

N° d'ordre :



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université d'Oran 2 Mohamed Ben Ahmed
Faculté des Sciences de la Terre et de l'Univers
Département des Sciences de la Terre

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de Master en Géologie

Spécialité : **Géodynamique de la Lithosphère**

Thème :

Les techniques d'analyse en géochimie isotopique

Présenté par :

Mlle. Oumkalthoum Chems El Hoda AL SID CHIKH

Mlle. Safa Marwa AL SID CHIKH

Soutenu le : 26/06/2022

Devant la commission d'examen :

Mr. M. Mahmoudi	Maitre-Assistant	Président	Université d'Oran 2
Mr. R. Bendoukha	Maitre de Conférences "A"	Encadreur	Université d'Oran 2
Mme F. Allami	Maitre-Assistante	Examinatrice	Université d'Oran 2

Année 2021/2022

Nous dédions ce mémoire à la mémoire de notre père.

Remerciements

Merci à Dieu, qui par sa grâce, nous a donné le courage et la bonne volonté pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer notre grande gratitude et nos sincères remerciements à notre encadrant **Mr. R. Bendoukha** pour ses conseils et ses encouragements dans la réalisation de cette recherche.

Nous tenons également à exprimer nos sincères remerciements à **Mr. M. Mahmoudi** pour nous avoir fait l'honneur de présider le jury.

Nos vif et chaleureux remerciements, vont également à **Mme F. Allami** qui a accepté de juger ce travail, et de nous faire part de ces observations.

Nous tenons également à remercier tous nos enseignants qui nous soutiennent avec leurs motivations continuelles, et leurs conseils encourageants.

À la lumière de nos yeux, notre mère, à nos frère et sœurs bien-aimés, toute notre famille et nos amis.

Avec tout notre amour.

Nous dédions ce modeste travail.

Safa et Chems.

Résumé

Les analyses géochimiques et isotopiques permettent de connaître les éléments constitutifs des roches. La préparation d'un échantillon avant son analyse débute dès son obtention et le processus implique plusieurs étapes. L'échantillonnage doit se faire de façon à maximiser l'exhaustivité de l'échantillon afin d'obtenir une meilleure représentativité de la roche d'origine.

Après cette étape, les échantillons doivent subir plusieurs étapes de préparation qui sont : nettoyage, séchage, écrasement, scission, pulvérisation et la mise en solution « digestion », la préparation d'échantillons est ainsi une étape importante du processus analytique. L'instrument employée pour l'analyse d'échantillon sera choisi en fonction du type d'élément à traiter (majeur, trace...).

Les analyses géochimiques et isotopiques d'un échantillon de roche permettent d'identifier l'abondance des éléments chimiques, le type de roche, l'affinité géochimique, la source et l'âge de la roche.

Abstract

Geochemical and isotopic analyzes make it possible to know the constituent elements of rocks. The preparation of a sample before its analysis begins as soon as it is obtained and the process involves several steps. Sampling must be done in such a way as to maximize the completeness of the sample in order to obtain a better representativeness of the original rock.

After this step, the samples must undergo several preparation steps which are: cleaning, drying, crushing, splitting, pulverizing and dissolving « digestion », sample preparation is thus an important step in the analytical process. The instrument used for the sample analysis will be chosen according to the type of element to be treated (major, trace...).

Geochemical and isotopic analyzes of a rock sample identify the abundance of chemical elements, the type of rock, the geochemical affinity, the source and the age of the rock.

ملخص

تتيح التحليلات الجيوكيميائية والنظيرية معرفة العناصر المكونة للصخور. لتحضير العينة قبل البدء في تحليلها بمجرد الحصول عليها يتضمن عدة خطوات. يجب أن يتم أخذ العينات بطريقة تزيد من اكتمال العينة إلى أقصى حد من أجل الحصول على تمثيل أفضل للصخرة الأصلية.

بعد هذه الخطوة، يجب أن تخضع العينات لعدة خطوات تحضير وهي: التنظيف، التجفيف، السحق، الطحن ووضع محلول "الهضم"، وبالتالي فإن تحضير العينات يعد خطوة مهمة في عملية التحليل. سيتم اختيار الأداة المستخدمة في تحليل العينة وفقاً لنوع العنصر المراد معالجته (عنصر رئيسي، عنصر التتبع...).

تحدد التحليلات الجيوكيميائية والنظيرية لعينة صخرية وفرة العناصر الكيميائية ونوع الصخور والتقاربات الجيوكيميائية ومصدر الصخرة وعمرها.

LISTE DES TABLEAUX

Tab. 1 : Largeur de la goulotte recommandée pour la taille des particules supérieures de l'échantillon à diviser (Jackson et al, 2007).....	23
Tab. 2 : Contaminants introduits par des équipements de broyage composés de divers matériaux (Jackson et al, 2007).....	25
Tab. 3 : principes de mesure (Gendrame, 2018).....	35
Tab. 4 : Etapes de nettoyage des béciers utilisés pour la minéralisation des échantillons (Rospabe, 2019).	40
Tab. 5 : analyses chimiques des basaltes alcalins (majeurs et norme CIPW) (Louni-Hacini, 2002).....	65
Tab. 6 : analyses chimiques des éléments en traces des laves Plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).....	81
Tab. 7 : Teneurs en RRE des basaltes Plio-Quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).....	84
Tab. 8 : Les données analytiques de l'étude isotopique dans la basse Tafna (Louni-Hacini, 2002).....	88

Liste des figures

Fig. 1 : Classification de Goldschmidt des éléments (White, 2009).....	11
Fig. 2 : La première forme du système périodique de Mendeleïev datant du 17 février 1869, intitulée « une tentative au système d'éléments, se basant sur leur masse (Settouti, 2015).....	14
Fig. 3 : Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (Scerri, 2007).	14
Fig. 4 : machine et équipement de prépolissage et de polissage.	21
Fig. 5 : Poids de l'échantillon (Jackson et al, 2007).	22
Fig. 6 : L'équipement de scission du fusil Jones.....	23
Fig. 7 : Appareil pour la digestion sur plaque chauffante.	26
Fig. 8 : Appareil pour la digestion micro-ondes.....	27
Fig. 9 : Caractère acido-basique et oxydant de différents fondants (Millard, 2010).....	28
Fig. 10 : Appareil pour la fusion boratée (Whitty-Léveillé, 2016).....	29
Fig. 11 : Mécanisme de la génération des rayons X caractéristiques (Uo et al., 2015)..	32
Fig. 12 : Photographie d'un plasma d'argon (Fuger, 2011).	33
Fig. 13 : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES (Fuger, 2011).	34
Fig. 14 : Schéma présentant la microsonde électronique (Gendrame, 2018).	36
Fig. 15 : Schéma présentant les principales composantes de l'HR-ICP-MS (High Resolution - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer) : système d'introduction, torche à plasma (ionisation), interface, système de focalisation et de séparation en masse, et système de détection (Rospabe, 2019).....	42
Fig. 16 : Protocole chimique pour les analyses de concentration élémentaire (Beaumais, 2013).....	45
Fig. 17 : Schéma d'un LA-ICP-MS.	46

Fig. 18 : Interface entre l'ICP et le spectromètre de masse (Klinkenberg et al., 1998).	48
Fig. 19 : Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit.	50
Fig. 20 : Trois isotopes de l'hydrogène (Droua, 2017).	51
Fig. 21 : Spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS.	53
Fig. 22 : Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif - ICP-MS.	55
Fig. 23 : Représentation schématique spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif - ICP-MS.	55
Fig. 24 : Le quadripôle représenté est l'élément essentiel du filtre de masse quadripolaire. Une trajectoire stable est représentée à l'intérieur du dispositif (Favre,2008).	58
Fig. 25 : Schéma simplifié d'un ICP-MS à multi-collection Neptune Plus (Dupuis, 2020).	59
Fig. 26 : Aperçu schématique du Nu Plasma II MC-ICP-MS. Image reproduite avec l'aimable autorisation d'Ellen Kooijman (Rodiouchkina, 2018).	59
Fig. 27 : Classification des laves alcalines selon le diagramme de Lemaître et al. (1989) (Louni-Hacini, 2002).	64
Fig. 28 : variation de Na_2O+K_2O en fonction de l'indice de différenciation (DI) de Thorton et Tuttle (1960) pour les laves alcalines (Louni-Hacini, 2002).	66
Fig. 29 : place des laves alcalines dans le diagramme alcalins-silice de Irving et Baragar (1971) (Louni-Hacini, 2002).	67
Fig. 30 : Diagramme AFM (Alcalins-FeO total-MgO) des laves alcalines (Louni-Hacini, 2002).	68
Fig. 31 : diagramme de variation des teneurs des oxydes en fonction de l'indice de différenciation (DI) des laves alcalines (Louni-Hacini, 2002).	71
Fig. 32 : phénocristaux de plagioclase à inclusions vitreuses dans les andésites (Louni- Hacini, 2002).	72

Fig. 33 : inclusions de minéraux opaques dans phénocrystal de clinopyroxène augite dans les andésites (Louni-Hacini, 2002).....	72
Fig. 34 : Evaluation de la teneur en Fe ³⁺ des phénocristaux de clinopyroxènes des laves alcalines par la méthode de Papike et al. (1974) basée sur l'équilibre des charges entre les différents sites du minéral. La droite 1:1 matérialise l'absence de Fe ³⁺ dans la structure (Louni-Hacini, 2002).....	73
Fig. 35 : nomenclature des clinopyroxènes des laves alcalines dans le diagramme de Morimoto (1988) (Louni-Hacini, 2002).	74
Fig. 36 : Variation du rapport FeO/MgO Des phénocristaux de clinopyroxènes dans les laves étudiées en fonction du rapport FeO/MgO des laves hôtes. La droite Kd=0.23 représente la composition des clinopyroxènes en équilibre avec la lave dont le rapport FeO/MgO est indiqué en abscisse (Louni-Hacini, 2002).....	75
Fig. 37 : variations de Fe (Fe ²⁺ + Fe ³⁺), de Fe ³⁺ , de Ti, de Na, et de Cr en fonction du rapport Fe/Fe+Mg dans les phénocristaux de clinopyroxène dans les laves de l'Oranie (Louni-Hacini, 2002).....	76
Fig. 38 : variations de Ti en fonction de Ca+Na dans les clinopyroxènes analysés. Les domaines alcalin et tholéiitique ont été définis par Leterrier et al. (1982) (Louni-Hacini, 2002).....	77
Fig. 39 : classification des olivines des laves alcalines et transitionnelles dans le diagramme forstérite-fayalite (Louni-Hacini, 2002).....	78
Fig. 40 : les oxydes ferro-titanés dans le diagramme de Bonin (1995) (Louni-Hacini, 2002).....	79
Fig. 41 : les oxydes ferro-titanés des laves calco-alcalines, alcaline, et transitionnelles de l'Oranie dans le diagramme FeO-TiO ₂ -Fe ₂ O ₃ (Louni-Hacini, 2002).....	80
Fig. 42 : Distribution des éléments en traces en fonction du rapport MgO/MgO+FeO des laves alcalines mio-plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).	83
Fig. 43 : Spectre de terres rares des laves alcalines plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).....	86

Fig. 44 : Variation de Nb /La dans les basaltes plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).....87

Fig. 45 : Variations isotopiques Nd-Sr dans les laves alcalines (Louni-Hacini, 2002). 89

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AFM : A (Al_2O_3), F (FeO) et M (MgO).

CIPW : Cross, Iddings, Pirsson and Washington.

Cpx : clinopyroxènes.

CRPG : Centre de recherches pétrographiques et géochimiques.

DC : Direct Current (courant continu).

DI : l'indice de différenciation.

EDS : energy-dispersive spectroscopy.

EI : énergie d'ionisation.

ETR : éléments de terres rares.

HF : fluorhydrique.

HFSE : high field strenght elements.

HIMU : High U/Pb Mantle.

HR-ICP-MS : High Resolution - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer.

ICP-AES : spectromètre à émission atomique.

ICP-MS : Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry.

ICP-OES : spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit.

Kd : Coefficient de partage.

LA-ICP-MS : spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser.

LILE : large ion lithophile elements.

LiM : métaborate de lithium.

LiT : tétraborate de lithium.

LOI : Loss On Ignition.

LREE : light rare earth elements.

MC-ICP-MS : spectrométrie de masse multi-collecteur à source plasma.

OIB : Ocean Island Basalt (basaltes des îles océaniques).

PGE : Eléments du groupe du platine.

PTFE : Polytetrafluoroethylene.

REE : rare earth elements.

RF : Radio frequency (courant alternatif).

RSD : Relative Standard Déviation.

SEM : Secondary Electron Multiplier.

SM : spectromètre de masse.

TAS : pour Total Alkali Silica.

TIMS : Thermal Ionization Mass Spectrometry.

TR : terres rares.

TRLE : terres rares légères.

TRLO : terres rares lourdes.

URSS : sigle de Union des républiques socialistes soviétiques.

UV : ultraviolet.

WDS : wavelength-dispersive spectroscopy.

XRF : X-Ray Fluorescence spectrométrie.

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

C_l : Concentration de l'élément dans la phase liquide.

C_s : Concentration de l'élément dans la phase solide.

% : Pour cent.

K_d : Coefficient de partition ou de partage minéral-liquide.

$^{\circ}\text{C}$: Degré de Celsius.

$^{\circ}\text{K}$: Kelvin.

atm : L'atmosphère normale (unité de pression).

cm : Centimètre.

eV : Électronvolt.

g : Gramme.

h : Heures.

kg : Kilogramme.

Kv : Kilovolt.

M HNO_3 : Solution molaire d'acide nitrique.

m/v : Masse/volume.

m/z : Masse sur charge.

$m/\delta m$: Mass resolving power.

mA : Milliampère.

mbar : Millibar (unité de pression).

mg : Milligramme.

min : Minute.

ml : Milliliter.

mm : Millimètre.

mol/l : Mole sur litre.

MQ : Mètre carré.

MΩ : Megaohm.

nA : Nanoampère.

nm : Nanomètre.

P : Pression.

Pa : Pascal.

ppb : Partie par billion.

ppm : Partie par million.

s : Seconde.

T : Température.

uma : Masse des atomes.

μL : Microlitre.

μm : Micromètres.

Table de matière

Résumé	<i>i</i>
Abstract.....	<i>ii</i>
ملخص	<i>iii</i>
LISTE DES TABLEAUX.....	<i>iv</i>
Liste des figures.....	<i>v</i>
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	<i>ix</i>
LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE.....	<i>xi</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>

Chapitre 01 : Généralité.

Introduction	2
I - Historique	3
1 - L'ère des précurseurs	4
2 - Naissance et maturation de la Géochimie	5
3 - L'âge d'or de la Géochimie	7
II - Classification géochimique des éléments	8
A - Classification selon Goldschmidt	8
B - Autres classifications	11
IV - But de travail	15

Chapitre 2 : Procédures de préparation des échantillons.

Introduction	16
I - Définition de roche	16
II - La prospection	16
III - Échantillonnage	18
A - Équipements d'échantillonnage	18
B - Méthodes d'échantillonnage	18

1 - Échantillonnage de surface	19
2 - Échantillonnage souterrain	19
IV - Préparation des échantillons	21
A - La première étape : Nettoyage	21
B - La deuxième étape : Séchage	21
C - La troisième étape : Écrasement.....	21
D - La quatrième étape : Scission	22
E - La cinquième étape : Pulvérisation.....	24
F - Technique de digestion	26
1 - Digestion acide sur plaque chauffante	26
2 - Digestion par four à micro-ondes	27
3 - Digestion par fusion boratée	27
Conclusion	29

Chapitre 03 : Analyse géochimique et isotopique.

Introduction	30
I - Analyse géochimique	30
1 - Les éléments majeurs	31
A - Analyses sur roche totale	31
a - Spectrométrie de fluorescence X	31
b - Spectrométrie d'émission atomique avec Plasma induit	33
B - Analyses in situ sur minéral par microsonde électronique	34
2 - Les éléments en traces	37
A - Classification des éléments en traces	37
B - Réactifs, matériel et protocoles de purification et de nettoyage	38
C - Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif de Haute résolution	40

D - La spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser	46
3 – Les terres rares	49
A - Les catégories des terres rares	49
B - Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit	49
II - Analyses isotopiques	50
A - Définition des isotopes	50
B - Les types des isotopes	51
C - La spectrométrie de masse	51
1 - Spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS	52
2 - Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif ICP-MS	55
D - Dilution isotopique	61
Conclusion	62

Chapitre 04 : Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna.

Introduction	63
I - Géochimie des laves alcalines	63
A - Comportement des éléments majeurs	64
1 - Les analyses chimiques des éléments majeurs sur roches totales	64
2 - Les analyses chimiques des éléments majeurs dans les minéraux	71
B – les éléments traces	81
1 - Comportement des éléments en traces en fonction du rapport $MgO/MgO+FeO$	82
2 - Distribution des terres rares	84
3 - Diagramme Nb/La	86
C - Géochimie isotopique	87
Conclusion	89
<i>Conclusion générale</i>	91-92
<i>Annexe</i>	93-95

Références bibliographiques96-102

Introduction générale

Introduction générale

La géochimie, comme son nom l'indique, est le pont entre la géologie et la chimie et, par conséquent, englobe essentiellement l'étude de tous les aspects chimiques de la Terre et leur interprétation en utilisant les principes de la chimie (**Rankama et al., 1950**). La chimie analytique est la branche de la chimie qui a pour but l'identification, la caractérisation et la quantification des substances chimiques ainsi que le développement des méthodes nécessaires à cette analyse.

Liée à la perpétuelle amélioration des technologies, l'analyse chimique fait preuve d'innovation par la création d'instruments de plus en plus performants et par l'introduction de méthodes couplées qui apportent de nouvelles possibilités. Il existe, de nos jours, une multitude d'instruments, de détecteurs et de couplages. Parmi toutes les méthodes et techniques existantes, certaines seront choisies pour leur sensibilité ou leur sélectivité. D'autres seront préférées pour leur facilité d'utilisation, leur coût, ou encore leur rapidité. Toutes ces possibilités amènent l'analyste à devoir connaître les concepts de base de chacune de ces méthodes d'analyse et des techniques disponibles et leur domaine d'application, pour ensuite choisir la plus adaptée (**Do, 2016**).

Cette thèse est organisée autour de quatre chapitres. Le premier chapitre est un aperçu de la géochimie, son histoire et la classification des éléments chimiques. Le deuxième chapitre sera consacré pour les différentes étapes de travail suivies afin d'analyser un échantillon de roches. Le troisième chapitre traite quelque méthodes et mécanismes d'analyse utilisés au laboratoire pour étudier un échantillon de roches. Finalement le quatrième chapitre présente l'étude géochimique et isotopique des laves alcalines de la Basse Tafna.

Chapitre 01

Généralité

Introduction :

La géochimie est la science qui étudie l'histoire et le comportement des éléments chimiques qui composent les zones profondes et superficielles du globe terrestre à l'aide des méthodes conjointes de la géologie et de la chimie (**Koudhair, 2015**).

La géochimie utilise les principes de la chimie pour expliquer des mécanismes qui régissent le fractionnement et l'histoire des grands systèmes géologiques tels que le manteau, la croûte, l'océan ou l'atmosphère.

La géochimie a eu un rôle de premier plan dans les progrès concernant des domaines très divers. Parmi les processus pour lesquels l'apport de cette science a été important, on peut citer l'origine des granites et des basaltes, la convection mantellique, la formation des planètes, la sédimentation, l'évolution des océans et des climats, l'origine des gîtes minéraux. (**Albarède, 2001**).

La géochimie isotopique se réfère tout d'abord à un domaine de la science appartenant à la géochimie, donc aux sciences de la terre. Les rapports variés que la géochimie possède avec les autres spécialités des sciences de la terre en particulier avec la minéralogie, la pétrologie, la géophysique, se retrouveront donc dans la géochimie isotopique.

Le concept d'isotope a d'autre part ses sources en chimie et en physique l'expression géochimie isotopique montre donc qu'il s'agit d'une synthèse entre la physique, la chimie et une science de la terre, la géochimie. L'étude des relations de ces différentes sciences entre elles n'est pas sans intérêts historique.

La géochimie isotopique étudie, elle, les constituants de la terre en tant que systèmes d'atomes ou de molécules isotopiques, parfois de complexes encore plus gros comme les réseaux cristallins.

Le but de la géochimie isotopique est donc de découvrir et d'expliquer les abondances isotopiques dans les objets géologiques et de déterminer leur comportement caractéristique (**Pilot, 1974**).

I - Historique :

Le mot "Géochimie" fut créé, selon toute apparence et comme l'affirment tous les ouvrages de Géochimie, par le chimiste germano-suisse (1799-1868) dès le dix-huitième siècle, la Minéralogie et la Géochimie se trouvaient étroitement associées.

La Géochimie se trouvait alors en fait assez éloignée de la Géologie proprement dite (Géognosie, Géonomie ...), sinon dans ses buts, du moins dans ses méthodes.

La Géologie fut à l'origine une science d'observation du terrain - une branche de l'Histoire Naturelle - donc d'approche plutôt qualitative, alors que la Géochimie demandait un travail de laboratoire, a priori quantitatif. Avec le temps, la distinction s'est effacée, sans complètement disparaître.

Deux directions peuvent être dessinées dans la genèse de la Géochimie, dès lors que les bases structurelles de la Chimie "proprement dite" furent établies. Et ce sont des chimistes, non des géologues, qui définirent ces directions.

La première voie peut être nommée celle des "catalogues" : analyser et répertorier roches, sols, os, charbons, parfois pêle-mêle et sans tenir compte, d'ailleurs des données géologiques. En même temps, dans d'autres disciplines des sciences de la Terre, les géographes accumulaient les points côtés, et les océanographes les traits de sonde.

En même temps, et très vite, dès le début, se définit la seconde direction : la recherche de règles de distribution des éléments, et de corrélation entre données chimiques, pétrographiques et minéralogiques.

Peu à peu, mais très tard, se dessinera la notion de cycles géochimiques, car les premiers géochimistes ignoraient le temps (curieusement, les premiers thermodynamiciens aussi ...). Introduire le temps impliqua d'envisager les roches etc. comme des objets non immuables, avec des migrations d'éléments allant de pair avec des modifications de structure.

En fait, les idées directrices de la Géochimie ont progressé en parallèle avec celles qui firent la Géologie générale : il serait intéressant de rechercher comment les grands noms de la Géologie du dix-huitième siècle et du dix-neuvième naissant intégrèrent la Chimie.

En fait, il y eut des chimistes s'intéressent à la Géologie et vice-versa, de sorte que les disciplines progressèrent de front.

Il paraît possible de distinguer trois étapes dans la mise en forme de la Géochimie comme discipline particulière.

1 - L'ère des précurseurs :

Ici tout ce qui a trait aux pratiques alchimiques, tests destinés à identifier telle ou telle substance naturelle (l'or ...), qui ne relèvent pas encore de la science. La Géochimie, comme la Chimie elle-même, trouve ses sources dans ces pratiques. Il n'y a pas encore de doctrine chimique, ou plutôt il y en a beaucoup trop. Il en est de même pour la Géochimie.

Quelques lointains précurseurs : A. Boece de Boodt (1550-1632), un des premiers à étudier les fluides géochimiques, S. Du Clos, qui étudia les pyrites ; J. R. Glauber (1604-1668), qui découvrit le sel qui porte aujourd'hui son nom ; Robert Hooke (1635-1703). La génération qui suivit comporte quelques grands noms.

En France, G. F. Rouelle, dit l'Aîné (1703-1770), procéda au Muséum d'Histoire Naturelle aux premières analyses sur les collections de la Galerie de Minéralogie ; son frère cadet, H. M. Rouelle (1718-1799) prit sa suite.

Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794), bien sûr, qui avait suivi les cours de Rouelle l'Aîné, et travaillé sur le gypse du bassin de Paris, fut le premier à analyser les eaux de la ville de Paris, mesurant entre autres leur teneur en ammoniaque, qui ferait frémir les hygiénistes actuels ; il analysa aussi l'eau de mer à Dieppe et celle de la Mer Morte.

Il est, avec N. V. Vauquelin (1763-1829), qui analysa les eaux de Plombières et de Nérès, l'un des fondateurs de ce qu'on nomme aujourd'hui l'Hydrochimie et l'Océanographie chimique, encore que sur ce point, ils aient été précédés par l'Italien A. de Marsili (1658-1730).

L'Anglais P. Priestley (1733-1804), découvreur de l'oxygène, s'intéressa entre autres aux relations entre la composition chimique des végétaux et des roches et sols sur lesquels ils poussent. Le Suédois C. W. Scheele (1742-1786), analyste du salpêtre, découvreur de nombreux éléments chimiques et de leurs composés, eut l'honneur de voir

ses travaux chimiques et géochimiques publiés en français de 1785 à 1788 sous le nom de Mémoires de Chimie.

C'est un autre Suédois, T. O. Bergman (1735-1784), qui se distingua par l'étude chimique des carbonates et une classification des minéraux utilisant des critères chimiques (1773), ce qui fait de lui un des fondateurs les mieux typés de la Géochimie.

A. de Humboldt a émaillé ses nombreux ouvrages de données géochimiques sur les eaux et les roches, mais ne fut pas homme de laboratoire. J.-C. De La Métherie (1743-1817), A. F. De Dolomieu (1750-1801), B. Faujas De Saint-Fond (1741-1819), H.-B. De Saussure (1740-1799) et F. Vicq d'Azy (1748-1794) utilisèrent largement les travaux des chimistes de leur temps.

2 - Naissance et maturation de la Géochimie :

Cette étape recouvre la plus grande partie du dix-neuvième siècle. Les connaissances de base de la Géochimie sont établies, les mesures quantitatives sont devenues fiables. Les réactifs permettant d'analyser les roches les plus coriaces existent désormais.

Les catalogues d'analyses s'allongent et se précisent. On trouvera à cette époque J.-B. Dumas (1800-1884), un des créateurs de la Chimie organique, qui publie en 1842 une Statistique chimique des êtres organisés ; J. C. Galissard de Marignac (Suisse, 1817-1894) ; H. Braconnot (1780-1855), analyste de la matière vivante ; Achille Delesse (1817-1881) spécialiste des cycles de l'azote et du carbone ; l'Allemand H. Abich (1806-1886), géologue du Caucase et du Turkesîan, et chimiste à la fois (le célèbre mortier d'Abich, pour écraser les roches).

J.-B. Deschamps (1804-1866) étudia les relations entre le cuivre des plantes et celui du sous-soi, J. Fournet (1801-1870), celle entre les roches et l'atmosphère, J. Durocher (1817-1860) fut peut-être à cette époque celui dont les concepts d'une globalité géochimique furent les plus nets.

Henri Sainte-Claire Deville (1816-1881) fut célèbre par ses études sur le diamant et travailla sur les fumerolles volcaniques. J. Boussingault (1802-1887) s'intéressait, lui, à la Géochimie de la surface.

Vernadsky cite aussi A. Chatin (1813-1901), spécialiste de l'iode ; L. Dieulafait (1823-1886), qui étudia les éléments en trace dans les eaux minérales ; A. Gautier (1837-1920), encore un spécialiste de la surface.

Aussi deux savants bien connus, R. Bunsen (1811-1899) et G. Kirschhoff (1824-1887), qui furent amenés à étudier la Géochimie des éléments alcalins et alcalino-terreux.

Il faut peut-être placer au-dessus de tous ces chimistes ceux dont les conceptions furent les plus vastes : J. Liebig (1803-1873), Allemand, qui fut le premier à réaliser une synthèse intégrée des cycles du carbone et de l'azote, et D. I. Mendeleïev (1834-1907) qui commença sa carrière par l'étude des pétroles russes, avant de fournir cette base essentielle de la Géochimie, qu'est la classification périodique des éléments.

D'innombrables chimistes de moindre renommée ont participé à l'accumulation des observations (le catalogue), permettant d'établir l'uniformité de types de roches sur des bases chimiques, et non plus simplement pétrologiques, prélude, par exemple, à l'idée des séries magmatiques, et aux relations sédiment-métamorphites-granite...

Les filiations géochimiques dans les séries magmatiques commencent à apparaître : L. Elie de Beaumont (1798-1874) les utilise.

N. L. (Sadi) Carnot (1796-1832) créa la Thermodynamique en 1824. Elle donna enfin une assise théorique à l'étude des systèmes chimiques et à leurs transformations éventuelles, permettant la rationalisation des séquences évolutives dans les roches : elle définissait "ce qui est possible et ce qui ne l'est pas".

Dans la mesure où les données thermodynamiques des substances naturelles étaient connues, elles permirent d'imaginer les processus de transformation de telle substance en telle autre, éventuellement de telle roche en telle autre.

Bien que n'étant pas véritablement géochimistes, leurs travaux autorisent à citer ici M. Berthelot (1827-1907) pour ses innombrables mesures thermochimiques et Henry Le Chatelier (1850-1936) pour sa théorie des équilibres chimiques.

3 - L'âge d'or de la Géochimie :

La fin du dix-neuvième siècle et le début du vingtième voient la Géochimie disposer déjà d'un catalogue étoffé de données quantitatives, d'outils théoriques pour les interpréter, mais aussi d'une base géologique désormais solide.

Les géologues, et surtout les pétrographes, ont assimilé la Géochimie. Quelques noms illustres s'imposent ici, parmi la multitude de ceux qui ont apporté à la Géochimie.

Le Norvégien V. M. Goldschmidt (1888-1947), publia d'innombrables travaux surtout sur la Géochimie des roches éruptives et métamorphiques, étendant les connaissances aux éléments mineurs ou traces. Son gros livre fut maintes fois réédité.

Mais un peu avant lui, c'est F. D. Clarke (1847-1931), qui avait réalisé le premier traité portant en titre le mot "Géochimie" (1908), bientôt suivi par les célèbres *Data of Geochemistry* (1914), somme de toutes les données qu'il avait rassemblées avec son alter-ego H. S. Washington.

Cet ouvrage reste une référence à la fin du vingtième siècle. En son honneur, les géochimistes ont dénommé "clarke" l'abondance moyenne d'un élément chimique sur la Terre.

