., Wainer K., Bourges F., 2006.** Timing and dynamics of the last deglaciation from European and North African $\delta^{13}\text{C}$ stalagmite profiles – comparison with Chinese and South Hemisphere stalagmites. *Quaternary Science Review* 25, 2118-2142.
- Gèze B., 1943.** Géographie physique et géologique du Cameroun occidental. *Memoire du Musé d'Histoire Naturel* 17, 273p.
- Ghogomu R.T., Njilah K., Ayonghe S.N., Njumbe E.S., & Eno Belinga S.M., 1999.** The 1999 eruption of Cameroon. In *Geologie et environnements*, J. P. VICAT et P. BILONG éd., Collection Géocam, Presses Universitaire 2, 356-366.
- Giustini F., Brilli M., Mancini M., 2017.** Geochemical study of travertines along middle-lower Tiber valley (central Italy): genesis, palaeo-environmental and tectonic implications. *Int. J. Earth Sci.*, Springer Verlag.
- Goudie A.S., Villes H.A., Pentecost A., 1993.** The lateHolocene tufa decline in Europe. *Holocene* 3, 181-186.
- Gourari L., 1997.** Les causes environnementales du ralentissement de la genese des travertins actuels dans la vallee de l'Oued Aggai (Causse de Sefrou, MoyenAtlas Maroc). 14^m colloque des bassins sedimentaires marocains, Université Ibn Tofail, Kenitra, 289p.
- Gratier J.-P., Frery E., Deschamps P., Royne A., Renard F., Dysthe, D., Ellouz Zimmerman N., Hamelin, B., 2012.** How travertine veins grow from top to bottom and lift the rocks them: The effect of crystallization force. *Geology* 10, 1–4.
- Groves G., Howard A.D., 1994.** Early development of karst systems: 1. Preferential flow path enlargement under laminar flow: 30, 2837–2846.

- Guido D.M., Campbell K.A., 2012.** Diverse subaerial and sublacustrine hot spring settings of the Cerro Negro epithermal system (Jurassic, Deseado Massif), Patagonia, Argentina. *Journal of Volcanology Geothermal Research* 10, 229–230.
- Guido D.M., Channing A., Campbell K.A. Zamuner A., 2010.** Jurassic geothermal landscapes and fossil ecosystems at San Agustín, Patagonia, Argentina. *Journal of Geological Society* 167, 11–20.
- Guo L., Andrews J., Riding R., Dennis P., Dresser Q., 1996.** Possible microbial effects on stable carbon isotopes in hot-spring travertines. *Journal Sedimentary Research* 66, 468-473
- Guo L., Riding R., 1998.** Hot-spring travertine facies and sequences, Late Pleistocene Rapolano Terme. *Sedimentology* 45, 163-180.
- Guo X., Chafetz H.S., 2012.** Large tufa mounds, Searles Lake, California. *Sedimentology* 59, 1509–1535.
- Hammer O., Dysthe D., Jamtveit B., 2007.** The dynamics of travertine dams: Earth Planetary Science Letter 256, 258–263.
- Hancock P.L., Chalmers R.M.L., Altunel E., Cakir Z., 1999.** Travertines: using travertines in active fault studies. *Journal Structural Geology* 21, 903-916.
- Hansen M., Dreybrodt W., Scholz D., 2013.** Chemical evolution of dissolved inorganic carbon species flowing in thin water films and its implications for (rapid) degassing of CO₂ during speleothem growth. *Geochemical and Cosmochemical Acta* 107, 242-251.
- Hellstrom J., 2006.** U-Th dating of speleothems with high initial ²³⁰Th using stratigraphical constraints. *Quaternary Geochronology* 1, 289-295.
- Henrikson A., Brakke D., 1988.** Increasing contributions of nitrogen to the acidity of surface waters in Norway. *Water, Air Soil Pollution* 42, 183-201.
- Herman J.S., Lorah M., 1988.** Calcite precipitation rates in the field: Measurement and prediction for a travertine-depositing stream, *Geochemical and Cosmochemical Acta* 52, 2347-2355.
- Higgins, J.A., Blättler, C.L., Lundstrom, E.A., Santiago-Ramos, D.P., Akhtar, A.A., Crüger Ahm, A.C., Bialik, O., Holmden, C., Bradbury, H., Murray, S.T., Swart, P. K., 2018.** Mineralogy, early marine diagenesis, and the chemistry of shallow-water carbonate sediments. *Geochemical and Cosmochemical Acta* 220, 512-534.
- Hoefs J., 1987.** Stable isotope geochemistry. Springer-verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 241p.

- Hoffer-French K.J., Herman J.S., 1989.** Evaluation of hydrological and biological influences on CO₂ fluxes from a karst system: *Journal of Hydrology* 108, 189-212.
- Holtzapffel T., 1985.** Les minéraux argileux : préparation, analyse diffractométrique et détermination. *Société géologique du Nord* 12, 135p.
- Hong J., Calmano W., Forstner U., 1995.** Interstitial waters, *in* Salbu, B. and Steinnes, E. eds., *Trace Elements in Natural Waters* 18, 117-150.
- Howard A.D., Groves C.G., 1995.** Early development of karst systems: 2. Turbulent flow 31, 19-26.
- Hu Y., Feng D., Peckmann J., Roberts H.H., Chen D., 2014.** New insights into cerium anomalies and mechanisms of trace metal enrichment in authigenic carbonate from hydrocarbon seeps. *Chemical Geology* 381, 55-66.
- Huybers P., Langmuir C., 2009.** Feedback between deglaciation, volcanism, and atmospheric CO₂. *Earth Planetary Science Letter* 286, 479–491.
- Ingebritsen S., Sanford W., Neuzil C., 2008.** *Groundwater in geologic processes*: Cambridge University Press, New York, 536p.
- Jayko A.S., 2009.** The Mono Arch, eastern Sierra region, California: dynamic topography associated with upper-mantle upwelling?: *International Geological Review* 51, 7-8.
- Jones B., Renault R.W., Rosen M., 1996.** High-temperature 908°C calcite precipitation at Waikite Hot Spring, North Island, New Zealand. *Journal of Geological Society* 153, 481-496.
- Jones B., Renaut R.W., 2010.** Calcareous spring deposits in continental settings. In: *Developments in Sedimentology: Carbonates in Continental Settings: Facies, Environments and Processes* (Eds A.M. Alonso-Zarza and L.H. Tanner), Elsevier, Amsterdam. 177–224.
- Kagou Dongmo A., 1998.** Etude volcanologique, pétrographique et géochimique d'un stratovolcan polygénique de la Ligne du Cameroun : le mont Manengouba (provinces du Littoral et du Sud-Ouest, Cameroun), thèse 3^e cycle, université Yaoundé I, 197p.
- Kamber B.S., Greig A., Schoenberg R., Collerson K.D., 2003.** A refined solution to Earth's hidden niobium: implications for evolution of continental crust and mode of core formation. *Precambrian Research* 126, 289–308.
- Kamber B.S., Webb G.E., 2001.** The geochemistry of Late Archean microbial carbonate: implications for ocean chemistry and continental erosion history. *Geochimical and Cosmochimical Acta* 65, 2509–2525.

- Kampman N., Burnside N.M., Shipton Z.K., Chapman H.J., Nicholl J. a., Ellam R.M., Bickle M.J., 2012.** Pulses of carbon dioxide emissions from intracrustal faults following climatic warming: *Nature Geoscience* 5, 352–358.
- Karlstrom K.E., Coblenz D., Dueker K., Ouimet W., Kirby E., Van Wijk J., Schmandt B., Kelley S., Lazear G., Crossey L.J., Crow R., Aslan A., Darling A., Aster R., et al., 2012.** Mantle-driven dynamic uplift of the Rocky Mountains and Colorado Plateau and its surface response: Toward a unified hypothesis: *Lithosphere* 4, 3-22.
- Karlstrom K.E., Crow R., Crossey L.J., Coblenz D., Van Wijk, J.W., 2008.** Model for tectonically driven incision of the younger than 6 Ma Grand Canyon: *Geology* 36, 835-838.
- Kele S., Demény A., Siklósy Z., Németh T., Tóth M., Kovács M.B., 2008.** Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: Depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sedimentary Geology* 211, 53-72.
- Kele S., Özkul M., Forizs I., Gökgöz A., Baykara M.O., Alcicek, M.C., Nemeth T., 2011.** Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: New evidences of low-temperature non-equilibrium calcite-water fractionation. *Sedimentary Geology* 238, 191-212.
- Kele S., Veselli O., Szabo C., Minissale A., 2003.** Stable isotope geochemistry of pleistocene travertine from budakalasz (Buda Mts, Hungary) *Acta Geologica Hungary* 46, 161-175.
- Kinsman D.J., 1969.** Modes of formation, sedimentary association and diagnostic feature of shallow-water and supratidal evaporates. *American Association of Petrology and Geology Bulletin* 53, 830-840.
- Kronfeld J., Vogel J.C., Rosenthal E., Weinstein-Evron M., 1988.** Age and paleoclimatic implications of the Bet Shean travertine. *Quaternary Research* 30, 298-303.
- Lamilen B. D., 1989.** Contribution à l'étude du complexe anogénique du Mont Koupé: un exemple de série alcaline incomplète. *Pétrologie- géochimie*. Th. 3^e cycle Univ. Yaoundé, 169p.
- Land L.S., 1992.** The quantum theory of dolomite stabilization: does dolomite stabilize by 'Ostwald steps' In: *Dolomite – from Process and Models to Porosity and Reservoirs*. National Conference of Earth Science, Banff, Alberta. *Canadian Society of Petrology and Geology* 14, 122-134.
- Le Marechal A., 1976.** Géologie et géochimie des sources thermominerales du Cameroun. *Travaux et Documents*, vol. 59. ORSTOM, Paris, 176 p.

- Le Marechal A., 1971.** Le fossé créacé du Sud-Adamaoua (Cameroun). Cahier ORSTOM. Série Géologie 3, 67-83.
- Lee D. C., Halliday A. N., Fitton J. G., Poli G., 1994.** Isotop variations with distance and time in the volcanic islands of the Cameroon Line: evidence for a mantle plume origin. *Earth Planetary Science Letter* 123, 119-138.
- Leng M.J., Marshall J.D., 2004.** Palaeoclimate interpretation of stable isotope data from lake sediment archives: *Quaternary Science Reviews* 23, 811–831.
- Letouzey R., 1985.** Notice de la carte phytogéographique du Cameroun au 1/500.000è. Inst. Carte Intern. Végétation, Toulouse, Institut Recherche Agronomique 80-81).
- Lissom J., 1991.** Etude pétrologie des laves alcalines du massifs d'Oku : un ensemble volcanique de la « ligne du Cameroun ». Th. Univ. Paris VI, 207p.
- Liu Z., Sun H., Baoying L., Xiangling L., Wenbing Y., Cheng Z., 2010.** Wet-dry seasonal variations of hydrochemistry and carbonate precipitation rates in a travertinedepositing canal at Baishuitai, Yunnan, SW China: Implications for the formation of biannual laminae in travertine and for climatic reconstruction. *Chemical Geology* 273, 258-266.
- Lojen S., Dolenc T., Vokal B., Cukrov N., Mihelkic G., Papesch, W., 2004.** C and O stable isotope variability in recent freshwater carbonates (River Krka, Croatia). *Sedimentology* 51, 361-375.
- Lu G., Zheng C., Donahoe R.J., Berry Lyons W., 2000.** Controlling processes in a CaCO₃ precipitating stream in Huanglong Natural Scenic District, Sichuan, China. *Journal of Hydrology* 230, 34-54
- Ludwig K.R., 2003.** Mathematicalestatistical treatment of data and errors for Th- 230/U geochronology. *Review of Mineralogy and Geochemistry* 52, 631-656.
- Luque J.A., Julia R., 2007.** U/Th dating of Quaternary travertines at the middle River Llobregat (NE Iberian Peninsula, Northwestern Mediterranean). Correlation with sea-level changes. *Geologica Acta* 5, 109-117.
- Luzon M.A., Perez A., Borrego A.G., Mayayo M.J. Soria A.R., 2011.** Interrelated continental sedimentary environments in the central Iberian Range (Spain): facies characterization and main palaeoenvironmental changes during the Holocene. *Sedimentary Geology* 239, 87–103.
- Machel H.G., 1997.** Recrystallization versus neomorphism, and the concept of 'significant recrystallization' in dolomite research. *Sedimentary Geology* 113, 161-168.
- Magnin F., Guendon J.-L., Vaudour J., Martin P., 1991.** Les travertins : accumulations carbonatées associées aux systèmes karstiques, séquences sédimentaires et

paléoenvironnements quaternaires. Bulletin de la Société Géologique de France 162, 585-594.

Makhnach N., Zernitskaja V., Kolosov I. Simakova G., 2004. Stable oxygen and carbon isotopes in Late Glacial-Holocene freshwater carbonates from Belarus and their palaeoclimatic implications. *Palaeogeography Palaeoclimatology and Palaeoecology* 209, 73–101.

Manzo E., Perri E., Tucker M.E., 2012. Carbonate deposition in a fluvial tufa system: processes and products (Corvino Valley - southern Italy). *Sedimentology* 59, 553-577.

Martin P., 1988. Consequences du fonctionnement et de l'évolution des aquifères carbonates sur les constructions travertineuses. *Travaux du CNRS de l'URA 903*, 193-200.

Martin-Algarra A., Martin-Martin M., Andreo B., Julia R., Gonzalez-Gómez, C., 2003. Sedimentary patterns in perched spring travertines near Granada (Spain) as indicators of the palaeohydrological and palaeoclimatological evolution of a karst massif. *Sedimentary Geology* 161, 217–228.

Mattey D.P., 1987. Carbon isotopes in the mantle. *Terra Cogn.* 7, 31-37.

McBride J.H., Guthrie W.S., Faust D.L., Nelson S.T., 2012. A structural study of thermal tufas using ground penetrating radar. *Journal of Applied Geophysics* 81, 38-47.

McLennan S. M., 1989. Rare earth elements in sedimentary rocks: Influence of provenance and sedimentary processes: *Mineralogical Society of America Reviews in Mineralogy*, 21: 169-200.

McMillan M.E., Heller P.L., Wing S.L., 2006. History and causes of post-Laramide relief in the Rocky Mountain orogenic plateau: *Geological Society of America Bulletin* 118, 393-405.

Mesci B.L., Gursoy H. Tatar O., 2008. The evolution of travertine masses in the Sivas Area (Central Turkey) and their relationships to active tectonics. *Turkish Journal of Earth Science* 17, 219-240.

Mezrhab A., Guendon J.L., Magnin F., 1998. Les travertins de Sidi Bou Zid (Maroc nord-oriental) : stratigraphie et relations avec les croûtes calcaires. *Etudes de Géographie physique, université d'Aix-Marseille*, 37-41.

Minissale A., 2004. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy: *Earth-Science Reviews* 66, 89-141.

Minissale A., Kerrick D.M., Magro G., Murrell M.T., Paladini M., Rihs S., Sturchio N.C., Tassi F., Vaselli O., 2002. Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth and planetary Science Letters* 203, 709-728.

- Misi A., Veizer J., 1998.** Neoproterozoic carbonate sequences of the Una Group, Irec?? Basin, Brazil: Chemostratigraphy, age and correlations. *Precambrian Research* 89, 87-100.
- Mlakar J.M., Degaugue F., Leroy S., Guendon J.L., ambert p., 1999.** Les travertins de la Guisane (col Lautaret, Hautes-Alpes, France) : caractères, datations et paléoenvironnement alpin holocène. *Etudes de Géographie Physique, Aix en Provence*, 75-80.
- Moeyersons J., Nyssen J., Poesen J., Deckers J., Haile M., 2006.** Age and backfill/overflow stratigraphy of two tufa dams, Tigray Highlands, Ethiopia: evidence for LatePleistocene and Holocene wet conditions. *Palaeogeography Palaeoclimatology and Palaeoecology* 230, 165–181.
- Moreau C., Regnault J. M., Deruelle B., Robineau B., 1987.** A new tectonic model for the Cameroon Line, Central Africa. *Tectonophysics* 139, 317-334.
- Morrow D.W., Mayer I.R., 1978.** Simulation of limestone diagenesis - a model based on strontium depletion. *Canadian Journal of Earth Sciences* 15, 376-396.
- Mouafo L., 1988.** Contribution à l'étude géologique du Mont Etindé: un exemple de série hyperalcaline fortement sous-saturée. Thèse Doct. 3^e cycle, Univ. Yaoundé, 157p.
- Moundi A., 1993.** Le massif du Mbam (pays Bamoun, Ouest-Cameroun) : Volcanologie, Pétrologie et Géochimie. Thèse de Doctorat. 3^eème cycle. Université de Yaoundé I, 160P.
- Moundi A., 2004.** Basaltes des Plateaux du plateau Bamoun: pétrologie, géochimie et géochronologie. In: Implication sur les sources du magma, contexte et évolution géodynamiques. Thèse de Doctorat. 3^eème cycle. Université de Yaoundé I, Cameroun, p. 254.
- Moundi A., Menard J. J., Reusser E., Tchoua M. F. et Dietrich V. J., 1996.** Découverte de basaltes transitionnels dans le secteur continental de la ligne du Cameroun (Massif de Mbam, Ouest- Camroun). *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences de Paris* 322, 831-837.
- Mucci A., Canuel R., Zhong S.f., 1989.** The solubility of calcite and amonite in sulfate-free seawater and the seeded growth kinetics and composition of the precipitates at 25°C. *Chemical Geology* 74, 309- 320.
- Nedelec A., Affaton P., France-Lanord C., Charriere A., Alvaro J., 2007.** Sedimentology and chemostratigraphy of the Neoproterozoic cap dolostones (Ghana, Volta Basin): a record of microbial activity in a peritidal environment. *Comptes Rendus de Geosciences* 339, 223-239.