Il y a aussi les noms de Oddo (1914) et Harkins (1921), qui perfectionnèrent les classifications de Clarke. Une "règle" géochimique porte leur nom. Quant à la théorie, la Géochimie tira grand profit de la "règle des phases" de Gibbs (1839-1903), devenue un outil essentiel de l'étude des équilibres chimiques naturels.

Mais le plus grand nom de la Géochimie est sans doute celui de Maxime Ivanovitch Vernadsky (1863-1945). Issu de la très ancienne école de minéralogistes-pétrographes de Saint-Pétersbourg, il publia ses premiers travaux vers 1885, devint rapidement célèbre bien au-delà des frontières russes, par le génie qu'il mit à systématiser les données de la Géochimie, ce qui se révéla très fructueux pour la prospection minière. Son nom a été donné au gigantesque Institut de Chimie analytique et Géochimie de Moscou, qui possède un petit musée fort intéressant, et lui dédia récemment un grand colloque.

Vernadsky fut accueilli par Alfred Lacroix au Muséum en 1922-1923, et il fit à Paris une série de cours qu'il mit en forme, avec l'aide de Lacroix, sous le titre *La*

Géochimie (paru chez Alcan en 1924), avant de repartir en U.R.S.S. Il publia en 1929 chez le même éditeur une Biosphère, ouvrage de moindre portée que le précédent.

C'était la première fois que la Géochimie était systématisée comme "la distribution dans le temps et dans l'espace des éléments chimiques dans l'écorce terrestre, et autant qu'il est possible, dans le globe terrestre", pour reprendre les termes de A. Choveaux, qui analysa La Géochimie en 1925.

Alors que "la minéralogie n'étudie que l'histoire, dans le même espace et dans le même temps, des combinaisons, cristaux et molécules", Vernadsky insista fortement sur l'aspect évolutif de la Géochimie, donc sur la notion de "cycle" : cycles longs, comme celui du silicium, cycles courts, comme celui de l'iode. Ainsi, Vernadsky a permis à la Géochimie de s'intégrer complètement dans la Géologie historique, dont elle est devenue depuis un élément essentiel.

Vernadsky n'oublia pas d'évoquer dans es livre une branche encore balbutiante de la Géochimie, celle des éléments radioactifs et les conséquences qu'elle devait avoir sur le bilan thermique terrestre (**Létolle, 1996**).

II - Classification géochimique des éléments :

Dans la nature certains éléments se trouvent toujours associés. Ces associations sont dues le plus souvent à un ensemble de propriétés chimiques qui sont voisines ou identiques. Cependant dans le tableau de classification périodique de Mendeleïev, ces éléments sont parfois très éloignés les uns des autres.

En d'autres termes, les éléments à propriétés chimiques voisines ne se regroupent pas simultanément. Les études ont montré que les associations ont une conséquence sur la structure électronique des atomes (**Koudhair, 2015**).

A - Classification selon Goldschmidt :

La classification de Goldschmidt (**Fig. 1**) concerne principalement la distribution des éléments dans les météorites et la façon dont les éléments se répartissent entre les grands réservoirs géochimiques de la Terre : le noyau, le manteau et la croûte, et l'hydrosphère et l'atmosphère.

Puisqu'il y a une surabondance d'O dans la partie extérieure de la Terre, les liquides métalliques ne se forment pas et les éléments sidérophiles ont peu de chances de se comporter comme tels. De même, suffisamment de S est rarement disponible pour former plus que des traces de sulfures.

En conséquence, les éléments sidérophiles tels que Ni et les éléments chalcophiles tels que Pb se trouvent principalement dans des phases de silicate dans la croûte et le manteau. Les éléments peuvent être regroupés en fonction de leur comportement dans la partie silicatée de la Terre, le manteau et la croûte (**White, 2009**).

- **Les éléments lithophiles :**

Ce sont des éléments qui sont localisés préférentiellement dans les roches silicatées (manteau, croûtes) et qui n'ont aucune affinité pour le fer et ses alliages (noyau). Ils peuvent être réfractaires ou volatiles, compatibles ou incompatibles. Ainsi, on peut distinguer :

- Lithophiles réfractaires : Be, Al, Ca, Sc, Ti, V, Sr, Y, Nb, Ba, terres rares, Hf, Ta, Th, U
- Lithophiles modérément réfractaires : Mg, Si, Cr
- Lithophiles modérément volatiles : Li, B, Na, K, Mn, Rb, Cs...
- Lithophiles volatiles : F, Cl, Br, I (**Daniel, 2002**).

- **Les éléments chalcophile :**

Le terme chalcophile (dérivé du grec pour aimer le cuivre) décrit le groupe d'éléments qui sont concentrés dans les minéraux sulfurés des météorites. Traditionnellement, ce groupe est défini comme les éléments Ag, As, Bi, Cd, Cu, Hg, In, Pb, S, Sb, Se, Te, Tl et Zn (**Goldschmidt, 1923**).

- **Les éléments sidérophiles :**

Les éléments sidérophiles « aimant le fer » sont ceux qui sont préférentiellement partitionnés dans le noyau métallique, typiquement sous forme d'alliages avec Fe.

Ainsi, ils sont appauvris dans la partie silicate de la terre et vraisemblablement concentrés dans le noyau. Les éléments présentant un comportement métallique comprennent les métaux nobles (Pt, Pd, Ir, Ru, Rh et Os) ainsi que W, Ni et Co.

Certains éléments dans leurs états réduits ou à des pressions suffisamment élevées pour conférer un comportement métallique peuvent s'allier avec Fe métal ; ceux-ci incluent Si, C et certains éléments à champ élevé comme Nb.

Le soufre peut se dissoudre dans le noyau sous forme de complexe sulfure et, dans ces conditions, est également considéré comme sidérophile (**Melvin, 2020**).

- **Les éléments atmophiles :**

Les éléments atmophiles ont une affinité dominante pour la phase vapeur ou les phases fluides. Ainsi l'hydrogène est un atmophile parce qu'il se rencontre sur Terre essentiellement dans l'eau de mer. De même pour l'azote et les gaz rares.

Le carbone est d'origine atmosphérique, où il est présent sous forme de dioxyde de carbone, mais il existe également à l'état solide, principalement sous forme de charbon et de carbonates (**Koudhair, 2015**).

- **Le tableau périodique des éléments :**

Le tableau périodique est une conséquence des configurations électroniques. La classification périodique est basée sur la formation de groupes constitués par les éléments (de numéro atomique Z) possédant des propriétés analogues.

- Les éléments d'une même ligne horizontale du tableau périodique constituent une période. Ils sont au nombre de 7.
- Les éléments d'une même colonne ayant la même configuration électronique de la couche externe constituent une famille ou groupe.

Le tableau périodique est constitué de 18 colonnes réparties en 9 groupes (**Droua, 2017**).

Goldschmidt's Classification

GROUP	IA																	VIIIA	
	H	IIA												IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	He
1	H													B	C	N	O	F	Ne
2	Li	Be											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
3	Na	Mg	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIIB	VIIIIB		IB	IIB	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Ac																

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U	Nu	Pu									

	Lithophile		Siderophile		Chalcophile		Atmophile
--	------------	--	-------------	--	-------------	--	-----------

Fig. 1 : Classification de Goldschmidt des éléments (White, 2009).

B - Autres classifications :

Plusieurs autres classifications ont été proposées. Certaines modifient simplement celle de Goldschmidt en y introduisant des diviseurs supplémentaires ou contraire en regroupant des divisions de Goldschmidt.

Ainsi, Jaeger les subdivise en 10 familles alors que Rankama et Sahama regroupent les chalcophiles et sidérophiles en sulfophiles et regroupant les lithophiles sous l'appellation oxyphile.

D'autre classification va se faire :

- **En fonction du rayon ionique :**

Les éléments à fort rayon ionique qui sont dits incompatibles (K, Rb, Ca, Ba, Sr, Zr, U, Th, TR) car concentrés dans les liquides résiduels lors de la cristallisation des minéraux du fait de la structure trop compacte pour s'y engager ou simplement préférentiellement mobilisés ; et les éléments à faible rayon ionique dits compatibles (Ni, Cr).

- **En fonction de la solubilité dans les fluides :**

Ce paramètre prévoit le comportement des éléments dans l'hydrosphère depuis l'altération jusqu'à la sédimentation et la diagenèse en les classant en fonction de leur rayon hydraté. Les éléments à fort potentiel ionique sont ceux qui entourent le plus de dipôle d'eau et qui ont donc le plus grand rayon hydraté.

Il y a donc globalement une relation inverse entre le rayon ionique non hydraté et le rayon ionique hydraté. Ceci explique par exemple la teneur de l'eau de mer en Na qui au contraire du K s'engage avec difficulté dans les minéraux marins néoformés (**Koudhair, 2015**).

- **Classification géochimique basée sur la température de condensation des éléments :**

La condensation est le passage de l'état gazeux à l'état solide. Cette classification est basée sur la condensation des éléments lors de la formation du Système solaire. On distingue :

Les éléments réfractaires : dont la température de condensation est élevée (1850 - 1400 K). Il s'agit de Ca, Al, U, Th, les terres rares...

Les éléments volatiles : dont la température de condensation est inférieure à 640 K. Il s'agit des éléments alcalins, du Pb... Les éléments chalcophiles et atmosphériques sont très volatiles (**Chabou, 2015**).

- **Classification selon Lothar Meyer ou Dimitri Mendeleïev :**

L'allemand Meyer et le russe Mendeleïev ont établi, chacun de leur côté, un classement des éléments chimiques. Meyer proposa une classification périodique dès 1864, mais celle-ci ne fut publiée qu'en 1870, un an après celle de Mendeleïev.

Le classement se fit sur la base de la masse atomique croissante (les numéros atomiques n'étaient pas encore inventés) en conjonction avec la similitude des propriétés chimiques.

L'originalité des tableaux de Mendeleïev et de Meyer fut de laisser des emplacements vides, prévoyant ainsi la prochaine découverte de nouveaux éléments (**François, 1999**).

C'est au chimiste russe, **Dimitri Ivanovitch Mendeleïev** (1834-1907), que revient le mérite d'avoir structuré une classification cohérente de l'ensemble des éléments. En rédigeant un volume de chimie, il se rend compte qu'en plaçant les éléments en ordre croissant de leur masse atomique, il apparaît une tendance en ce qui concerne les propriétés, tendance qui se répète à plusieurs reprises. En 1869, il présenta une première version de son tableau périodique (**Fig. 2**).

Celui-ci contient alors les 63 éléments connus à cette époque. Mendeleïev disposa son tableau de manière que la périodicité apparût nettement. En classant les éléments verticalement (ils sont disposés horizontalement dans la classification actuelle).

Les rangées horizontales se succèdent régulièrement au fur et à mesure que certaines propriétés chimiques et physiques se répètent. Dans les rangées verticales, on retrouve des éléments possédant à peu près les mêmes propriétés chimiques et des ressemblances dans leurs propriétés physiques.

Pour respecter la loi périodique à laquelle Mendeleïev croyait fermement, il dut parfois modifier l'ordre déterminé par la progression des masses atomiques et laisser certaines cases vides. Jusque-là, très peu de scientifiques acceptaient les idées de Mendeleïev.

Mais lorsque ces éléments prédits par ce dernier furent découverts, présentant de surcroît des propriétés très proches de celles qu'il avait prévues, les scientifiques reconnurent l'utilité de son tableau périodique.

Bien que la classification de Mendeleïev marquât un net progrès sur tous les autres essais de classification d'alors, il reste qu'elle contenait certaines anomalies dues à des masses atomiques encore mal déterminées à l'époque (**Settouti, 2015**).

			Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198.
			Ni = 59	Pd = 106,6	Os = 199.
			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
H = 1	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sn = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sb = 122	Bi = 210?
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204.
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207.
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 95		
		? In = 75,6	Th = 118?		

Fig. 2 : La première forme du système périodique de Mendeleïev datant du 17 février 1869, intitulée « une tentative au système d'éléments, se basant sur leur masse (Settoui, 2015).



Fig. 3 : Dimitri Ivanovitch Mendeleïev (Scerri, 2007).

- **Les séries chimiques**

Elles découlent de propriétés localement similaires observées dans les conditions de T et P (0 °C et 1 atm) :

- 1- les métaux alcalins : groupe 1 moins l'hydrogène.
- 2- les métaux alcalino-terreux : confondus avec le groupe deux.
- 3- les lanthanides : éléments du bloc f de la 6eme période plus le lutécium.
- 4- les actinides : éléments du bloc f de la 7eme période plus le lawrencium.
- 5- métaux de transition : éléments du bloc d, moins le Lu et Lr.
- 6- les métaux pauvres : Al, Ga, Sn, Ti, Pb et Bi.
- 7- les métalloïdes : B, Si, Ge, As, Sb, Te et Po.
- 8- les non-métaux : H, C, N, O, P, S et Se.
- 9- les halogènes : confondus avec le groupe 17 sauf le 117.
- 10- les gaz nobles : confondus avec le groupe 18, moins le 118 (**Koudhair, 2015**).

IV - But de travail :

Notre travail consiste à :

- Présenter les différentes phases de la prospection géochimique.
- Donner les équipements nécessaires pour l'échantillonnage.
- Décrire les méthodes d'échantillonnage.
- Mettre en évidence les différentes étapes de travail suivies afin d'analyser un échantillon de roches au laboratoire.
- Catégoriser Chaque instrument avec le type d'éléments à analyser, (éléments majeurs, traces ou isotopes).
- Décrire l'ensemble des appareillages utilisées pour les analyses en géochimie isotopique.
- De mettre en évidence l'application de la géochimie isotopique aux roches basaltiques de la Basse Tafna.
- Discussions des résultats obtenus par les analyses géochimiques et isotopiques sur les roches volcaniques de la Basse Tafna.

Chapitre 2

Procédures de préparation des échantillons

Introduction :

Ce chapitre traite les différentes méthodes de travail suivies afin d'analyser un échantillon de roches, commençant par la prospection qui comprend la reconnaissance régionale, la prospection stratégique et prospection détaillée ou « tactique » puis l'échantillonnage dans lequel les équipements et les méthodes d'échantillonnage ont été expliqués.

Enfin, ce chapitre explique les étapes de préparation des roches en laboratoire et les machines qui sont utilisées pour obtenir la poudre de roche à analyser.

Cette étape permet la mise en solution de la roche selon les techniques de digestion.

I - Définition de roche :

Il existe de nombreuses définitions des roches, selon Ehlers et Blatt la roche est une matière dont la terre est faite. Une définition scientifique plus acceptable des roches est celle-ci ; une roche est un agrégat cohésif solide naturel d'un ou plusieurs minéraux ou matériaux minéraux (**Ehlers and Blatt, 1997**).

Les roches sont classées en fonction de leur milieu de formation et du matériau qui est à leur origine. On distingue :

- Les roches magmatiques ou ignées (ignis = feu) et anciennement roches éruptives.
- Les roches métamorphiques.
- Les roches sédimentaires (**Chikh, 2020**).

II - La prospection :

La prospection géochimique a pour objectif, dans une région donnée, d'avoir une estimation aussi précise et exhaustive que possible des contenus métalliques en éléments majeurs et/ou traces des roches ou horizons pédologiques qui en dérivent de façon à définir au mieux le fond géochimique naturel et ce qui est concentration anormale d'origine naturelle ou anthropique.

La prospection géochimique s'applique aux différentes phases :

- Reconnaissance générale (ou reconnaissance régionale), éch. 1/500000 à 1/200000 :

Consiste à parcourir une région peu connue par des itinéraires à large maille et vise à recueillir les premières données de caractère géographique, géologique et pédologique. En prospection générale, la géochimie s'applique à la recherche de métaux dont les minéraux sont facilement altérables (Pb, Zn, Cu, Mo, Sb, Hg, V, U...), donc difficilement décelables en prospection alluvionnaire ; ou à la recherche de tous les métaux, lorsque les conditions géomorphologiques sont telles qu'elles font craindre de passer à côté des gisements sans les voir, ni même les soupçonner.

- Prospection stratégique : 1/200000 à 1/50000 :

C'est une prospection systématique qui doit donner une information continue sur toute l'étendue de la surface prospectée. Son rôle est de mettre en évidence, dans une région déterminée des zones anormales en relation probable avec des minéralisations.

- Prospection tactique ou de détail : 1/50000 à 1/10000 (et même plus).

La prospection détaillée concerne les problèmes les plus particuliers : extension de gisements ou de structures minéralisées en surface et en profondeur ; dispersions primaires ou secondaires dans les travaux miniers, permettant de détecter des corps minéralisés au voisinage ; recherches de structures particulières par application de méthodes indirectes (étude des éléments mineurs de minéralisations principales :

As pour les minéraux arséniés et dans la pyrite située au toit de gisements de stibine ; Se et Te dans les « chapeaux de fer » des gîtes sulfurés ; Cd dans les roches encaissant les filons de blende ; Hg dans les gîtes polymétalliques ; Ta, As, Hg, Sb, F, Br, I dans les roches, pour localiser les gîtes par rapport à leur niveau actuel d'érosion) (Marmi, 2019). Ces stades sont fondés principalement sur la mise en évidence d'anomalies secondaires.

III - Échantillonnage :

L'objectif de l'échantillonnage est de prélever une partie représentative d'un ensemble ou d'un lot de minerai pour déterminer avec la plus grande précision possible la teneur moyenne en divers éléments de cet ensemble (**Abzalov, 2011**).

Les prélèvements porteront sur des sédiments de ruisseau, des sols ou des roches. Pour ces trois types, on fait généralement une étude méthodologique préalable pour déterminer la meilleure tranche granulométrique à analyser ou pour voir s'il existe une phase porteuse privilégiée des métaux (hydroxydes, oxydes) qui pourrait être isolée et dont l'analyse permettrait d'obtenir des niveaux de teneurs et des contrastes géochimiques (teneurs anormales/teneurs fond) plus élevés. Cette étude peut être faite dès le stade de la reconnaissance générale au cours de laquelle on essaie tous les types de prélèvements.

L'échantillonnage effectué le long d'itinéraires et coupe de reconnaissance n'est ni systématique ni tout à fait irrégulier. Dans la mesure du possible, à orienter ces coupes perpendiculairement aux formations et à collecter des prélèvements d'une manière assez continue le long des coupes pour mettre en évidence les variations des fonds géochimiques. Cette approche régionale est orientée vers la mise en évidence des principales unités géochimiques. Elle permet la sélection des zones à prospector en géochimie stratégique et le choix des méthodes à employer sur ces zones sélectionnées (**Marmi, 2019**).

A - Équipements d'échantillonnage :

Les équipements suivants sont nécessaires pour l'échantillonnage tels que pelle, feuilles de toile, seaux d'échantillonnage, sacs d'échantillons transparents, boussole de poche, ruban à mesurer, grandes boîtes avec serrures, ficelle, cire, sceaux, crayon, étiquettes de couchage, tiges de forage, brosses, etc. De plus, si la mine est en exploitation, les équipements suivants sont utilisés comme des marteaux et des pioches, des perceuses, des pelles, etc.

B - Méthodes d'échantillonnage :

Généralement, il existe deux méthodes d'échantillonnage telles que :

1 - Échantillonnage de surface : Les principales méthodes d'échantillonnage de surface sont les suivantes :

- Échantillonnage des canaux.
- Échantillonnage de rainure.
- Échantillonnage de copeaux.
- Échantillonnage de fumier.
- Échantillonnage ponctuel.
- Percer un échantillonnage complet.

2 - Échantillonnage souterrain : Les principales méthodes d'échantillonnage souterrain sont les suivantes :

- Échantillonnage de visage.
- Échantillonnage régulier de canaux ou de rainures.
- Échantillonnage.
- Échantillonnage ponctuel.
- Échantillonnage de voitures ou de wagons.
- Échantillonnage en vrac.
- Forage d'échantillonnage.
- Échantillons de forage de désabonnement.
- Échantillons de forage au diamant.
- Échantillons de forage de roche (avec perceuse à piston/marteau).
- **Échantillonnage ponctuel :**

Un spécimen prélevé sur une roche est un échantillon ponctuel. L'échantillonnage ponctuel n'est pas un véritable échantillonnage. Les échantillons sont prélevés et analysés afin d'obtenir une idée préliminaire sur la nature et la teneur de l'ensemble du gisement. Tous les matériaux collectés sont coniques et divisés pour obtenir les échantillons finaux.

- **Échantillonnage en canal ou en rainure ou en tranchée :**

Il s'agit de la méthode d'échantillonnage la plus acceptée qui convient le mieux aux types de gisements en lits, en bandes et en veines. Cette méthode consiste à creuser des canaux à travers la face du minerai exposé et à collecter les copeaux, les fragments et la poussière résultants de chaque canal pour faire un échantillon. Dans certains cas, le canal

peut également être coupé le long d'une ligne faisant un petit angle avec l'épaisseur du dépôt.

- **Échantillonnage par puce ou ponctuel :**

La méthode est moins laborieuse et utilisée comme une méthode régulière d'échantillons connus, est utilisée pour les minerais durs ou uniformes où il est difficile de creuser des canaux. Dans cette méthode, les échantillons sont prélevés en prélevant une petite série d'éclats de roches sur un quadrillage régulier du front de taille à intervalles réguliers.

Les matériaux sablés et cassés sont échantillonnés. La forme de la grille est adaptée à la morphologie et à la structure du dépôt. Le principal avantage de cet échantillonnage est sa grande productivité.

- **Échantillonnage du visage ou de la boue ou de la masse :**

Le terme front/groupe d'échantillonnage ponctuel couvre l'échantillonnage des fronts de taille exposés du minerai et des stériles. L'un des trois morceaux de roches rassemblés dans le visage est extrait d'un tas de minéraux brisés dans le but de trouver des minéraux déformants ainsi que la composition chimique. C'est une procédure très simple, rapide et bon marché mais la précision de cette méthode est très faible.

- **Échantillonnage en vrac :**

L'échantillon en vrac fait référence à l'ordre de quelques tonnes d'échantillons prélevés soit dans des tranchées, des fosses et des canaux, soit dans le tout-venant.

- **Échantillonnage des trous de forage :**

Cette méthode est plus pratique pour la détermination des limites de gisement. Ici, les échantillons sont constitués de déblais de forages, généralement collectés au-delà des parois des travaux souterrains avec une section constante. Méthodes d'échantillonnage des forages : Les méthodes sont classées en fonction du type d'équipement utilisé. Échantillonnage planaire : Cette méthode est une procédure relativement rare employée sur des gisements ayant une très faible teneur en minéraux utiles, comme les gisements d'or (Pramoda, 2018).

IV - Préparation des échantillons :**A - La première étape : Nettoyage**

Lorsque l'échantillon est prélevé naturellement, l'échantillon est entouré des impuretés qui s'y rattachent, il est nettoyé et ces impuretés sont éliminées à l'aide d'un dispositif de polissage mécanique (**Fig. 4**) (**Medjouel, 2019**).



Fig. 4 : machine et équipement de prépolissage et de polissage.

B - La deuxième étape : Séchage

Les échantillons sont souvent reçus humides. Dans ce cas, ils doivent être séchés avant de pouvoir être broyés et pulvérisés. Cela implique généralement de placer les échantillons dans des plateaux qui ne causeront pas de contamination. Les barquettes sont placées sur des grilles dans un four à une température spécifiée, généralement $100^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Si le mercure est un élément cible ou si l'échantillon est riche en sulfures, la température de séchage doit être inférieure. Un séchage trop chaud peut entraîner la perte d'espèces volatiles, d'eau et de CO_2 combinés, l'oxydation de certains minéraux sulfurés et l'incinération partielle de la matière organique.

C - La troisième étape : Écrasement

L'outil de concassage primaire le plus courant dans les laboratoires de géo-analyse est le concasseur à mâchoires. Les concasseurs de laboratoire acceptent des morceaux de roche jusqu'à environ 15 cm et peuvent réduire la plupart des roches jusqu'à environ 85 % en passant 2 mm. Les concasseurs à mâchoires ont un flux ouvert pour les et, par conséquent, le concasseur peut être efficacement nettoyé entre les échantillons. Certains

laboratoires utilisent un concasseur à rouleaux après un concasseur à mâchoires comme deuxième étape de concassage pour fournir une taille de particules plus petite avant l'étape de fractionnement.

D - La quatrième étape : Scission

Après le concassage, une plus petite partie du matériau concassé est divisée ou sélectionnée pour être pulvérisée. Si les précautions nécessaires ne sont pas prises, le fractionnement lors de la préparation de l'échantillon peut entraîner un sous-échantillon qui n'est pas représentatif de l'échantillon primaire (**Fig. 5**). Les fractionnements en double doivent être analysés et les résultats examinés pour s'assurer que les échantillons ont été broyés à une taille de particules suffisamment petite avant le fractionnement.

Dans toute procédure de sous-échantillonnage, il est préférable de prendre de nombreux petits incréments, ou divisions, pour atteindre une taille de sous-échantillon désignée plutôt que de faire quelques grandes divisions. Selon la théorie générale de l'échantillonnage, « les composantes de la variance de la composition et de la distribution pour la moyenne de n'incrémentes primaires sont n fois plus petites que la variance pour les incréments simples ».

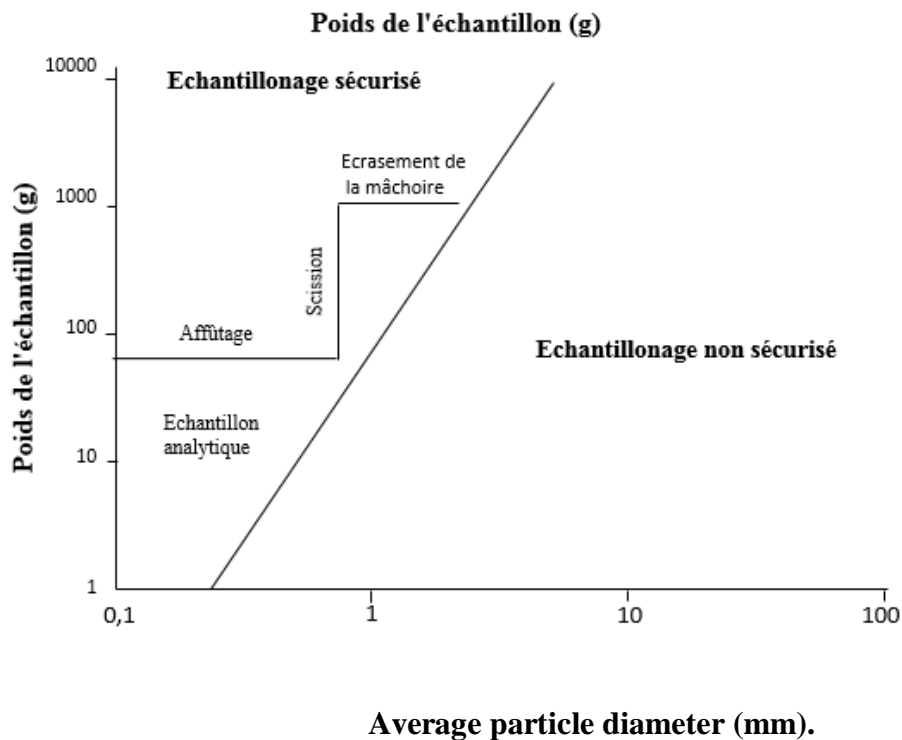


Fig. 5 : Poids de l'échantillon (Jackson et al, 2007).

Séparateur de fusil Jones :

L'équipement de fendage le plus courant est le diviseur à fusil Jones. Il est montré dans la **Fig. 6**. La taille des goulottes doit être nettement supérieure à la taille des particules supérieures de l'échantillon à diviser. Le **Tab. 1** donne un guide pour cette règle.



Fig. 6 : *L'équipement de scission du fusil Jones.*

Taille des particules supérieurs (mm)	Largeur de la goulotte (mm)
13 – 20	50
10 – 13	30
5 – 10	20
2.4 – 5	10
< 2.4	6

Tab. 1 : Largeur de la goulotte recommandée pour la taille des particules supérieures de l'échantillon à diviser (**Jackson et al, 2007**).

Un diviseur à riffle Jones est simple et donne une division fiable de l'échantillon tant que la largeur des goulottes est suffisamment grande et que l'échantillon est versé de manière égale dans toutes les goulottes.

Ceci est accompli en s'assurant que l'échantillon est réparti uniformément le long du fond d'un plateau de la même largeur que le séparateur. L'échantillon est ensuite déversé du côté long du bac alors qu'il est maintenu parallèle au côté du séparateur sur le dessus des goulottes.

Certaines difficultés avec le diviseur de fusil Jones incluent les suivantes :

- Le rapport de division est de 1:2, l'échantillon doit donc souvent passer plusieurs fois dans les riffles pour obtenir le sous-échantillon approprié.
- Les pertes de poussière sont difficiles à contrôler.
- Il y a une certaine ségrégation parallèle aux goulottes dans le bac séparateur rectangulaire. Cela a tendance à biaiser vers les goulottes extérieures. Pour cette raison, il devrait y avoir un nombre pair de goulottes.
- Le bac final doit être entièrement prélevé comme sous-échantillon sans qu'aucun matériau d'échantillon ne soit jeté.
- Le riffler Jones est difficile à nettoyer, sauf par air pulsé.

E - La cinquième étape : Pulvérisation

Plusieurs techniques différentes sont disponibles pour réduire la taille des particules d'échantillon à une pulpe (généralement considérée comme $<75 \mu\text{m}$). Les broyeurs à anneau et palet (également appelés vibratoires ou anneau et disque) sont les broyeurs les plus fréquemment utilisés car ils présentent les avantages suivants :

- Débit d'échantillons élevé
- Une gamme de tailles de bols
- Répartition granulométrique étroite du matériau pulvérisé
- Facilité de nettoyage

Des mortiers et des pilons automatisés, des broyeurs à plaques rotatives et d'autres broyeurs sont également parfois utilisés. Les broyeurs à anneaux et à rondelles sont constitués d'un bol dans lequel se trouvent un ou plusieurs anneaux, une rondelle et 50 g à 5 kg d'échantillon, selon la taille du broyeur. Un couvercle est mis en place et l'ensemble est serré dans un appareil qui vibre. Les anneaux et la rondelle se déplacent rapidement et broient l'échantillon, généralement en 3 minutes environ ou moins.

Le matériau résultant est principalement <75 µm et est homogène. Les moulins sont faits d'une variété de matériaux. Cela permet d'éviter des contaminants spécifiques en sélectionnant le type de matériau de broyage approprié (**Tab. 2**). Il y a très peu de perte de poussière si les dessus sont scellés et les bols sont vidés avec soin. Un brossage minutieux du broyeur suivi d'un traitement rapide du sable de nettoyage (30 secondes) entre les échantillons empêche efficacement la contamination croisée. Ce traitement rapide est également connu sous le nom de "lavage à blanc".

Type de bol	Taille de l'échantillon	Principaux contaminants	Contaminants mineurs
Acier doux	Jusqu'à 3,5 kg	Fe, Cr	Mo
Acier sans Cr	500 à 1500 g	Fe	Mn
Zircone	100 g	Zr, Hf	Al
Le carbure de tungstène	150 g	W, Co	Ta
Agate	100 g	Si	

Tab. 2 : Contaminants introduits par des équipements de broyage composés de divers matériaux (**Jackson et al, 2007**).

Les bols de broyage deviennent très chauds et les échantillons à haute teneur en sulfure se décomposent pendant la pulvérisation. Pour éviter cela, les laboratoires font pivoter les bols afin que chacun puisse refroidir à son tour. Un équipement de pulvérisation alternatif est parfois utilisé dans un laboratoire. Les pulvérisateurs à disque rotatif et les blasters (broyeurs à marteaux) en sont des exemples. Ils sont difficiles à nettoyer, ce qui augmente la possibilité de contamination croisée.

De plus, les pulvérisateurs à disques rotatifs contribuent à une grave contamination due à l'usure des disques métalliques eux-mêmes. Dans les deux types d'équipement, la perte de la partie très fine de l'échantillon peut être un problème sérieux (**Jackson et al, 2007**).

F - Technique de digestion :

Le terme « **digestion** » est utilisé pour désigner l'opération de **mise en solution** d'un échantillon solide afin d'obtenir une solution utilisable pour un dosage par des méthodes spectroscopiques et spectrométriques.

1 - Digestion acide sur plaque chauffante :

La digestion acide sur plaque chauffante (**Fig. 7**) est un système ouvert ; il opère à pression atmosphérique. Avec cette technique, c'est le point d'ébullition de l'acide choisi pour la digestion qui détermine la température maximale à utiliser lors de la mise en solution. Cela évite la consommation élevée en acide et les pertes possibles en éléments volatils (**De Oliveira, 2003**).

L'acide nitrique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique, l'acide phosphorique, l'acide fluorhydrique et le peroxyde d'hydrogène, ainsi que des mélanges de ces réactifs, sont utilisés en fonction des caractéristiques de l'échantillon à digérer. Des échantillons biologiques, des alliages métalliques, des minéraux communs et des échantillons de sols, roches, argiles et silicates peuvent être digérés de cette façon. C'est une méthode abordable nécessitant peu d'accessoires et de consommables. Cette approche permet de digérer jusqu'à 15 g d'échantillon et permet l'ajout des réactifs nécessaires à la digestion à tout stade de la procédure (**Lamble et al., 1998**).

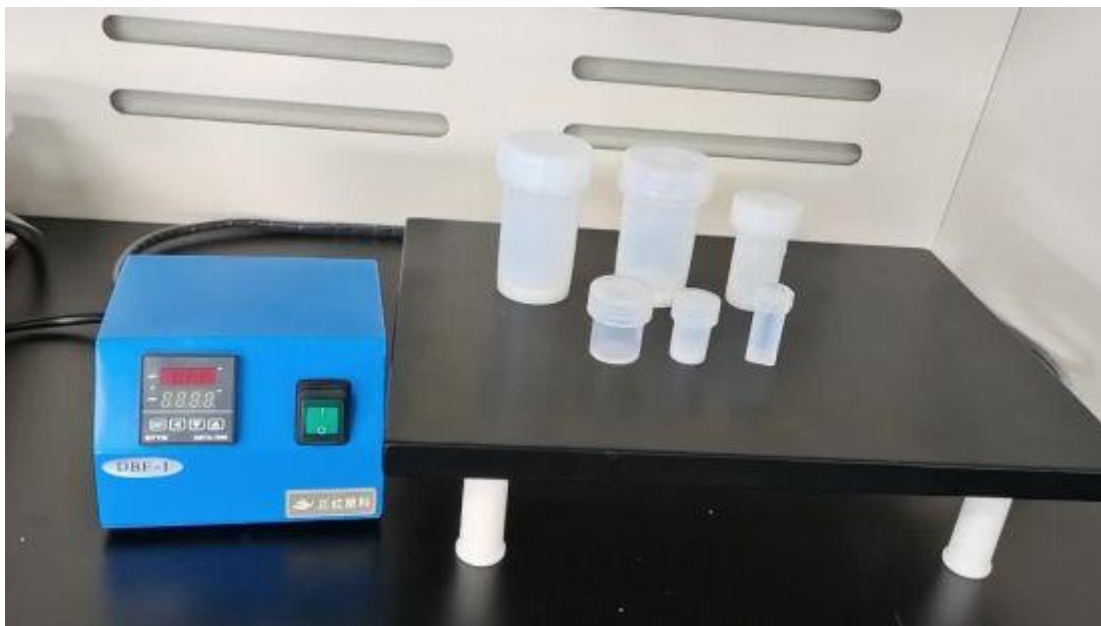


Fig. 7 : *Appareil pour la digestion sur plaque chauffante.*

2 - Digestion par four à micro-ondes :

Cette technique de digestion consiste à placer l'échantillon dans un flacon généralement constitué d'un polymère fluoré, tel que le polytétrafluoroéthylène (Téflon), ou de quartz pour la digestion. Après avoir ajouté les acides servant à la mise en solution, le flacon est scellé et placé dans le four à micro-ondes (**Fig. 8**) pour être irradié à l'aide de rayonnement micro-ondes (**Millard, 2010**).



Fig. 8 : Appareil pour la digestion micro-ondes.

3 - Digestion par fusion boratée :

La fusion boratée est un procédé où un échantillon oxydé est dissout dans un fondant en fusion à une température de l'ordre de 1050 °C. Pour pouvoir supporter ces très hautes températures, les creusets utilisés pour les digestions sont faits d'un alliage de platine et d'or dans une proportion de 95 : 5, respectivement (**Fig. 10**).

Le platine est utilisé pour sa résistance aux hautes températures et aux attaques chimiques, alors que l'ajout d'or permet une meilleure coulée du mélange fondu. Lorsque vient le temps d'utiliser un fondant pour dissoudre un échantillon, il est important d'ajuster la composition du fondant à la matrice solide à digérer.

Le premier fondant à être utilisé dans ce type de digestion a été le Na_2CO_3 . Toutefois, la présence de carbonate peut facilement attaquer les creusets dans lesquels la digestion prend place. Il faut donc minimiser la présence d'air en ajoutant un couvercle

sur les creusets. Compte tenu du fait qu'il y a plus de 10 formulations et combinaison de fondants, la **Fig. 9** illustre de façon qualitative les caractères acido-basiques et le pouvoir oxydant de divers fondants.

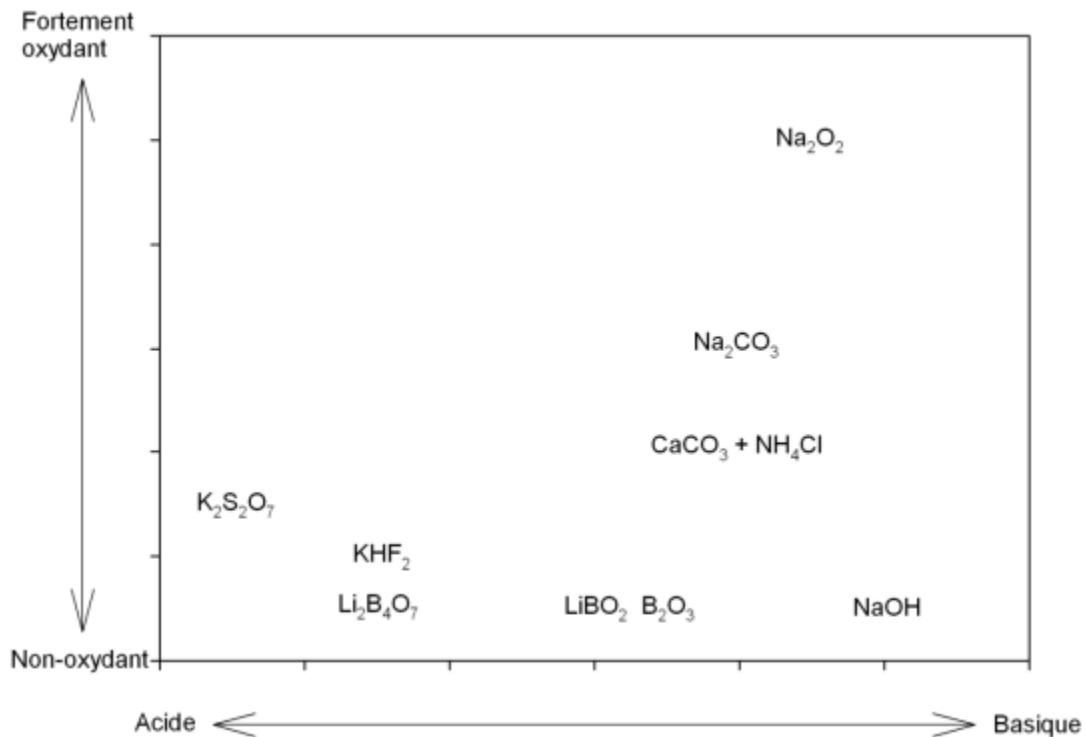


Fig. 9 : Caractère acido-basique et oxydant de différents fondants (Millard, 2010).

Bien qu'il y ait de la diversité dans le choix d'un fondant, deux formulations sont couramment utilisées pour la fusion, soit le tétraborate de lithium ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ou LiT) et métaborate de lithium (LiBO_2 ou LiM). En effet, ils sont polyvalents et peuvent dissoudre pratiquement tous les types de matrices. En fait, les seuls composés que ces deux sels ne peuvent dissoudre sont les sulfures et les alliages métalliques. Ces fondants peuvent être utilisés seuls (100% LiT, par exemple) ou mélangés à diverses proportions (35% LiT et 65% LiM, par exemple).

Le LiT est majoritairement utilisé pour les matrices contenant des oxydes basiques, tel que le CaO, alors que le LiM est utilisé pour les oxydes acides comme le SiO_2 . C'est lorsque les deux types d'oxydes se retrouvent dans une même matrice qu'il convient d'utiliser un mélange des deux fondants. De plus, un agent mouillant est ajouté à toutes les formulations de fondant pour briser la tension de surface du mélange et ainsi éviter que celui-ci ne colle aux parois du creuset, facilitant la récupération du mélange. Les agents mouillants couramment utilisés sont le bromure de lithium (LiBr) et l'iodure de

lithium (LiI). Suite à la fusion, un mélange visqueux de fondant et d'échantillon est obtenu. Le mélange peut alors être versé :

- 1) dans un moule pour la formation d'un disque de verre.
- 2) dans une solution d'acide dilué pour mettre la matière en solution (Millard, 2010).



Fig. 10 : *Appareil pour la fusion boratée (Whitty-Léveillé, 2016).*

Conclusion :

Après les deux étapes de prospection et d'échantillonnage, il faut s'assurer des procédures et protocoles qui sont pratiqués au laboratoire pour la préparation des échantillons, en suivant les étapes suivantes : **nettoyage, séchage, écrasement, scission, pulvérisation et la mise en solution** des échantillons afin d'obtenir une grande précision dans les analyses géochimiques.

Chacune de ces étapes nécessite toute une préparation minutieuse des échantillons afin que toutes ces étapes aboutissent à une bonne analyse en géochimie isotopique.

Chapitre 03

Analyse géochimique et isotopique

Introduction :

Ce chapitre traite quelques méthodes et mécanismes d'analyses utilisés au laboratoire pour étudier un échantillon de roches.

La première partie est réservée aux analyses géochimiques qui servent à déterminer la concentration des éléments majeurs et traces des roches.

L'analyse des éléments majeurs nécessite les analyses sur roche totale par la spectrométrie de fluorescence X (**XRF**) ou par la spectrométrie d'émission atomique avec plasma induit (**ICP-AES**). Les analyses in situ sur minéral par la **microsonde électronique**.

L'analyse des éléments en traces est réalisée avec la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif de Haute résolution (**HR-ICP-MS**) ou par la spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser (**LA-ICP-MS**).

L'analyse des terres rares est réalisée avec la spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (**ICP-OES**).

La deuxième partie concerne les analyses isotopiques qui sont réalisées par la spectrométrie de masse à thermo-ionisation (**TIMS**), la spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (**ICP-MS**) ou par la **dilution isotopique**.

I - Analyse géochimique :

L'analyse géochimique sert à déterminer la concentration des éléments majeurs, traces et terres rares des roches. En premier lieu, la connaissance des éléments permet de faire une classification précise des roches afin de confirmer les observations réalisées sur le terrain et l'observation en lame mince (selon la norme CIPW). Les affinités magmatiques (komatiite, tholéiite, calco-alcaline ou alcaline) pourront être déterminées ainsi. Ce type d'analyse constitue une étape qui permet de mettre en évidence le potentiel économique des assemblages rocheux notamment par l'intermédiaire de la concentration des métaux d'intérêt (Ni, Cu, EGP, Au, Cr).

L'étude géochimique est un moyen de connaître les environnements tectoniques de formation des roches et de comprendre les relations cogénétiques entre les différentes

unités lithologiques ; par l'intermédiaire de diagrammes binaires et ternaires de discrimination, de diagrammes de terres rares et de diagrammes multiéléments. Les rapports inter-éléments (Pd/Ir vs Ni/Cu et Ni/Pd vs Cu/Ir) servent à caractériser les sulfures. Ils sont le reflet des différents processus pétro-génétiques (**Tague, 2019**).

1 - Les éléments majeurs :

Principaux éléments chimiques qui constituent les roches et minéraux. Ces éléments sont exprimés en oxydes. Il s'agit de : SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, FeO, MgO, MnO, CaO, Na₂O, K₂O et P₂O₅. La teneur de ces oxydes dans les minéraux et roches est supérieure à 1 % (**Chabou, 2015**).

A - Analyses sur roche totale :**a - Spectrométrie de fluorescence X :**

La fluorescence de rayons X est une propriété spectrale atomique, très précise pour fournir des informations qualitatives et quantitatives sur la composition de beaucoup d'échantillons (**Rouessac et al. 2004**).

- **Principe :**

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique de mesure bien établie utilisée dans de nombreux domaines en raison de ses avantages qui sont : l'analyse multi-élémentaire simultanée et rapide, la plage dynamique étendue, la préparation de l'échantillon est simple et facile, la reproductibilité et les faibles coûts d'exploitation (**Potts et al., 1999**). Le bombardement d'atomes avec les rayons X de haute énergie provoque l'éjection des électrons. Ainsi, un électron de la couche externe tombe dans la couche interne libre, puis émet un rayon X d'une énergie propre à chaque atome, et égale à la différence d'énergie entre les niveaux d'énergie de la couche externe et de la couche interne. La **Fig. 11** montre le mécanisme de génération des rayons X caractéristiques (**Uo et al., 2015**).

Chaque élément chimique est caractérisé par un spectre de fluorescence X spécifique. L'analyse de ce spectre permet d'identifier les éléments présents dans un échantillon et de déterminer leurs concentrations (**Bayouli, 2016**).

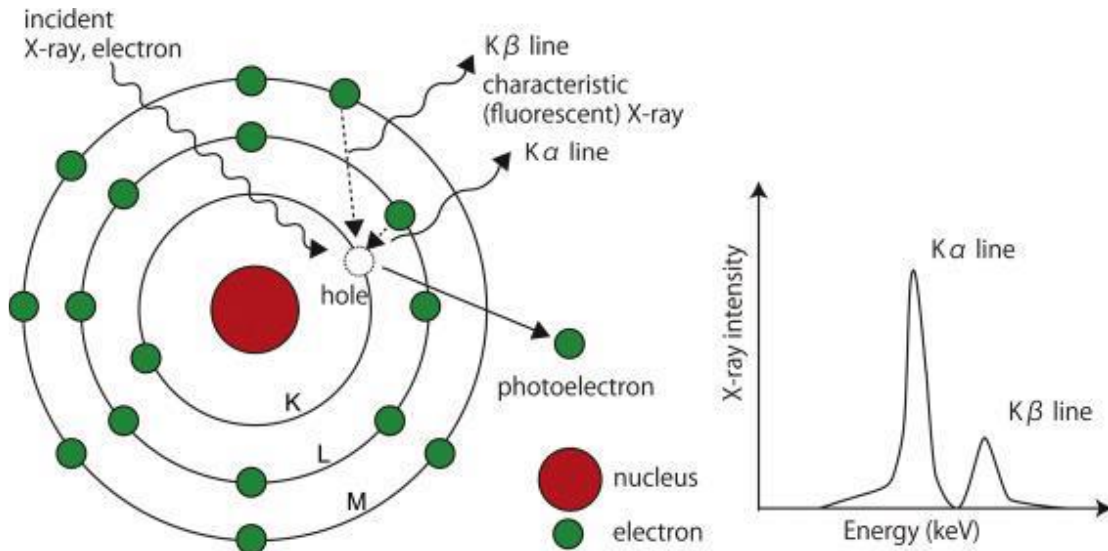


Fig. 11 : Mécanisme de la génération des rayons X caractéristiques (Uo et al., 2015).

- **Analyse :**

Les éléments majeurs et quelques éléments en traces, notamment quelques éléments transitionnels, sont mesurés par la spectrométrie à Fluorescence X (*XRF : X-Ray Fluorescence spectrométrie*). C'est une méthode d'analyse élémentaire quantitative qui consiste à bombarder un échantillon avec des rayons X puis à analyser les photons X secondaires émis en retour. Les éléments majeurs sont analysés sur perle de verre. Cette technique consiste à mélanger 1 g d'échantillon a un fondant constitue de métaborate de lithium, puis à le porter à fusion complète à 1000°C. Le mélange est ensuite refroidi pour former un verre qui est utilisé pour les mesures de concentration.

Les analyses sont réalisées avec un faisceau de 50mA et le standard international RGM1 est utilisé pour les calibrations de l'instrument. La précision pour les éléments majeurs avec cette méthode, exprimée en % RSD (*Relative Standard Déviation*) est de l'ordre de 1 % pour SiO₂ et 2 % pour les autres oxydes, à l'exception des faibles concentrations (< 0,5 %), ou l'écart type est de l'ordre de 0,01. La perte au feu permet de mesurer la perte de masse d'un échantillon lors de sa calcination à 1050°C. Elle correspond à la perte des éléments volatils, principalement de l'eau, et éventuellement des phases d'altération. Environ 500 mg de poudre de roche sont ainsi placés dans un creuset en céramique et portés à température pendant 30 min. Puis l'échantillon calciné a été de nouveau pesé pour mesurer le LOI (Loss On Ignition) par bilan de masse : $LOI = \left(\frac{\text{masse}_{\text{calcinée}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \right) * 100$ (Beaumais, 2013).

b - Spectrométrie d'émission atomique avec Plasma induit :

L'ICP-AES (*spectromètre à émission atomique*) permet d'obtenir les compositions en éléments majeurs et en certains éléments en traces (Rb, Sr, Ba, Sc, V, Cr, Co, Ni, Y, Zr, Nb, REE, Th, Li, Cu, Zn, Be) (Pelleter, 2013).

- **Principe :**

La source :

La source utilisée en ICP-AES est un plasma généré par couplage inductif. Un plasma est un gaz atomique électriquement neutre mais très ionisé. Il est constitué d'atomes neutres (atomes du gaz) et d'autant de charges positives (cations du gaz) que négatives (électrons). Le plasma le plus utilisé est le plasma d'argon car l'argon ne se recombine pas avec les espèces chimiques d'une façon stable et possède un potentiel d'ionisation très élevé (15,6 eV), ce qui permet l'excitation de la majorité des ions.

De plus, il s'agit d'un gaz rare, il est ainsi difficile à ioniser et peut atteindre une température de plasma très élevée (de l'ordre de 10 000 °K). En outre, l'argon possède l'avantage d'être un des gaz les plus présents sur Terre. L'hélium pourrait être utilisé, mais possède l'inconvénient d'être cher.

Un plasma d'argon (**Fig. 12**) est ainsi constitué d'atomes d'argon, d'ions argon Ar^+ et d'électrons. L'inconvénient de l'argon est que celui-ci a une mauvaise conductibilité thermique, il est donc nécessaire d'avoir une bonne optimisation des paramètres pour permettre d'avoir des conditions très proches entre les mesures des différents échantillons, en particulier au niveau de la température.

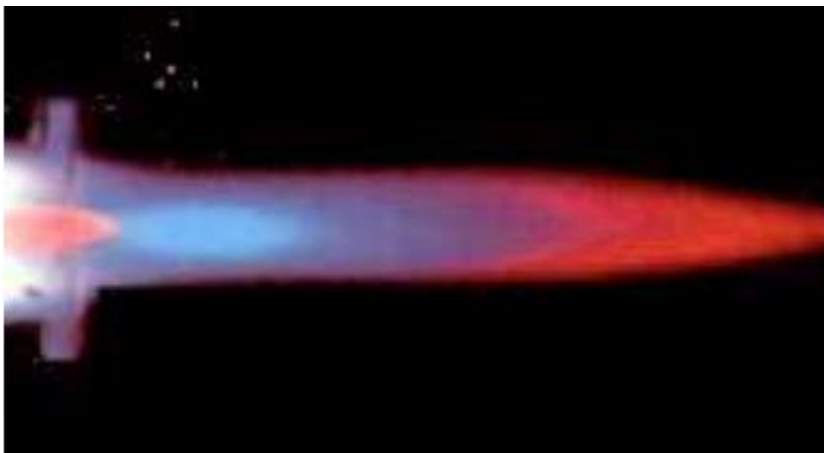


Fig. 12 : Photographie d'un plasma d'argon (Fuger, 2011).

Composition d'un spectromètre ICP-AES :

Un spectromètre ICP peut être divisé en quatre parties :

- le système d'introduction de l'échantillon.
- le système d'atomisation et d'excitation.
- le système optique.
- le système de détection.

L'ensemble de la composition d'un spectromètre ICP-AES est visible sur la **Fig. 13** (Fuger, 2011).

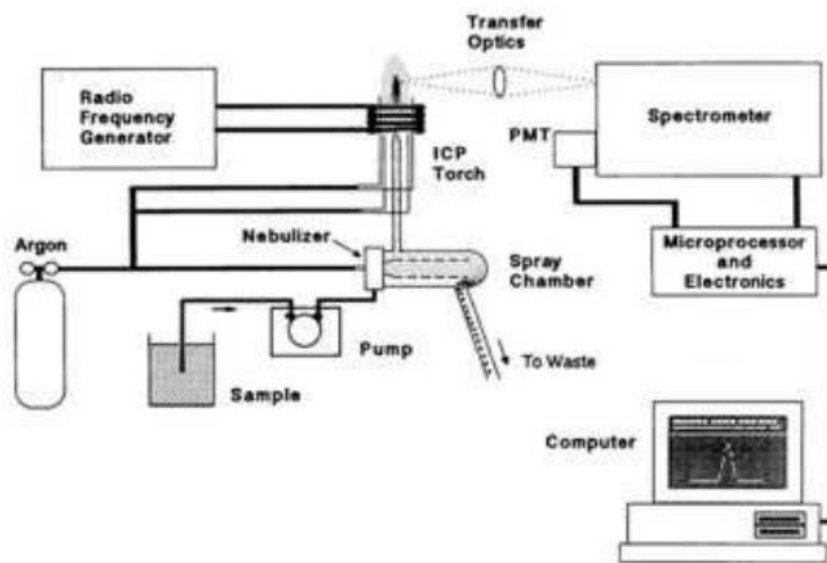


Fig. 13 : Schéma de l'appareillage d'un spectromètre ICP-AES (Fuger, 2011).

- **Analyse :**

L'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création un plasma. Les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K (Rosado, 2013).

B - Analyses in situ sur minéral par microsonde électronique :

L'analyse par microsonde électronique (Fig. 14) est une technique très employée dans de nombreux domaines tels que la géologie, la microélectronique, ou encore dans le domaine du nucléaire. Elle permet de déterminer avec une grande précision (pouvant

atteindre quelques centaines de parties par million) la concentration massique des éléments présents au sein d'un échantillon.

Il y a deux grandes familles de microanalyse électronique en fonction des détecteurs utilisés :

- La spectrométrie à sélection d'énergie dite **EDS** pour "energy-dispersive spectroscopy".
- La spectrométrie à dispersion en longueur d'onde dite **WDS** pour "wavelength-dispersive spectroscopy" (**Moy, 2019**).

La similitude entre ces deux grandes familles de microanalyse électronique est de détecter les photons X, mais la façon de détecter les photons et de les compter est différente (**Tab. 3**) (**Gendrame, 2018**).

	Technique EDS (mode semi-quantitatif)	Technique WDS
Détection du photon	En fonction de son énergie	En fonction de sa longueur d'onde
Analyse	Globale	Séquentielle (un seul élément par cristal)
Témoins	En général non	Obligatoire
Complexité	Facile	Difficile
Teneur massique totale	Ramenée à 100%	Somme de toutes les teneurs
Contrôle du résultat	Aucun	Par le bouclage

Tab. 3 : principes de mesure (**Gendrame, 2018**).

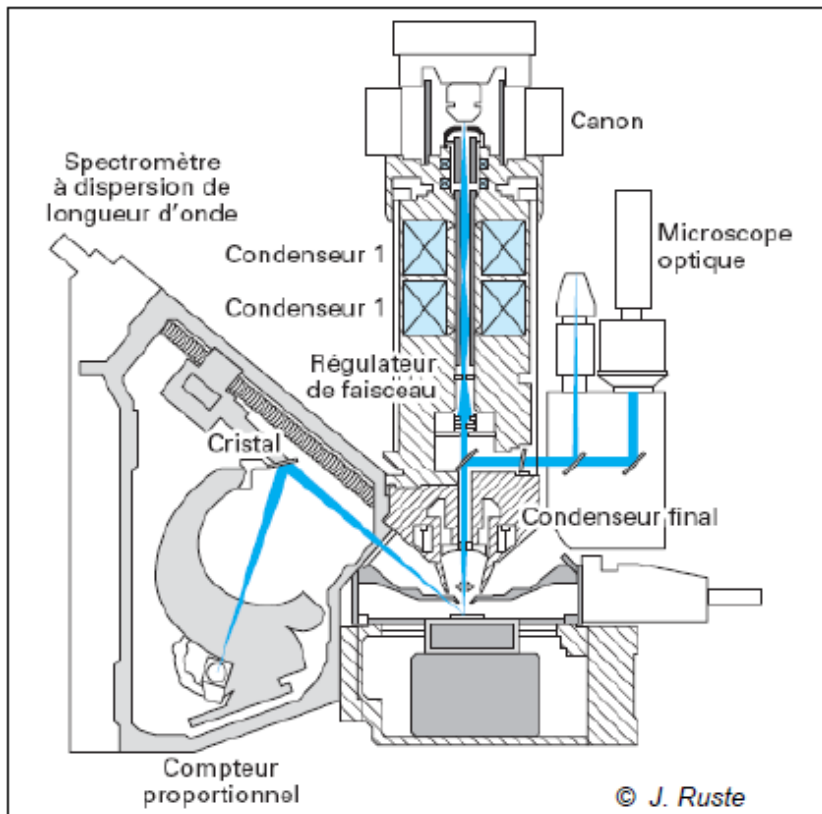


Fig. 14 : Schéma présentant la microsonde électronique (Gendrame, 2018).

- **Analyse :**

Les lames minces sont métallisées au graphite avant l'analyse minéralogique à la microsonde électronique (microsonde de Castaing). C'est une méthode d'analyse élémentaire quantitative in situ qui consiste à bombarder un échantillon avec des électrons puis à analyser le spectre des rayons X émis en retour. Les minéraux (phénocristaux et microlites) sont analysés avec un faisceau focalisé de 10 nA avec des temps de comptage compris entre 10 et 30 s suivant les éléments. Ces temps de comptage sont choisis pour obtenir une erreur statistique sur la mesure inférieure à 5 % (Beumais, 2013).

- **L'objectif des analyses à la microsonde électronique :**

- Préciser la nature des phases minérales présentes.
- Connaître la gamme de compositions des minéraux et les variations de composition pour préciser certains processus géologiques qui pourraient être impliqués.
- D'interpréter le contexte géologique de formation des roches (Tague, 2019).

2 - Les éléments en traces :

Éléments dont la teneur est inférieure à 0,1 %. Ils sont exprimés en ppm (partie par million).

A - Classification des éléments en traces :

- **Selon leur position dans le tableau périodique :**

Cette classification est importante en géochimie, car les éléments qui présentent des similarités dans leurs caractéristiques chimiques présentent des similarités dans leur comportement géochimique.

On distingue :

- **Les gaz rares :** Ne, Ar, Kr et Xe.
- **Les lanthanides ou Terres rares (REE, rare earth elements) :** les éléments du numéro atomique 57 au numéro 71. La, Ce, Pr, Nd, (Pm), Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.
- **Éléments du groupe du platine (PGE) :** Ru, Rh, Pd, Os, Ir, et Pt (parfois Au).
- **Les métaux de transition :** de la première série, éléments 21 à 30 (du Sc à Zn).
- **Selon leur comportement lors de la fusion partielle :**

Durant la fusion partielle, certains éléments en traces auront tendance à se concentrer dans la phase liquide et d'autres dans la phase solide. Les éléments qui ont une préférence pour la phase liquide lors de la fusion partielle sont dits : **éléments incompatibles**. Ceux qui ont une préférence pour la phase solide sont dits : **éléments compatibles**.