- Nelson S.T., Mayo A.L., Gilfillan S., Dutson S.J., Harris R.A., Shipton Z.K., Tingey D.G., 2009.** Enhanced fracture permeability and accompanying fluid flow in the footwall of a normal fault: the Hurricane fault at Pah Tempe hot springs, Washington County, Utah. *Geological Society of American Bulletin* 121, 236-246.
- Newell D.L., Crossey L.J., Karlstrom K.E., Fischer T.P., Hilton D.R., 2005.** Continental scale links between the mantle and groundwater systems of the western United States: Evidence from travertine springs and regional He isotope data: *GSA Today* 15, 4-10.
- Nicod J., 1986a.** Les cascades des barrages de travertin de t'Argens superieur (Var). *Méditerranée* 1, 71-80.
- Nicod J., 1986b.** Facteurs physico-chimiques de l'accumulation des formations travertineuses. *Mediterranee* 1, 161-164.
- Nicod J., 2000.** Sources et hydrosystèmes karstiques des régions arides et semi-arides. *Karstologia* 35, 47-58.
- Njilah I. K., 1991.** Geochemistry and petrogneiss of tertiary- quaternary volcanic rock from Oku-Ndu area, North-West Cameroon. Ph-D Thesis Leeds Univ. 350p.
- Njonfang, E., Nono, A., Kamgang, P., Ngako, V., Tchoua, F.M., 2011.** Cameroon Line alkaline magmatism (central Africa): A reappraisal. *The Geological Society of America Special Paper* 478, 173-191.
- Nkouathio D. G., Menard J. J., Wandji P., Bardintzeff J. M., 2002.** The Tombel graben (Wesr-Cameroon): a recent monogenic volcanic field of the Cameroon Line. *Journal of African Earth Science* 35, 285-300.
- Nkouathio D.G., 1997.** Le volcanisme récent du graben de Tombel (Province du Littoral et du Sud-Ouest Cameroun. Th Doct. 3^{ème} cycle, Univ. Yaoundé I, 179 p.
- Nkoumbou C., 1990.** Etude géologique des Monts Roumpi, un ensemble plutonique et volcanique de la Ligne du Cameroun. 2- Données pétrologiques sur les néphélines du Mont Etindé (Cameroun). Thèse Université de Nancy I, 352p.
- Nothdurft L.D., Webb G.E., Kamber B.S., 2004.** Rare earth element geochemistry of Late Devonian reefal carbonates, Canning basin, Western Australia: confirmation of a seawater REE proxy in ancient limestones. *Geochimical and Cosmochimical Acta* 68, 263-283.
- Nzenti J. P., Barbey P., Bertrand J. M., Macaudiere J., 1994.** La chaine panafricaine au Cameroun : cherchons suture et modèle Im S.G.F. Ed/ 15^e réunion des sciences de la terre, NANCY, France, 998p.
- O'Brien G.R., Kaufman D.S., Sharp W.D., Adutorei V., Parnell R.A., Crossey J.L., 2006.** Oxygen isotope composition of annually banded modern and mid-Holocene travertines

and evidence of paleomonsoon floods, Grand Canyon, Arizona, USA. *Quaternary Research* 65, 366-379.

Ohlendorf C., Sturm M., 2001. Precipitation and dissolution of calcite in a Swiss high alpine lake. *Arctic and Antarctic Alpine Research* 33, 410–417.

Ohmoto H., Rye R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In Barnes, H. L. (Ed.) : geochemistry of hydrothermal Ore Deposits. John Wiley 12, 509-567.

Okumura T., Takashima C. Kano A., 2013. Textures and processes of laminated travertines formed by unicellular cyanobacteria in Myoken hot spring, southwestern Japan. *Island Arc* 22, 410-426.

Okumura T., Takashima C., Shiraishi F., Akmaluddin Kano A., 2012. Textural transition in an aragonite travertine formed under various flow conditions at Pancuran Pitu, Central Java, Indonesia. *Sedimentary Geology* 266, 195-209.

Olivry J. C., 1986. Fleuves et rivières du Cameroun. Mammographie hydrologique. Mesres, ORSTOM, Paris, France, 733p.

Ollivier V., 2006. Continuités, instabilités et ruptures morphogéniques en Provence depuis la dernière glaciation. Travertinisation, détritisme et incisions sur le piémont sud du Grand Luberon (Vaucluse, France). Relations avec les changements climatiques et l’anthropisation, Thèse de doctorat de Géographie Physique, Université de Provence U1, 357p.

Ollivier V., Roiron P., Balaşescu A., Nahapetyan S., Gabrielyan Y., Guendon J.L., 2009. Milieux, processus, faciès et dynamiques morphosédimentaires des formations travertineuses quaternaires en relation avec les changements climatiques et les occupations humaines entre méditerranée et caucase. *Géomorphologie* 185, 56-61.

Ordoñez S., Gonzalez Martin J.A., García del Cura M.A., Pedley H., 2005. Temperate and semi-arid tufas in the Pleistocene to recent fluvial barrage system in the Mediterranean area: the Ruidera Lakes Natural Park, Central Spain. *Geomorphology* 69, 332-350.

Ortiz J.E., Torres T., Delgado A., Reyes E. DiazBautista A., 2009. A review of the Tagus river tufa deposits (central Spain): age and palaeoenvironmental record. *Quaternary Sciences Reviews* 28, 947-963.

Osmond J.K., Dabous A.A., 2004. Timing and intensity o groundwater movement during Egyptian Sahara pluvial periods by U-series analysis of secondary U in ores and carbonates. *Quaternary Research* 61, 85-94.

Özkul M., Gökgöz A., Kele S., Oruc, B.M., Shen C.C., Chang Y.W., Kaya A., Hancer M., Aratman C., Akin T., Örü, Z., 2014. Sedimentological and geochemical characteristics

of a fluvial travertine: A case from the eastern Mediterranean region. *Sedimentology* 61, 291-398.

- Özkul M., Kele S., Gökğöz A., Shen C.C., Jones B., Baykara M.O., Forizs I., Nemeth T., Chang Y.W., Alçiçek M.C., 2013.** Comparison of the quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. *Sedimentary Geology* 294, 179-204.
- Panichi C., Tongiorgi E., 1976.** Carbon isotopic composition of CO₂ from springs, fumaroles, mofettes and travertines of central and Southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal areas. Proc 2nd U.N symp. On the development and Use of Geothermal Energy, San-francisco 20-29 May 1975, 815-825.
- Pedley H.M., Rogerson M., Middleton R., 2000.** The growth and morphology of freshwater calcite precipitates from in vitro mesocosm flume experiments. *Sedimentology* 56, 511-527.
- Pedley M., 2009.** Ambient temperature freshwater microbial tufas. In: *Microbial Sediments* (Eds R. Riding and S.M. Awramik) Springer, Berlin. 179-186,
- Pedley M., Gonzales M., J. A., Ordonez D. S., Garcia del Cura, A., 2003.** Sedimentology of quaternary perched springline and paludal tufas: criteria for recognition, with examples from Guadalajara Province, Spain. *Sedimentology* 50, 23-44.
- Pentecost A. 2011.** Some observations on travertine algae from Stjáni hot spring, Lýsuhóll, Iceland. *Nordic Journal of Botany* 29, 741-745.
- Pentecost A., 1995.** The quaternary travertine deposits of Europe and Asia minor. *Quaternary Science Reviews* 14, 1005-1028.
- Pentecost A., 2005.** *Travertine*. Springer Verlag, Berlin, 446p.
- Pentecost A., Viles H., 1994.** A review of travertine classification. *Geographie physique et quaternaire* 48, 305-314.
- Perri E., Manzo E., Tucker M.E., 2011.** Multi-scale study of the role of the biofilm in the formation of minerals and fabrics in calcareous tufa. *Sedimentary Geology*, doi:10.1016/j.sedgeo.2011.10.003.
- Petit-Maire N., Reyss J.L., Fabre J., 1994.** Un paléolac du dernier interglaciaire dans une zone hyperaride du Sahara malien (23° N). *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 319, 805-809.
- Pigati J.S., Miller D.M., Bright J.E., Mahan S.A., Nekola J.C., Paces J.B., 2011.** Chronology, sedimentology, and microfauna of groundwater discharge deposits in the central Mojave Desert, Valley Wells, California: *Geological Society of America Bulletin* 123, 2224–2239.

- Pola M., Gandin A., Tuccimei P., Soligo M., Deiana R., Fabbri P., Zampieri D., 2014.** A multidisciplinary approach to understanding carbonate deposition under tectonically controlled hydrothermal circulation: a case study from a recent travertine mound in the euganean hydrothermal system, northern Italy. *Sedimentology* 61, 172–199.
- Pons-Branchu, E., Douville, E., Roy-Barman, M., Dumont, E., Branchu, P., Thil, F., Frank, N., Bordier, L., Borst, W., 2014.** A geochemical perspective on Parisian urban history based on U-Th dating, laminae counting and yttrium and REE concentrations of recent carbonates in underground aqueducts. *Quaternary Geochronology* 24, 44-53.
- Priewisch A., Crossey L.J., Karlstrom K.E., Polyak V.J., Asmerom Y., Nereson A., Ricketts J.W., 2014.** U-series geochronology of large-volume Quaternary travertine deposits of the southeastern Colorado Plateau: Evaluating episodicity and tectonic and paleohydrologic controls. *Geosphere* 10, 1-23.
- Qian J., Zhan H., Zhao W., Sun F., 2005.** Experimental study of turbulent unconfined groundwater flow in a single fracture: *Journal of Hydrology* 311, 134-142.
- Quarteroni A., Saleri F., 2006.** *Scientific Computing with MATLAB and Octave. Texts in Computational Science and Engineering* 2, 56-64.
- Renaut R.W., Jones B., 1997.** Controls on aragonite and calcite precipitation in hot spring travertines at Chemurkeu, Lake Bogoria, Kenya. *Canadian Journal of Earth Sciences* 34, 801-818.
- Renaut, R.W., Owen, R.B., Jones, B., Tiercelin, J.J., Tarits, C., Ego, J. K., Konhauser, K.O., 2013.** Impact of lake-level changes on the formation of thermogene travertine in continental rifts: Evidence from Lake Bogoria, Kenya Rift Valley. *Sedimentology* 2012, 1-41.
- Ricketts J.W., Karlstrom K.E., Priewisch A., Crossey L.J., Polyak V.J., Asmerom Y., 2014.** Quaternary extension in the Rio Grande rift at elevated strain rates recorded in travertine deposits, central New Mexico: *Lithosphere* 6, 3-16.
- Rihs S., Condomines M., Poidevin J.L., 2000.** Longterm behaviour of continental hydrothermal systems: U-series study of hydrothermal carbonates from the French Massif Central (Allier Valley). *Geochemica et Cosmochimica Acta* 64, 3189-3199.
- Rimstidt J.D., Cole R.R., 1983.** Geothermal mineralization I: the mechanism of formation of the Beowawe, Nevada, siliceous sinter deposit. *American Journal of Sciences* 283, 861-875.
- Rodier J., 1978.** *L'analyse de l'eau : Eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer. 6ème édition.*

- Rodriguez-Berriguete A., Alonso-Zarza A.M., Cabrera M.C., Rodriguez-Gonzalez A., 2012.** The Azuaje travertine: an example of aragonite deposition in a recent volcanic setting, N Gran Canaria Island, Spain. *Sedimentary Geology* 278, 61-71.
- Roiron P., Ollivier V., 2003.** Etudes paléoenvironnementales dans la région de Sisian (Arménie), p. 60-74, in : Chataignier C., Mission Caucase, Rapport scientifique sur les opérations effectuées en 2003, D.G.R.C.S.T., CNRS, Ministère des Affaires Etrangères, 85p.
- Rousseau L., Beauchamp J., Bahain JJ., Boudad L., Deschamps P., Fagueres C., Ghaleb B., Lartigot S., Pozzi J-P., 2006.** Premiers résultats d'une étude pluridisciplinaire menée sur les travertins quaternaires au Maroc. *Quaternaire* 17, 343-350.
- Roy-Barman M., Pons-Branchu E., 2015.** Improved U/Th dating of carbonates with high initial ^{230}Th using stratigraphical and coevality constraints.
- Sanders J.E., Friedman G.M., 1967.** Origine and occurrence of limestones, In: G.G. Chilingar, H.J. Bissel and R.W. Fairbridge (Ed.). *Developments in sedimentology*, 9,169-265
- Sanford W., 2002.** Recharge and groundwater models: an overview: *Hydrogeology Journal* 10, 110-120.
- Schwarcz H.P., 1990.** Dating travertine. In: *Travertine-Marl: Stream Deposits of Virginia* (Eds J.S. Herman and D.A. Hubbard Jr), 113-116. Virginia Division of Mineral Resources, Charlottesville, VA.
- Sharp Z., 2007.** *Stable Isotope Geochemistry*: Pearson Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ.
- Shipton Z.K., Evans, J.P., Kirschner D., Kolesar P.T., Williams A.P., Heath J., 2004.** Analysis of CO₂ leakage through "low-permeability" faults from natural reservoirs in the Colorado Plateau, east-central Utah, *in* Baines, S.J. and Worden, R.H. eds., *Geological Storage of Carbon Dioxide*, Geological Society London Special Publication 233, 43-58.
- Sierralta M., Kele S., Melcher F., Hambach U., Reinders J., van Geldern, R., Frechen, M., 2010.** Uranium-series dating of travertine from Sutto: implications for ϵ reconstruction of environmental change in Hungary. *Quaternary* 222, 178-193.
- Soligo M., Tuccimei P., Barberi R., Delitala M.C., Miccadei E., Taddeucci A., 2002.** U/Th dating of freshwater travertine from Middle Velino Valley (Central Italy): geological and paleoclimatic implications. *Palaeogeography Palaeoclimatology and Palaeoecology* 184, 147-161.
- Spotl C., Vennemann T.W., 2003.** Continuous flow IRMS analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom* 17, 1004-1006.
- Srdoc D., Horvatincic N., Obelic B., Sliepevic A., 1983.** Radiocarbon dating of tufa in paleoclimatic studies. *Radiocarbon* 25, 421-427.

- Sturchio N.P., Pierce K.L., Murrel M.T. Sorey, M.L., 1994.** Uranium series ages of travertines and timing of the Last Glaciation in the Northern Yellowstone Area, Wyoming Montana. *Quaternary Research* 41, 265-277.
- Sun H., Liu Z., 2010.** Wet–dry seasonal and spatial variations in the $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of the modern endogenic travertine at Baishuitai, Yunnan, SW China and their paleoclimatic and paleoenvironmental implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 1016-1029.
- Sun H., Liu Z., Yan H., 2014a.** Oxygen isotope fractionation in travertine-depositing pools at Baishuitai, Yunnan, SW China: Effects of deposition rates: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 133, 340-350.
- Sun S., Dong F., Ehrlich H., Zhao X., Liu M., Dai Q., Li Q., An D., Dong, H., 2014b.** Metabolic influence of psychrophilic diatoms on travertines at the Huanglong Natural Scenic District of China. *International journal of environmental research and public health* 11, 13084-13096.
- Szabo B.J., 1990.** Ages of travertine deposits in eastern Grand Canyon National Park, Arizona. *Quaternary Research* 34, 24-32
- Tagne Kamga G., 1994.** Le complexe plutonique panafricain de Ngongo (Ouest-Cameroun). Structure et pétrogenèse. The University Franche-Comté, 236p.
- Talbot M.R., 1990.** A review of the palaeohydrological interpretation of carbon and oxygen isotopic ratios in primary lacustrine carbonates: *Chemical Geology* 80, 261-279.
- Tanyileke G. Z., 1994.** Geochemistry of CO₂-rich and lake and soda springs along the cameroun volcanic Line (Doctoral dissertation). Okoyama Univrsity, 155p.
- Tchoua M. F., 1971.** Le volcanisme strombolien de la plaine de Tombel (Cameroun) *Annales France Sciences Campus* 17, 53-78.
- Tchoua M. F., 1974.** Contribution à l'étude géologique et pétrographique de quelques volcans de la "Ligne du Cameroun" (Monts Manengouba et Bambouto). Thèse Doct. Etat, Univ. Clermont-Ferrand, 337p.
- Tchoua M. F., 1987.** La catastrophe du lac Nyos était-elle un phénomène prévisible ? Moyens de prévention. *Conf. Int. Lac Nyos, Yaoundé- Cameroun.*
- Tchoua M.F., 1977.** Les travertins de la lobé. *Annales de Faculté des Sciences*, 24, 59-63.
- Tchoua M. F., 1976.** A propos de la note de J. Gouhier et D. Nougier intitulée : Contribution à l'étude volcanologique du Cameroun (Ligne du Cameroun-Adamaoua). *Annales de la Faculté des Sciences, Cameroun* 22, 47-88.
- Tchouatcha M.S., Kouske A.P., Takojo Nguemo R.E., Ganno S., Kouonang Tchouang S., Kono L.D., Ngonlep Miyemeck V.T., Fon Asah M., Ngong Njinchuki D., 2018.**

The active thermogene travertine deposits along the Cameroon volcanic line (CVL), central africa: Petrology and insights for neotectonics and paleoenvironmental approach. *Journal of African Earth Sciences* 144, 1-16.