Les degrés d'incompatibilité d'un élément dans une phase minérale est exprimé par le coefficient de partition ou de partage minéral-liquide K_d .

$$K_d = C_s / C_l$$

C_s : concentration de l'élément dans la phase solide.

C_l : concentration de l'élément dans la phase liquide.

Les éléments dont $K_d > 1$ sont compatibles. Ils sont facilement incorporés dans le solide. Exemple : le nickel est incorporé dans les minéraux ferromagnésiens comme l'olivine. On dit qu'il est compatible avec la structure de l'olivine.

Les éléments dont $K_d < 1$ sont incompatible.

Les éléments dont $K_d \ll 1$ sont fortement incompatibles. On dit qu'ils sont hygromagmaphiles.

Ils ne sont pas acceptés dans la structure des cristaux (à cause de leur taille et charge). Ils se concentrent dans la phase liquide magmatique.

- **Selon leur charge ionique et leur rayon ionique :**

Durant les processus géochimiques, les éléments ayant un faible rayon ionique et une forte charge ont un comportement différent des éléments à fort rayon ionique et faible charge. Les éléments à forte charge et à faible rayon ionique sont appelés : HFSE (*high field strenght elements*) : Ti, Hf, Nb et Zr. Ces éléments sont immobiles durant l'altération des roches, ils sont incompatibles. Les éléments à fort rayon ionique et à faible charge sont appelés : LILE (*large ion lithophile elements*). Ces éléments sont très mobiles lors de l'altération des roches, ils sont incompatibles (ils se concentrent préférentiellement dans le liquide lors de la fusion partielle) (Chabou, 2015).

B - Réactifs, matériel et protocoles de purification et de nettoyage :

Le protocole analytique développé pour l'analyse des compositions en éléments en traces des roches totales a nécessité l'utilisation de matériel (béchers, piluliers, cônes...) et de différents réactifs et solutions tampons. L'ensemble des manipulations entrant dans le cadre des étapes de pesée, de minéralisation et de préparation des échantillons est réalisé dans une salle blanche de classe 1000.

Des gants en nitrile (pour toute manipulation) et vinyle (pour l'utilisation d'acide fluoridrique), une blouse et des sabots est utilisés à la fois pour la protection en cas de projection de substances chimiques ainsi que pour éviter toute contamination des échantillons traités. L'utilisation d'acides et de solutions tampons est faite sous hottes à flux laminaire.

- **Eau purifiée H2O MQ :**

L'eau utilisée pour les différentes étapes du protocole analytique est une eau déionisée de résistivité 18,2 M Ω traitée par un système de purification Milli-Q.

- **Acides :**

Acide fluorhydrique – HF :

Un acide fluorhydrique HF technique est utilisé pour le nettoyage intérieur des béchers en Teflon PTFE. Un acide fluorhydrique HF pour analyses des ultra-traces est utilisé au cours de la première étape de minéralisation des échantillons sans étape de purification.

Acide perchlorique - HClO₄ :

Un acide perchlorique HClO₄ pour analyses des éléments en traces est utilisé au cours des deux premières étapes de minéralisation des échantillons sans étape de purification.

Acide chlorhydrique – HCl :

Un acide chlorhydrique HCl technique est bidistillé au laboratoire pour obtenir un HCl concentré (~ 10 mol/l) purifié. Cet acide est utilisé pour la troisième et dernière étape de minéralisation des échantillons.

Acide nitrique - HNO₃ :

Un acide nitrique HNO₃ technique est utilisé pour le nettoyage intérieur et extérieur des béchers en Teflon PTFE utilisés pour les minéralisations (première étape du protocole de nettoyage des béchers).

La bidistillation a permis la production d'un acide nitrique concentré (~ 15 mol/l) purifié qui est utilisé pour la reprise des résidus secs lors de différentes étapes de la préparation chimique.

- **Solutions tampons :**

Solution tampon d'ammoniacque - NH₃ :

Une solution d'ammoniacque NH₃ 25 % est utilisée au cours de l'application du protocole de préconcentration des éléments en traces. Cette solution n'a pas subi de traitement de purification.

Solution tampon d'hydroxyde de sodium – NaOH :

Une solution d'hydroxyde de sodium (soude caustique) NaOH 30 % m/v (masse/volume) est préparée par la pesée et la dissolution d'environ 300 mg de pastilles anhydres de NaOH dans un litre d'H₂O MQ. Ce réactif est également utilisé lors de la procédure de préconcentration des éléments en traces.

- **Protocole de nettoyage des béchers :**

La minéralisation des poudres d'échantillon pour l'analyse des éléments en traces des roches totales est réalisée dans des béchers en Teflon PTFE d'une contenance de 22 ml. Entre chaque série d'échantillons minéralisés les béchers et bouchons sont plongés dans un bain d'environ 4N HNO₃ technique fermé et mis sur plaque chauffante à 120 °C pour 24 h. Cette étape est réalisée dans le but de nettoyer les pas de vis extérieur de chaque bécher et intérieur de chaque bouchon. Chaque bécher ensuite subi individuellement une série d'attaque à blanc en 3 à 4 gouttes de HClO₄ + 2 ml HF technique de 24 h sur plaque chauffante à 120 °C. Une dernière étape est consistée en une période de 24 h en H₂O MQ à 120 °C (**Tab. 4**) (**Rospabe, 2019**).

Etape	Durée	Température sur plaque chauffante
4N HNO ₃	24h	120 °C
~ 3-4 gouttes HClO ₄ + ~ 2 ml HFtech	24h	120 °C
1/3 bécher H ₂ O MQ	24h	120 °C

Tab. 4 : Etapes de nettoyage des béchers utilisés pour la minéralisation des échantillons (**Rospabe, 2019**).

C - Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif de Haute résolution :

L'ICP-MS est un instrument permettant la détermination des compositions chimiques de matériaux à partir de la séparation des éléments en fonction de leur rapport masse/charge. Les éléments en traces des roches sont mesurées sur l'HR-ICP-MS (*High Resolution - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer*).

- **Principe :**

L'échantillon sous forme liquide - dilué en 0,37N HNO₃ - est introduit par une pompe péristaltique dans le nébuliseur où la solution est transformée en aérosol par ajout d'un gaz d'argon (Ar). La forme du nébuliseur permet un tri des microgouttelettes dont

seules les 10 % les plus fines seront conduites jusqu'à la torche à plasma d'argon (diamètre inférieur à 10 μm). La très haute température (6000 à 8000 °C) du plasma ionise les atomes présents dans l'échantillon et le faisceau ionique est ensuite aspiré vers le spectromètre de masse maintenu sous vide (10^{-6} atm). Le parcours de l'échantillon de la torche à plasma au spectromètre se fait à travers une interface entre l'air libre et la ligne, interface constituée des deux cônes sampler et skimmer entre lesquels un vide primaire est établi (10^{-3} atm) (**Fig. 15**). Ces cônes de géométrie définie jouent également un rôle de filtre du faisceau ionique pour n'en introduire que le cœur dans le spectromètre.

Une série de dispositifs électroniques appelés lentilles (par analogie avec des systèmes de focalisation optique) accélère ensuite le faisceau et les quadripôles, constitués de quatre barreaux alimentés électriquement, le focalisent jusqu'à l'analyseur en masse. En fonction de l'alimentation, un seul type d'ion de rapport masse sur charge continuera sa course selon une direction rectiligne vers le détecteur.

Les fentes de résolution se situent à l'interface entre les lentilles et quadripôles et l'analyseur en masse. Ces fentes permettent de choisir la sensibilité et la résolution en masse désirée selon trois modes qui permettent le filtrage d'une partie du faisceau : basse résolution ($m/\delta m = 300$), moyenne résolution ($m/\delta m = 4000$) et haute résolution ($m/\delta m = 10000$). Les secteurs magnétique (déviation de la trajectoire des ions en fonction des rapports masses/charges) et électrostatique (tri en fonction de l'énergie cinétique des ions) permettent le contrôle de la trajectoire des ions vers un système de collection équipé d'une cage de Faraday combinée à un amplificateur d'électrons (*SEM ; Secondary Electron Multiplier*) (**Fig. 15**).

Le système de détection comptabilise la quantité de chaque ion de rapport masse/charge reçu en coups par seconde, unité proportionnelle à la concentration de l'élément correspondant dans la solution à mesurer (**Rospabe, 2019**).

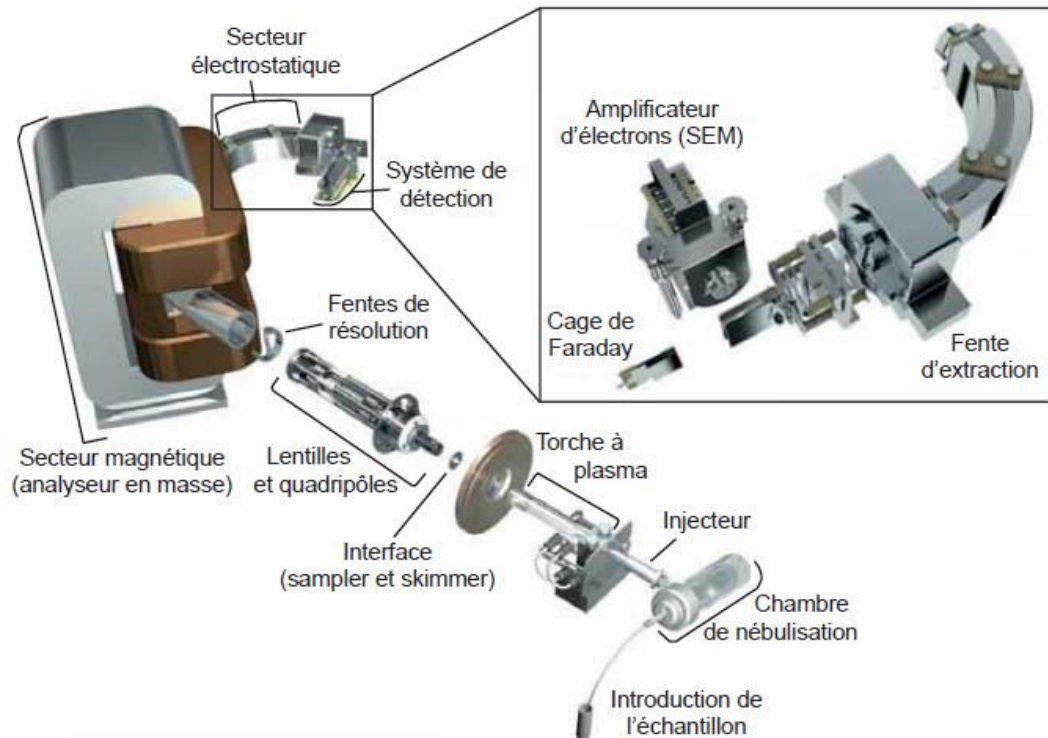


Fig. 15 : Schéma présentant les principales composantes de l'HR-ICP-MS (*High Resolution - Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer*) : système d'introduction, torche à plasma (ionisation), interface, système de focalisation et de séparation en masse, et système de détection (Rospabe, 2019).

- **Analyse :**

L'analyse des éléments en traces sont réalisée par HR-ICP-MS (*High Resolution – Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometer*) et nécessite d'introduire l'échantillon sous forme liquide. Il est donc nécessaire de mettre en solution les échantillons par une attaque acide à l'acide fluorhydrique (HF) et ensuite de les diluer de façon adéquate afin de ne pas introduire une solution trop concentrée dans l'instrument, mais suffisamment concentrée pour être au-dessus des seuils de détection.

Deux protocoles différents sont utilisés pour la mesure des échantillons :

-Le premier est celui décrit par Barrat et al. (1996), cette méthode a l'avantage de doser très précisément les concentrations en terres rares et nécessite l'utilisation d'un spike au thulium.

-Le second est celui décrit par Chauvel et al. (2011). Cette méthode requiert un spike multi-élémentaire de ^9Be , ^{115}In , ^{169}Tm , et ^{209}Bi afin de mesurer précisément les concentrations élémentaires.

Toutes les étapes du protocole sont réalisées dans une salle blanche de classe 10000. Les étapes d'introduction d'acide sont effectuées sous sorbonne et les étapes d'évaporation sont réalisées sur des plaques chauffantes placées dans des boîtes ventilées de classe 100 de façon à réduire au maximum le risque de contamination.

- **Protocole chimique issu de l'étude de Barrat et al. (1996) :**

Pour chaque série (environ 20 échantillons) effectuée, au moins un blanc (absence d'échantillon, seuls les acides sont introduits dans le bécher) et des standards de roches internationaux (BIR et BCR2) sont intégrés en tant qu'échantillons. Ils subissent le même protocole que les échantillons afin de valider l'analyse de chaque série sauf pour le blanc qui ne reçoit pas de solution de thulium. Le standard BHVO-2 est également intégré aux séries sans ajout de solution de thulium, afin d'évaluer la dérive instrumentale de l'ICP-MS au cours du temps. Une attaque acide sur 100 mg de poudre d'échantillon environ, pesés précisément dans des béchers en téflon, est effectuée avec 3 ml d'un mélange d'acide concentré HF:HNO₃, pendant 48 h à 100°C.

L'acide fluorhydrique permet de briser le réseau silicaté des roches et de mettre ainsi les ions libérés en solution, tandis que l'acide nitrique agit comme un puissant oxydant. Les échantillons sont ensuite évaporés à sec, repris avec 1 ml de 14M HNO₃, de nouveau évaporés et repris une dernière fois avec 36ml de 3M HCl pour former la solution mère. Celle-ci est relativement stable dans le temps et peut être utilisée jusqu'à plusieurs semaines après sa préparation. Il convient désormais de fabriquer la solution fille juste avant l'analyse au spectromètre de masse. Un millilitre de solution mère est prélevée et pesée, puis 70 µL d'une solution enrichie en thulium à 77,9 ppb sont ajoutés.

La solution de thulium est également pesée par bilan de masse et sert d'étalon interne pour recalculer les concentrations élémentaires mesurées par l'ICP-MS. Les échantillons sont évaporés puis le résidu sec est repris avec 6 gouttes d'HNO₃ concentré à 130°C jusqu'à ce qu'il soit totalement en solution. Enfin 14 ml d'eau sont ajoutés pour former la solution fille. Elle est désormais assez diluée pour pouvoir être analysée au spectromètre de masse (**Barrat et al., 1996**).

- **Protocole chimique issu de l'étude de Chauvel et al. (2011) :**

Cette méthode utilise une solution de spike multi-élémentaire (Be, In, Tm, Bi) pour contrôler la dérive instrumentale et permettre le calcul des concentrations élémentaires. Pour chaque série (environ 20 échantillons), au moins un blanc et des standards internationaux (BCR-2, BE-N, et JB2) sont intégrés en tant qu'échantillons afin de valider l'analyse de chaque série. Ils subissent le même protocole que les échantillons, excepte le blanc, qui n'a pas reçu de solution de spike. Le standard BHVO-2 est également intégré à la série et est utilisé comme étalon externe. Une centaine de milligrammes de poudre sont prélevés et pesés de façon précise.

Les échantillons sont ensuite mis en solution dans des béchers en téflon avec un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide nitrique concentré pendant 3 jours sur une plaque chauffée à 80°C. La solution d'attaque est ensuite évaporée à sec puis reprise avec 3 ml d'HNO₃ concentré afin d'éliminer toute trace d'HF, puis de nouveau évaporée. Le résidu sec est alors dissous dans 40 mL de 7M HNO₃, pour former la "solution mère". Un aliquote de 8 g de solution mère, correspondant environ à 20 mg de l'échantillon initial, est prélevé et pesé. Puis 150 µL de spike (⁹Be, ¹¹⁵In, ¹⁶⁹Tm, et ²⁰⁹Bi) sont ajoutés et pesés.

Cette solution est évaporée à sec puis reprise avec environ 40 ml d'une solution de HNO₃ 2,5 % et de HF dilué (20 gouttes de HF concentré par litre) pour former la "solution fille". Le facteur de dilution de cette solution est d'environ 2000. Elle est désormais prête pour être introduite dans le spectromètre de masse pour l'analyse (**Chauvel et al., 2011**).

- **Comparaison des protocoles (Fig. 16) :**

Le pourcentage de différence sur les concentrations obtenues sur un même échantillon est en moyenne inférieur à 3 % sur l'ensemble des éléments, à l'exception des HFSE (High Field Strength Elements : Nb, Ta, Zr, Hf) où celui-ci est plus élevé et peut atteindre 20 %.

Cette différence peut s'expliquer par la différence de composition de l'acide de reprise des solutions filles. En effet, dans la méthode Chauvel et al. (2011), la solution de reprise contient de l'HF et permet ainsi de stabiliser les HFSE dans la solution. Les concentrations obtenues sur un échantillon dupliqué par la méthode Chauvel et al. (2011) sont donc préférées (**Beaumais, 2013**).

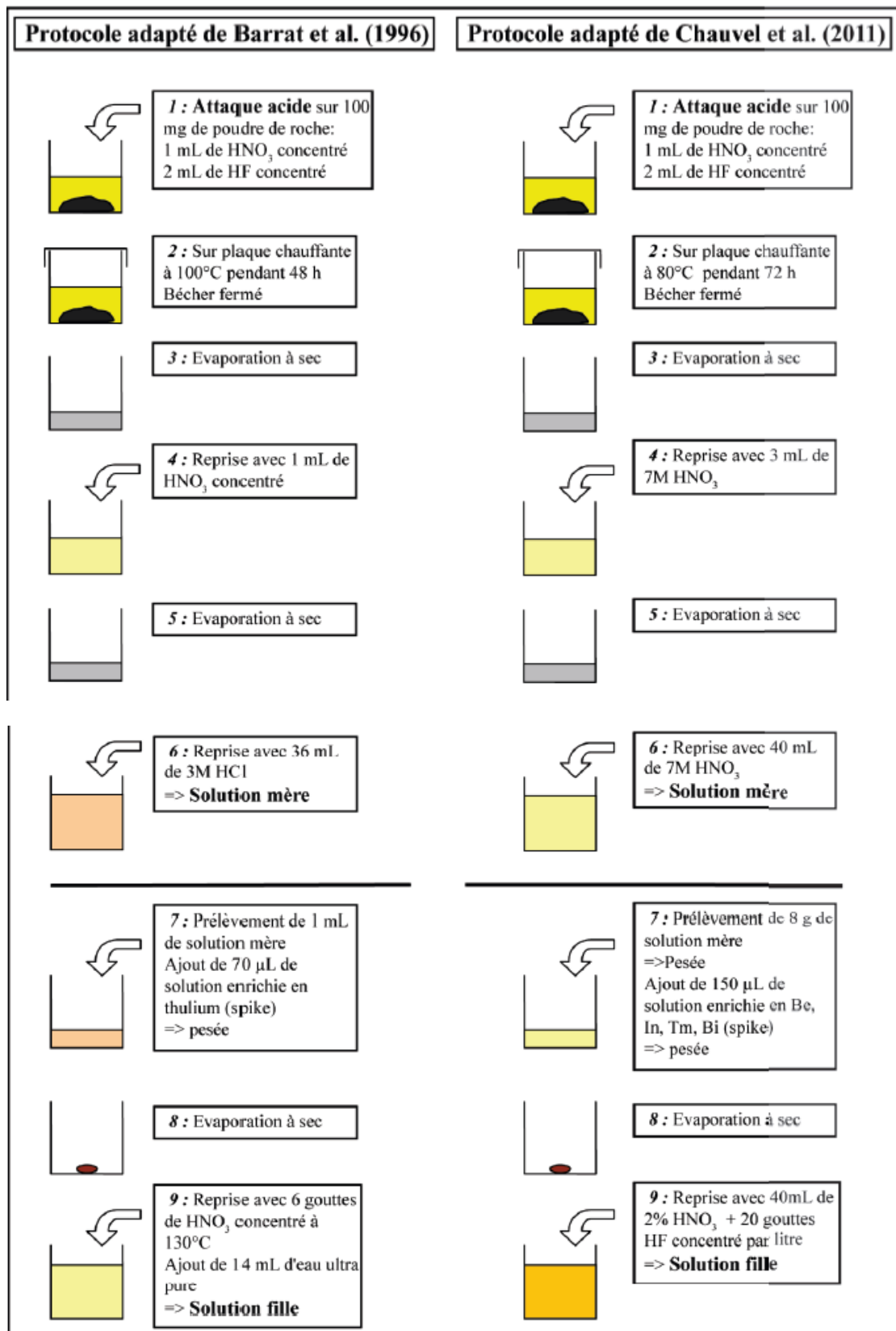


Fig. 16 : Protocole chimique pour les analyses de concentration élémentaire (Beaumais, 2013).

D - La spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser :

- **Principe :**

Le LA-ICP-MS est utilisé de façon routinière pour l'analyse des éléments traces dans les laboratoires de géochimie (Sjastad et al., 2012). En comparaison avec les autres méthodes, le LA-ICP-MS offre un potentiel pour une analyse rapide d'une large gamme d'éléments (Woodhead et al., 2008). Il existe plusieurs formats ainsi que plusieurs types de LA-ICP-MS ayant des caractéristiques différentes. Il est toutefois possible de mettre l'accent sur ce qui est généralement identique entre ces instruments. La plupart des appareils peuvent être divisés en 5 parties distinctes. Ces cinq parties sont le laser, la cellule d'ablation, la source ionique (ICP), l'analyseur et le détecteur. Notons que l'analyseur et le détecteur sont des parties du spectromètre de masse (Fig. 17) (Gaboury, 2006).

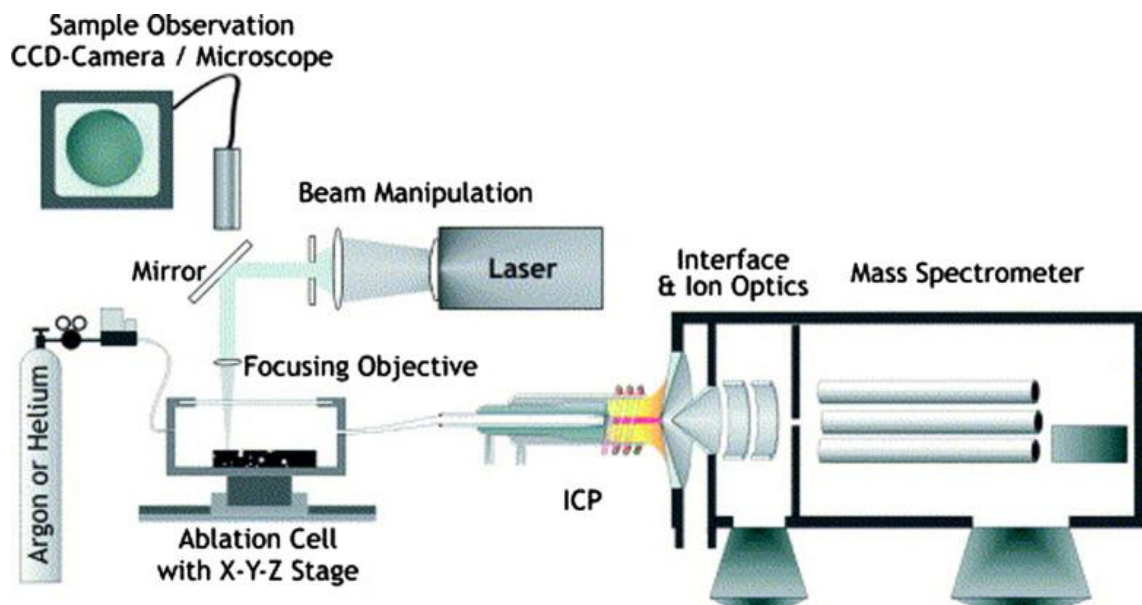


Fig. 17 : Schéma d'un LA-ICP-MS.

L'échantillon est d'abord "foré" avec le laser pendant une période de temps définie. La plate-forme laser permet de sélectionner avec précision l'emplacement où le laser va prélever la matière. Le diamètre des cratères d'échantillonnage peut être varié entre 5 et 100 μm . L'appareil permet donc de déterminer la composition chimique de très petits minéraux, d'inclusions fluides ou d'impuretés (Gaboury, 2006).

Quant à la cellule d'ablation, il s'agit sans doute de la partie la plus importante et celle qui est susceptible de causer le plus de maux de tête à l'opérateur. Un flot des gaz est nécessaire puisque les ions ne voyagent pas très loin lorsque les gaz sont statiques. Il devient par conséquent important de créer et de maintenir un différentiel de pression et de surveiller cette pression. La matière ainsi extraite sous la forme de fines particules moléculaires par l'ablation laser dans l'hélium est transmise à la torche au plasma (ICP) par un courant de gaz inerte, l'argon.

Par la suite, la source ionique est le lieu et le moyen dans laquelle les ions sont créés, accélérés dans la direction désirée et concentrés (focalisés) pour augmenter le débit d'ions dans le faisceau. Évidemment dans ce cas, la source d'ions correspond à l'ICP. Un champ magnétique intense permet d'initier la réaction au niveau du plasma d'argon. Ce gaz rare monoatomique se recombine peu avec les autres éléments et peut atteindre des températures beaucoup plus élevées que celles produites par flamme ou par décharges électriques. Le flux thermique induit au niveau du plasma (7000 °K) permet la dégradation des molécules en atomes et l'ionisation de ces dernières. Les atomes deviennent ainsi chargés positivement (ions) (**Hasegawa et al., 1992**).

La torche au plasma consiste en 3 tubes concentriques, généralement fait de silice (**Fig. 18**) :

- Tube externe
- Tube intermédiaire
- Injecteur d'échantillon

À l'interface entre l'ICP qui est à pression atmosphérique et l'analyseur, il y a une différence de pression de 8 ordres de magnitude, cette différence de pression ne peut être rétablie en une seule étape.

1. Il faut tout d'abord autoriser ou plutôt aspirer le plasma au travers d'un orifice d'un millimètre de diamètre, fait dans un disque de métal ayant la propriété d'être un bon conducteur thermique nommé échantillonneur (*Sample cone*).

2. Dans un second temps, la chaleur du plasma est dissipée par une plaque refroidit à l'eau (**Klinkenberg et al., 1998**).

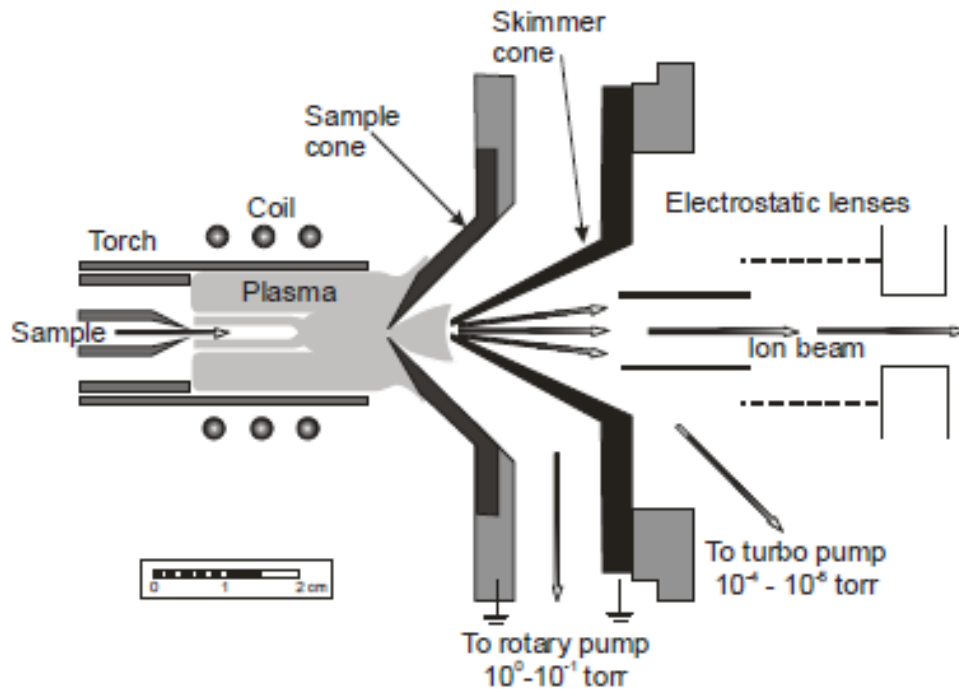


Fig. 18 : Interface entre l'ICP et le spectromètre de masse (Klinkenberg et al., 1998).

La prochaine partie correspond à l'analyseur, il s'agit dans ce cas d'un quadripôle, où les ions sont attirés vers le spectromètre de masse (SM) pour être séparés et quantifiés. Les ions sont séparés non pas par masse, mais par leur ratio masse sur charge (m/z). Le quadripôle sert donc de filtre à ions où seuls ceux avec un ratio masse sur charge déterminé traversent le filtre et atteignent le détecteur pour être comptés. Lors de la dernière étape, le détecteur converti les faisceaux d'ions en nombre pouvant être utilisé par un système d'ordinateur (Longerich et al., 2001).

Le détecteur est une partie importante du spectromètre de masse ayant pour rôle de compter le nombre d'ions provenant de l'analyseur (quadripôle). Le détecteur converti les ions en impulsions électriques pouvant par la suite être comptées par un circuit de mesure intégré. L'amplitude des impulsions électriques correspond au nombre d'ions présents dans l'échantillon. La quantification des éléments traces dans un échantillon inconnu est alors effectuée en comparant le signal d'étalonnage d'un élément de référence. De nos jours, la majorité des appareils ICP-MS utilisés pour analyser des éléments traces utilisent un détecteur très sophistiqué pour convertir le courant des ions en signal électrique. Ce dernier est un multiplicateur d'électrons par dynodes discrète (Thomas, 2002).

- **Analyse :**

Les analyses au laser suivent ces différentes étapes :

1. L'échantillon solide est placé dans une petite cellule.
2. L'ablation laser utilise des rayons UV avec une longueur d'onde de 193 nm.
3. Une vapeur de petites particules ($<2 \mu\text{m}$) du minéral est produite.
4. Cette vapeur est transportée par un gaz jusqu'au spectromètre de masse.
5. Les particules sont ionisées dans un plasma-Ar ($\sim 6000 \text{ °K}$) (**Tague, 2019**).

3 – Les terres rares :

Il y a dans la classification périodique dix-sept éléments qui sont appelés terres rares. Il s'agit du scandium, de l'yttrium, du lanthane, du cérium, du praséodyme, du néodyme, du prométhium, du samarium, de l'europlutonium, du gadolinium, du terbium, du dysprosium, de l'holmium, de l'erbium, du thulium, de l'ytterbium, du lutétium (**Hetzl et al., 2016**).

A - Les catégories des terres rares :

Les terres rares peuvent être séparées en deux catégories qui sont :

- les terres rares légères (TRLE) : Les éléments de terres rares (ETR) sont considérés comme « **légers** » quand leur numéro atomique se situe entre 57 et 63.

- Les terres rares lourdes (TRLO) : Les éléments de terres rares (ETR) sont considérés comme « **lourds** » quand leur numéro atomique allant de 64 à 71 (**Walters et al., 2011**).

B - Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit :

L'ICP-OES (**Fig. 19**) est souvent utilisé dans la détermination des ETR en raison de sa capacité pour la détection rapide et multi-élémentaire sur une large gamme de concentrations (**Gupta, 1987**).

Dans cette méthode, l'échantillon est ionisé et atomisé à l'aide d'un plasma d'argon induit à partir de radiofréquences. Le plasma induit est chaud. L'argon est introduit dans la torche et l'ionisation est faite par une étincelle provenant d'une bobine Tesla. Les ions et électrons du plasma peuvent ainsi interagir avec le champ magnétique produit par la bobine d'induction. Cette forme de plasma offre une haute efficacité d'ionisation pour les

éléments ayant une faible énergie d'ionisation ($EI \geq 7 \text{ V}$), mais est tout de même capable d'ioniser des éléments non métalliques tels que P et Cl qui possèdent une énergie d'ionisation (EI) élevée de 13 V57 comparativement à une moyenne de 7,5 V pour les métaux. Cette ionisation est possible grâce à la température du plasma de 8000 K (Gross, 2011).



Fig. 19 : *Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit.*

II - Analyses isotopiques :

A - Définition des isotopes :

Éléments possédant le même numéro atomique (donc les mêmes propriétés électroniques et chimiques), mais des masses atomiques différentes, en raison d'un nombre différent de neutrons (Dupeux, 2004). Il n'est pas possible de les séparer par des réactions chimiques, par contre cela peut être réalisé en utilisant des techniques physiques notamment la spectroscopie de masse.

Exemple : Représentation symbolique des trois isotopes de l'hydrogène (Fig. 20) (Droua, 2017).

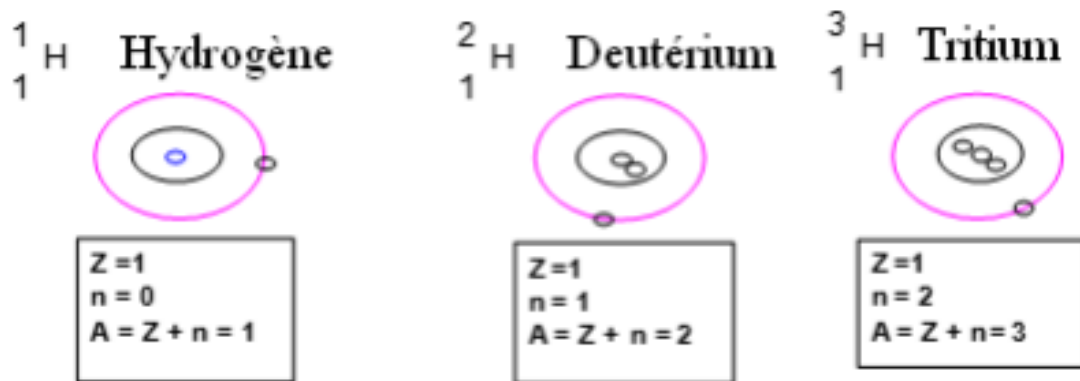


Fig. 20 : Trois isotopes de l'hydrogène (Droua, 2017).

B - Les types des isotopes :

- **Les isotopes stables :**

Les isotopes stables légers (H, C, N, O, Si, S..) ont un grand nombre de caractéristiques. Ce sont des éléments de masse atomique légère, dont la différence de masse relative entre l'isotope lourd et l'isotope léger est importante (ex : la différence de masse relative entre l'isotope lourd ${}^{18}\text{O}$ et l'isotope léger ${}^{16}\text{O}$ est 12,5%), qui peuvent former des liaisons chimiques covalentes, qui peuvent exister sous différents états d'oxydation et qui forment une grande variété de composants naturels des fluides et des roches. Les isotopes stables sont utilisés comme traceurs de réservoirs et de sources, comme témoins de mécanismes de réactions et comme paléo-thermomètres (particulièrement l'oxygène) notamment en paléoclimatologie (Craig, 1957).

- **Les isotopes radioactifs :**

Les isotopes d'éléments plus lourds, qui sont des isotopes instables ou radioactifs, dont les variations dépendent des lois de désintégration, pour lesquelles intervient le temps. Ces isotopes radioactifs sont donc utilisables comme des horloges géologiques, permettant des datations absolues, sinon des estimations de vitesse (Bocquier et al., 1979).

C - La spectrométrie de masse :

La spectrométrie de masse consiste à séparer les ions en fonction de leur rapport masse/charge grâce à l'association d'un champ électrique et d'un champ magnétique (créé en général par un secteur magnétique, c'est-à-dire un électroaimant) perpendiculaire

au premier puis de collecter ces ions sur une cage de Faraday ou un multiplicateur d'électrons, et enfin de mesurer le courant ionique engendré.

C'est par ce procédé que l'on détermine les enrichissements en isotopes radiogéniques qui est à la base de la géochronologie et de la géochimie isotopique : mais c'est aussi la méthode d'analyse élémentaire la plus précise, et qui possède une des meilleures limites de détection ; le procédé utilisé est celui de la dilution isotopique, qui consiste à ajouter à l'élément, et en quantité parfaitement connue, un étalon interne à composition isotopique anormale.

La spectrométrie de masse peut être également à source solide et requiert une mise en solution préalable de l'échantillon et la purification de l'élément à doser par chromatographie sur colonnes à résine échangeuse d'ions ; l'élément est analysé par ionisation de surface, ou **TIMS** (*Thermal Ionization Mass Spectrometry*), ses isotopes étant détectés généralement simultanément à l'aide d'un dispositif de multi-collecteur.

La spectrométrie de masse à source plasma (**ICP-MS** ou *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) repose sur l'ionisation des solutions à analyser par couplage inductif de la solution nébulisée dans un courant d'argon à l'intérieur d'une torche à plasma. L'ICP-MS offre des possibilités de mesures très précises d'abondances en ultra-traces (**Afif, 2016**).

1 - Spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS :

- **Principe :**

La spectrométrie de masse à thermo-ionisation (**Fig. 21**) est une technique qui permet la détermination de la composition isotopique des éléments analysés. Une source à thermo-ionisation se différencie des autres techniques par une ionisation de surface. Celle-ci est obtenue à l'aide d'une source composée de filaments sur lesquels l'échantillon est déposé qui sont chauffés sous vide.

Les ions formés passent ainsi par un système de focalisation qui permet d'accélérer, de mettre en forme et d'optimiser le faisceau d'ions. Ils seront séparés ensuite par un analyseur constitué, le plus souvent dans le cas des instruments TIMS d'un secteur magnétique, puis détectés simultanément par plusieurs détecteurs dans le cas de la spectrométrie de masse multi-collection. Le tout est maintenu sous vide poussé de 10^{-6} -

10-7 Pa. Enfin, un système d'acquisition permet l'acquisition et le traitement des données (Mialle, 2011).



Fig. 21 : Spectrométrie de masse à thermo-ionisation TIMS.

- **Analyse :**

La thermo-ionisation, ou ionisation de surface, est la technique employée pour produire des faisceaux d'ions dans les sources des spectromètres de masse TIMS utilisés pour l'analyse isotopique. Elle consiste à faire évaporer et ioniser par chauffage l'élément chimique à analyser, provenant d'un échantillon solide ou liquide déposé sur un ruban de métal. L'échantillon est préalablement purifié en salle de chimie, puis déposé avec une microseringue sur le filament métallique, séché puis installé dans la source de l'instrument. Après mise en pompage, le ruban est parcouru sous vide par un courant électrique qui provoque son échauffement par effet Joule.

L'échantillon chauffé s'évapore et s'ionise, le plus souvent positivement par la perte d'un électron, pour former un faisceau d'ions qui est accéléré par un champ électrostatique ; ce faisceau est ensuite analysé dans le spectromètre de masse par une séparation en masse donnant plusieurs faisceaux détectés par des collecteurs d'ions. Les résultats sont présentés sous forme de rapports isotopiques, donnés par les intensités relatives mesurées des différents faisceaux.

Avant d'être déposés, les échantillons naturels sont préalablement dissous et purifiés en laboratoire de chimie. La séparation élémentaire consiste à éliminer tous les éléments, sauf celui dont on veut connaître la composition isotopique et qui sera présent sur le filament. Cette étape s'impose car la présence d'autres éléments à tendance à gêner l'émission. En fin de préparation chimique, l'élément se trouve habituellement dissous dans un acide ayant servi lors de la purification.

La précision des résultats des analyses dépend en particulier de l'intensité du faisceau d'ions obtenu et de sa durée de vie. Elle est donc fonction de la quantité de l'échantillon disponible, mais aussi de l'efficacité de la thermo-ionisation. Il arrive en effet qu'une grande proportion d'atomes s'évaporent sans perdre d'électron, ce qui les empêche de réagir aux forces électromagnétiques et donc d'être analysés. Ce mauvais taux ionisation est l'une des limites essentielles de la technique.

Selon les conditions d'analyse, la qualité de l'émission peut être très différente. Elle dépend notamment de la nature de l'élément à mesurer, de sa quantité, de sa pureté, d'un additif éventuel (activateur), du matériau qui constitue le ruban, de sa température et de la géométrie du dépôt et de la source. Une approche théorique est fournie par l'équation de Saha-Langmuir, qui tente d'évaluer le taux d'ionisation. Lorsque des atomes interagissent avec la surface d'un matériau porté à haute température, une fraction d'entre eux sont réémis sous forme d'ions positifs, et une autre sous forme d'atomes neutres.

L'équation donne le taux d'ionisation, c'est-à-dire à chaque instant et pour une température T, à l'équilibre thermique, la proportion de particules réémises sous forme d'ions et d'atomes neutres :

$$n_i/n_0 = A \exp ((W-I) / k T)$$

Taux d'ionisation (équation de Saha-Langmuir)

Dans cette expression :

A : est un coefficient dépendant de l'élément.

W : est la fonction de travail de sortie du filament, c'est-à-dire l'énergie qu'il faut fournir à un électron pour qu'il puisse quitter la surface d'un matériau (en eV).

I : est l'énergie de première ionisation, c'est-à-dire celle nécessaire pour ioniser un atome de l'échantillon (en eV).

k : est la constante de Boltzmann et T la température (en K) (**Delmore et al., 1991**).

2 - Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif ICP-MS :

- Principe :

L'ICP-MS (Fig. 22) est une technique élémentaire basée sur l'analyse par spectrométrie de masse d'ions générés par un plasma à couplage inductif. L'ionisation est basée sur l'introduction de l'échantillon dans un plasma de gaz rare et divers types de spectromètre de masse peuvent être utilisés. On peut citer le filtre quadripolaire, les secteurs magnétique et électrostatique, le temps de vol et la trappe à ions (Fig. 23).



Fig. 22 : Spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif - ICP-MS.

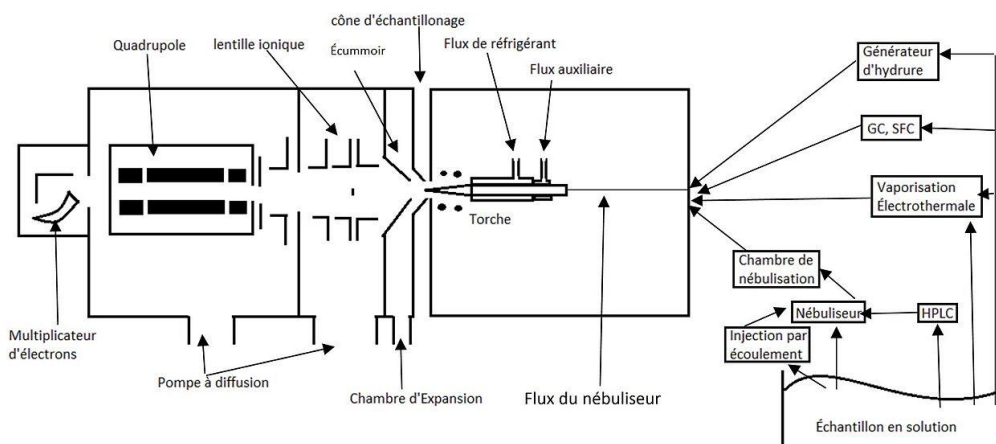


Fig. 23 : Représentation schématique spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif - ICP-MS.

Une interface est nécessaire entre le plasma et le spectromètre de masse. En raison de la température élevée du plasma, l'échantillon est séché, atomisé et ionisé au cours de sa traversée et compte tenu de sa viscosité, celui-ci s'oppose à la diffusion de l'aérosol, ce qui entraîne un confinement des ions dans le canal central. Il faut donc une interface dont le rôle principal sera de prélever les ions au cœur du plasma et de les injecter dans le spectromètre de masse.

Cette interface consiste en un ensemble de 2 ou 3 cônes métalliques, tous munis d'un orifice central. Ce système induit la mise en œuvre d'un pompage différentiel à 3 ou 4 étages. Le premier cône, appelé échantillonneur, est plongé dans le plasma et en extrait les ions. Il doit donc être constitué d'un matériau bon conducteur thermique et d'une réactivité chimique limitée. Dans la plupart des applications il est donc en nickel et parfois en platine. Le diamètre de l'orifice de ce cône se situe autour de 1 mm, ce qui permet de passer de la pression atmosphérique à un vide de l'ordre de 10^{-2} Pa au moyen d'une pompe primaire. Il se produit alors un jet supersonique et un second cône prélève à son tour au centre de ce jet. Ce cône est appelé écrêteur et le matériau de fabrication utilisé est identique à celui de l'échantillonneur. Son orifice est généralement plus petit, entre 0,4 et 0,9 mm (**Potin-Gautier et al., 2010**).

En ICP-MS les spectres obtenus représentent l'intensité obtenue pour un rapport m/z où m est la masse de l'isotope et z la charge. Deux types d'interférences peuvent être identifiées :

1 - Les interférences non spectrales dues aux effets de matrice qui induisent une diminution ou une exaltation du signal

2 - Les interférences spectrales qui se traduisent par le recouvrement du signal de la masse analysée par le signal d'un autre isotope ou d'un ion moléculaire ayant un rapport masse sur charge trop proche.

Les interférences isobariques pures arrivent quand lorsque les isotopes de deux éléments possèdent une différence de masse que le spectromètre de masse ne peut pas discriminer. Les interférences polyatomiques résultent de la combinaison de deux ou plusieurs ions. Les constituants du plasma ou de la matrice (Ar, O, H, N, C...) peuvent se combiner entre eux et interférer avec l'élément à analyser.

Les conditions d'analyse doivent donc être optimisées pour obtenir un taux d'oxydes et un taux d'ions doublement chargés les plus faibles possibles tout en gardant un signal assez fort pour les isotopes des éléments à analyser (McNaught et al., 1997).

Différents types d'ICP-MS existent, différenciés par la nature des analyseurs et du système de détection employés :

- **L'ICP-MS quadripolaire :**

L'ICP-MS quadripolaire est le type d'instrument le plus répandu. Il est caractérisé par la présence d'un quadripôle en tant qu'analyseur (**Fig. 24**). Un analyseur quadripolaire est constitué de quatre barres parallèles sur lesquelles sont appliquées une tension continue (U) et une tension alternative (V).

L'application de ces tensions entraîne la formation d'un champ électrique entre les barres du quadripôle. La trajectoire des ions dans ce champ électrique est décrite par les équations de Mathieu. Les tensions U et V permettent de filtrer les ions dont la trajectoire est stable, et donc de sélectionner le rapport m/z des ions qui auront une trajectoire stable.

La résolution d'un analyseur est définie comme le rapport de la masse analysée sur la différence de masse minimale séparable par le spectromètre. La résolution d'un spectromètre peut être définie avec l'équation suivante : $R = m/\Delta m$ avec m la masse analysée et Δm la largeur du pic à mi-hauteur.

La résolution d'un quadripôle permet de différencier deux pics différents de 1 m/z sur la gamme de masse allant de 5 à 300 uma. On parle de résolution unitaire, mais avec la définition précédente, R est de l'ordre de 500 à la masse 238 par exemple (**Bouchoux et al., 2005**).

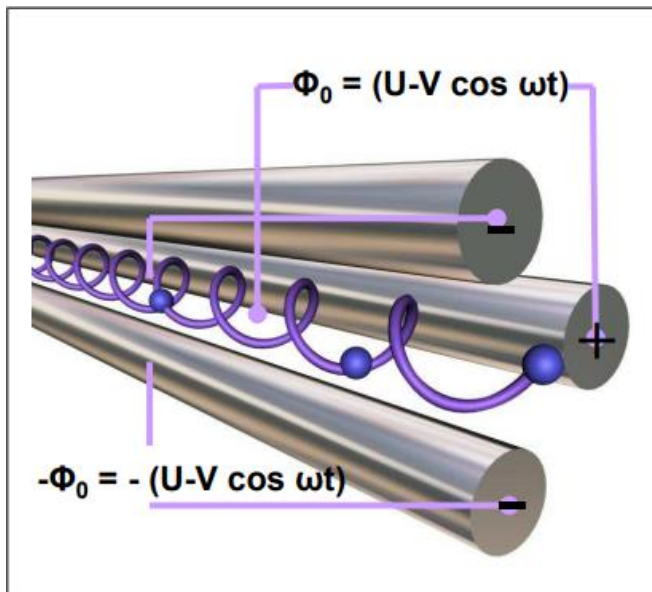


Fig. 24 : Le quadripôle représenté est l'élément essentiel du filtre de masse quadripolaire. Une trajectoire stable est représentée à l'intérieur du dispositif (Favre, 2008).

- **L'ICP-MS à multi-collection :**

L'ICP-MS à multi-collection (MC-ICP-MS) diffère de l'ICP-MS quadripolaire par l'analyseur et le système de détection utilisé. La source ICP est en revanche identique dans les deux types d'instruments (Wieser et al., 2005). Actuellement, les instruments MC-ICP-MS les plus précis disponibles sont la série Nu instruments Nu Plasma ou la série Thermo Fisher Scientific Neptune. La principale différence entre ces instruments est que la série Neptune utilise des collecteurs d'ions réglables mécaniquement (Fig. 25) et que la série plasma Nu utilise des optiques à dispersion variable avec des collecteurs d'ions fixes (Fig. 26) (Becker, 2007).

Les séries Neptune et Nu Plasma peuvent atteindre une résolution allant jusqu'à 10000 ($m/\Delta m$, haute résolution), ce qui sépare toutes les interférences. Ces instruments ont également une configuration pseudo-haute résolution, où les interférences sont séparées à l'aide d'une fente d'entrée étroite et les pics supérieurs plats sont obtenus en ayant une fente de sortie plus large (Giner Martínez-sierra et al., 2015).

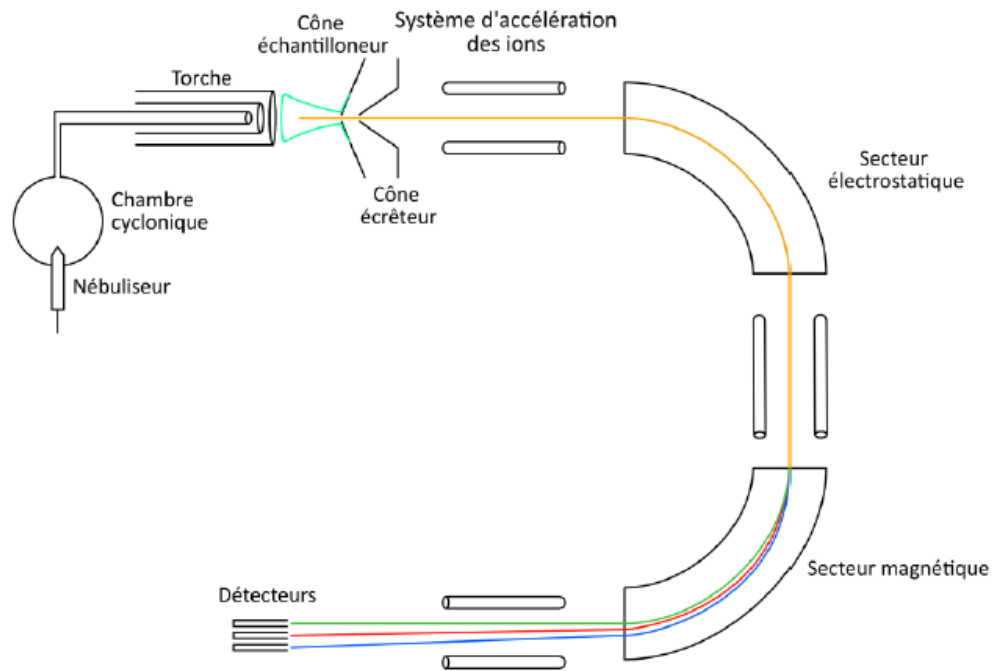


Fig. 25 : Schéma simplifié d'un ICP-MS à multi-collection Neptune Plus (Dupuis, 2020).

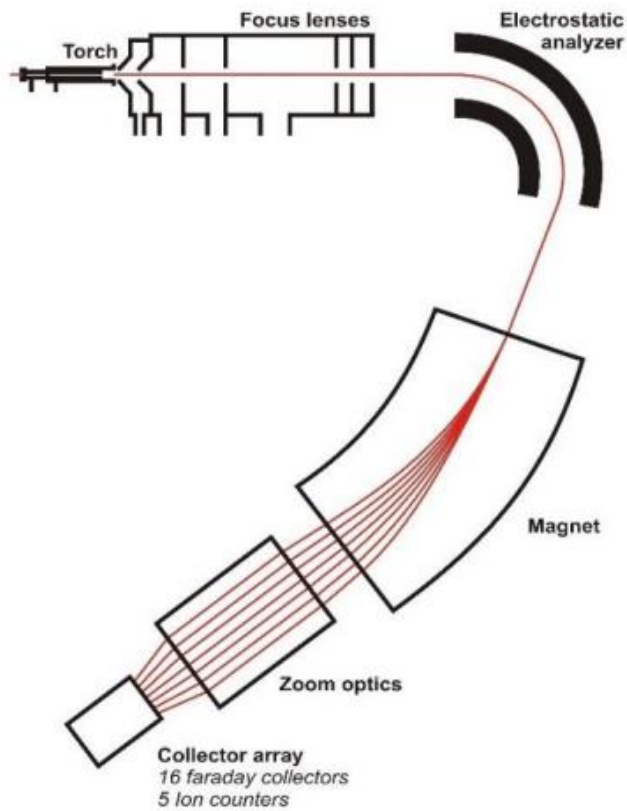


Fig. 26 : Aperçu schématique du Nu Plasma II MC-ICP-MS. Image reproduite avec l'aimable autorisation d'Ellen Kooijman (Rodiouchkina, 2018).

- **Analyse :**

Suite au broyage de l'échantillon (broyeur agate), l'analyse des échantillons par ICP-MS se divise en quatre parties : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection.

L'échantillon est mis en solution. Un passeur automatique d'échantillons couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation où le nébuliseur la transforme en un aérosol liquide composé de micro-gouttelettes de quelques micromètres à l'aide d'argon gazeux. L'aérosol ainsi formé est envoyé dans une torche à plasma d'argon à très haute température (entre 6.000 et 10.000 °C) pour vaporiser, dissocier, atomiser et ioniser la plupart des éléments. Une partie de ce plasma (10%) est échantillonnée par un premier orifice de 1 mm de diamètre environ au sommet d'un cône en nickel ou en platine appelé « le sampler ».

Sous l'effet du vide modéré (1~2 mbar) qui règne dans une chambre de pompage différentiel, qui permet de passer de la pression atmosphérique au vide secondaire du spectromètre de masse, le plasma se détend et passe ensuite dans un deuxième orifice, « le skimmer ». Un système de vide différentiel accélère les ions du plasma vers un ensemble de lentilles électrostatiques qui extrait les ions chargés positivement et les transporte vers un filtre de masse quadripolaire. Cet ensemble de lentilles est aussi appelé lentille ionique. Ce filtre de masse permet la transmission de seulement les ions présentant un rapport masse sur charge particulier, déterminé en fonction de la fréquence appliquée au quadripôle. Le principe du spectromètre est basé sur la séparation des éléments en fonction de leur charge et de leur masse.

Le spectromètre est composé de quatre barres cylindriques qui sont séparées en deux paires opposées, soumises à un courant continu (DC) et alternatif (RF). Les deux paires de cylindres ont des tensions continues opposées et alternatives de même amplitude mais de signe opposé. Dans le plan formé par la paire de barres positive les ions légers sont trop déviés et heurtent les barres.

L'ion à analyser et ceux ayant une masse supérieure restent entre les deux barres. Dans ce plan le quadripôle joue le rôle de filtre passe-haut. Dans le plan de la paire de barres négative, ce sont les ions lourds qui sont déviés, ce qui équivaut à un filtre passe-bas. En combinant ces deux filtres, seuls les ions ayant le rapport masse/charge désiré

seront transmis au détecteur. La détection s'effectue grâce à un multiplicateur d'électrons. Pour un isotope donné, le nombre d'ions mesuré permet de calculer directement la concentration de l'élément analysé grâce à un logiciel de traitement quantitatif et qualitatif de l'enregistrement.

Les nombres d'électrons sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : externe (solutions étalon) et interne (spikes). Pour les roches, les matrices sont complexes et un traitement supplémentaire des données est nécessaire (Hässig, 2014).

D - Dilution isotopique :

Le TIMS et l'ICP-MS à multi-collection sont des techniques permettant la mesure de rapports isotopiques à des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille. Les seules informations obtenues en utilisant la spectrométrie de masse à multi-collection sont des informations isotopiques. Bien qu'il soit possible d'utiliser les techniques classiques de détermination d'une concentration (courbe d'étalonnage, étalonnage interne), une technique permet, par la mesure de rapports isotopiques, de déterminer des concentrations massiques avec des justesses et fidélités de l'ordre du pour mille (Heumann, 1992).

Cette technique, la dilution isotopique, consiste à ajouter une solution appelée traceur isotopique à l'échantillon. La présentation de la dilution isotopique sera réalisée en considérant la détermination de la concentration d'un élément ayant deux isotopes, 1 et 2. La dilution isotopique consiste à changer significativement le rapport isotopique $1E_t/2E_t$ en ajoutant un traceur de composition isotopique différente de celle de l'échantillon. La concentration et la composition isotopique du traceur doivent être connues. Le traceur isotopique a idéalement une composition isotopique très différente de celle de l'échantillon. Un mélange échantillon-traceur est préparé en pesant précisément une masse d'échantillon et de traceur. La mesure isotopique du mélange échantillon-traceur permet de déterminer la concentration de l'élément d'intérêt en utilisant l'équation de la dilution isotopique (Chartier et al., 2017).

$$C_E = C_t \frac{m_T M_e T_2 (R_t - R_M)}{m_e M_t E_2 (R_M - R_E)}$$

Où C_E est la concentration de l'élément dans l'échantillon, C_t la concentration de l'élément dans le traceur, m_T et m_e les masses respectives d'échantillon et de traceur, M_e

et M_t les masses molaires de l'élément dans l'échantillon et le traceur, T_2 et E_2 les pourcentages d'isotope 2 dans l'échantillon et le traceur, et R_t , R_M et R_E les rapports isotopiques dans le traceur, dans l'échantillon et dans le mélange.

Si les incertitudes sur la concentration, la composition isotopique du traceur et les incertitudes de pesée sont de l'ordre du pour mille, il est possible de déterminer la concentration de l'élément à des incertitudes comparables à celles obtenues pour la détermination des rapports isotopiques, à savoir quelques pour mille pour le TIMS et l'ICP-MS-MC. Au laboratoire, la technique de la dilution isotopique est utilisée pour déterminer les concentrations des éléments (**Dupuis, 2020**).

Conclusion :

Les analyses géochimiques et isotopiques nécessitent des équipements et des étapes spécifiques afin d'obtenir une mesure précise des éléments chimiques des roches.

Parmi les instruments les plus couramment utilisés dans les analyses géochimiques des éléments majeurs, la spectrométrie de fluorescence x (XRF) et spectrométrie d'émission atomique avec Plasma induit (l'ICP-AES) sont utilisés dans les analyses en roche totale, et la microsonde électronique est utilisée dans les analyses in situ-sur minérale.

Pour les analyses des éléments en traces, les équipements les plus couramment utilisées sont spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif de Haute résolution (HR-ICP-MS) et la spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser (LA-ICP-MS).

Pour les analyses des terres rares, l'équipement le plus couramment utilisée est spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES).

Pour les analyses isotopiques deux spectrométries de masse sont souvent utilisées, qui sont spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICP-MS) quadripolaire ou à multi-collection et spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), La technique classique de dilution isotopique est également utilisée dans les analyses isotopiques.

Chapitre 04

Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Introduction :

Ce chapitre présente l'étude géochimique et isotopique des laves alcalines de la Basse Tafna qui fait partie de l'ensemble de volcanisme d'Oranie Nord Occidentale.

Les analyses chimiques (éléments majeurs) sur roches totales sont réalisées au laboratoire de géochimie de L'université de Bretagne occidentale par ICP-AES par J.Cotten (**Louni-Hacini, 2002**).