Tchouatcha M.S., Njoya A., Ganno S., Toyama R., Ngouem P.A., Njike Ngaha P.R., 2016. Origin and paleoenvironmental of Pleistocene-Holocene Travertine deposit from the Mberé sedimentary sub- basin along the Central Cameroon Shear Zone: Insights from petrology and palynology and evidence for neotectonics. *Journal of African Earth Sciences* 118, 24-34.

Tchouatcha, M.S., 2011. Les bassins du Mberé et du Djerem dans le contexte régional Sud Adamaoua : genèse, évolution stratigraphique et reconstitution des paleoenvironnements. Thèse de Doctorat/Ph.D. Université de Yaoundé 1, Cameroun, 225p.

Temiz U., Gokten E., Einkenbergh, J., 2009. U/Th dating of fissure ridge travertines from the Kirsehir region (Central Anatolia Turkey): structural relations and implications for the Neotectonic development of the Anatolian block. *Geodynamica Acta* 22, 201-213

Templier P., Lasserre M., 1980. Géochimie des massifs « ultimes » du Cameroun : Rapports entre l'évolution magmatique, l'âge et la position géographique. Comparaison avec les « Younger granites » du Nigéria. *Bulletin de la Société Géologique* 7, 203-211.

Thompson J.B., Schultze-Lam S., Beveridge T.J. Des Marais D.J., 1997. Whiting events: biogenic origin due to the photosynthetic activity of Cyanobacterial Picoplankton. *Limnol. Oceanography* 42, 133-141.

Tonani F., 1971. La géochimie parmi les méthodes de prospection de l'énergie géothermique. *Annales des Mines* 3, 41-60.

Török A., Mindszenty A., Claes H., Kele S., Fodor L., 2017. Geobody architecture of continental carbonates: "Gazda" travertine quarry (Sütto, Gerecse Hills, Hungary). *Quaternary International* 437, 164-185.

Toteu S.F., Penaye, J., Deschamps Y., Maldan F., Nyama Atibagoua B., Bouyo Houketchang, M., Nlongam Sep, Mbola Ndzana S.P., 2008. Géologie et ressources minérales du Cameroun, 33ème congrès international de géologie. OSLO, Norvège.

Tucker M.E., 1982. Precambrian dolomites: petrographic and isotopic evidence that they differ from Phanerozoic dolomites. *Geology* 10, 7-12.

Turi B., 1986. Stable isotope géochimie de travertines. In: Frit, P., Fontes P.J. (Eds): *Handbook of environmental Isotopic Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, 207p.

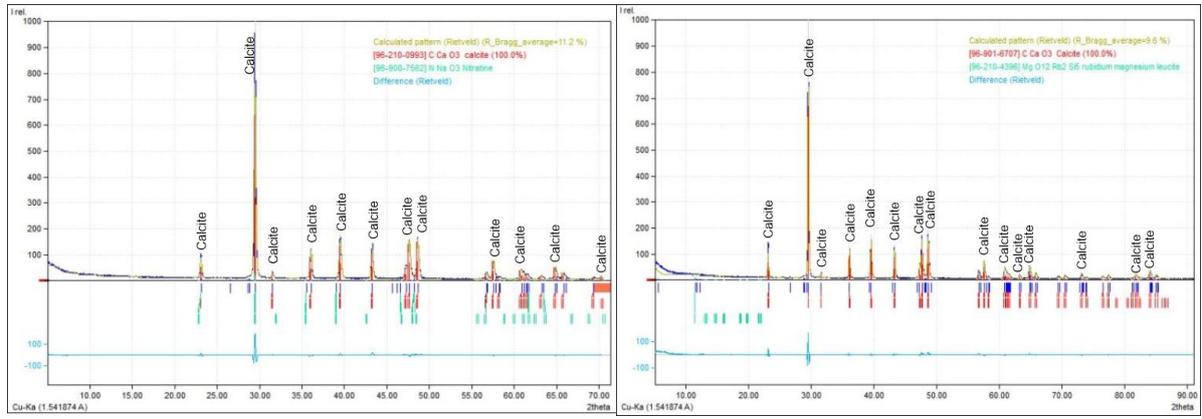
Uysal I.T., Feng Y., Zhao J., Isik V., Nuriel P. Golding S., 2009. Hydrothermal CO₂ degassing in seismically active zones during the late Quaternary. *Chemical Geology* 265, 442-454.

- Uysal I.T., Feng Y., Zhao J.X., Altunel E., Weatherley D., Karabacak V., Cengiz O., Golding, S.D., Lawrence M.G. Collerson K.D., 2007.** U-series dating and geochemical tracing of late Quaternary travertine in coseismic fissures. *Earth Planetary Science Letter* 257, 450-462.
- Valley J.W., Taylor H.P., O'neil J.R., 1987.** Stable isotope in high temperature geological processes. *Review in mineralogy: Chelsea Mineralogical Society of America* 16, 1-40.
- Van Kranendonk, M.J., Webb G.E., Kamber B.S., 2003.** New geological and trace element evidence from 345 Ga stromatolitic carbonates in the Pilbara Craton: support of a marine, biogenic origin and for a reducing Archaean ocean. *Geobiology* 1, 91-108.
- Vasconcelos, C., McKenzie J.A., Bernasconi S.B., Grujic D., Tien A.J., 1995.** Microbial mediation as a possible mechanism for natural dolomite formation at low temperature. *Nature* 377, 220-222.
- Vaudour J., 1986a.** Travertins holocènes et pression anthropique. *Méditerranée* 1, 168-172.
- Vaudour J., 1986b.** Introduction à l'étude des édifices travertineux holocènes. *Méditerranée* 2, 3-10.
- Vazquez-Urbez M., Arenas C., Pardo G., 2012.** A sedimentary facies model for stepped, fluvial tufa systems in the Iberian Range (Spain): the Quaternary Piedra and Mesa valleys. *Sedimentology* 59, 502-526.
- Viles H.A., Taylor M.P., Nicoll K. Neumann S., 2007.** Facies evidence of hydroclimatic regime shifts in tufa depositional sequences from the arid Naukluft Mountains, Namibia. *Sedimentary Geology* 195, 39-53.
- Wanddji P., 1985.** Contribution à l'étude pétrologique géochimique et géotechnique des projections volcaniques de la région de Foubot. Thèse Doct. 3^e cycle Univ. Yaoundé, 150p.
- Wandji P., 1995.** Le volcanisme récent de la plaine du Noun (Ouest-Cameroun). *Volcanologie, Pétrologie, géochimie et Pouzzolanité*. Th. Doct. Etat, Univ. Yaoundé I, 295 p.
- Wandji P., Bardintzeff J.- M., Tchoua F. M, Deruelle B., Nkouathio D. G., Kagou Dongmo A., Itiga Z., Wotchoko P., Chakam Takam Tagheu P. J., 2001.** Le Mont Cameroun (ligne du Cameroun): un laboratoire naturel d'étude des risques et des bienfaits du volcanisme. *GSAf 12: geo- environmental catastrophes in Africa. Journal of Geoscience Society* 1, 134-135.
- Wandji P., Bardintzeff J.- M., Tchoua F. M, Vicat J. P., Nkouathio D. G., Kagou Dongmo A., Fosso J., 1999.** L'éruption de Mars-Avril 1999 du Mont Cameroun : Données préliminaires. In *Géologie et environnement au Cameroun*, Vicat J.P. et Bilong P. (eds.), collect. *Geocam* 2, 353-362.

- Wandji P., Menard J. J., Tchoua F. M., 1994.** L'activité hydromagmatique récente dans la plaine du Noun (Ouest-Cameroun) et les aléas volcaniques associés. *Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris* 319, 417-422.
- Wandji P., Menard J. J., Tchoua F. M., 1998.** Nature e importance du substratum dans les projections hydromagmatiques de la plaine du Noun (Ouest- Cameroun). Implication sur la forme générale des lacs. In : *Géosciences au Cameroun*, J.-P. Vicat et P. Bilong, collection Geocam 1, 197-204.
- Wang H., Yan H., Liu, Z., 2014.** Contrasts in variations of the carbon and oxygen isotopic composition of travertines formed in pools and a ramp stream at Huanglong Ravine, China: Implications for paleoclimatic interpretations: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 125, 34-48.
- Wassenburg J.A., Scholz D., Jochum K.P., Cheng H., Oster J., Immenhauser A., Richter D.K., Hager T., Jamieson R.A., Baldini J.U.L., Hoffmann D., Breitenbach S.F.M., 2016.** Determination of aragonite trace element distribution coefficients from speleothem calcitearagonite transitions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 190, 347-367.
- Weed W.H., 1890.** The formation of travertine and siliceous sinter by the vegetation of hot springs. Government Print Office.
- Weisrock A., Rousseau L., Reyss J.L., Falgueres C., Ghaleb B., Bahain J.J., Beauchamp J., Boudad L., Mercier N., Mahieux G., Pozzi J.P., Janati-Idrissi N., Ouammou A., 2008.** Travertins de la bordure nord du Sahara marocain: dispositifs morphologiques, datation U/Th et indications paleoclimatiques. *Geomorphol. Relief, Process. Environnement* 3, 157-163.
- White D.E., 1957.** Thermal waters of volcanic origin. *Geological Society of America Bulletin* 68, 1637-1658.
- Williams A.J., Crossey L.J., Karlstrom K.E., Newell D., Person, M., Woolsey E., 2013.** Hydrogeochemistry of the Middle Rio Grande aquifer system-Fluid mixing and salinization of the Rio Grande due to fault inputs: *Chemical Geology* 351, 281-298.
- Wolfbauer C.A., Surdam R.C., 1974.** Origin of non-marine dolomite in Eocene Lake Gosiute, Green River Basin, Wyoming. *Geological Society of America Bulletin* 85, 1733-1740.
- Wolthers M., Charlet, L., Van Cappellen P., 2008.** The surface chemistry of divalent metal carbonate minerals; a critical assessment of surface charge and potential data using the charge distribution multi-site ion complexation model. *American Journal of Science* 308, 905- 941.
- Wolthers M., Nehrke G., Gustafsson J.P., Van Cappellen P., 2012.** Calcite growth kinetics: Modeling the effect of solution stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 77, 121-134.

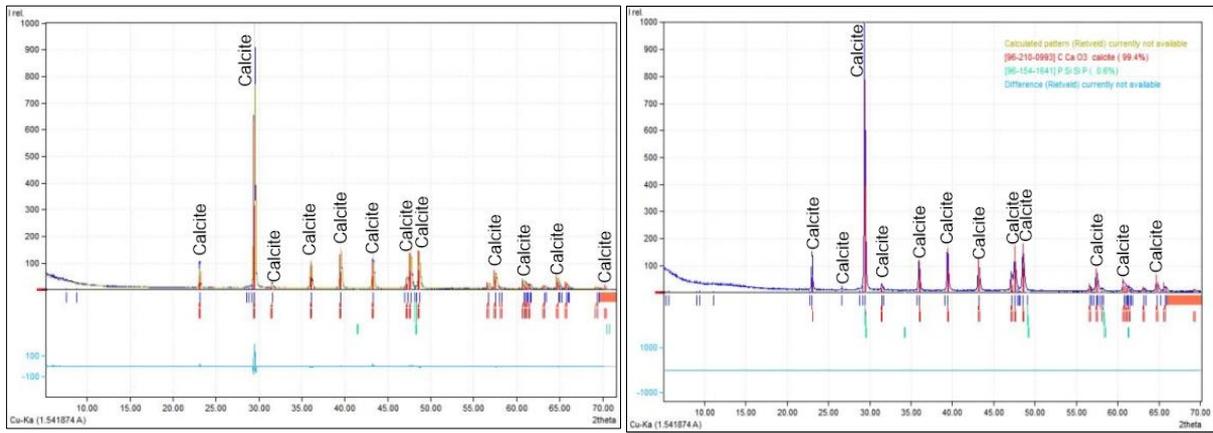
- Yan H., Sun H., Liu Z., 2012.** Equilibrium vs. kinetic fractionation of oxygen isotopes in two low-temperature travertine-depositing systems with differing hydrodynamic conditions at Baishuitai, Yunnan, SW China: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 95, 63-78.
- Youmen D., 1994.** Evolution volcanologique, pétrologique et temporelle de la caldera des Monts Bambouto (Cameroun) Thèse Univ. Kiel. 273p.
- Zaihua L., Svensson U., Dreybrodt W., Daoxian Y., Buhmann D., 1995.** Hydrodynamic control of inorganic calcite precipitation in Huanglong Ravine, China: Field measurements and theoretical prediction of deposition rates. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3087-3097.
- Zentmyer R., Myrow P.M., Newell D.L., 2008.** Travertine deposits from along the South Tibetan Fault System near Nyalam, Tibet. *Geological Magazine* 145, 753-765.
- Zhu C., Waddell R.K., Star I., Ostrander M., 1998.** Responses of ground water in the Black Mesa basin, northeastern Arizona, to paleoclimatic changes during the late Pleistocene and Holocene. *Geology* 26, 127-130.
- Zuddas P., Mucci A., 1994.** Kinetics of calcite precipitation from seawater: I. A classical chemical kinetics description for strong electrolyte solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 4353-4362.
- Zuddas P., Mucci, A., 1998.** Kinetics of calcite precipitation from seawater: II. The influence of the ionic strength. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 62, 757-766.
- Zwicker J., Smrzka D., Gier S., Goedert J.L., Peckmann J., 2015.** Mineralized conduits are part of the uppermost plumbing system of Oligocene methane-seep deposits, Washington State (USA). *Marine and Petroleum Geology* 66, 616-63.
- Zwicker J., Smrzka D., Himmler T., Monien P., Gier S., Goedert J.L., Peckmann J., 2018.** Rare earth elements as tracers for microbial activity and early diagenesis: A new perspective from carbonate cements of ancient methane-seep deposits. *Chemical Geology* <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2018.10.010>.

ANNEXES



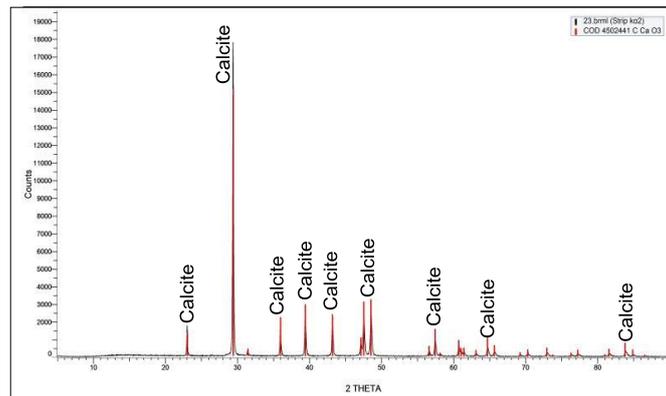
BSB1

BSB2



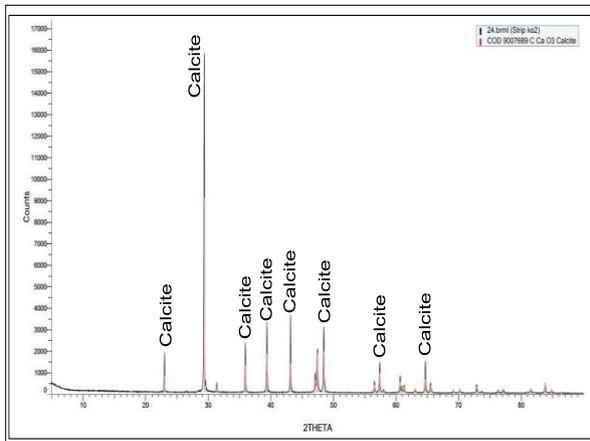
BSB3

BSB4

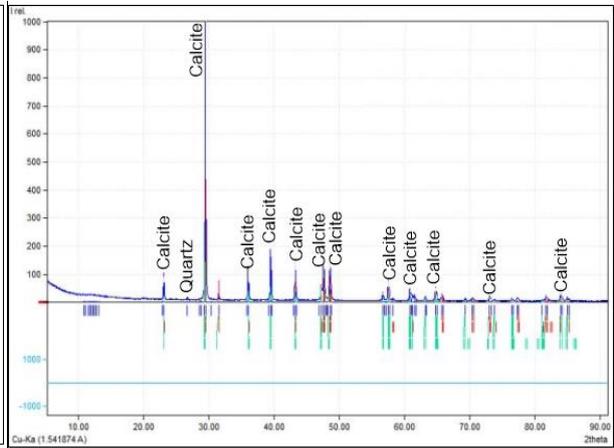


BSB8

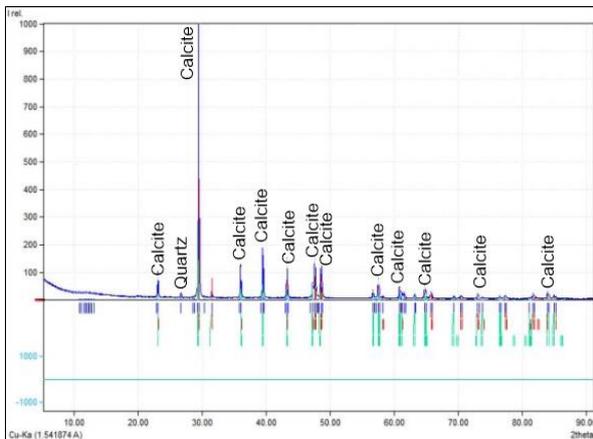
Figure 31. Diffractogramme des rayons X de la roche totale des travertins de Bongongo



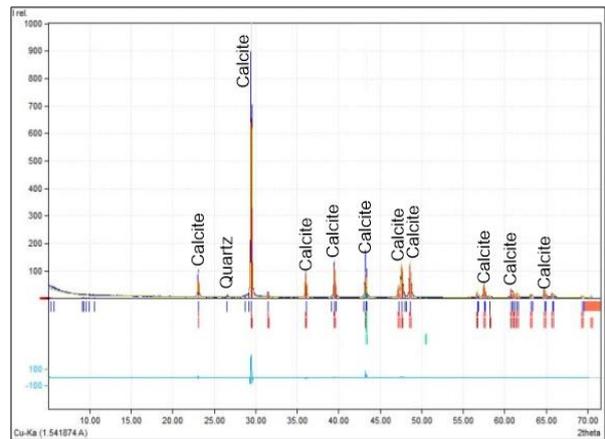
BSN4



BSN6



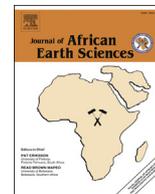
BSN7



BSN8

Figure 32. Diffractogramme des rayons X de la roche totale des travertins de Ngol.