Les analyses des éléments en traces sont réalisées au Laboratoire de Pétrologie Magmatique de la Faculté St-Jérôme (Marseille), au CRPG de Nancy et à l'Ecole des Mines de Saint-Étienne. Les éléments suivants : Rb, Ba, Sr, Co, Cu, Ni, V et Zn ont été dosés par absorption atomique (Annexe 01) (**Bendoukha et al, 2008**).

Les standards internationaux utilisés comme échantillons de référence sont : JB2, BEN, ACE, PMS. Les concentrations en Rb sont déterminées par spectrométrie à absorption atomique. Les analyses chimiques des éléments majeurs dans les minéraux, sont effectuées à la microsonde électronique d'IFREMER (Brest). Les analyses isotopiques du Sr et Nd sont effectuées au Laboratoire de géochimie de l'université de Rennes (**Louni-Hacini, 2002**).

I - Géochimie des laves alcalines :

L'émission de laves alcalines de la basse Tafna est d'âge plio-quadernaire. Les résultats des analyses chimiques (majeurs, traces et isotopes) de la Basse Tafna sont reportés dans le **Tab. 5**. Ces roches relativement fraîches, présentent des pertes au feu qui n'excèdent pas les 4 % sauf pour l'échantillon 1068 où elle atteint les 6 %.

D'une manière générale, ces basaltes riches en TiO₂ (entre 1.2 % et 3 %) sont sous saturés en silice avec des teneurs comprises entre 43 % et 50 %. Leur composition en MgO suggère que les échantillons OR29 et OR30 soient proches du liquide primaire, alors que OR32 représente le terme le plus évolué.

Par ailleurs, les concentrations largement prédominantes de Na₂O (entre 2.29 % et 7.20%) sur K₂O (entre 0.60 % et 3.2 %) expriment le caractère plutôt sodique de cette série.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

A - Comportement des éléments majeurs :

1 - Les analyses chimiques des éléments majeurs sur roches totales :

- **Nomenclature et classification des laves :**

La distribution des éléments majeurs dans ces roches volcaniques révèle une nette évolution de leur chimisme. Ainsi, les teneurs en MgO, CaO, FeO et TiO₂ décroissent progressivement depuis les coulées les plus anciennes aux plus récentes. Parallèlement, la silice, l'aluminium et le sodium augmentent dans les termes les plus différenciés.

L'analyse du diagramme TAS de Lemaître et al., 1989, (**Fig. 27**) révèle la présence de basaltes alcalins, basanites, hawaïtes et mugéarites dans la Basse Tafna. L'ensemble des échantillons se distribue selon des tendances cohérentes compatibles, en première approximation, avec leur appartenance à une même série magmatique.

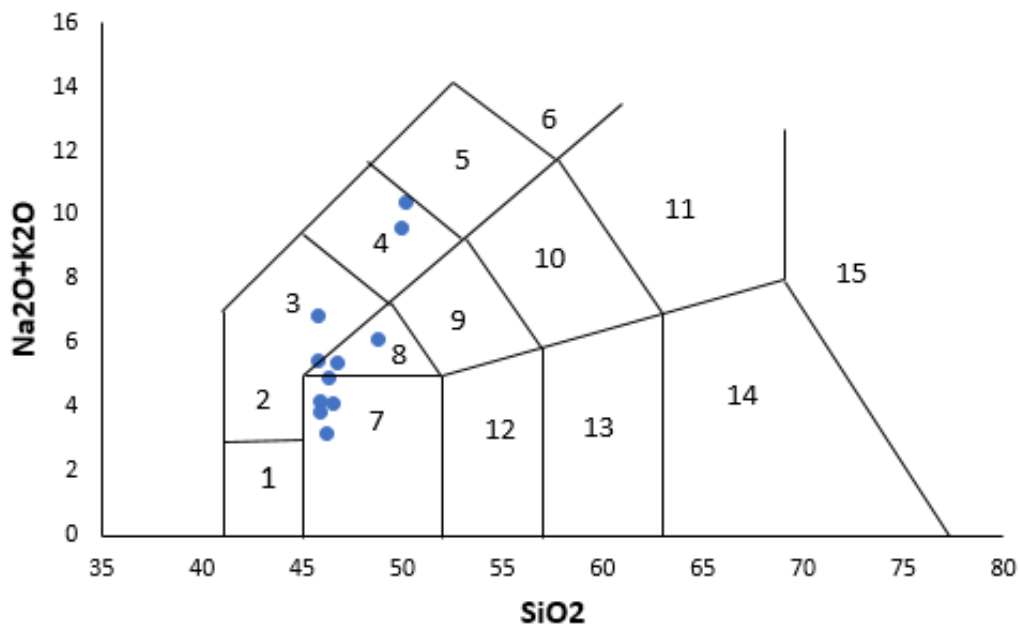


Fig. 27 : Classification des laves alcalines selon le diagramme de Lemaître et al. (1989) (Louni-Hacini, 2002).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Echan	OR30	OR33	1044	2207	OR29	1095	OR31	1068	3607	OR32	116F4
SiO ₂	45.9	45.8	45.8	45.9	46.2	46.3	46.5	46.8	48.8	50.2	50
TiO ₂	1.96	2.21	2.2	1.55	1.76	2.22	2.14	2.16	2.5	1.25	1.35
Al ₂ O ₃	15.2	17.2	17.6	13.2	13.5	16.9	15.3	18.5	17.9	19.2	19.8
Fe ₂ O ₃	10	10.5	9.35	10.5	10.6	10.6	10.2	9.54	8.9	7.62	8.15
MnO	0.16	0.18	0.18	0.16	0.15	0.19	0.15	0.16	0.16	0.23	0.24
MgO	9.18	4.55	4.9	14	13.2	5.3	8.75	2.93	3.22	1.85	1.8
CaO	9.32	9.62	8.15	8.05	9.48	9.55	9.96	7	7.42	5.85	6
Na ₂ O	2.83	3.35	5.3	2.82	2.29	4.05	2.5	4.15	4.6	7.2	6.78
K ₂ O	1.32	2.09	1.56	1.04	0.91	0.87	1.61	1.24	1.54	3.2	2.83
P ₂ O ₅	0.44	0.71	0.8	0.36	0.25	0.62	0.49	0.16	0.72	0.55	0.6
L.O.I	3.34	3.55	4.64	2.32	1.15	3.25	2.46	6.68	4.25	2.73	2.58
TOTAL	99.6	99.7	100	99.9	99.5	99.8	100	99.3	100	99.9	100
Or	8.19	13.0	9.71	6.37	5.53	5.38	9.85	7.99	9.60	19.6	17.3
Ab	21.3	19.9	23.4	20.0	19.0	27.1	19.9	37.4	38.4	25.4	28.2
An	25.9	26.9	20.6	21.0	24.5	26.4	26.6	30.7	24.7	11.0	15.7
Ne	2.0	5.4	12.9	2.52	0.48	4.71	1.08	0.42	1.36	20.4	16.8
Di	16.0	15.6	13.9	14.6	17.9	15.9	17.4	5.14	7.95	13.3	9.67
Ol	19.5	11.2	11.3	29.6	26.5	12.5	17.8	11.5	9.42	5.02	6.69
Mt	2.07	2.17	1.94	2.14	2.14	2.18	2.07	2.05	1.85	1.56	1.66
Il	3.91	4.41	4.40	3.05	3.43	4.41	4.21	4.47	5.00	2.46	2.65
Ap	1.01	1.63	1.84	0.81	0.56	1.42	1.11	0.38	1.66	1.24	1.35
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DI	31.6	38.2	46.0	28.9	25.0	37.2	30.8	45.8	49.4	65.4	62.3

Tab. 5 : analyses chimiques des basaltes alcalins (majeurs et norme CIPW) (Louni-Hacini, 2002).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Par ailleurs selon la nomenclature de Thorton et Tuttle (1960) (**Fig. 28**), basée sur les valeurs de l'indice de différenciation (DI), les coupures retenues sont les suivantes :

DI<35 correspondent à des basaltes, 35<DI<50 Hawaïtes. Les types pétrographiques ainsi définies ne sont pas en accord avec la nomenclature de Lemaître et al., 1989.

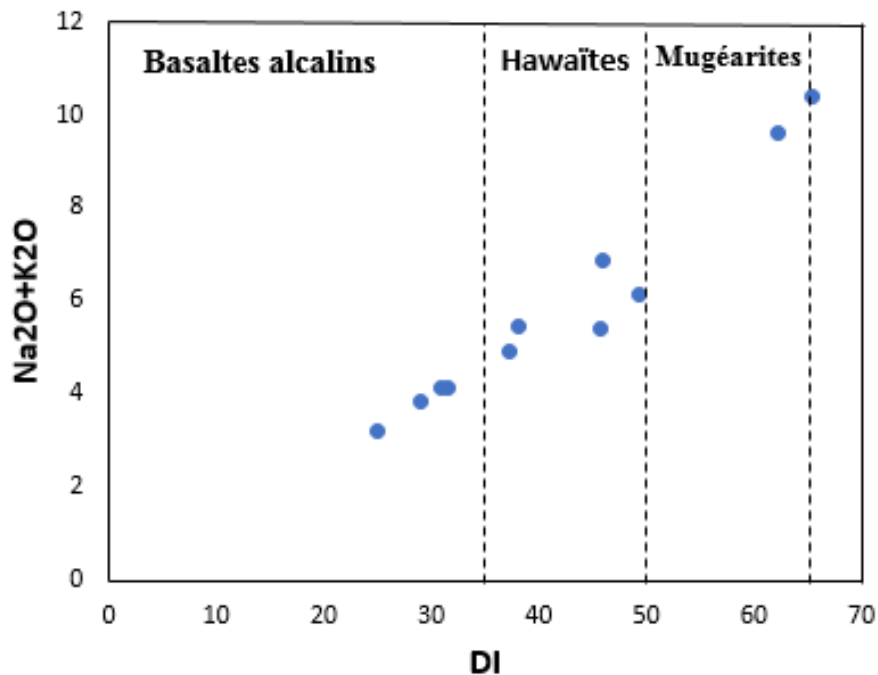


Fig. 28 : variation de Na_2O+K_2O en fonction de l'indice de différenciation (DI) de Thorton et Tuttle (1960) pour les laves alcalines (**Louni-Hacini, 2002**).

Dans le diagramme alcalins / silice (**Fig. 29**), tous les basaltes se situent dans le domaine des séries alcalines. D'après les champs délimités par Schwarzer et Rogers (1974), ces laves évoluent depuis des roches moyennement alcalines (teneur en Na_2O+K_2O voisine de 5 %) jusqu'à des termes fortement alcalins (Na_2O+K_2O atteignant 10 %).

Il n'apparaît aucune corrélation de la teneur en alcalins avec la silice dont l'intervalle de variation est restreint. Selon les critères de Maury 1993 cette série est de type modérément alcalin. Ces laves présentent ainsi des caractères géochimiques basiques attestant une faible différenciation.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Dans le diagramme AFM (Fig. 30) ces laves alcalines se distinguent de celles étudiées précédemment par un léger enrichissement en fer et un enrichissement plus faible en alcalins.

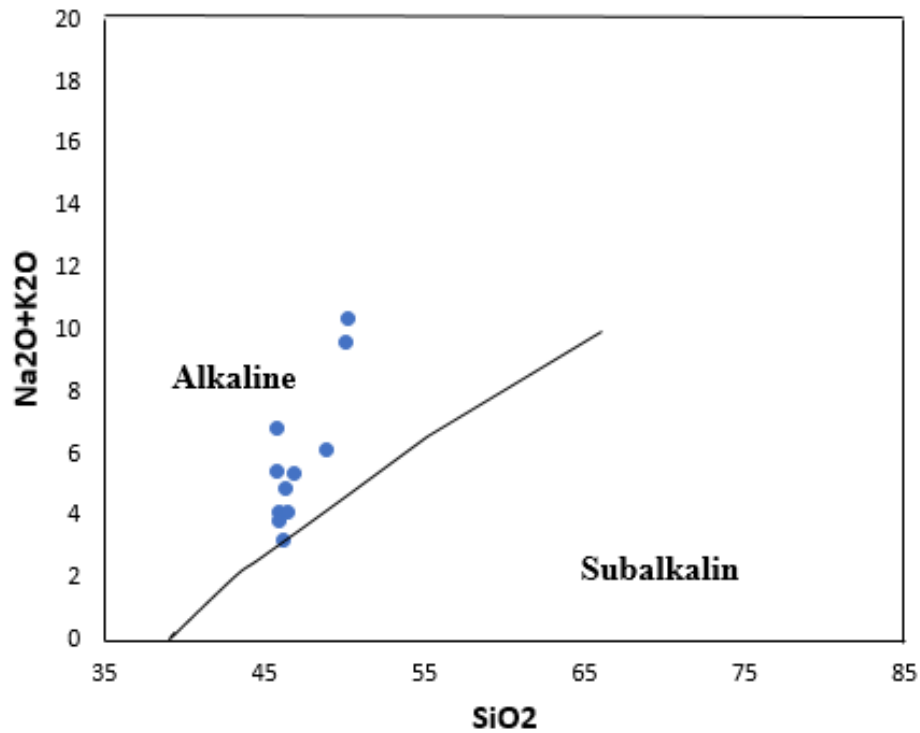


Fig. 29 : place des laves alcalines dans le diagramme alcalins-silice de Irving et Baragar (1971) (Louni-Hacini, 2002).

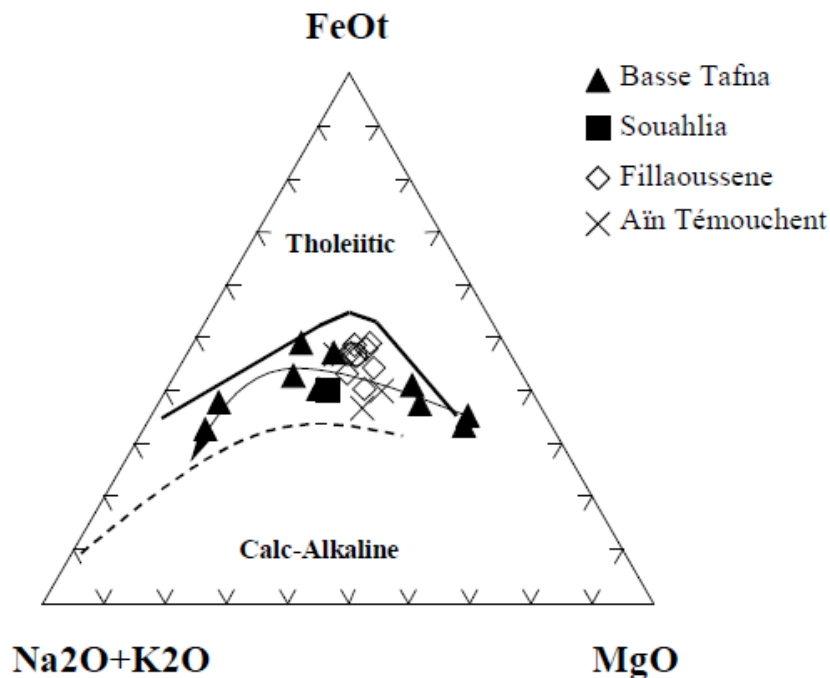


Fig. 30 : Diagramme AFM (Alcalins-FeO total-MgO) des laves alcalines (Louni-Hacini, 2002).

- **Caractérisation géochimique :**

Ces basaltes sous saturés en silice se distinguent par des teneurs en SiO₂ comprises entre 43 et 50 %. Les concentrations en TiO₂ toujours supérieures à 1 % (1.8 à 3.2 %) et la prédominance des teneurs en Na₂O sur K₂O, confirment le caractère alcalin sodique de ces roches. Le calcul de la norme CIPW montre une nette tendance à la sous saturation en SiO₂ pour tous les termes de cette série alcaline. Cette tendance culmine avec OR32 qui contient jusqu'à 20 % de néphéline normative. Toutefois la néphéline est rarement exprimée minéralogiquement dans les laves étudiées.

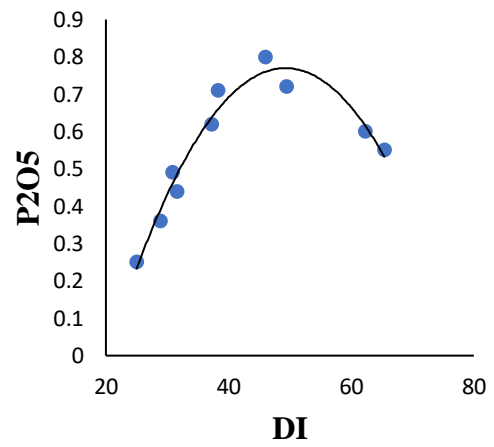
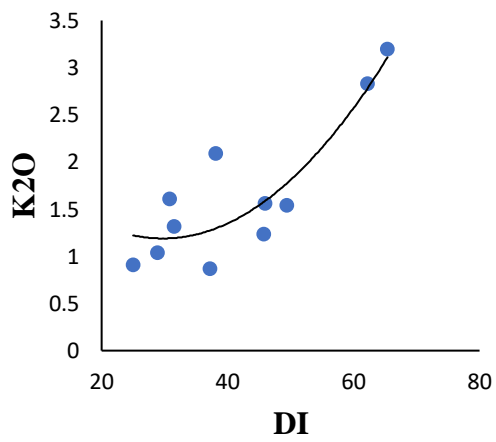
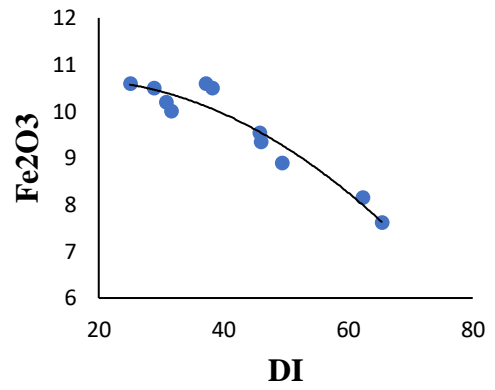
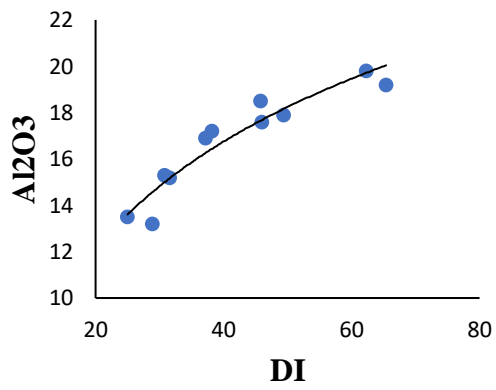
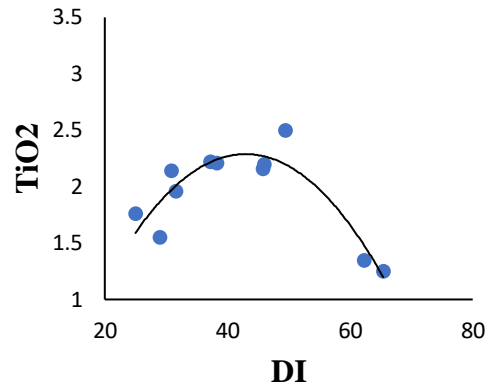
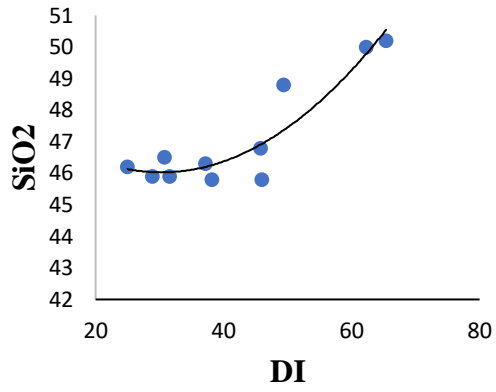
A l'exception de l'hypersthène et de l'hématite, les autres phases minérales virtuelles apparaissent dans toutes les roches. Ainsi, outre la néphéline, les feldspaths et le diopside sont prédominants par rapport à l'olivine, alors que la magnétite, l'ilménite et l'apatite sont en proportions plus faibles. L'intervalle de variation de la silice étant réduit (entre 44 et 50 %), l'utilisation de l'indice de différenciation (DI de Thorton et Tuttle 1960) s'avère plus discriminant pour étudier les variations des éléments majeurs. La variation de DI (entre 31 et 65) est compatible avec une évolution chimique continue depuis les basanites aux mugéarites en passant par les basaltes et les hawaïtes.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

L'observation des diagrammes de la **Fig. 31** met en évidence une dispersion des points assez réduite et des tendances évolutives bien marquées dans les laves de la basse Tafna. On note :

- Une augmentation régulière des concentrations en SiO₂ dans la série basaltique de la basse Tafna.
- Une décroissance régulière du magnésium, du fer, et du calcium bien marquée dans les laves de la Basse Tafna traduisant ainsi le fractionnement synchrone de l'olivine et des clinopyroxènes.
- Une corrélation positive de l'aluminium et des alcalins avec le DI, liée à l'importance des plagioclases et des feldspaths alcalins.
- Le titane et le phosphore ont un comportement incompatible au niveau des laves les moins différenciées. Ces éléments décroissent rapidement à partir de DI=50.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna



Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

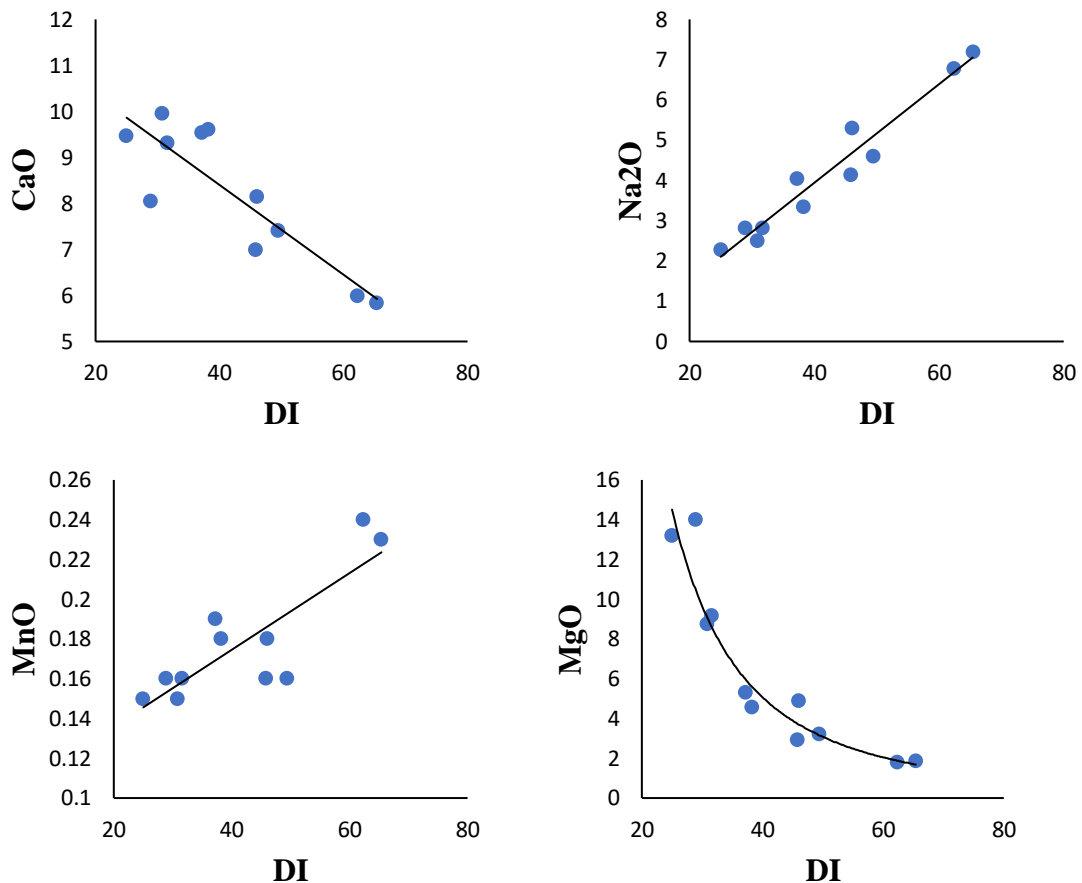


Fig. 31 : *diagramme de variation des teneurs des oxydes en fonction de l'indice de différenciation (DI) des laves alcalines (Louni-Hacini, 2002).*

La cristallisation des oxydes ferro-titanés et probablement de l'apatite explique de façon satisfaisante les variations de Ti et P. Constance approximative du manganèse.

2 - Les analyses chimiques des éléments majeurs dans les minéraux :

Ces analyses sont réalisées dans les conditions opératoires suivantes : énergie d'excitation 15 Kv, intensité du courant 20 nano-ampères et temps de comptage compris entre 20 et 30 s. Les principales phases minérales analysées dans les laves étudiées sont les suivantes : Les plagioclases, les pyroxènes, l'olivine, et les minéraux opaques.

- **Les plagioclases :**

Le plagioclase constitue la phase minérale prédominante aussi bien en phénocristaux qu'en microlites.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Les basaltes alcalins renferment des phénocristaux de plagioclases type labrador-bytownite dont la composition varie entre An_{65} et An_{75} (**Fig. 33**). Ces cristaux zonés à zonage normal montrent un cœur généralement plus basique (An_{75}) que la bordure (An_{60}). (**Fig. 32**) Les microlites de tous les faciès sont plus acides ce qui s'inscrit dans une évolution logique de cristallisation.

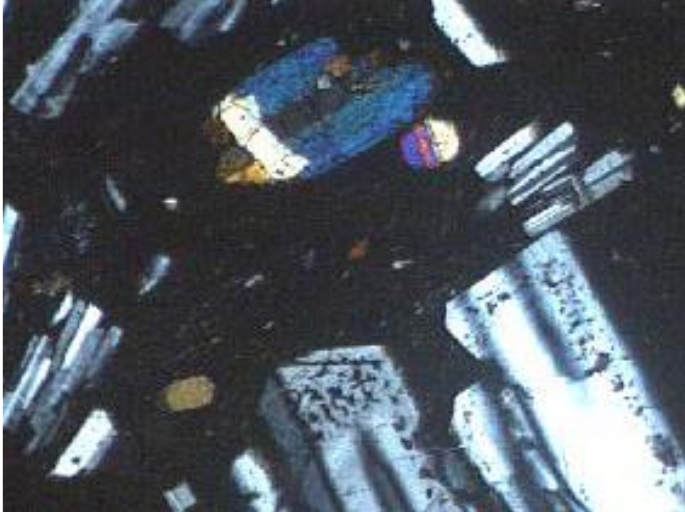


Fig. 32: *phénocristaux de plagioclase à inclusions vitreuses dans les andésites (Louni-Hacini, 2002).*

- **Les pyroxènes :**

Ils sont présents sous forme de clinopyroxènes. (**Fig. 33**). Dans l'ensemble des laves étudiées, la formule structurale des pyroxènes est calculée sur la base de 6 oxygènes. La somme des cations toujours égale à 4 indique l'absence de Fe^{3+} dans la structure.

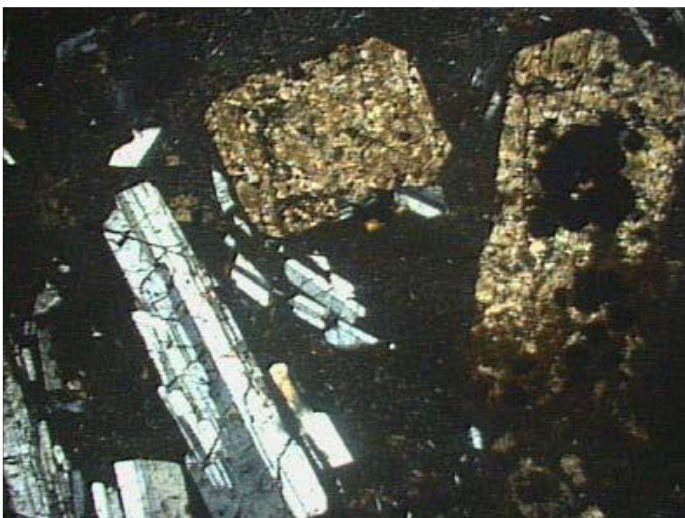


Fig. 33 : *inclusions de minéraux opaques dans phénocristal de clinopyroxène augite dans les andésites (Louni-Hacini, 2002).*

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

- **Cristallochimie :**

Dans les clinopyroxènes le silicium remplit rarement le site tétraédrique. Cette différence est comblée par l'aluminium tétracoordonné (Al^{IV}), ce qui provoque un déséquilibre de charge dans la formule structurale. Les déséquilibres sont compensés par des substitutions dans le site octaédrique (M) de cations hexacoordonnés tri ou tétravalents : Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ti^{4+} , $\text{Al}^{3+\text{VI}}$. Leur répartition dans le site **M** se fait selon l'équilibre suivant : ${}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+} + {}^{\text{VI}}\text{Cr}^{3+} + 2 {}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+} = {}^{\text{IV}}\text{Al}^{3+} + \text{M}^2 \text{Na}^+$.

La **Fig. 34**, diagramme de Papike visualise l'évolution du déficit des charges et montre dans le cas des laves étudiées que presque tous les phénocristaux de clinopyroxènes analysés contiennent du Fe^{3+} . En effet, toutes les compositions se placent au-dessus de la droite 1:1. Cette position de Cpx traduit un déficit de charges qui ne peut être compensé que par des ions Fe^{3+} . Les compositions des pyroxènes des laves alcalines sont les plus éloignées de la droite 1:1, ce qui signifie que ces pyroxènes contiennent une proportion relativement forte en Fe^{3+} dans leur réseau. Ceci conduit à penser que les Cpx des laves alcalines sont évolués sous des fugacités d'oxygène variables.

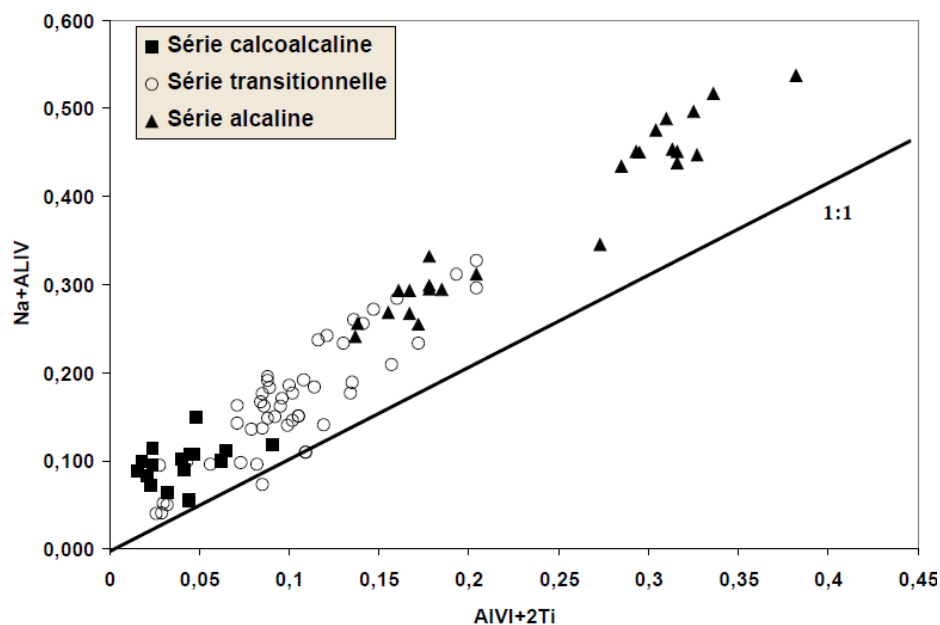


Fig. 34 : Evaluation de la teneur en Fe^{3+} des phénocristaux de clinopyroxènes des laves alcalines par la méthode de Papike et al. (1974) basée sur l'équilibre des charges entre les différents sites du minéral. La droite 1:1 matérialise l'absence de Fe^{3+} dans la structure (Louni-Hacini, 2002).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

- **Composition des clinopyroxènes :**

Les Cpx se rencontrent sous forme de phénocristaux ou de microlites. Les Cpx des laves alcalines montrent dans le diagramme de Morimoto (1988) une composition de diopside enrichi en Ca (Wo 44.20-52.60 %, En28 - 49.50 %, Fs 7.60 ,17 %) (**Fig. 35**). Les microcristaux présentent la même composition chimique que les phénocristaux.

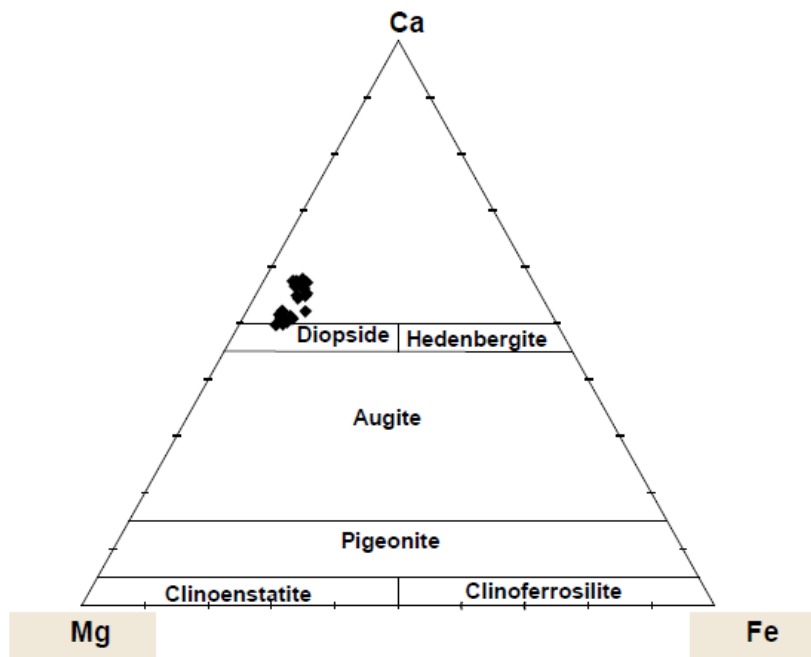


Fig. 35 : nomenclature des clinopyroxènes des laves alcalines dans le diagramme de Morimoto (1988) (**Louni-Hacini, 2002**).

D'une manière générale dans les Cpx, la variation des teneurs en Al et Ti est intéressante dans la mesure où elle apporte des informations pétrologiques importantes. En effet, le rapport Ti/Al est très sensible à l'influence de la pression. La substitution augmente avec la pression. D'après Sack et Carmichael (1984) et Forsythe et al., (1994), les valeurs élevées du rapport Ti/Al ($Ti/Al > 0.5$) correspondent à des magmas alcalins.

Grove et Bryan (1983) proposent un mode de représentation permettant d'identifier des phénocristaux en équilibre avec la lave (**Fig. 36**) : il s'agit de comparer le rapport FeO / MgO de la lave avec celui du pyroxène, sachant que le K_d (FeO / MgO / MgO / FeO) des clinopyroxènes en équilibre avec la lave hôte est de l'ordre de 0.23. Dans cette étude, les phénocristaux attestant d'un parfait équilibre avec la lave hôte sont pratiquement inexistant. En effet dans tous les cas les Cpx présentent des K_d largement supérieurs à 0.23 ($0.30 < K_D < 0.50$), ce qui implique que les Cpx sont apparus de façon relativement tardive dans la séquence de cristallisation de la lave hôte.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Des valeurs de K_d inférieures à 0.23 indiquent que les cristaux de Cpx sont nettement plus basiques que la lave hôte, et donc en déséquilibre complet avec celle-ci.

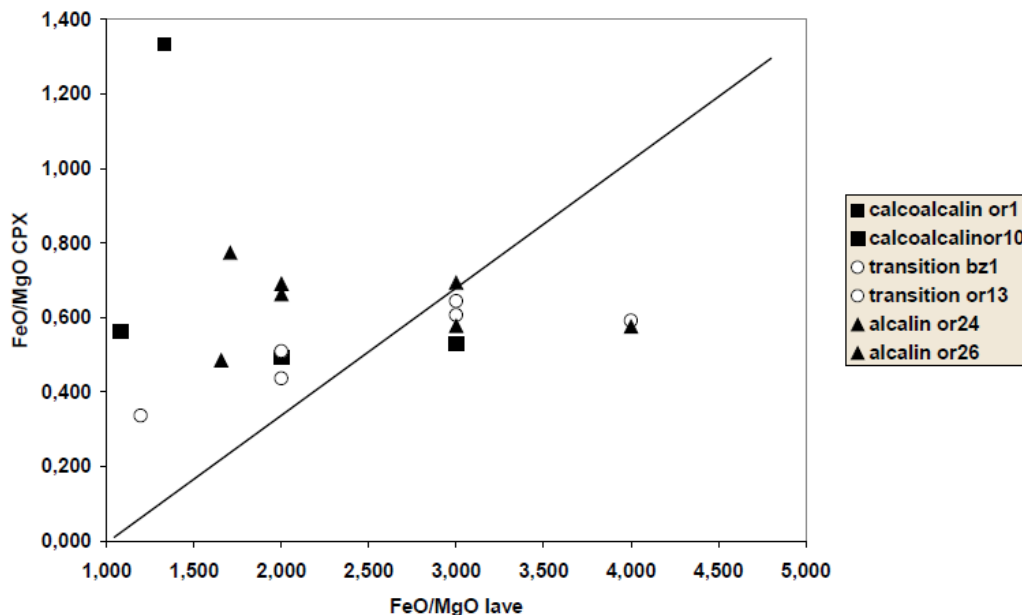


Fig. 36 : Variation du rapport FeO/MgO Des phénocristaux de clinopyroxènes dans les laves étudiées en fonction du rapport FeO/MgO des laves hôtes. La droite $K_d=0.23$ représente la composition des clinopyroxènes en équilibre avec la lave dont le rapport FeO/MgO est indiqué en abscisse (Louni-Hacini, 2002).

Les teneurs Fe, Ti, Cr et Na des phénocristaux de Cpx reflètent d'une part le degré de différenciation de la lave hôte et d'autre part son affinité magmatique. Ainsi dans les diagrammes de la **Fig. 37**, l'étude de l'évolution de ces cations (Fe, Ti, Cr, Na) en fonction du paramètre $Fe/Fe+Mg$ marqueur du degré d'évolution des Cpx.

La teneur en Fe^{3+} des Cpx, constitue le meilleur indicateur de fugacité d'oxygène du magma enregistré par les minéraux. Il apparaît dans le diagramme Fe^{3+} vs $Fe/Fe+Mg$, une corrélation positive très nette.

Les teneurs en Ti reflètent également les concentrations dans les laves. Le titane est un élément incompatible dans les laves les moins différenciées, il devient globalement compatible dans les laves évoluées.

En revanche, le Cr décroît quand le rapport $Fe / Fe + Mg$ augmente, ceci reflète son appauvrissement progressif au cours de l'évolution du liquide.

Les teneurs en Na sont relativement basses pour l'ensemble des Cpx des laves étudiées ($Na < 0.045$ cations). Les Cpx de ces laves alcalines sont enrichis en Na.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Il y a globalement, une corrélation positive entre Na et Fe / Fe + Mg.

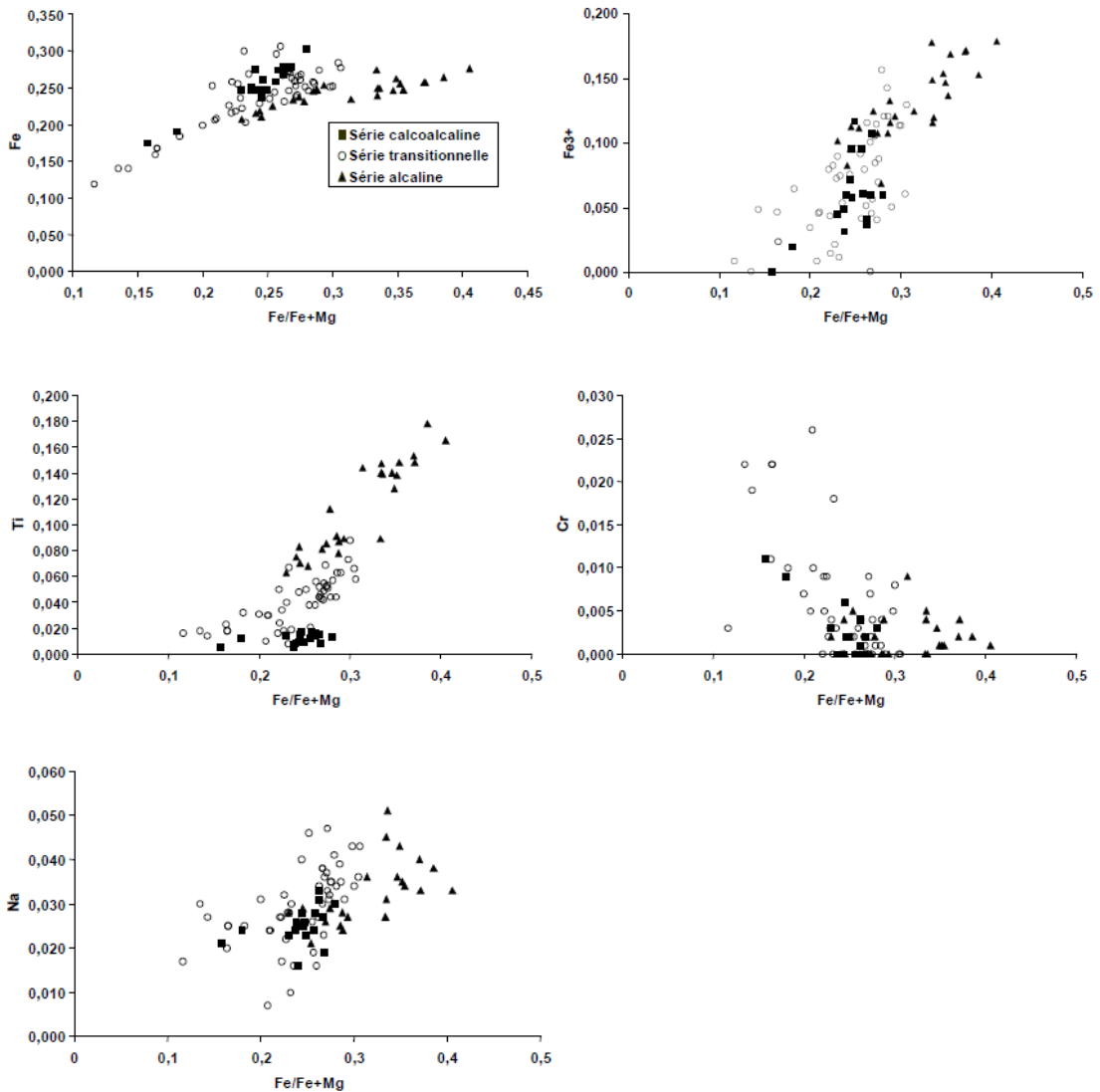


Fig. 37 : variations de Fe ($Fe^{2+} + Fe^{3+}$), de Fe^{3+} , de Ti, de Na, et de Cr en fonction du rapport $Fe/Fe+Mg$ dans les phénocristaux de clinopyroxène dans les laves de l'Oranie (Louni-Hacini, 2002).

La méthode proposée par Leterrier et al., (1982) est utilisé pour montrer l'affinité calco-alkaline ou alcaline. Sur ces diagrammes de type Ti en fonction de Ca + Na, l'affinité des clinopyroxènes analysés est alcaline (**Fig. 38**).

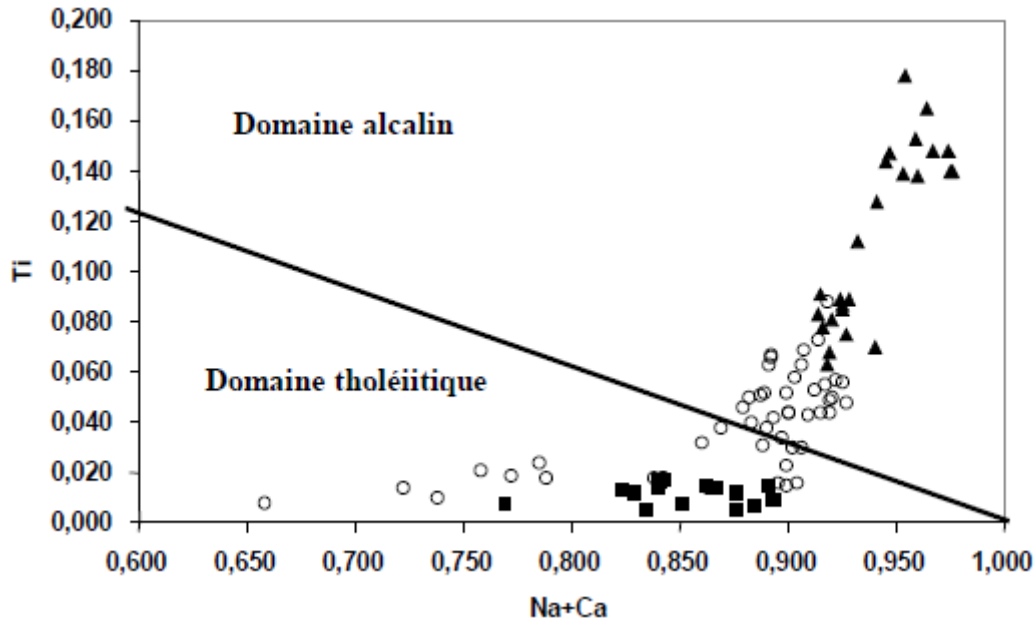


Fig. 38 : variations de Ti en fonction de Ca+Na dans les clinopyroxènes analysés. Les domaines alcalin et tholéïitique ont été définis par Leterrier et al. (1982) (Louni-Hacini, 2002).

Ces deux domaines sont séparés par la droite d'équation $Ti = -0.4 (Ca + Na) + 0.38$. Les clinopyroxènes de l'ensemble des faciès pétrographiques étudiés sont reportés sur ce type de diagramme. Ainsi, les cpx des laves alcalines s'inscrivent parfaitement dans les domaines correspondants.

- **L'olivine :**

Les olivines se présentent généralement, sous forme de phénocristaux dans tous les basaltes alcalins. La composition des olivines analysées est illustrée par la **Fig. 39**. Les phénocristaux sont dans l'ensemble, très magnésiens ; Leur teneur en forstérite varie entre Fo_{65} et Fo_{85} . Elles sont en revanche, très peu enrichies en CaO (entre 0.15 et 0.35 %).

D'après Roeder et Emslie 1970, la teneur en forstérite de l'olivine théoriquement en équilibre avec la lave hôte serait de Fo_{85} pour un Kd de 0.30. L'interdiffusion Fe-Mg est rapide dans les olivines et elle est possible jusqu'à des températures de l'ordre de 600° (Shinno, 1974). Le cœur de ces phénocristaux, qui a conservé une composition plus proche de la composition originelle, est plus magnésien que la périphérie. La composition des olivines de la mésostase est proche de celle des phénocristaux.

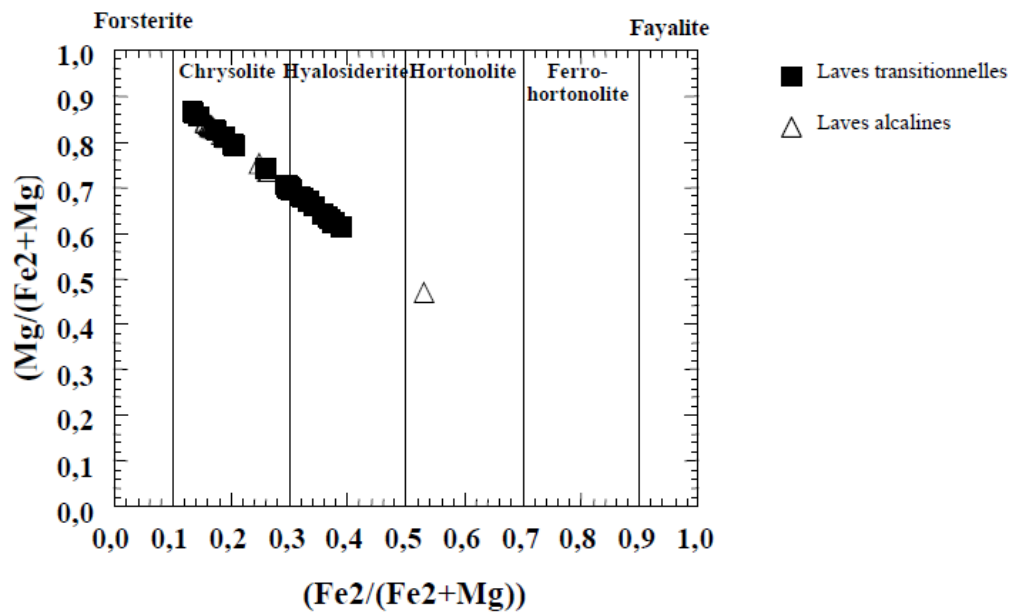


Fig. 39 : classification des olivines des laves alcalines et transitionnelles dans le diagramme forstérite-fayalite (Louni-Hacini, 2002).

- **Les oxydes ferro-titanés :**

Cristallochimie des oxydes : les oxydes rencontrés dans les laves appartiennent à deux grandes familles :

1 - Les titanomagnétites, de formule structurale générale $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_{1-x}(\text{Fe}_2\text{TiO}_4)_x$, appartiennent aux groupes des spinelles (système cubique). Elles forment une solution solide entre les pôles magnétite Fe_3O_4 et ulvospinelle Fe_2TiO_4 .

2 - Les magnétites, représentent comme précisé précédemment, le terme ferrifère de la série des spinelles.

De nombreuses analyses sont visiblement aberrantes : grande dispersion des valeurs, totaux trop faibles. Plusieurs types de réaction subsolidus sont en effet, susceptibles de modifier la composition primaire des oxydes : rééquilibrage, oxydation - exsolution à haute température, oxydation à basse température.

La substitution de Mg^{2+} et de Mn^{2+} à Fe^{2+} dans le réseau cristallin, pourrait expliquer le déplacement des points par rapport aux droites définissant les solutions solides. Ces groupes ne sont pas parfaitement purs et montrent une large dispersion dans leur composition. En effet, projetés dans le diagramme TiO_2 / total de Bonin, (Fig. 40)

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

ces minéraux se répartissent dans les champs : ulvöspinelle-magnétite, ilménite-pyrrophanite, et hématite.

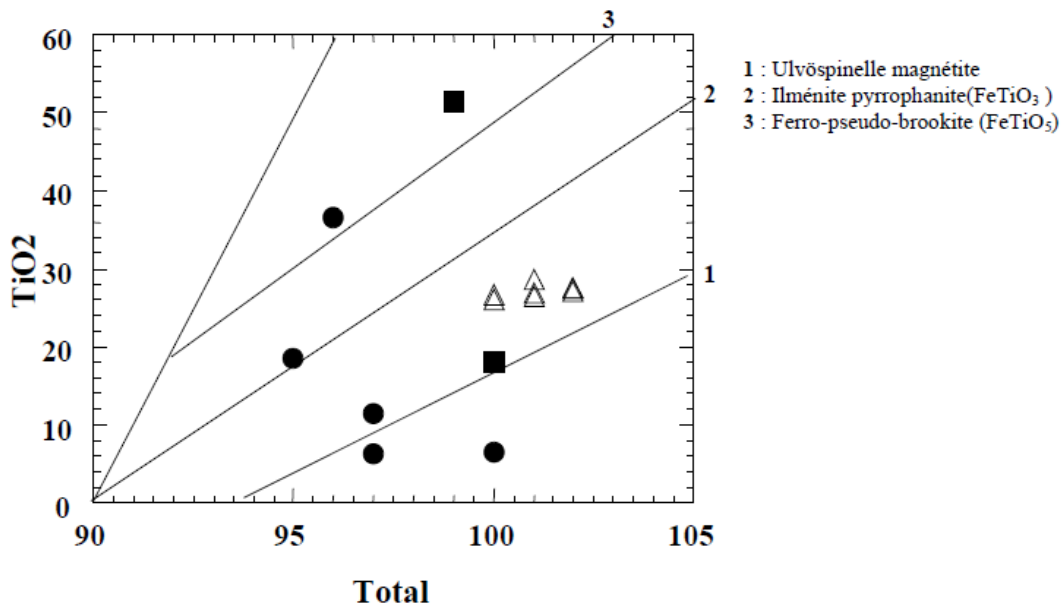


Fig. 40 : les oxydes ferro-titanés dans le diagramme de Bonin (1995) (Louni-Hacini, 2002).

- **Composition des oxydes :**

La représentation triangulaire de type $FeO-TiO_2-Fe_2O_3$ (**Fig. 41**) est utilisée pour illustrer la composition des oxydes ferro-titanés. Il s'agit principalement, de titanomagnétite. La composition des titano-magnétites dans les laves alcalines est assez homogène, elles occupent le champ compris entre les pôles hématite et ilménite. Leur teneur élevée en titane (entre 24 et 27 %) leur confèrent le nom de titano-hématite (Louni-Hacini, 2002).

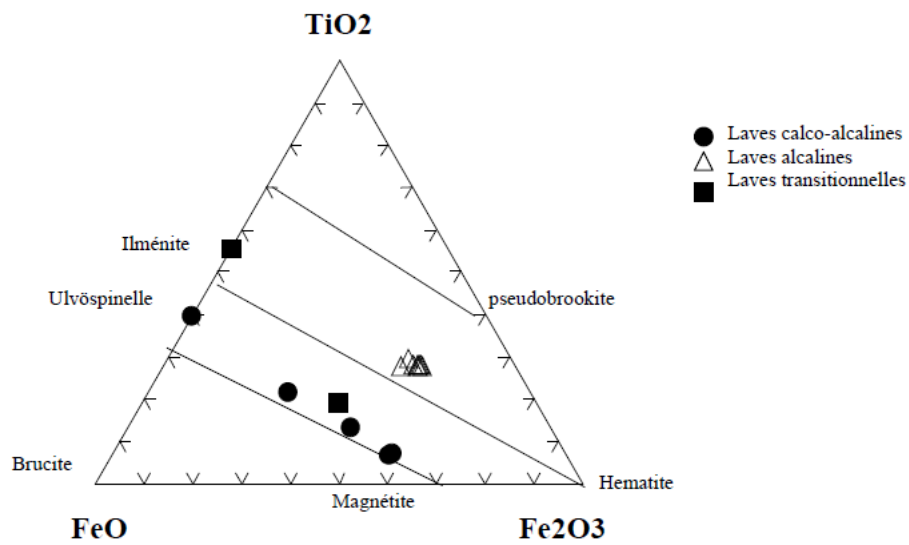


Fig. 41 : les oxydes ferro-titanés des laves calco-alkalines, alcaline, et transitionnelles de l'Oranie dans le diagramme $FeO-TiO_2-Fe_2O_3$ (Louni-Hacini, 2002).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

B – les éléments traces :

Le **Tab. 6** montre les teneurs des éléments en traces.

Ba	1069,4	1344,5	1517,7	851,8	1347,2	1318,6	1015,6	899,1	1221,2	940,6	1314,1	1451	1389
Co	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	22	31
Cr	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	19
Cu	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10	10
Ni	41,1	52,7	7,4	191,1	19,2	47,3	19,9	52,6	28	70,6	19,5	15	10
Sr	960,7	829	1201	845	964,3	1640,2	846,8	800,3	1018,8	880,2	884	1197	1166
V	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	125	117
Rb	117,5	5,3	54,6	17,3	16,4	12,3	15,2	10,4	56,2	51,1	28,7	40	44
Zn	64,6	67,9	80,6	74,7	70,3	80,5	66,1	67,8	68,6	63,1	64	60,52	66,44
Ga	19,2	18,6	21	17,8	19,4	20,3	19,2	18,1	21,5	18,4	18,8		
Y	23,1	26,2	29	22,4	26,8	26,7	24,4	24,4	25,6	24,2	24,8		
Nb	101,4	77,6	168,5	61,2	104,3	88,2	101,1	74	107	90	97,2		
Zr	236,9	206	345,4	161,1	263,8	228,9	269,2	196,7	296,7	220,9	262,3		
Hf	6,2	9,7	11,2	7,6	10,6	5,3	7,5	5,7	8,3	5,8	9		
Th	8,4	4	16,5	4,5	9	6,4	6,8	6	8	7,1	8		
Pb	0	3,3	5,5	3,4	7,5	0	5,4	3,8	6,1	3,9	6,1		
La	66,6	55,6	101,9	39,7	72,7	61,9	69,2	52,8	74	63,6	70,6		
Ce	118,4	105,8	167,2	78,2	122,2	116,3	125	99,5	128,7	113	122,9		
MgO/MgO+FeO	0,18	0,05	0,07	0,05	0,09	0,06	0,08	0,05	0,09	0,07	0,08	0,24	0,22

Tab. 6 : analyses chimiques des éléments en traces des laves Plio-quaternaires de la Basse Tafna (**Bendoukha et al, 2008**).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

1 - Comportement des éléments en traces en fonction du rapport $MgO/MgO+FeO$

Le Ni diminue très nettement dans les coulées les plus différenciées. Il confirme la cristallisation de l'olivine. Les fortes teneurs en Ni sont portées par l'olivine des coulées les moins différenciées (**Fig. 42**). Les teneurs en chrome et en cobalt chutent nettement dans les termes les plus différenciés. Les corrélations négatives obtenues pour NiO, Co et Cr_2O_3 confirment le fractionnement du clinopyroxène au cours de la différenciation.

La diminution du vanadium, dans les termes les plus évolués, indique la précipitation des oxydes ferro titanés. Enfin, les corrélations positives indiquées par le baryum et le strontium montrent le retour du plagioclase en phase de liquidus.

En résumé, le comportement des traces, en fonction du rapport $MgO/MgO+FeO$, révèle une série alcaline sodique différenciée allant depuis les basaltes jusqu'aux hawaïtes. Elle atteint le terme des benmoréites dans les roches du Fort Belinsi et le volcan de Boukeltoum. La différenciation de cette série pourrait être guidée par un processus de cristallisation fractionnée.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

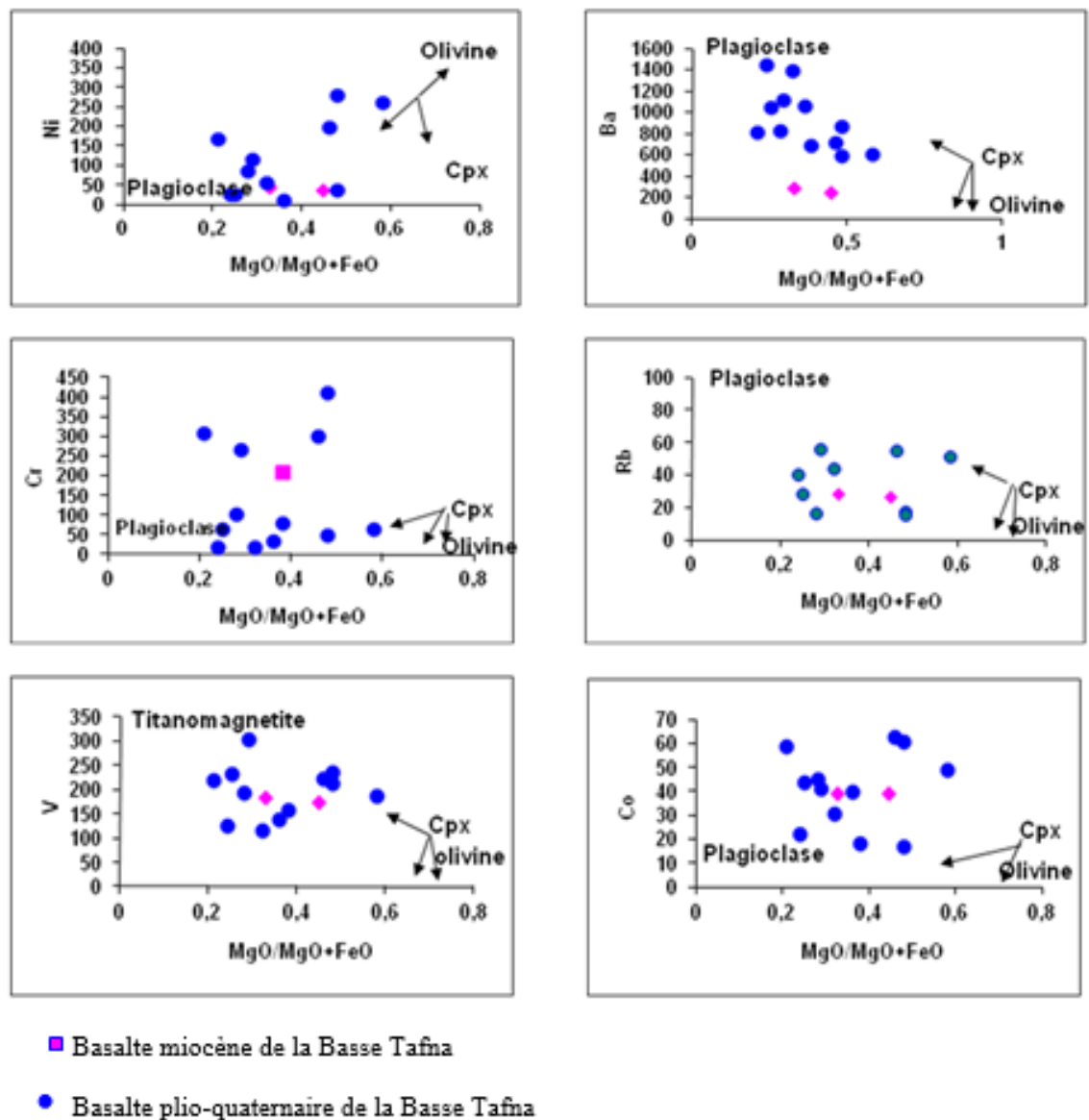


Fig. 42 : Distribution des éléments en traces en fonction du rapport $MgO/MgO+FeO$ des laves alcalines mio-plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

2 - Distribution des terres rares :

Le **Tab. 7** montre les teneurs des terres rares.