PUBLICATION SCIENTIFIQUE



Sedimentological and geochemical study of the Bongongo and Ngol travertines located at the Cameroon Volcanic Line

Salomon Bertrant Bisse^{a,*}, Emile Ekomané^a, John Takem Eyong^a, Vincent Ollivier^b, Eric Douville^c, Marthe Josiane Maffo Nganne^a, Bokanda Ekoko eric^a, Lucien Dieudonné Bitom^d

^a Department of Earth Sciences, University of Yaounde 1, P.O. Box 812, Yaounde, Cameroon

^b Aix Marseille Univ, CNRS, Minist Culture & Com, LAMPEA, Aix-en-Provence, France

^c Laboratoire de Science du Climat et de l'Environnement, 91110 Gif-sur-Yvette Cedex, France

^d Faculty of Agronomy and Sciences of Agriculture, University of Dschang, P.O. Box 222, Dschang, Cameroon

ARTICLE INFO

Article history:

Available online 29 March 2018

Keywords:

Ngol
Bongongo
Travertine
Thermogene
Cameroon Volcanic Line
Carbon and oxygen isotopes

ABSTRACT

A sedimentological and geochemical study was carried out on the travertines from Bongongo and Ngol locations along the Cameroon Volcanic Line. This work seeks to ascertain: (1) the origin and typology of the studied travertine deposits, (2) the palaeo-environmental depositional model and (3) the typical characteristic of the hydrothermal system. The distribution and typology of travertine deposits were performed from natural outcrops. Oxygen and carbon stable isotope methods have been employed in the detail study of representative travertine samples from Bongongo and Ngol. The different travertine deposits along Ngol stream valley occur around waterfall/cascade, slopes and pools. At Bongongo the travertine precipitation can be linked to temporal fluctuation of carbonate mineral saturation level in rising thermal fluids and the depth of the boiling zone. The hydrothermal system of Ngol and Bongongo has been clarified using results of geochemical analyses of stable isotope, which can be applied regionally. The studied travertines are characterized by $\delta^{18}\text{O}$ values from -8.4 to -6.4% V-PDB for Ngol and -5.8 to -5.9% V-PDB for Bongongo and $\delta^{13}\text{C}$ values from 0.4 to 0.5% V-PDB for Ngol and from 1.1 to 2% V-PDB for Bongongo, in accordance with global travertine deposit environments. The values of stable carbon isotopes analyses of Bongongo and Ngol travertines are very far from the isotopic composition of magmatic carbon. Based on the geothermal environment, the high temperature parent solution (31°C and 49°C) and stable isotope study, it can be considered that the studied travertine from Bongongo and Ngol are characteristic of the thermogenic type.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Previous knowledge on travertine deposits using stratigraphic and sedimentological methods that have often been compared with, morphological, structural, geochemical, stable isotope signatures and geochronological analyses has been reported by a high number of authors (e.g., Uysal et al., 2009; Pedley, 2009; Brogi et al., 2012). Combination of results of these different methods can deliver a comprehensive understanding of travertine depositional processes on the bases of; sedimentological characteristics of the deposit, tectonic and neotectonic history at regional and local scale,

climatic influence on travertine formation and features of the hydrothermal systems controlling the chemical signature of thermal fluids/travertines (Pola et al., 2014).

Using the texture of the deposits, the carbon and oxygen isotope data and the temperature of the thermal springs, travertines can be classified into two groups: thermogene and meteo-gene types (Pentecost and Viles, 1994). Thermogene travertines, deposited from moderately high-temperature are characterized by massive texture and low organic matter content. Their carbon isotope composition ranges between -4 and 8% (V-PDB), while meteo-gene travertine is soft and possesses highly porous textures. This type of travertine is formed from relatively low-temperature springs and is characterized by high organic matter content with $\delta^{13}\text{C}$ values that range between -11 and 0% (V-PDB) (Pentecost

* Corresponding author.

E-mail address: bissesalomonbertrant@yahoo.fr (S.B. Bisse).

and Viles, 1994; Pentecost, 1995; Kele et al., 2003).

Based on field observations, spring carbonates that refer to tufa and travertine are known to precipitate in different depositional settings and thus no common classification outline can be used for all spring carbonates (Capezzuoli et al., 2013; Özkul et al., 2014). Ford and Pedley (1996) proposed five depositional settings for tufa deposits, which settled under low temperature conditions: fluvial, cascade, perched spring line, paludal and lacustrine. These schemes were based on characteristic bed associations and typical facies (Pedley, 2009). The fluvial model proposed for tufa, that occur to various climatic areas along a karstic valley are the most common models described for tufa, except the spring schemes where travertine is deposited from hot-water spring regime (Viles et al., 2007; Jones and Renaut, 2010; Vazquez-Urbez et al., 2012; Özkul et al., 2014). Although, the following expressions suggested to characterize depositional environments of travertines deposits are fairly different: fissure ridge travertine, cascade travertine, self-built channel travertine, range-front travertine, eroded-sheet travertine, mound depositional systems, depression and slope (Altunel and Hancock, 1993; Guo and Riding, 1998; Özkul et al., 2014).

The depositional model of Ngol travertine deposits, precipitated along a stream valley, resembling those of fluvial model used for tufa and consequently on a large scale cannot be described using existing depositional and morphological models for travertine (Pedley, 2009; Arenas-Abad et al., 2010; Vazquez-Urbez et al., 2012). At Bongongo, travertine appears to have originated from spring-fluid with high temperatures at or closer to the boiling zone (Pentecost, 2005; Renaut et al., 2013) and overhead water temperatures of most springs deposits. These high temperature fluids and swarm margin settings conferred Bongongo travertines to some typical textural and morphological features.

This article focuses on travertine occurrences in the Bongongo and Ngol areas located along the Cameroon Volcanic Line (Fig. 1), where many varieties of travertine precipitation can clearly be observed. Stable carbon and oxygen isotope geochemistry is employed to study the travertines at Bongongo and Ngol. The origin of the travertines is then assessed, with the incorporation of the impact of swamp-level variations and fluctuations in depth of the boiling zone occurring during their formation. The fluvial model, initially proposed only for tufa, has been coupled with depositional and geochemical properties in order to clarify the environment of formation of Ngol travertines. The resulting model could be applied to worldwide travertines from thermal hot-springs, along with tufa. The objective of this study is to ascertain: 1) the origin and typology of the studied travertine deposits; 2) the palaeo-environmental depositional model; 3) typical characteristic of the hydrothermal system.

2. Geological setting

The Cameroun Volcanic Line (CVL) is defined as a plutono-volcanic tectonic megastructure (Moreau et al., 1987) dominantly oriented N30°E, formed by a succession of oceanic islands (Pagalu, Sao-tome, Principe and Bioko) of Upper Eocene to Recent (Déruelle et al., 1991) and continental volcanoes (Mount Cameroun: 4100 m; Mounts Bamenda: 3011 m; Mounts Bamboutos: 2740 m; Mount Manengoumba: 2411 m) of Tertiary age to Recent (Lee et al., 1994).

The CVL measures nearly 700 km of length (Dorbath et al., 1986) from mount Cameroun to the Lake Chad. Tchoua (1976) proposed to extend this line right to Tibesti. According to Tempier and Lasserre (1980) on the other hand, this line extends right to the south-east of Libya. Consequently, the dimensions of the Cameroun Volcanic Line vary from one author to the other: for example 1200 km (Tchoua, 1976), for 1600 km (Fitton, 1980), and also 2000 km (Moreau et al., 1987) of length over a width of approximately 100 km

(Tchoua, 1976).

In addition to the alignment of the horsts volcano-tectonics mentioned above, the continental part of the Cameroun Line comprises of an alignment of trough faults which include the plains of Noun (Wandji, 1995); Ndop (Njilah, 1991); Mbo (Bandji, 1994); Tikar (Moundi, 1993); Tombel (Nkouathio et al., 2002), and are delimited by anorogenic or plutono-volcanic complexes of the Cenozoic era.

The Adamaoua axis constitutes a structural unit that trends differently from the CVL at N70°E. Both structures intersect in the Fouban area (Moreau et al., 1987).

Ideologies on the origin of the CVL are diversified, but volcanic arguments appear plausible to tectonic arguments:

- The argument on the origin of continental rift is a whole transition of fairly alkaline parental basalts, strongly alkaline basalts and basanites, very alkaline magmas under-saturated with silica, and an explosive activity volcanic eruptions (case of the Noun and Tombel plains) (Wandji, 1995).

Along the CVL, one finds; transitional basalts in the Mbam massifs (Moundi, 2004); very alkaline basalts under-saturated with silica and etindites at mount Cameroun and its surroundings (Nkoumbou, 1990), differentiated alkaline basalts (mugearites, benmoreites, trachytes, phonolites and rhyolites) in mount Manengoumba (Kagou Dongmo, 1998), mounts Bamboutos and mount Oku (Lissom, 1991).

- The argument of large tension gashes, along the general PanAfricaineN30° E, direction generated by sinistral movement of the PanAfricaineN70° E (Moreau et al., 1987).
- The isotopic argument of the interaction of a hot spot currently located in the vicinity of the Pagalu Island, with a stagnant hot zone at the base of the lithosphere. This argument has remained a matter of discussion because the seismic images do not show any thermal anomaly compatibility with this assumption (Lee et al., 1994). In addition, the absence of evidence of any space-time migration of magmatism does not militate in favour of this interpretation.
- The argument of a hot line, deep linear magmatic reservoir which functions intermittently (Meyers et al., 1998).

The magmatic activity of the CVL started in the Eocene and from the end of the Cretaceous, 68 Ma, by the putting in place of approximately 60 annular complexes (Ghogomu et al., 1989) and continued until our days by volcanic effusion. It is the case of the eruptions of mount Cameroun in 1999 and 2000 (Ghogomu et al., 1999; Wandji et al., 2001) and of the pollutant gas emanations to the lakes Monoun 1984 and Nyos in 1986 (Zangmo et al., 2014).

3. Sampling and analytical procedures

Four field study campaigns and samplings were carried out between January 2013 and December 2016, and mainly during dry season (December – March). Sedimentological aspects of travertine lithofacies and their respective depositional environments were described, while ten samples were collected for geochemical analysis of major and trace elements and stable carbon and oxygen analyses.

Stable isotope analyses were carried out in the Laboratory of Climate and Environmental Sciences, Direction des Sciences de la Matière, Paris, France. Oxygen and carbon isotope analyses of bulk carbonate samples were performed out using continuous flow technique (Spötl and Vennemann, 2003). $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios were determined in CO_2 gases liberated by phosphoric acid using a

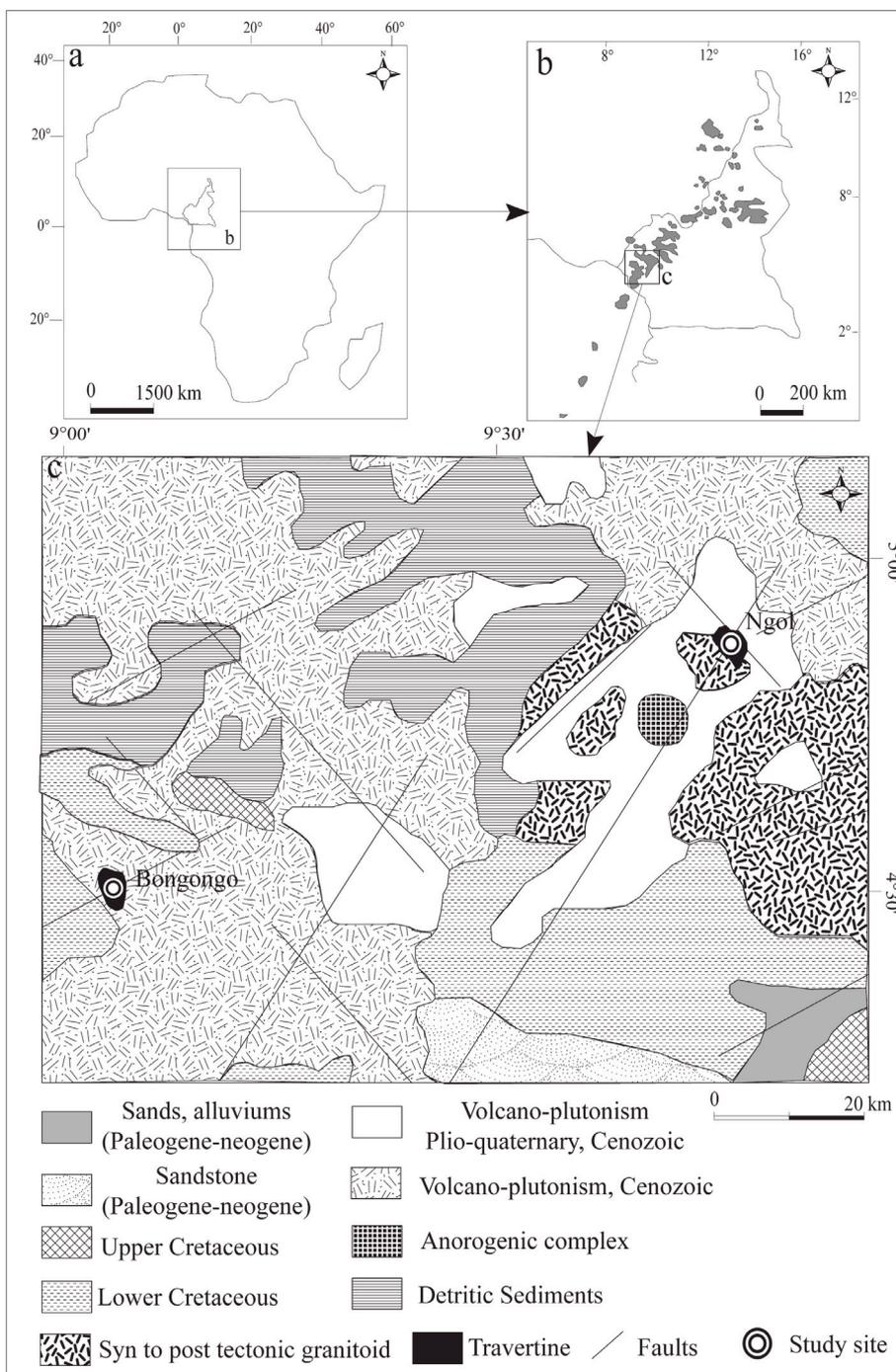
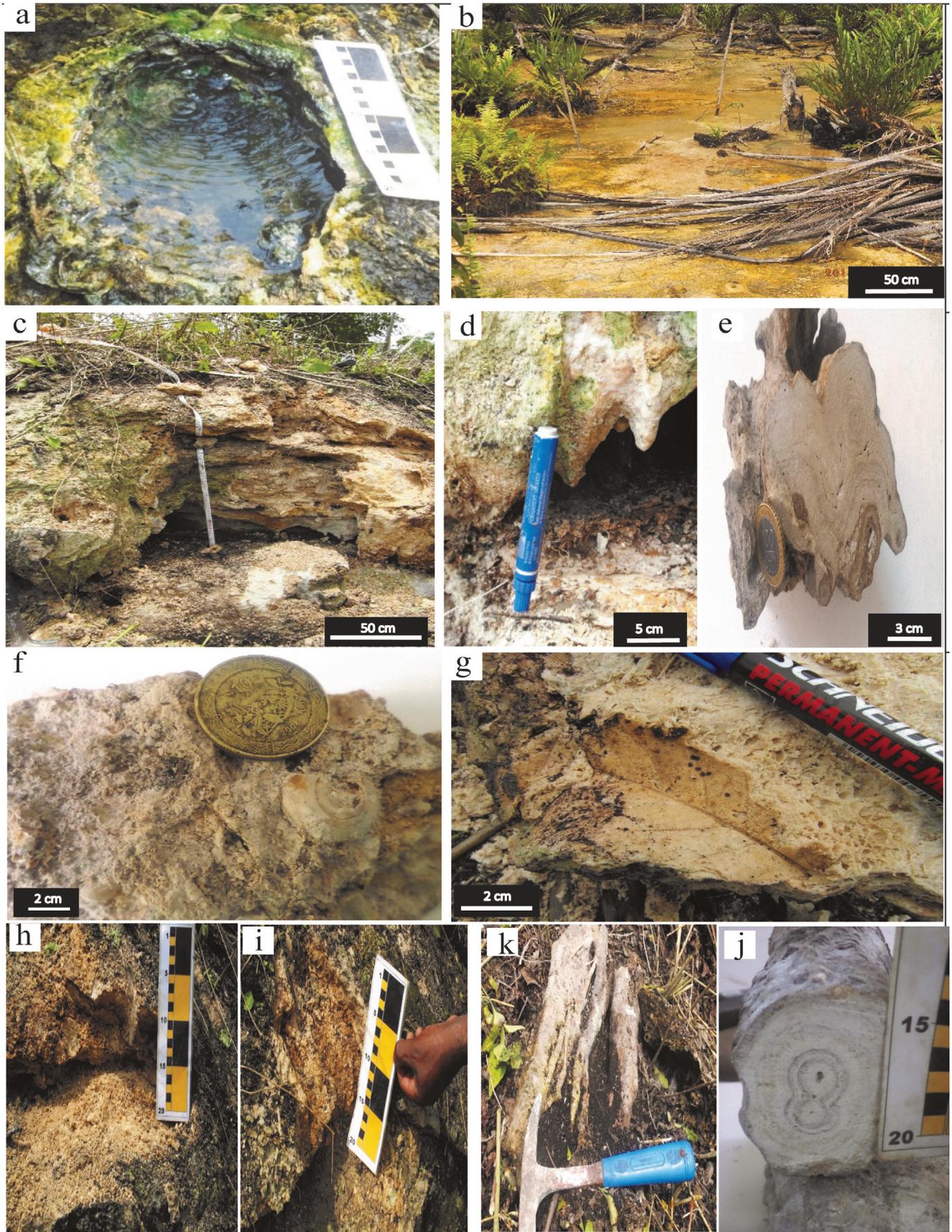


Fig. 1. (a) Geographical location of the study area (b) Location of the study area on the Cameroun Volcanic Line (c) Geological map of the studied area (modified from Toteu et al., 2008 and Le Marechal, 1976).

Finnigan delta plus XP mass spectrometer. Calibration was lead using laboratory calcite standards calibrated against the NBS 18 and NBS 19 standards. All samples were measured at least in duplicate and the mean values were expressed in the conventional δ notation in parts per thousand (‰) on the VPDB scale ($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$) and VSMOW scale ($\delta^{18}\text{O}$). Reproducibilities are better than $\pm 0.1\text{‰}$ for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of carbonates.

Geochemical analysis (major and trace elements) were carried out at the Laboratory of Climate and Environmental Sciences

(Direction des Sciences de la Matière, Paris, France), using an Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer (ICP-MS) technique. To prepare the analysed samples for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) analysis, rock powders were digested with acid in closed beakers for lithophile trace element concentrations. The instrumental precision of almost all elements was 5% (2 σ) for either five or six compiled solutions where the elements were above the limit of quantification.



4. Results

4.1. Facies description

There occur a variety of travertine lithofacies at Ngol and Bongongo that have been deposited under the influence of hydrological fluctuations and channel forms or river stages (cf lithotypes in Guo and Riding, 1998; lithofacies in Özkul et al., 2014).

4.1.1. Bongongo travertine

4.1.1.1. Resurgence environment. The spring water source at Bongongo has a circular form with a diameter of approximately 20 cm and a depth of about 21 cm (Fig. 2a). The water temperature and pH are 49 °C and 6.2, respectively. The water table has a very low flow rate and flows from east to west. The surrounding spring is occupied by mosses and decomposed leaves. The walls of the spring are marked by recent carbonate deposits. One observes emission of bubbles whose frequency and amplitude vary approximately every 30 s. These bubbles release a stinking odour. This spring shows traces of layered travertine deposits which regularly block the water exit, with preferential creation of new exits in lower zones.

Both unconsolidated and consolidated travertine lithofacies were distinguished in the field:

4.1.1.2. Unconsolidated. The unconsolidated facies gorged with water occurs in the form of carbonate clusters, which harden in contact with the atmosphere. These clusters contain remains of putrefied sheets. Unconsolidated travertine depositional sites are marked by a stinking odoured, high temperature (~22 °C) circulating waters emanating from hot springs located upstream. The spring waters flow into marshy environments located downstream, dominantly composed of carbonate-muds (Fig. 2b).

4.1.1.3. Travertine mound. Travertine mound facies are consolidated and are found at geological coordinates: N 04° 34' 29.3" and E 09° 05' 34.01". The exact extent of this outcrop is masked by a marshy underwood but the surface area is approximately 60000 m². The studied outcrop has a thickness of approximately 80 cm and consists of three principal lithofacies sequences or units (Fig. 2c), which from bottom to the top include:

- The lower lithofacies sequence comprises friable, light or white-coloured carbonate laminae which alternate with dark coloured organic-rich laminae (Fig. 2d and e). This laminated sequence averagely measures between 45 and 50 cm thick and encloses both PlantPlant animal fossils (gastropods) and plant fossils (Fig. 2f and g).
- The middle sequence is finely laminated and encloses remarkable plant fossils. This unit is coloured white or variegated with red tints and measures 15–20 cm thick (Fig. 2h).
- The upper sequence is reddish and comprises alternating millimetric laminae (Fig. 2i). This unit averagely measures 5–7 cm thick and does not enclose besides rootlets.

4.1.1.4. Massive travertine. Massive travertine consists of a dense and hard limestone concretions around detrital clasts, shrubs and plant roots that have been found preserved in these sequences

(Fig. 2j and k). Longitudinal and transversal sections of these concretions reveal alternating light and dark concentric layers of encrusted fibrous carbonate textures, which display a radial symmetry. This type of material are commonly associated with low-energy environment such as shallow lakes and pools.

4.1.2. Ngol travertine

In Ngol, encrustation processes remain perceptible because outcrops seem rather younger (Fig. 3a). Travertine was exploited at this site during the second world war. However, previous exploitation of travertine in Ngol during the Second World War appears to have shaped the drainage system, and has influenced hydrological fluctuations along the river valley. The above mentioned causes would have contributed to the enormous sediment flux along stream channels and contributed to large facies variation.

4.1.2.1. Resurgence environment. The spring at Ngol is a more active discharge system with a circular symmetry and a diameter of about 30 cm and a depth of 21 cm (Fig. 3b). The spring water is The spring water is the spring watersaline, with a temperature of 31 °C and a pH of 6.2. They occur frequent emissions of stinking odoured bubbles whose amplitude vary approximately every 30 s. The bubbles run out into the water table at a very low flow rate above a thick soil layer to form carbonate muds (Fig. 3c) before entering the Ngol stream valley (Fig. 3d).

4.1.2.2. Waterfall and cascade facies. At the level of cascade and waterfall, the upstream areas are characterized by the low energy water setting, this creates a considerable volume of lime mud. In the downstream area of cascade, phytoclastic facies occur in concentric encrustations around nuclei of detrital texture or organic origin, likewise, plant stems and branches appear trapped in nucleated carbonate laminae (Fig. 3e and f). The dimension of phytoclasts depends on the dimension of the nuclei, from tree trunks about 8 cm in diameter to small twigs and leaves of a few millimeter.

4.1.2.3. Slope facies. The slope facies association, which starts below the cascade, is up to 3 m and extend more than 15 m long with a slope that commonly exceeds 35° (Fig. 3d), occurs where the springs emerge on topographic breaks along the stream valley. This area is characterized by the confluence between spring water and the stream valley. The water from the slope flows away to the river underlying the valley. The travertine of this area has brownish-black color due to the presence of putrefied sheets and to the contamination with organic matter.

4.1.2.4. Pool facies. The pool facies association are horizontally bedded and laterally extensive, showing a planar horizontal to sub-horizontal laminae, which lie unconformably on a foliated metamorphic basement (Fig. 3g). A transverse section across concretions or septaria reveals alternating millimetric layers of carbonate with very fine organic-rich argillaceous layers (Fig. 3h), which which appear to have been formed by algae subjected under periods of seasonal fluctuations. The allochthonous detrital fragments consist of gravel and sand clasts, enveloped by autochthonous calcite concretions bathed in organic matter. The travertine-encrusted detritus consist of several spherical or subspherical gravel-sized

Fig. 2. Travertine at Bongongo (a) boiling bubbling spring showing vent (b) swampy carbonated mud with a fern and palm vegetation (c) domal outcrops (d) stalactites growing at the base of hillock travertine outcrops (e) a transverse section of stalactites reveals clear and dark laminae (f, g) animal and vegetable fossils carried out at the base of the hillock travertine outcrops (h) the second unit of the travertine hillock. The color is whitish tightening some time towards the red, It consist of small millimeters length succession of layers (i) summit part of the travertine hillock, it has a reddish color and is made up small piled up millimeter-length succession of layers (j) limestone concretion presented in the form of shrub to root structure (k) transverse sections carried out on limestone concretion reveal that, they consist of concentric layers consisting of alternating light-dark couplets showing radial and fibrous structures.



Fig. 3. Travertine at Ngol (a) current encrusting process (b) boiling bubbling spring (c) carbonated muds flowing along the vegetation (d) confluence between hot-spring water and water stream valley (e) waterfall facies forming by encrustation of sheets and branches (f) a transverse section of bryophytes showing a concentric layers enveloping a branch situated in the middle (g) Plane encrusting of weak extensions, superimposing a parallel metamorphic substrate (h) transverse section of plane encrusting, consisting of roll millimeter-length sizes of carbonate separated by very fine argillaceous layers (i) carbonaceous conglomerates made of association of several oncolites showing concentric layers including a nucleus (gravel) (j) stream porous travertine (k) conglomerates with carbonated cements.

nuclei (oncolites) surrounded by concentric carbonate cement layers (Fig. 3i). At the level of the river banks and fluvial barriers, where the water run-off is not perennial, they occur travertine-encrusted detrital lithofacies (Fig. 3j and k).

4.2. Geochemistry of travertine

4.2.1. Major and trace elements

Elemental abundance of 10 travertine samples is summarized in Table 1. In the studied travertines, the highest concentrations are those of Ca, Mg and Sr. Ca percentage shows no systematic change, meanwhile, all elements except Th, U, Cd and Y show the highest concentration at Bongongo. The Sr content ranges from 526.86 to 650.99 ppm with a mean value of 433.49 ppm. Uranium content of the travertine samples ranges from 20.24 to 157.59 ppb, while Th content ranges between 0.98 and 31.33 ppb (Table 1).

4.2.2. Stable carbon and oxygen isotope data

Stable carbon and oxygen isotopes composition of the travertines from Bongongo and Ngol are presented in Table 2 and Fig. 4.

The stable isotope analysis was carried out on 5 samples from both study location. At Ngol, the obtained isotopic values vary from 0.4 to 0.5‰ (VPDB) and between 24.8 and 24.9‰ (SMOW) respectively for $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$. At Bongongo, the stable isotope values vary from 1.1 to 2‰ (VPDB) for $\delta^{13}\text{C}$ and between 22.2 and 24.3‰ (SMOW) for $\delta^{18}\text{O}$. The average isotopic values in $\delta^{13}\text{C}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of Ngol travertine are 0.4‰ and 22.8‰ respectively, whereas the average isotopic values of Bongongo are 1.4‰ and 22.7‰. These values are comparable with the average isotopic values of travertine in the world (Fig. 7).

5. Discussion

5.1. Origin of travertine

Stable isotope studies have been used to characterize the genesis of travertine since early 1950. According to Craig (1953), stable carbon isotope analyses have been extensively used to determine the origin of travertine. The carbon isotopic composition of travertine is mostly controlled by the $\delta^{13}\text{C}$ values of parental CO_2 sources. The source of CO_2 may be atmospheric with $\delta^{13}\text{C} \sim -8\%$ VPDB, organic with $\delta^{13}\text{C}$ commonly lower than -20% VPDB, or may be derived from limestone decarbonation and mantle/magma which produces CO_2 with $\delta^{13}\text{C} = -1$ to $+2\%$ and -5 to -8% VPDB respectively (Cerling et al., 1991; Turi, 1986). The carbon isotopic compositions can provide insights into the origins of fossil travertine CO_2 , as the $\delta^{13}\text{C}$ ranges of the various CO_2 sources are greater than that induced by fractionation during travertine deposition, (Minissale et al., 2002). Secondary factors such as photosynthesis biogenic activity, CO_2 degassing or, especially downstream of spring vents may have a further impact on the carbon isotope composition of carbonate. Such processes usually result in the preferential loss of light isotopes and the consequently increase in the $\delta^{13}\text{C}$ of the carbonate rock (Kele et al., 2011). The microbial activity effect is still subject to discussion and may produce carbon fractionation with either negative or positive changes with respect to equilibrium value (Guo et al., 1996; Fouke et al., 2000; Andrews, 2006). Pentecost and Viles (1994), established a difference between thermally heated waters and meteoric waters deposits associated under normal temperatures using stable isotopes analysis. According to these authors, travertines are basically of two types: meteogene and thermogene travertines. Meteogene travertines are distinguished from thermogene travertines in that, their carbon originates from atmosphere and soil and have isotopic values ranging from 0 to -11% $\delta^{13}\text{C}$ (VPDB), whereas, thermogene travertines

originate from hot waters and have isotopic values ranging between -4 and $+8\%$ $\delta^{13}\text{C}$ (Pentecost, 1995; 2005; Guo and Chafetz, 2014).

The formation of thermogene travertine could be linked to elevated geothermal activity connected to heat flux and/or recent or post volcanic activities with limited aerial distribution. Carbon dioxide mostly originates from circulating CO_2 -rich thermal fluids at depth (Ohmoto and Rye, 1979) and hydrolysis, together with decarbonation of limestone (Pentecost and Viles, 1994). These authors also noted that dissolved CO_2 could have been derived from the upper mantle through magmatic degassing and whose $\delta^{13}\text{C}$ values range from -7 to -3% (Hoefs, 1987). The formation of meteogene travertine is also known to be related to climatic factors, with CO_2 derived from the soil (Valley et al., 1987) or from the atmosphere. The average of $\delta^{13}\text{C}$ values are $< -10\%$ and $\sim -7\%$ (VPDB), respectively (Turi, 1986); in which the carbon isotope composition of meteogene travertine are much lower (from -11 to 0% VPDB) than those of thermogene origin. Meteogene travertine is widespread and possesses highly porous textures.

The values of $\delta^{13}\text{C}$ from Bongongo and Ngol fall in the intermediate range of thermogenic and meteogenic travertine ($-2/+3\%$ PDB), suggesting the occurrence of a mixture between inorganic CO_2 and soil CO_2 generated by plant respiration (Giustini et al., 2017). Although, based on the classification of Pentecost (2005), the positive carbon isotopic signature appears to be characteristics of hot-springs of hydrothermal origin or thermogene travertine (Rodríguez-Berriguete et al., 2012; Jones and Renaut, 2010). Based on the geothermal environment and high temperature parent solutions (31°C and 49°C), the studied travertines are characteristic of thermogenic type.

To determine the origin of CO_2 , the formula of Panichi and Tongiorgi (1976) is commonly applied (Kele et al., 2011; Giustini et al., 2017; Török et al., 2017). This equation was proposed based on the Italian thermal springs to calculate the original $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios of CO_2 measured from the values of $\delta^{13}\text{C}$ in fossil travertine. The calculated mean values of the carbon isotope ratios respectively for Bongongo and Ngol are -8.8% and -9.9% (Table 2). In this work, we also applied the theoretical equation of Bottinga (1968) to calculate the $\delta^{13}\text{C}$ of CO_2 released from water during travertine precipitation at the spring ($\delta^{13}\text{C}_{\text{parental CO}_2}$). The calculated mean carbon isotopic composition are equal to -7.5 and -9.6 respectively for Bongongo and Ngol which is close to that calculated by the formula of Panichi and Tongiorgi (1976). Comparing $\delta^{13}\text{C}_{\text{parental CO}_2}$ from these two equations with the $\delta^{13}\text{C}$ values of travertine deposits from Bongongo and Ngol, shows a significant difference (Table 2). This difference may partly be attributed to the over estimation to the above equations. The original $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ signature of the fluid can be modified by several factors such as: (a) downstream CO_2 degassing, (b) infiltrated meteoric water and (c) soil derived CO_2 . Therefore the calculated $\delta^{13}\text{C}$ values is not necessarily a representative of the original carbon isotopic signature of the fluid from which the carbonate mineral precipitated.

5.2. Environment of travertine formation at Bongongo and Ngol

Morphologies of channel-floor, terraces and pool-rim travertine deposits, are not compatible with sub-lacustrine rather than sub-aerial precipitation. Domal, chimney-like morphologies and travertine that form encrustations on substrates are related to precipitated carbonates around submerged springs (Renaut et al., 2013).

5.2.1. Ngol

A fluvial model commonly used for tufa deposits was proposed for the first time by Özkul et al. (2014) to characterize travertine

Table 1
Elements composition of the Bongongo and Ngol travertines sample.

Analyte	Ca	Na	Mg	Mn	K	Ba	Rb	Sr	Y	Pb	Cd	Cs	Th	U
Unit	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
BSB1	34.22	1116.14	8166.20	267.05	35.36	864.70	0.10	7749.71	0.39	20.75	3.64	30.06	1.33	49.96
BSB2	36.38	826.58	7027.52	226.37	28.94	750.86	0.10	6795.21	0.63	30.27	2.58	67.69	5.68	46.93
BSB3	35.71	820.08	6747.55	161.51	33.78	640.39	0.21	5890.98	0.73	276.03	6.09	214.76	6.69	48.00
BSB4	36.55	1101.49	6527.37	6.11	32.36	777.59	0.07	6792.44	0.08	15.92	4.10	17.94	1.54	34.70
BSB5	38.15	274.30	2611.77	88.58	8.46	315.09	0.02	2847.04	0.19	13.81	0.74	7.23	0.98	20.24
BSN5	37.04	33.21	1007.27	258.51	14.60	35.01	0.12	569.97	2.26	45.26	19.61	12.25	30.74	157.59
BSN6	36.03	32.85	956.15	253.31	14.98	38.34	0.14	650.99	4.02	39.74	17.53	15.00	31.33	121.62
BSN7	37.63	29.35	972.76	345.46	16.71	35.79	0.12	574.93	2.50	32.73	19.50	12.89	23.74	126.61
BSN8	36.25	26.68	837.47	652.15	12.14	53.18	0.06	630.56	2.40	16.10	18.65	4.20	14.39	100.23
BSN9	35.80	21.55	878.85	658.04	15.09	56.14	0.14	526.86	2.06	43.75	15.94	16.72	19.04	120.62
Analyte	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Unit	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
BSB1	61.44	114.68	13.83	67.68	23.07	24.28	25.49	4.50	33.68	8.19	28.93	4.53	32.22	4.85
BSB2	133.37	341.03	39.93	255.58	52.30	53.13	53.96	9.42	65.66	15.29	48.47	7.51	56.56	8.08
BSB3	200.05	582.45	61.72	295.66	73.57	73.20	72.83	13.47	85.37	18.86	59.08	8.96	61.08	9.29
BSB4	31.82	41.37	4.60	24.51	9.71	9.81	9.91	0.52	2.79	0.57	1.65	0.32	1.57	0.20
BSB5	23.38	42.16	5.17	26.62	9.06	9.93	10.80	1.99	16.08	4.12	14.38	2.30	16.78	2.65
BSN5	1023.51	737.52	254.71	1116.90	206.36	199.02	191.68	32.18	195.46	44.82	138.49	19.05	120.74	18.09
BSN6	1534.91	855.15	425.03	1954.85	369.81	352.15	334.48	56.40	343.42	79.73	244.95	32.11	198.38	28.89
BSN7	988.39	721.77	253.67	1145.64	219.66	211.25	202.85	34.66	211.28	49.48	151.08	20.57	130.07	19.52
BSN8	931.56	537.53	239.15	1099.90	207.35	201.91	196.47	33.26	204.70	47.22	145.73	19.64	121.72	18.13
BSN9	912.80	604.67	238.03	1061.14	198.89	188.84	178.80	30.33	179.75	41.64	127.58	17.26	107.84	15.83

Table 2
Stable carbon and oxygen isotope composition of the Bongongo and Ngol travertines.

Location	Sample	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ SMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ parental CO_2 (Eq 1) (‰ PDB)	$\delta^{13}\text{C}$ parental CO_2 (Eq 2) (‰ PDB)
Bongongo	BSB1	1.3	-8.4	22.2	-9.0	-7.5
	BSB2	1.1	-8.4	22.2	-9.1	-7.5
	BSB3	1.2	-7.9	22.7	-9.0	-7.5
	BSB4	2.0	-6.4	24.3	-8.1	-7.5
Ngol	BSB5	1.2	-8.3	22.3	-9.0	-7.5
	BSN5	0.4	-5.9	24.8	-10.0	-9.6
	BSN6	0.4	-5.9	24.8	-10.0	-9.6
	BSN7	0.4	-5.8	24.9	-10.0	-9.6
	BSN8	0.5	-5.8	24.8	-9.9	-9.6
	BSN9	0.5	-5.8	24.9	-9.9	-9.6

deposits in a fluvial condition from the eastern Mediterranean region.

Travertine occurrence at Ngol is restricted to stream valleys located along the CVL and trends from NE-SE (Fig. 1C). Travertine is precipitated by thermal springs with temperature range of 31 °C–49 °C and whose waters flow along a fluvial environment. The current study of travertine deposits along the Ngol stream valley reveals their occurrences around waterfall/cascade, slope and pool settings, contrary to previous depositional models that have been suggested for tufa and travertine precipitating spring systems (Martin -Algarra et al., 2003; Pedley, 2009).

At Ngol, hot springs on a hilly topography favour slope and waterfall facies association, while shallow and extensive pools favour pool facies association, which are similar to low gradient areas in tufa system (Özkul et al., 2014). Studies carried out by Sierralta et al. (2010) and Török et al. (2017) at Süttö (Hungary), show that in hot spring environments, travertine sequence precipitated in large ponds, lakes and swamp areas possibly fed by thermal springs.

According to Jones and Renaut (2010) the general appearance, morphology and setting of the deposits are related schemes to cascade/waterfall, barrage (lacustrine), perched, paludal, fluvial, fissure and mound models used both for tufa and travertine

deposits. However, no classification scheme has been adapted to spring deposits (Fig. 5).

5.2.2. Bongongo

The temporal fluctuation of carbonate mineral saturation level in rising thermal fluids and the depth of the boiling zone influence the precipitation of the travertine phases in spring system rich in CO_2 . Possible explanation for time-variable precipitation of hydrothermal carbonates proposed by Dilsiz et al. (2004) in the Pamukkale hot springs in Turkey may be partially related to Bongongo travertines precipitation as well. Climate variability, especially in rainy seasons and the volume of cool ground water that mixes with rising deeper thermal fluids to the surface may be related to these changes. The formation of sub-aerial travertines according to Rihs et al. (2000), can be triggered by shallower boiling zones during humid phases. Conversely, during drier phases, carbonate precipitation occurs underground as a result of a fall in the water table or reduced fluid mixing and deepening of the boiling zone.

At Bongongo, spring water is of sodium chloro bicarbonate type ($\text{HCO}_3^- > \text{Cl}^-$, $\text{Na} > 50\%$ of cations), that emerges with boiling gas babbings and measures a temperature of >40 °C. Even though the hydrology of the Bongongo geothermal system is uncertain (Le Marechal, 1976; Tchoua, 1977), a shallow boiling zone appears

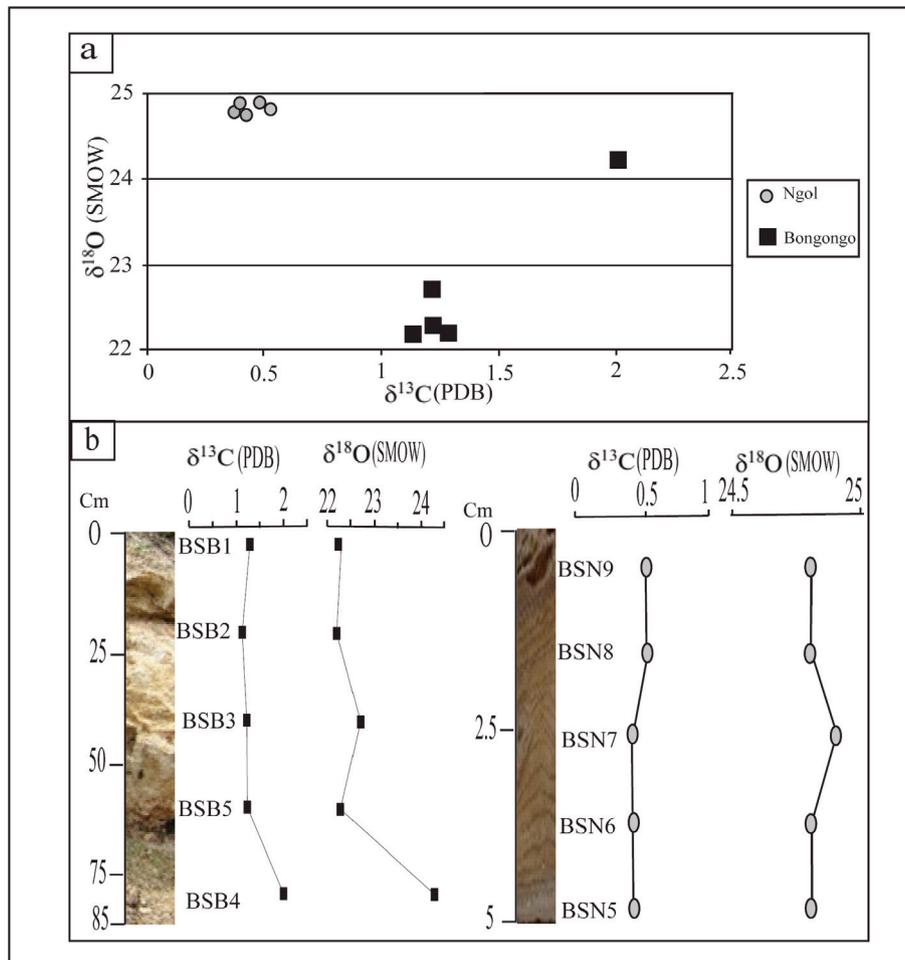


Fig. 4. Stable O and C isotope analyses of Ngol and Bongongo travertines (a) Plot of $\delta^{13}\text{C}$ ‰ PDB versus $\delta^{18}\text{O}$ ‰ SMOW (b) Vertical variations in O and C isotopic composition in travertines from the laminated dome of Bongongo spring (Fig. 2c) and the floor laminated stream travertine of Ngol (Fig. 3g and h).

evident. The mantle underlying the Cameroon Volcanic Line contain CO_2 and other gases, which charge deep thermal fluids as they move along fractures and faults. These deep thermal fluids charged with gases blends with cool, shallower dilute ground waters at various depths on their way to the surface as discharge hot springs (Darling et al., 1996). These fluids may experience boiling at near-surface depth under reduced hydrostatic pressure conditions (Rinehart, 1980). Even though the first boiling depth and expulsion of gases and vapour (mainly CO_2 and steam) is uncertain, boiling linked with CO_2 removal may potentially control the precipitation of carbonate at near-surface to surface in Bongongo. Ascending fluids saturated with silica or carbonate minerals will differ essentially in their flow velocity, hydrothermal alteration, temperature, pressure, pH and P_{CO_2} factors. These factors may define the occurrence of the precipitated mineral, its composition and the depth of precipitation (underground or surface) (Renaut et al., 2013).

The origin of spring deposits at Bongongo is influenced by variations in the boiling depth and changes in the chemical composition of the fluid. During dry seasons, there is a reduction in hydrothermal circulation, run-off and mixing of ascending fluids with surface waters as a consequence of low or no rainfall (Fig. 6a). The fall in the water table during arid condition will decrease the dilute discharge and create a deeper boiling zone which in effect increase the CO_2 concentration of the ascending fluids. The high CO_2 concentrations of the ascending waters to the surface may also

produce acidity at depth (Dilsiz et al., 2004). Degassing at depth (loss of CO_2) may be induced by saturation and additional loss of CO_2 during boiling of the ascending fluids as they move to the surface (Rihs et al., 2000). Boiling and CO_2 removal will prompt a sudden increase in pH, CaCO_3 precipitation and supersaturation mostly at the channels directly above the boiling zone. Fluids devoid in Ca^{2+} reaches the surface as Na-HCO_3 spring waters having a high CO_2 concentration (Fig. 6a). Comparatively, dry conditions generally may have been unsuitable for travertine precipitation at Bongongo.

Conversely, humid conditions will favour near surface shallow boiling zone as high rising water mixes with cool dense ground water as a results of the upwards movement of the water table caused by rainfall (Fig. 6b). This condition favours rapid removal of CO_2 leading to CaCO_3 precipitation in the shallow surface and vent around the boiling zone. An extensive increase of rainfall submerges the Bongongo hot spring there by diluting the swamp water (Fig. 6c), which may have already contain calcium ions. Mixing between ascending fluid and dilute swamp water at the spring may have decrease the precipitation of subaqueous travertine found around the Bongongo submerge vent.

The transition from humid to drier conditions would have been optimal for carbonate precipitation. Under this condition, the swamp level would have gradually fallen, while dilute recharge and mixing with hydrothermal fluids would have declined (Fig. 6b). Consequently, reduced recharge from runoff might have lowered

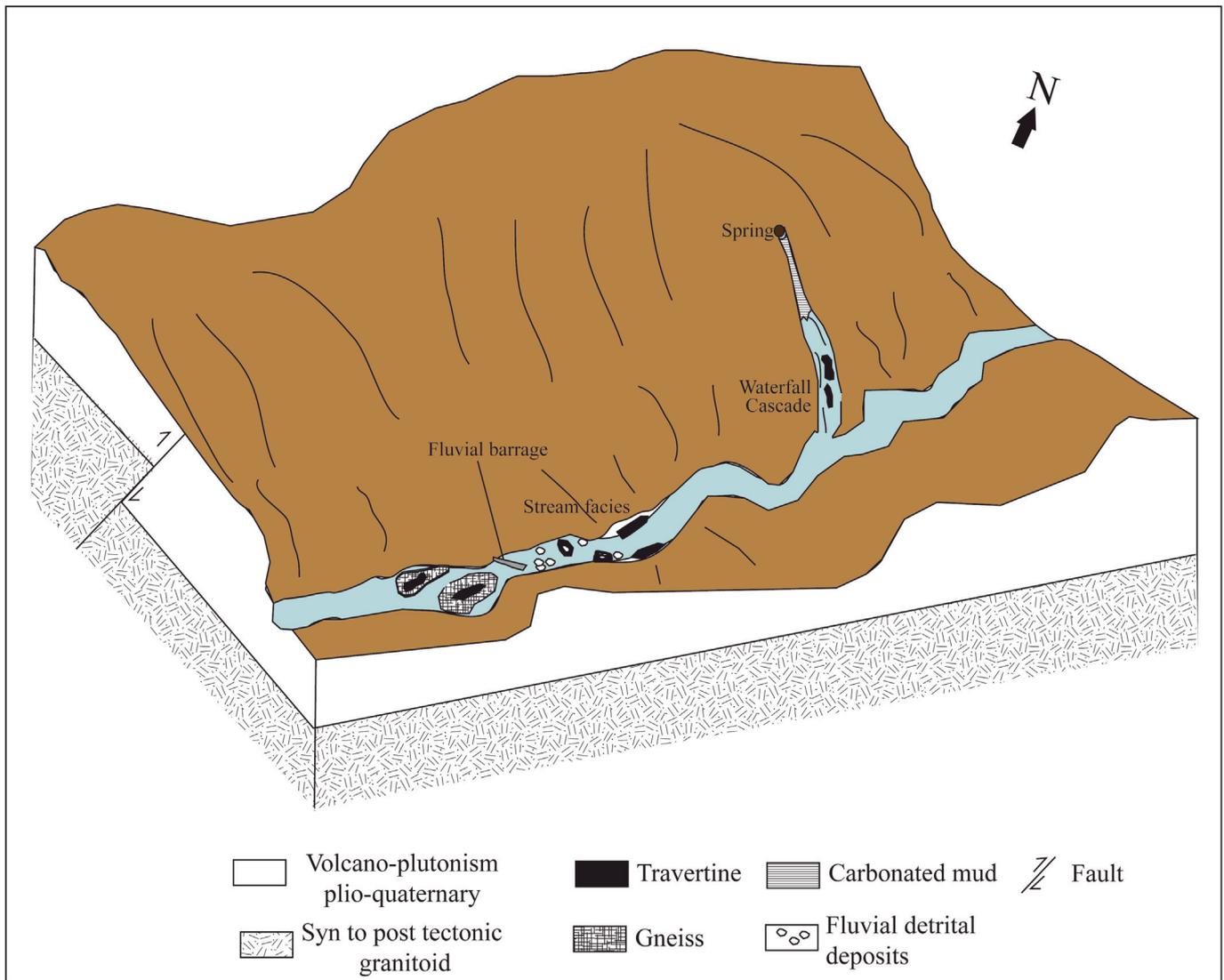


Fig. 5. Interpretive depositional model for fluvial travertines along Ngol stream valley. Spring emerged on hilly topography precipitate waterfall and slope facies associations, whereas horizontally bedded superimposed parallel metamorphic substrate and detritic travertine on the level of the banks where the water run-off is not perennial.

the boiling zone, which enhanced shallow subsurface calcite precipitation. Under such conditions, the discharged fluids might initially precipitate subaerial calcite but the amount of carbonate precipitation might decrease as the total Ca concentration in the spring water gradually declines.

Climate is not a single controlling factor of travertine formation. Tectonics and geothermal parameters cannot be neglected as factors that influence travertine formation, as the springs located along the Cameroon volcanic line affiliated to volcanically active intracontinental zone containing major fracture zones (Fig. 1). The hydrochemical changes of fluids in the spring plumbing system may originate from fault or structural forces that either create or close fractures, leading to the precipitation of carbonate (Brogi et al., 2010).

5.3. Assessment of elemental and stable isotopic data

Paleoenvironmental changes and depositional-diagenetic environments of marine carbonates rocks have been interpreted by the use of major and trace elements. The incorporation of geochemical elements (major and trace elements) in carbonates is crucial to

assess their use as environmental indicators (Asta et al., 2016). Due to the different crystal structure compared with aragonite (orthorhombic), calcite (rhombohedral) usually incorporates ions with ionic radii lower than Ca such as Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Cd or Co. Aragonite hosts more Sr and other ions with ionic radii higher than Ca ($r=0.98$) such as Ba, Na, U (Wassenburg et al., 2016). This mineralogical conditioning, especially on the Sr-preference of aragonite, has been observed at Bongongo and in other natural travertines (Kele et al., 2008; Özkul et al., 2013). Results from elemental geochemical analysis reveals high Sr values; 7749.7 and 526.9 ppm (Table 1) for the Bongongo and Ngol travertines, respectively. This might indicate that travertine deposited at Bongongo is closer to palaeosprings, while that of Ngol was deposited far away from the paleosprings (Kele et al., 2011). Elevated concentrations of a number of trace elements including Mg, Mn, Sr and U recorded in Bongongo and Ngol travertine deposits disclosed their origin may have been possibly influenced by microbial activities (Cole et al., 2004).

Results of geochemical analyses of stable isotopes offer better understanding of the Ngol and Bongongo hydrothermal system at a regional scale. The travertines studied are characterized by $\delta^{18}\text{O}$

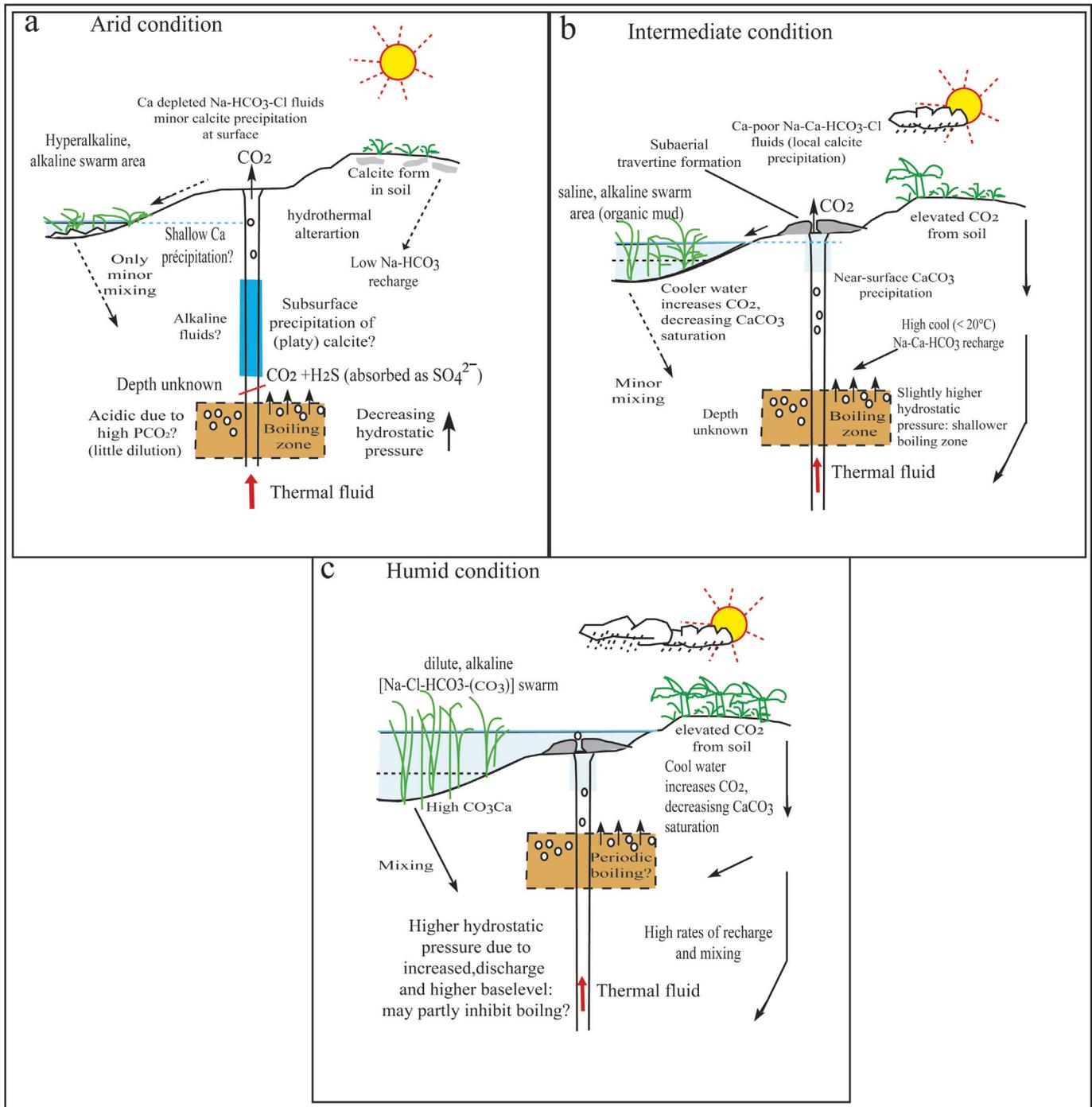


Fig. 6. Schematic model to show the inferred processes and controls of carbonate precipitation at the Bongongo hot springs under different climate conditions and associated swamp levels. The boiling zone is probably 'shallow', but its actual depth is unknown. Boiling at Bongongo occurs has those inferred by [Renaut et al. \(2013\)](#) at lake Bogoria, similar principles may apply.

values lower than 0 (from 24.8 to 24.9‰ (SMOW) for Ngol and 24.8–24.9‰ (SMOW) for Bongongo; [Table 2](#); [Fig. 7](#)) and $\delta^{13}\text{C}$ values higher than 0 (from 0.4 to 0.5‰ V-PDB for Ngol and from 1.1 to 2‰ V-PDB for Bongongo; [Table 2](#); [Fig. 7](#)), in accordance with global travertine depositional environments ([Pola et al., 2014](#)).

The stable carbon and oxygen isotope compositions for the Ngol and Bongongo travertines are relatively similar ([Fig. 7](#)), indicating that the origin of CO₂ is possibly the same. The high and positive $\delta^{13}\text{C}$ values from these two areas suggest that the source water encloses (i) heavy CO₂ of deep origin (ii) long-term water-rock

interaction (iii) extended circulation pathway at depth ([Bourdon et al., 2003](#)). According to [Kele et al. \(2011\)](#) in the study of Pamukale travertine deposits, the CO₂ degassing may have originated from thermo-metamorphic decarbonation of carbonate basement rocks or decarbonation of carbonate bedrocks. On the other hand, the $\delta^{13}\text{C}$ from magmatic origin is estimated to be -5‰ and -7‰ (VPDB) ([Mattey, 1987](#)), which is far different from the isotopic composition of Bongongo and Ngol travertines. CO₂ from volcanic or magmatic affiliation is consistent with the paleotectonic setting in Bongongo and Ngol, which have since been connected to

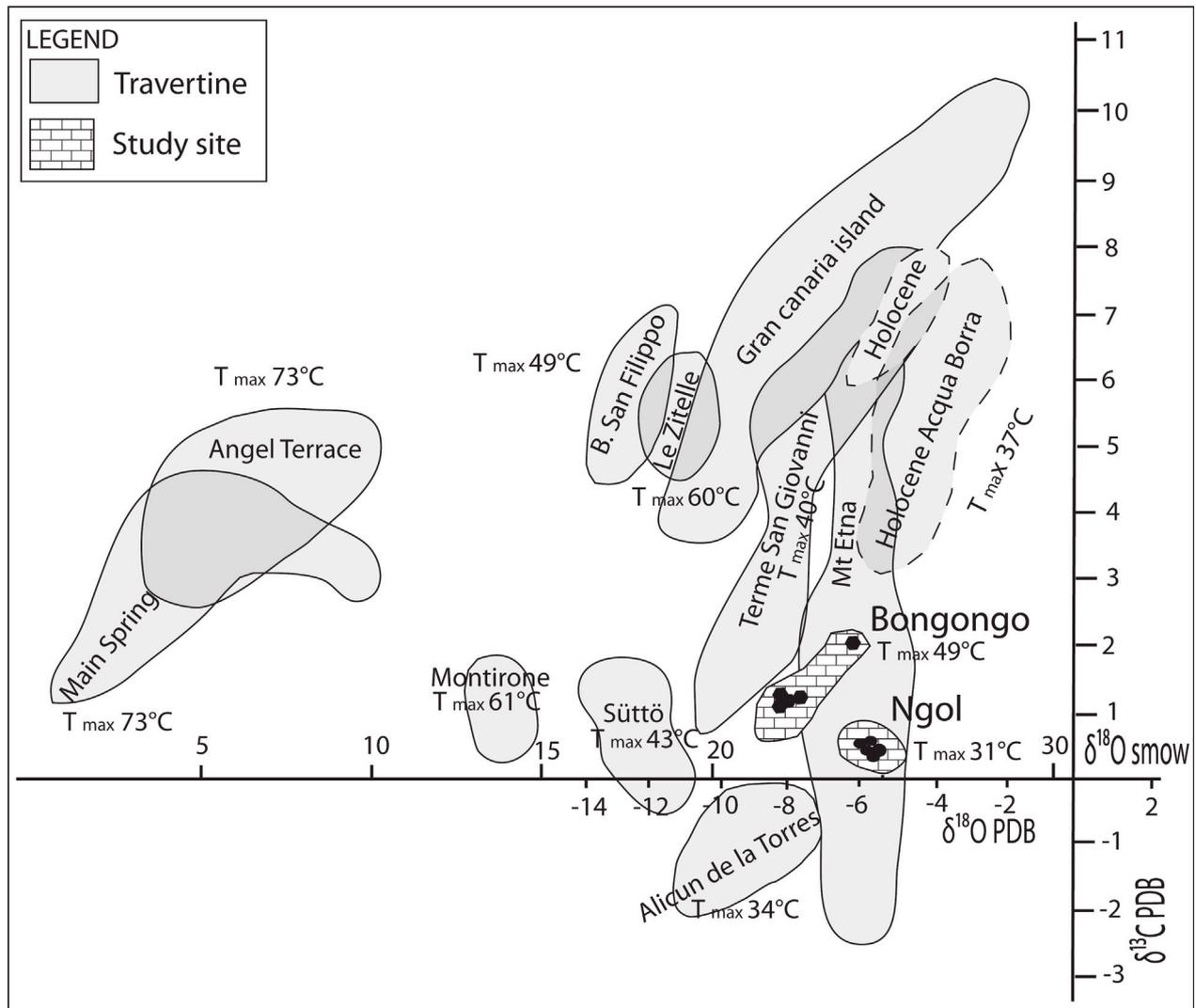


Fig. 7. Combined plot of stable oxygen ($\delta^{18}\text{O}\text{‰SMOW}/\text{‰PDB}$) and carbon ($\delta^{13}\text{C}\text{‰PDB}$) isotope values derived from carbonates presently forming in terrestrial (travertine) (slightly modified after [Gandin and Capezzuoli, 2008](#); [Pola et al., 2014](#)). The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values of the Ngol and Bongongo carbonates ([Table 2](#)) fall in the upper part of the diagram within the range of present-day travertine confirming the geothermal provenance of the depositing parental water.

volcanic active zone.

The $\delta^{18}\text{O}$ values in carbonates are determined by the temperature and the $\delta^{18}\text{O}$ of the parent water, provided that precipitation takes place under isotopic equilibrium ([Kim and O'Neil, 1997](#)). Isotopic equilibrium or near isotopic equilibrium conditions have been assumed in travertines and tufas precipitating systems ([Kele et al., 2015](#)). Conversely, non-equilibrium conditions have been found to occur in other systems related with high precipitation rates or high CO_2 out gassing due to kinetic isotope effects ([Coplen, 2007](#); [Kele et al., 2015](#)). Consequently, on active carbonate precipitating sites, like Bongongo and Ngol, the equilibrium/disequilibrium isotopic solid composition can be checked.

The $\delta^{18}\text{O}$ values in the carbonates are controlled by several factors, such as the distance to the spring or the depositional environment of the travertine samples favouring the kinetic fractionation or isotope equilibrium during precipitation processes. [Kele et al. \(2015\)](#) suggested a calibration equation based on depositional environments (vent and open-air pool samples), as they appeared to be less affected by kinetic fractionation due to progressive degassing. Similar to the vent deposit environments from [Kele et al. \(2015\)](#), in the Bongongo system there are precipitates

formed close to the springs. These travertines record the precipitation related to the initial degassing of a small fraction of CO_2 . Therefore, the oxygen isotope values of Bongongo travertines are close to the equilibrium conditions corresponding to the water emergence temperature than those of Ngol.

The oxygen isotope fractionation between the solid and water, can also be influenced by the factors such as the precipitation rate and the solution pH ([Watkins et al., 2014](#)) which is difficult to assess in our case, because in a natural system pH cannot be separated from other parameters such as CO_2 degassing or precipitation rate. The effects of the precipitation rates are also difficult to distinguish in the studied system because precipitation rates were not measured. According to [Kele et al. \(2015\)](#) various characters of the precipitated crystals could be used to deduce the precipitation rate as it is done in the case of inactive travertines. Travertine deposits in a slope environment would suggest the existence of high precipitation rates. Isotopic equilibrium could be harder to reach at high precipitation rates which drive $\delta^{18}\text{O}$ carbonate to lower values ([Watkins et al., 2014](#)).

6. Conclusion

Results developed from the sedimentological and geochemical studies of travertine samples from Bongongo and Ngol locations along the Cameroon Volcanic Line discloses the following conclusion:

1. The principal travertine facies recognized in Bongongo and Ngol include pool, slope and waterfall facies. The slope and waterfall travertine facies are formed under thermal springs conditions situated in a hilly landscape, while the pool travertine facies precipitate in a valley landscape (floodplain).
2. The travertine facies located at Ngol characterize detrital fluvial deposits. Proposed fluvial model used for tufa, has been used to describe travertine deposits precipitated from thermal springs. Spring carbonate precipitation at Bongongo appears to be enhanced under 'intermediate' swamp condition, when the swamp condition is neither too high (overfilled) or not too low (underfilled). Carbonate precipitation occurs every time when superficial boiling zone linked with deteriorating hydrostatic pressure favours calcite precipitation by removing CO₂ equally at, and just below the land surface. No previous data have explained the relationship between travertine formation and climate change, but swamp-level fluctuation if studied may have influenced the time of the carbonate precipitation. Swamp-level fluctuation and climatic factors are partly favourable conditions that influence the precipitation of calcite at Bongongo.
3. The values of $\delta^{13}\text{C}$ from Bongongo and Ngol fall in the intermediate range of thermogenic and meteorogenic travertine. However the geothermal environment and the high temperature parent solution of travertines (31 °C and 49 °C) are characteristic of the thermogenic type.
4. The geochemical composition of the carbonates suggest that the chemical, isotopic compositions and the mineralogy of the precipitates are mainly controlled by environmental factors such as CO₂ degassing, temperature and evaporation.
5. The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ carbonate compositions seem to be controlled by differences in the rate of CO₂ degassing and, in some cases, by evaporation processes. The equilibrium state calcite-water $\delta^{18}\text{O}$ fractionation is probably controlled by evaporation and/or rapid CO₂ degassing involving in the formation process.
6. The values of stable isotopes data are in agreement with the present-day travertine depositional environments. Values of stable carbon isotope up to 0‰ (V-PDB) reveals that, the travertines of Bongongo and Ngol have been precipitated from deeply sourced heavy CO₂ thermal waters coming from thermometamorphic decarbonation of carbonate bedrocks and that $\delta^{13}\text{C}$ values from Bongongo and Ngol are very far from the isotopic composition of magmatic carbon.

Acknowledgements

We vehemently thank Mrs Martine Leclanche and Dr Edwige Pons-branchu of 'Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (Université Paris-Saclay, France) for their enormous contribution and technical support in realising the different forms of analyses.

References

Altunel, E., Hancock, P.L., 1993. Morphology and structural setting of Quaternary travertines at Pamukkale. *Geol. J.* 28, 335–346.
 Arenas-Abad, C., Vazquez-Urbez, M., Pardo-Tirapu, G., Sancho-Marcen, C., 2010.

Fluvial and associated carbonate deposits. In: carbonates in continental settings: facies, environments, and processes (Eds A.M. Alonso Zarza and L.H. Taner). *Dev. Sedimentol.* 61, 133–175.
 Asta, M.P., Auqué, L.F., Sanz, F., Gimeno, M.J., Acero, P., Blasco, M., García-Alix, A., Gómez, J., Delgado-Huertas, A., Mandado, J., 2016. Travertines associated with the Alhama-Jaraba thermal waters (NE, Spain): genesis and geochemistry. *Sediment. Geol.* 347, 100–116.
 Bandji, D., 1994. Contribution à l'étude géologique et hydrogéologique de la plaine de Mbo (Ouest Cameroon). thèse de Doctorat de 3ème cycle. Université de Yaoundé I, 191 pp.
 Bourdon, B., Henderson, G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P., 2003. Uranium-series geochemistry. *Rev. Mineral. Geochem.* 52, 656.
 Brogi, A., Capezzuoli, E., Aqué, R., Branca, M., Voltaggio, M., 2010. Studying travertines for neotectonics investigations: middle-Late Pleistocene syn-tectonic travertine deposition at Serre di Rapolano. *Int. J. Earth Sci.* 99, 1383–1398.
 Brogi, A., Capezzuoli, E., Buracchi, E., Branca, M., 2012. Tectonic control on travertine and calcareous tufa deposition in a low-temperature geothermal system (Sarteano, Central Italy). *J. Geol. Soc. (Lond.)* 169, 461–476.
 Capezzuoli, E., Gandin, A., Pedley, H.M., 2013. Decoding tufa and travertine (fresh water carbonates) in the sedimentary record: the state of the art. *Sedimentology* 61, 1–21.
 Cerling, T.E., Solomon, D.K., Quade, J., Bowman, J.R., 1991. On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. *Geochem. Cosmochim. Acta* 55, 3403–3406.
 Cole, J.M., Rasbury, E.T., Montanez, I.P., Pedone, V.A., Lanzirotti, A., Hanson, G.N., 2004. Petrographic and trace element analysis of uranium-rich tufa calcite, middle Miocene Barstow Formation, California, USA. *Sedimentology* 51, 433–453.
 Coplen, T.B., 2007. Calibration of the calcite-water oxygen-isotope geothermometer at Devils Hole, Nevada, a natural laboratory. *Geochem. Cosmochim. Acta* 71, 948–9957.
 Craig, H., 1953. The geochemistry of stable carbon isotope. *Geochem. Cosmochim. Acta* 3, 53–92.
 Darling, W.G., Gizaw, B., Arusei, M.K., 1996. Lake ground water relationships and fluid rock interaction in the East African Rift Valley: isotopic evidence. *J. Afr. Earth Sci.* 22, 423–431.
 Déruelle, B., Moreau, C., Nkoumbou, C., Kambou, R., Lissom, J., Njongfang, E., Ghogomu, R.T., Nono, A., 1991. The Cameroon Line: a review. In: Kampuzu, A.B. (Ed.), *Magmatism in Extensional Structure Settings, The Phanerozoic African Plate*. Springer Verlag, Berlin, pp. 274–327.
 Dilsiz, C., Marques, J.M., Carreira, P.M.M., 2004. The impact of hydrological changes on travertine deposits related to thermal springs in the Pamukkale area (SW Turkey). *Environ. Geol.* 45, 808–817.
 Dorbath, C., Dorbath, M., Fairhead, J.D., Stuart, G.W., 1986. A teleseismic delay time study across the central African shear zone in the Adamawa region of Cameroon. *Geophys. J. Roy. Astron. Soc.* 86, 751–766.
 Fitton, J.C., 1980. The Benue through and Cameroon line, migrating rift system in west Africa. *Earth Planet Sci. Lett.* 51, 132–138.
 Ford, T.D., Pedley, H.M., 1996. A review of tufa and travertine deposits of the world. *Earth Sci. Rev.* 41, 117–175.
 Fouke, B.W., Farmer, J.D., Des Marais, D.J., Prat, L., Sturchio, N.C., Burns, P.C., Discipulo, M.K., 2000. Depositional facies and aqueous-solid geochemistry of travertine-depositing hot springs (angel terrace, mammoth hot springs, yellowstone National Park, USA). *J. Sediment. Res.* 70, 565–585.
 Gandin, A., Capezzuoli, E., 2008. Travertine versus Calcareous tufa: distinctive petrologic features and related stable isotopes signature. *II Quat., Ital. J. Quat. Sci.* 21, 125–136.
 Ghogomu, R.T., Njilah, K., Ayonghe, S.N., Njumbe, E.S., Eno Belinga, S.M., 1999. The 1999 eruption of Cameroon. In: Vicat, J.P., Bilong, P. (Eds.), *Geologie et environnements*, vol. 2. Collection Géocam, Presses Universitaire, Yaoundé I, pp. 36–366.
 Ghogomu, R.T., Moreau, C., Brown, W.L., Rocci, G., 1989. The Ntumba complex, NW Cameroon: an atypical anorogenic ring complex of intermediate composition. *J. Afr. Earth Sci.* 8 (1), 1–9.
 Giustini, F., Brilli, M., Mancini, M., 2017. Geochemical study of travertines along middle-lower Tiber valley (central Italy): genesis, palaeo-environmental and tectonic implications. *Int. J. Earth Sci.*, Springer Verlag. <https://doi.org/10.1007/s00531-017-1535-0>.
 Guo, L., Andrews, J., Riding, R., Dennis, P., Dresser, Q., 1996. Possible microbial effects on stable carbon isotopes in hot-spring travertines. *J. Sediment. Res.* 66, 468–473.
 Guo, L., Riding, R., 1998. Hot-spring travertine facies and sequences, late pleistocene Rapolano Terme, Italy. *Sedimentology* 45, 163–180.
 Guo, X., Chafetz, H.S., 2014. Trends in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^{13}\text{C}$ values in lacustrine tufa mounds: Palaeohydrology of Searles Lake, California. *Sedimentology* 61, 221–237.
 Hoefs, J., 1987. *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 241 p.
 Jones, B., Renaut, R.W., 2010. Calcareous spring deposits in continental settings. In: carbonates in continental settings: facies, environments, and processes (Eds A.M. Alonso Zarza and L.H. Taner). *Dev. Sedimentol.* 61, 177–204.
 Kagou Dongmo, A., 1998. Etudes volcanologique, pétrographique et géochimique des stratovolcans polygéniques de la Ligne du Cameroun: Mont Manengouba (Littoral et Sud-Ouest, Cameroun). Thèse de Doctorat. Université de Yaoundé I, 197 pp.

- Kele, S., Demény, A., Siklósy, Z., Németh, T., Mária, T.B., Kovács, M.B., 2008. Chemical and stable isotope composition of recent hot-water travertines and associated thermal waters, from Egerszalók, Hungary: depositional facies and non-equilibrium fractionation. *Sediment. Geol.* 211, 53–72.
- Kele, S., Özkul, M., Főrizs, I., Gökgöz, A., Baykara, M.O., Alcicek, M.C., Németh, T., 2011. Stable isotope geochemical study of Pamukkale travertines: new evidences of low-temperature non-equilibrium calcite-water fractionation. *Sediment. Geol.* 238, 191–212.
- Kele, S., Vaselli, O., Szabó, C., Minissale, A., 2003. Stable isotope geochemistry of pleistocene travertine from Budakalász (Buda Mts, Hungary). *Acta Geol. Hung.* 46/2, 161–175.
- Kele, S., Breitenbach, S.F.M., Capezzuoli, E., Meckler, A.N., Ziegler, M., Millan, I.M., Kluge, T., Deák, J., Hanselmann, K., John, C.M., Yan, H., Liu, Z., Bernasconi, S.M., 2015. Temperature dependence of oxygen- and clumped isotope fractionation in carbonates: a study of travertines and tufas in the 6–95°C temperature range. *Geochim. Cosmochim. Acta* 168, 172–192.
- Kim, S.-T., O'Neil, J.R., 1997. Equilibrium and nonequilibrium oxygen isotope effects in synthetic carbonates. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 3461–3475.
- Le Marechal, A., 1976. Géologie et géochimie des sources thermominérales du Cameroun. *Travaux et Documents*, vol. 59. ORSTOM, Paris, 176 pp.
- Lee, D.C., Halliday, A.N., Fitton, J.C., Poli, G., 1994. Isotopic variations with distance and time in the volcanic islands of the Cameroon Line: evidence for a mantle plume origin. *Earth and Planetary Science Letters*, 123, 119–138.
- Lissom, J., 1991. Etude pétrologique des laves alcalines du massif d'OKU: un ensemble volcanique de la "Ligne du Cameroun". Thèse de l'Université de Paris VI, 207pp.
- Martin-Algarra, A., Martin-Martin, M., Andreo, B., Julia, R., Gonzalez-Gómez, C., 2003. Sedimentary patterns in perched spring travertines near Granada (Spain) a indicators of the palaeohydrological and palaeoclimatological evolution of a karst massif. *Sediment. Geol.* 161, 217–228.
- Mattey, D.P., 1987. Carbon isotopes in the mantle. *Terra Cogn.* 7, 31–37.
- Meyers, J.B., Rosendahl, B.R., Harrison, C.G.A., Zan-Dong, Ding, 1998. Deep-imaging seismic and gravity result from the offshore Cameroon volcanic Line, and speculation of African outlines. *Tectonophysics* 284, 31–63.
- Minissale, A., Kerrick, D.M., Magro, G., Murrell, M.T., Paladini, M., Rihs, S., Sturchio, N.C., Tassi, F., Vaselli, O., 2002. Geochemistry of Quaternary travertines in the region north of Rome (Italy): structural, hydrologic and paleoclimatic implications. *Earth Planet Sci. Lett.* 203, 709–728.
- Moreau, C., Regnault, J.M., Deruelle, B., Robineau, B., 1987. A new tectonic model for the Cameroon Line, Central Africa. *Tectonophysics* 139, 317–334.
- Moundi, A., 1993. Thèse de Doctorat de 3ème cycle. Le massif du Mbam (pays Bamoun, Ouest Cameroun): Volcanologie, Petrologie et Geochimie, vol. 1. Université de Yaoundé, p. 160.
- Moundi, A., 2004. Basaltes des Plateaux du plateau Bamoun: pétrologie, géochimie et géochronologie. In: Implication sur les sources du magma, contexte et évolution géodynamiques. Université de Yaoundé 1, Cameroun, p. 254 (Thèse de Doctorat).
- Njilah, I.K., 1991. Geochemistry and Petrogneiss of Tertiary- Quaternary Volcanic Rock from Oku-ndu Area, North-West Cameroon (Doctoral Thesis). Leeds University, p. 350.
- Nkouathio, D.G., Menard, J.J., Wandji, P., Bardintzeff, J.M., 2002. The Tombel graben (Wesr-Cameroon): a recent monogenic volcanic field of the Cameroon Line. *J. Afr. Earth Sci.* 35, 285–300.
- Nkounbou, C., 1990. 1- Geological study of the Roumpi Mountains, a plutonic and volcanic set of the Cameroon Line. 2- Données pétrologiques sur les néphéline du mont Etindé (Cameroun) (Thèse de Doctorat). Université de Nancy I, p. 352.
- Ohmoto, H., Rye, R.O., 1979. Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H.L. (Ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*. John Wiley, New York, pp. 509–567.
- Özkul, M., Kele, S., Gökgöz, A., Shen, C.C., Jones, B., Baykara, M.O., Főrizs, I., Németh, T., Chang, Y.W., Alcicek, M.C., 2013. Comparison of the quaternary travertine sites in the Denizli extensional basin based on their depositional and geochemical data. *Sediment. Geol.* 294, 179–204.
- Özkul, M., Gökgöz, A., Kele, S., Oruc, B.M., Shen, C.C., Chang, Y.W., Kaya, A., Hancer, M., Aratman, C., Akin, T., Örü, Z., 2014. Sedimentological and geochemical characteristics of a fluvial travertine: a case from the eastern Mediterranean region. *Sedimentology* 61, 291–398.
- Panichi, C., Tongiorgi, E., 1976. Carbon isotopic composition of CO₂ from springs, fumaroles mofettes and travertines of central and Southern Italy: a preliminary prospection method of geothermal areas. In: *Proc 2nd U.N Symp. On the Develop and Use of Geotherm. Energy*, San Francisco, 20–29 May 1975, pp. 815–825.
- Pedley, H.M., 2009. Tufas and travertines of the Mediterranean region: a testing ground for freshwater carbonate concepts and developments. *Sedimentology* 56, 221–246.
- Pentecost, A., Viles, H., 1994. A review of travertine classification. *Géogr. Phys. Quat.* 48, 305–314.
- Pentecost, A., 1995. Geochemistry of carbon dioxide in six travertine depositing waters of Italy. *J. Hydrol.* 167, 263–278.
- Pentecost, A., 2005. *Travertine*. Springer Verlag, Berlin, 446 pp.
- Pola, M., Gandin, A., Tuccimei, P., Soligo, M., Deiana, R., Fabbri, P., Zampieri, D., 2014. A multidisciplinary approach to understanding carbonate deposition under tectonically controlled hydrothermal circulation: a case study from a recent travertine mound in the euganean hydrothermal system, northern Italy. *Sedimentology* 61, 172–199.
- Renaut, R.W., Owen, R.B., Jones, B., Tiercelin, J.J., Tarits, C., Ego, J.K., Konhauser, K.O., 2012. Impact of lake-level changes on the formation of aragonite travertine in continental rifts: evidence from Lake Bogoria, Kenya Rift Valley. *Sedimentology* 2013, 1–41.
- Rihs, S., Condomines, M., Poidevin, J.L., 2000. Longterm behaviour of continental hydrothermal systems: U-series study of hydrothermal carbonates from the French Massif Central (Allier Valley). *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3189–3199.
- Rinehart, J.S., 1980. *Geysers and Geothermal Energy*. Springer, Berlin, 223 pp.
- Rodríguez-Berriguete, A., Alonso-Zarza, A.M., Cabrera, M.C., Rodríguez-Gonzalez, A., 2012. Impact of lake-level changes on the formation of aragonite deposition in a recent volcanic setting, N Gran Canaria Island, Spain. *Sediment. Geol.* 277, 61–71.
- Sierralta, M., Kele, S., Melcher, F., Hambach, U., Reinders, J., van Geldern, R., Frechen, M., 2010. Uranium series dating of travertine from Sütto: implications for Reconstruction of environmental change in Hungary. *Quat. Int.* 222, 178–193.
- Spötl, C., Vennemann, T.W., 2003. Continuous-flow IRMS analysis of carbonate minerals. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 17, 1004–1006.
- Tchoua, M.F., 1976. A propos de la note de J. Gouhier and D. Nouguier intitulée: contribution à l'étude volcanologique du Cameroun (Ligne du Cameroon-Adamoua). *Annales de la Faculté des Sciences, Cameroun* 21–22, 47–88.
- Tchoua, M.F., 1977. Travertins de la lobé. *Annales de la Faculté des Sciences, Cameroun* 23–24, 59–63.
- Tempier, P., Lasserre, M., 1980. Géochimie des massifs "ultimes" du Cameroun : Rapports entre l'évolution magmatique, l'âge et la position géographique. Comparaison avec les « Younger granites » du Nigéria. *Bull. Soc. Géol., France* 7–6, 203–211.
- Török, Á., Mindszenty, A., Claes, H., Kele, S., Fodor, L., 2017. Geobody architecture of continental carbonates: "Gazda" travertine quarry (Sütto, Gerecse Hills, Hungary). *Quat. Int.* 437, 164–185.
- Toteu, S.F., Penaye, J., Deschamps, Y., Maldan, F., Nyama Atibagoua, B., Bouyou Houketchang, M., Nlongam, Sep, Mbola Ndzana, S.P., 2008. Géologie et ressources minérales du Cameroun, 33ème congrès international de géologie. OSLO, Norvège.
- Turi, B., 1986. Stable isotope geochemistry of travertines. In: Frit, P., Fontes, P.J. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotopic Geochemistry*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, p. 207.
- Uysal, I.T., Feng, Y., Zhao, J.X., Isik, V., Nuriel, P., Golding, S.D., 2009. Hydrothermal CO₂ degassing in seismically active zones during the Late Quaternary. *Chem. Geol.* 265, 442–454.
- Valley, J.W., Taylor, H.P., O'Neil, J.R., 1987. Stable isotope in high temperature geological processes. *Rev. Mineral.: Chelsea Mineral Soc. Am.* 16, 1–40.
- Vazquez-Urbez, M., Arenas, C., Pardo, G., 2012. A sedimentary facies model for stepped, fluvial tufa systems in the Iberian Range (Spain): the Quaternary Piedra and Mesa valleys. *Sedimentology* 59, 502–526.
- Viles, H.A., Taylor, M.P., Nicoll, K., Neumann, S., 2007. Facies evidence of hydroclimatic regime shifts in tufa depositional sequences from the arid Naukluft Mountains, Namibia. *Sediment. Geol.* 195, 39–53.
- Wandji, P., 1995. Le volcanisme récent de la plaine du Noun (Ouest Cameroun). *Volcanologie, Petrologie, Geochimie and Pouzzolanité (thèse de Doctorat d'état)*. Université de Yaoundé I, Cameroun, p. 295.
- Wandji, P., Bardintzeff, J.-M., Tchoua, F.M., Deruelle, B., Nkouathio, D.G., Kagou Dongmo, A., Itiga, Z., Wotchoko, P., Chakam Takam Tagheu, P.J., 2001. Mont Cameroun (ligne du Cameroun): un laboratoire naturel d'étude des risques et des bienfaits du volcanisme. *GSaf 12: geo-environmental catastrophes in Africa*. *J. Geosci. Soc. Cameroon* 1, 134–135.
- Wassenburg, J.A., Scholz, D., Jochum, K.P., Cheng, H., Oster, J., Immenhauser, A., Richter, D.K., Häger, T., Jamieson, R.A., Baldini, J.U.L., Hoffmann, D., Breitenbach, S.F.M., 2016. Determination of aragonite trace element distribution coefficients from speleothem calcite–aragonite transitions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 190, 347–367.
- Watkins, J.M., Hunt, J.D., Ryerson, F.-J., De Paolo, D.J., 2014. The influence of temperature, pH, and growth rate on the δ¹⁸O composition of inorganically precipitated calcite. *Earth Planet Sci. Lett.* 404, 332–343.
- Zangmo Tefogoum, G., Kagou Dongmo, A., Nkouathio, D.G., Wandji, P., Gountié, D.M., 2014. Geomorphological features of the Manengouba Volcano (Cameroun Line): assets for potential geopark development. *Geohéritage* 3, 225–2.