	B01	B02	B07	B10	B11	B12	B24	B33	B45	B45a	B49	B86	B94	B103
La	41,8	77	72,3	67,8	50	69,5	69,5	62,3	68,8	71,5	63,6	40,4	68,6	56,4
Ce	76	140	128	115	95	110	124	119	110	120	113	77,8	102	100
Nd	31,1	58,2	50,5	49,4	44,1	39,2	51,7	54,1	48,1	52,3	49	36	36,9	50,8
Sm	6,63	9,56	9,12	8,46	8,64	6,63	9,56	9,27	9,24	9,48	8,54	7,14	5,94	9,92
Eu	1,78	2,34	2,17	2,33	2,27	1,63	2,28	2,36	2,43	2,35	2,26	1,86	1,5	2,37
Gd	5,13	7,07	6,63	7,06	7,18	5,06	7,2	7,64	7,09	7,36	6,89	6,21	6,21	7,32
Er	2,92	3,91	3,56	4,08	3,64	2,98	3,64	3,94	4,25	3,77	3,85	3,13	3,13	3,73
Yb	0,61	0,81	0,78	0,75	0,73	0,71	0,77	0,82	0,96	0,79	0,78	0,64	0,65	0,77

Tab. 7 : Teneurs en RRE des basaltes Plio-Quaternaires de la Basse Tafna (**Bendoukha et al, 2008**).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Globalement, les roches volcaniques de la Basse Tafna sont enrichies en terres rares. Les spectres multiéléments normalisés aux chondrites mettent en évidence les effets dus au fractionnement de certains minéraux sur la distribution de ces éléments (Fig. 43).

Les éléments étant classés par ordre de degré d'incompatibilité décroissant de gauche à droite, le fractionnement est plus important au niveau des éléments les plus incompatibles.

Leurs concentrations en terres rares légères sont en effet de 21 à 120 fois supérieures à celles du Manteau Primitif. C'est dans Les coulées du volcan Le Fort Belins et celui de Boukeltoum que les teneurs en terres rares légères sont les plus fortes.

D'une manière générale, les spectres de terres rares de la Basse Tafna sont de type 'enrichis en LREE'. Ils sont caractérisés par un net enrichissement en terres rares légères par rapport aux terres rares moyennes et aux terres rares lourdes ($La/Sm_N : 2 - 7,46$) ; ($La/Yb_N : 5,36 - 70,26$) et ($Sm/Yb_N : 2,57 - 13,47$).

L'interprétation de l'allure de ces spectres montre que les laves basaltiques de la Basse Tafna sont co-génétiques.

Dans les coulées plio-quadernaires, le rapport Th/La présente des teneurs très variables. Il oscille entre 0,072 et 0,169 dans les coulées de la Basse Tafna.

Le rapport La/Ce varie montre des variations notables 0,51 à 0,65 dans les roches de la Basse Tafna. Au sein du volcan Le Fort Belinsi, ce rapport atteint des valeurs maximales au niveau des coulées les moins différenciées.

En définitive, les concentrations en Thorium augmentent nettement dans les coulées supérieures du volcan Le Fort Belinsi et celui de Boukeltoum.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

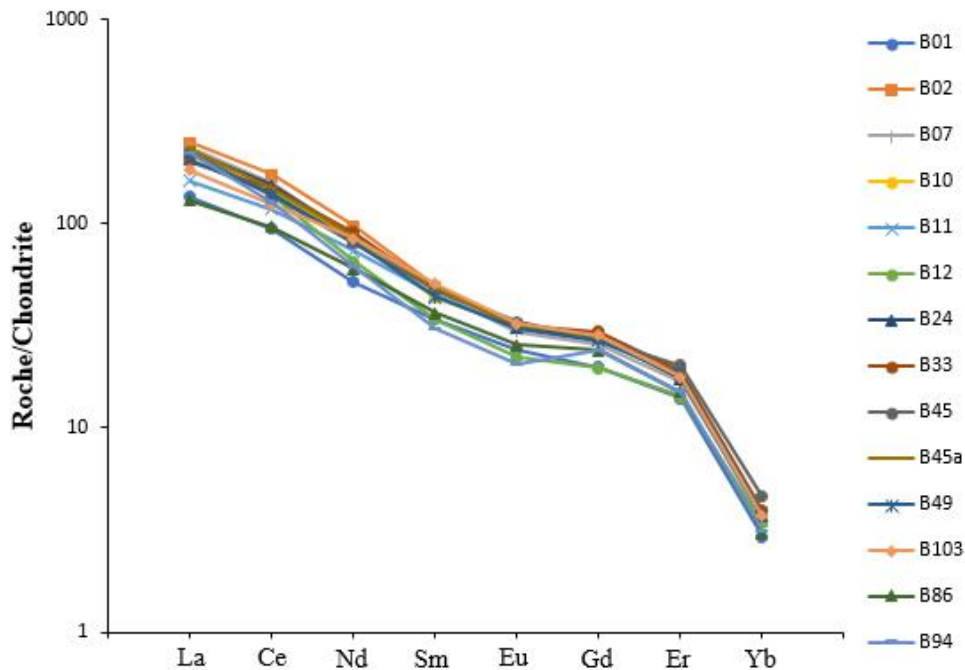


Fig. 43 : Spectre de terres rares des laves alcalines plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).

3 - Diagramme Nb/La :

Le diagramme Nb/La, (**Fig. 44**), des laves plio-quaternaires de la Basse Tafna met en évidence deux domaines distincts entre lesquels nous retrouvons un alignement de points le long d'une droite passant par l'origine et présentant une importante lacune.

En effet, les laves plio-quaternaires sont éloignées témoignant ainsi d'une importante variation du degré de différenciation. Ceci pourrait suggérer la présence de magmas alcalin provenant d'un mélange de sources mantelliques.

Les basaltes plio-quaternaires sont issues d'un mélange de magma progressivement issu de sources enrichies.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

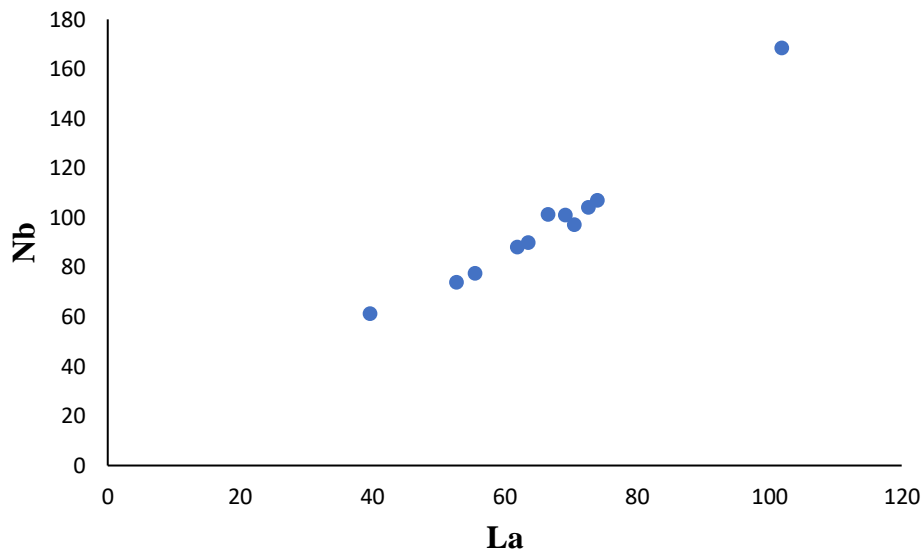


Fig. 44 : Variation de Nb /La dans les basaltes plio-quaternaires de la Basse Tafna (Bendoukha et al, 2008).

Le rapport **Ce/La** révèle des variations notables dans les roches de la Basse Tafna. Ce rapport montre des valeurs comprises entre 0,51 et 0,65ppm. Au sein du volcan Le Fort Belinsi, ce rapport atteint des valeurs maximales au niveau des coulées les moins différenciées.

Ces résultats témoignent que l'affinité des basaltes plio-quaternaires est alcalins (Bendoukha et al, 2008).

C - Géochimie isotopique :

Trois échantillons ont fait l'objet de cette étude isotopique dans la basse Tafna OR28, OR29 et OR30. Les données analytiques sont reportées dans le tableau ci-dessous (Tableau IV-4).

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Massifs	Echan	Type pétro	Age (Ma)	Nd ppm	Sm ppm	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	ϵNd
Basse Tafna	OR28	Basalte	2,12	45	8,5	0,51291	5,23
	OR29	"	2,21	22		0,51291	5,34
	OR30	"	2,7	28		0,51289	4,82

Massifs	Echant	Type pétro	Age (Ma)	Rb ppm	Sr ppm	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Basse Tafna	OR28	Basalte	2,12	62	990	0,703454
	OR29	"	2,21	25	805	0,704401
	OR30	"	2,7	37	590	0,703138

Tab. 8 : Les données analytiques de l'étude isotopique dans la basse Tafna (**Louni-Hacini, 2002**).

Les roches mentionnées ci-dessus ont des âges compris entre 3.62 Ma et 0.82 Ma. Excepté OR30 qui est significativement moins radiogénique, toutes les autres roches présentent cinq (5) des compositions isotopiques du Sr variant entre 0.703138 et 0.704401.

Dans l'ensemble, ces rapports sont assez homogènes et quoiqu'il en soit, toutes ces valeurs restent mantelliques et excluent toute contamination crustale notable. Par ailleurs, ces laves alcalines montrent des compositions isotopiques du Nd, homogènes variant entre 0,51289 et 0,51291 et des ϵNd compris entre 4.82 et 5.34.

Les roches présentent des rapports isotopiques Sr et Nd qui s'inscrivent parfaitement dans le domaine de variation des basaltes des îles océaniques (OIB).

Dans le diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (**Fig. 45**), la distribution des points analytiques est interprétable en termes de corrélation mantellique. La composition de ces laves alcalines, par rapport au réservoir planétaire, montre une tendance dominante du pôle HIMU. Les composants HIMU sont généralement, considérés comme d'origine profonde liée au panache asthénosphérique (**Louni-Hacini, 2002**).

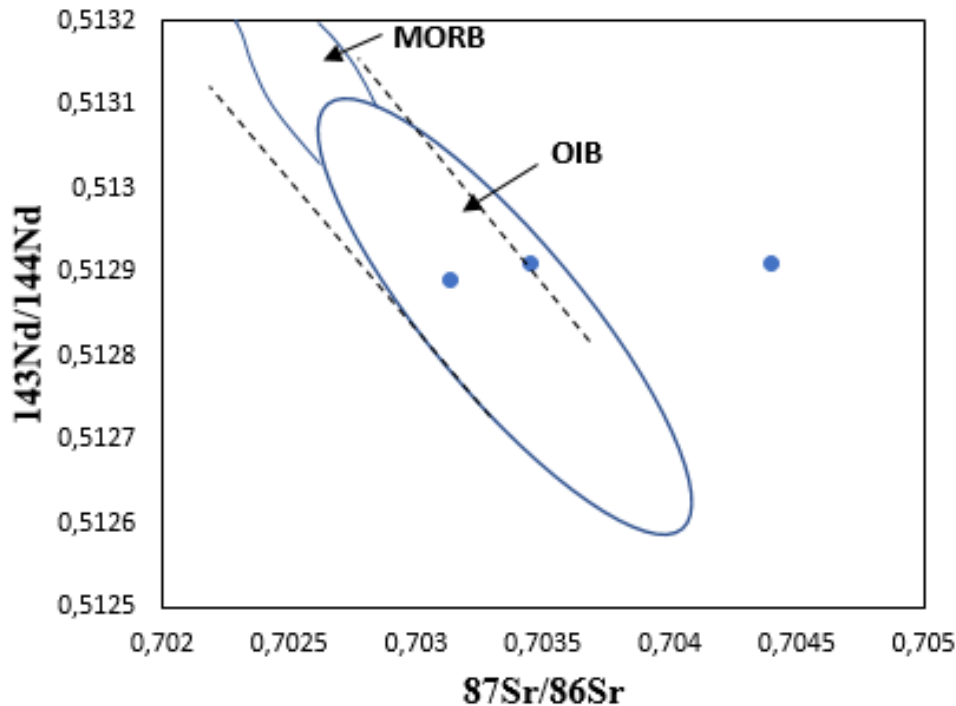


Fig. 45 : Variations isotopiques Nd-Sr dans les laves alcalines (Louni-Hacini, 2002).

Conclusion :

La géochimie des éléments majeurs qui a été analysé par ICP-AES a mis en évidence l'affinité alcaline des laves basaltiques plio-quaternaire de la Basse Tafna.

L'analyse minéralogique par la microsonde électronique confirme le caractère alcalin de ces laves.

Le comportement des traces qui a été analysé par absorption atomique, en fonction du rapport $\text{MgO}/(\text{MgO}+\text{FeO})$, révèle une série alcaline sodique différenciée allant depuis les basaltes jusqu'aux hawaïtes.

L'interprétation de l'allure de ces spectres des terres rares montre que les laves basaltiques de la Basse Tafna sont co-génétiques.

Le diagramme Nb/La pourrait suggérer la présence de magmas alcalin provenant d'un mélange de sources mantelliques. Les basaltes plio-quaternaires sont issues d'un mélange de magma progressivement issu de sources enrichies.

Le rapport Ce/La témoignent que l'affinité des basaltes plio-quaternaires est alcalins.

Chapitre 04 ...Application de la géochimie aux laves de la Basse Tafna

Les rapports isotopiques Sr et Nd qui s'inscrivent parfaitement dans le domaine de variation des basaltes des îles océaniques (OIB). Le diagramme $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ versus $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ montre l'origine profonde liée au panache asthénosphérique.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire avait pour ambition de mettre en détail les techniques d'analyse des roches en géochimie isotopique.

Après les deux étapes de prospection et d'échantillonnage, il a d'abord fallu définir les procédures suivies pour préparer les échantillons de roche avant de les analyser, en passant par : le nettoyage des impuretés à l'aide d'un dispositif de polissage mécanique, séchage dans un four à une température spécifiée, généralement $100^{\circ} \pm 10^{\circ}\text{C}$, écrasement par concasseur à mâchoires parfois suivie par écrasement par un concasseur à rouleaux, scission par le séparateur de fusil Jones, pulvérisation par les broyeurs à anneau et palet et la digestion afin d'obtenir une solution.

Chacune de ces étapes nécessite une préparation minutieuse de l'échantillon afin que toutes permettent une bonne analyse de la géochimie isotopique.

Les analyses géochimiques et isotopiques nécessitent des équipements et des procédures spécifiques afin d'obtenir une mesure précise des éléments chimiques des roches.

Les instruments les plus couramment utilisés pour les analyses géochimiques des éléments majeurs, la spectrométrie de fluorescence x (XRF) et spectrométrie d'émission atomique avec Plasma induit (ICP-AES) sont utilisés dans les analyses en roche totale, et la microsonde électronique est utilisée dans les analyses in situ-sur minérale.

La spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif de Haute résolution (HR-ICP-MS) et la spectrométrie de masse à plasma induit par couplage inductif par ablation au laser (LA-ICP-MS) sont les plus couramment utilisées pour les analyses des éléments en traces.

Les terres rares sont analysées par la spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES).

Deux spectrométries de masse sont souvent utilisées pour les analyses isotopiques, qui sont spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif (ICP-MS) quadripolaire ou à multi-collection et spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), La technique classique de dilution isotopique est également utilisée dans les analyses isotopiques.

Conclusion générale

Comme exemple illustratif, nous avons pris les analyses géochimiques et isotopiques des roches volcaniques de la Basse Tafna avec l'étude des résultats obtenus pour déterminer les caractéristiques de ses roches.

La géochimie des éléments majeurs montre l'affinité alcaline des laves basaltiques plio-quadernaire de la Basse Tafna. L'étude minéralogique confirme le caractère alcalin de ces laves.

Le comportement des traces révèle une série alcaline sodique différenciée allant depuis les basaltes jusqu'aux hawaïtes.

L'interprétation de l'allure de ces spectres des terres rares montre que les laves basaltiques de la Basse Tafna sont co-génétiques.

Le diagramme Nb/La pourrait suggérer la présence de magmas alcalin provenant d'un mélange de sources mantelliques. Les basaltes plio-quadernaires sont issues d'un mélange de magma progressivement issu de sources enrichies.

Le rapport Ce/La témoignent que l'affinité des basaltes plio-quadernaires est alcalins.

Annexe

Spectrométrie d’Absorption Atomique SAA :

Spectrométrie d’Absorption Atomique est une technique fréquemment utilisée par les laboratoires d’analyse environnementale pour le dosage des métaux lourds dans différents types de matrices tels que les sédiments, les roches, l’eau et le sable.

Elle étudie les émissions ou absorptions de lumière par l’atome libre, suite à la variation de son énergie par passage d’un de ces électrons externes entre deux niveaux voisins.

La spectrométrie par absorption permet de doser plusieurs éléments chimiques de faible concentration (même à l’état de traces).

Cette technique d’analyse se base sur l’absorption de photons par des atomes qui sont à l’état fondamental.

La méthode est :

-Quantitative

-Relative : il faut faire une courbe d’étalonnage $A=f(c)$ (**D. Hannachi et al, 2008**).

Principe :

Un atome, à l’état fondamental, peut passer dans un état excité à condition de lui fournir un quantum d’énergie égale à la différence d’énergie entre les deux niveaux de transition. L’énergie fournie peut être d’origine thermique, cinétique ou lumineuse. S’il s’agit d’énergie non lumineuse, l’atome peut se retrouver dans des états excités suivant la quantité d’énergie absorbée.

La population sur chaque niveau par rapport à la population du niveau fondamental obéit à la loi de distribution de Boltzman-Maxwell :

$$\frac{N_n}{N_0} = \frac{G_n}{G_0} \times e^{-\frac{\Delta E}{k.T}}$$

Avec :

N_n : Nombre d’atomes sur l’état excité n.

N_0 : Nombre d’atomes sur l’état fondamental 0.

G_n et G_0 : Poids statistiques de l’état excité et de l’état fondamental.

DE : Différence d'énergie entre l'état fondamental et l'état excité (J).

K : Constante de Boltzmann ($1,380\ 658 \cdot 10^{-23}$ J.K-1).

T : Température absolue (K).

Le premier niveau excité est en général extrêmement peu peuplé, la majorité des atomes se trouve à l'état fondamental.

Si nous fournissons le quantum d'énergie pour passer de E₀, état fondamental, à l'état excité E₁ au moyen d'un photon, celui-ci pourra être absorbé par l'atome si son énergie est égale à la différence entre les niveaux E₁ et E₀.

$$|E_1 - E_0| = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda}$$

Avec :

h : Constante de Planck ($6,626\ 0755 \cdot 10^{-34}$ J.s).

ν : Fréquence de l'onde lumineuse (Hz).

c : vitesse de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ m.s⁻¹).

l : Longueur d'onde (m).

La spectroscopie d'absorption atomique est basée sur ce principe, et sur le fait que la majorité des atomes restent à l'état fondamental.

Des atomes libres sous forme de vapeur monoatomique sont donc susceptibles d'absorber des radiations spécifiques, on utilise pour cela une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser. L'absorbance de ce faisceau est proportionnelle à la concentration de l'élément à doser.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = K \cdot N_0 \cdot l$$

Avec

I₀ : intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise.

K : Coefficient qui définit la capacité des atomes à produire des transitions électroniques ($l \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

N₀ : Atomes à l'état fondamental par unité de volume ($\text{mol} \cdot l^{-1}$).

l : Épaisseur d'absorption (**D. Hannachi et al, 2008**).

Analyse :

L'atomisation est produite par la vaporisation de la solution à doser dans une flamme "air + acétylène".

La diminution de l'intensité de la radiation monochromatique source, lors de son passage dans la flamme, dépend de la concentration de l'élément à doser dans la solution.

Le rayonnement est analysé par un photomultiplicateur et traduit en lecture inversée sous forme spectrale sur un papier d'enregistrement.

La spectrométrie étant une méthode comparative, il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage, à partir de standards de concentrations en K_2O connues ; au cours de chaque série d'analyse.

Au cours d'une manipulation les solutions standards sont analysées régulièrement en alternance avec les solutions de K_2O inconnu. "Le blanc " est une solution dépourvue de K_2O et préparée dans les mêmes conditions que celles des solutions contenant l'élément à doser. La teneur en K_2O des échantillons est obtenue en comparant les hauteurs des pics des standards et des échantillons (A. Louni-Hacini, 2002).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

« A »

Abzalov M. (2011). Sampling Errors and Control of Assay Data Quality in Exploration and Mining Geology, Applications and Experiences of Quality Control, *Australie*.

Afif B. (2016). La Géochimie isotopique et s'application sur les laves volcaniques de l'Oranie Nord Occidental.

Albarède F. (2001). La géochimie, *181 p.*

« B »

Barrat J.A., Keller F., Amosse J., Taylor R.N., Nesbitt R.W. et Hirata T. (1996). Determination of rare earth elements in sixteen silicate reference samples by ICP-MS after Tm addition and ion exchange separation, *Geostandards Newsletter*, 20(1): 133-139.

Bayouli I. (2016). Application de la spectrométrie de la fluorescence X à l'analyse in situ des métaux dans les sols contaminés, *UNIVERSITÉ DU QUÉBEC*, 139 p.

Beumais A. (2013). Géochimie de l'arc du Vanuatu : évolution spatio-temporelle des édifices volcaniques et des sources mantelliques, *université de Bretagne occidentale-Brest*, 285 p.

Becker J. S. (2007). *Inorganic Mass Spectrometry: Principles and Applications*.

Bendoukha R., Cottin J. Y. et Bertrand M. (2008). Dynamisme et cartographie du volcan Le Fort Belinsi (Basse Tafna Oranie nord occidentale), *55 p.*

Bocquier G., Bernard C. et Boulad A. P. (1979). Utilisation des isotopes stables et radioactifs pour la détermination des conditions anciennes et des vitesses de l'altération.

Bouchoux G., Sablier M. (2005). Spectrométrie de masse - Principe et appareillage, *Techniques de l'ingénieur, P2645 VI*.

« C »

Chabou M. (2015). Classification géochimique des éléments, *Université Ferhat Abbas, Sétif 1*.

Références bibliographiques

Chartier F. et al. (2014). Analyses isotopiques par spectrométrie de masse - Méthodes et applications, *Techniques de l'ingénieur, P 3740 V2*.

Chauvel C., Bureau S. et Poggi C. (2011). Comprehensive chemical and isotopic analyses of basalt and sediment reference materials. *Geostandards and Geoanalytical Research, 35(1): 125-143*.

Chikh M. (2020). Pétrographie (Roches endogènes), 33 p.

Craig H. (1957). Isotopic Standards for Carbon and Oxygen and Correction Factors for Mass- Spectrometric Analysis of Carbon Dioxide. *Geochimica Et Cosmochimica Acta 12(1-2), 133-149*.

« D »

Daniel I. (2002). Composition chimique de la Terre – Préambule, *Laboratoire des Sciences de la Terre - ENS de Lyon - Université Lyon 1*.

De Oliveira E. (2003). *J. Braz. Chem. Soc. 14, 174*.

Delmore J.E., Appelhans A.D. (1991). « Surface ionization : chemistry defines the physics ? ». Proceedings of the A.O. Nier symposium on inorganic mass spectrometry, *Durango, Colorado*.

Do T. (2016). Évaluation des performances de la chromatographie sur couche mince haute performance (HPTLC) dans l'analyse (qualitative et quantitative) des métabolites secondaires dans les extraits naturels, *université Nice-Sophia Antipolis, Communauté d'Agglomération Pays de Grasse, 170 p*.

Droua Z. (2017). Structure de la matière, *Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 73 p*.

Dupeux M. (2004). Science des matériaux, *Université Joseph Fourier de Grenoble, 373 p*.

Dupuis E. (2020). Détermination précise de la composition isotopique et élémentaire d'échantillons nucléaires par couplage de l'électrophorèse capillaire à un spectromètre de masse à source plasma et à multicollection, *Sorbonne Université- Paris, 241 p*.

Références bibliographiques

« E »

Ehlers G.E. and Blatt H., (1997). Petrology, Igneous sedimentary and metamorphic. CBS publishers and distribution.4596/1-A new delhi-11000, India.

« F »

Favre G. (2008). Etude des réactions "ions - molécules" en phase gazeuse dans les dispositifs de collision-réaction : Application à la résolution directe des interférences spectroscopiques en ICP-MS, *UNIVERSITÉ D'EVRY VAL D'ESSONNE*, 148 p.

François J. (1999). « La classification périodique des éléments chimiques », *Université Lyon 2 - UMR GRIC équipe COAST*.

Fuger D. (2011). Mise en application de processus analytique complexe, *Université de Strasbourg*, 27 p.

« G »

Gaboury D. (2006). Signature en éléments traces des pyrites hydrothermales : résultats, implications génétiques et développement expérimental, *CERM-CONSOREM, Résumés de conférences : Géosciences Abitibi 2006*, p.11-20.

Gendrame C. (2018). La microsonde électronique de Castaing, *Université de Lorraine*.

Giner Martínez-sierra J., Galilea San Blas O., Marchante Gayón J. M. & García Alonso J. I. (2015). Sulfur analysis by inductively coupled plasma-mass spectrometry: A review. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 108, 35–52.

Goldschmidt V. M., (1923). Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente. *Skrifter utg. av det Norske Visenskaps-Akademii i Oslo I. Mat.-Naturv. Klasse*, 2, p. 1–17.

Gross J. H. (2011). Mass Spectrometry, *Heidelberg: Springer*, 753 p.

Gupta J.S. (1987). *Talanta* 34, 1043.

« H »

Références bibliographiques

Hasegawa T., Umemoto M., Haraguchi H., Hsieh C. et Montaser A. (1992). Fundamental Properties of Inductively Coupled Plasma. In *Inductively Coupled Plasma in Analytical Atomic Spectrometry, 2nd ed., A. Montaser and D.W. Golightly.*

Hässig M. (2014). Processus d'obduction : quelle ampleur, quelle durée, quelle(s) cause(s) ? Le cas de la branche nord de la Néotéthys en Anatolie et Petit Caucase (Turquie, Arménie), *Université Nice Sophia Antipolis, 333 p.*

Hetzel P., Bataille D. (2016). LES ENJEUX STRATÉGIQUES DES TERRES RARES ET DES MATIÈRES PREMIÈRES STRATÉGIQUES ET CRITIQUES.

Heumann K. G. (1992). Isotope dilution mass spectrometry (IDMS) of the elements, *Mass Spectrometry Reviews, 11, 41–67.*

« J »

Jackson K., Stanley S. (2007). rocks to results, *Australie, 83 p.*

« K »

Klinkenberg H., Van der Wal S., De Koster Chris. et Bart J. (1998). On the use of inductively coupled plasma mass spectrometry as an element specific detector for liquid chromatograph : optimization of an industrial tellurium removal process. *Journal of Chromatography A, Netherlands, 794, p.219–232.*

Koudhair C. (2015). Géochimie, *université Batna 2, 48 p.*

« L »

Lamble K.J., Hill S.T. (1998). *Analyst 123, 103R.*

Létolle R. (1996). Pour une histoire de la Géochimie. Travaux du Comité français d'Histoire de la Géologie, *Comité français d'Histoire de la Géologie, 3ème série (tome 10), pp.1-6.*

Longerich H.P. et Diegor W. (2001). Introduction to Mass Spectrometry. *Department of Earth Sciences and Centre for Earth Resources Research, Memorial University of Newfoundland, of Mineralogical Association of Canada Short Course 29, Vancouver, BC., p.1-19.*

Références bibliographiques

Louni-Hacini A. (2002). La transition du magmatisme calco-alcalin au magmatisme alcalin dans l'Oranie (Algérie nord occidentale), *UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE*, 184 p.

« M »

Marmi R. (2019). Géochimie prospective.

McNaught A. D. and Wilkinson A. (1997). IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), *Blackwell Scientific Publications, Oxford*.

Medjouel W. (2019). الكشف عن تركيبة عينة من صخور منطقة ورقلة بواسطة الاشعة, *Ouargla*, 49 p.

Melvin A. E. (2020). Geochemical classification of elements, *DSPMU UNIVERSITY, RANCHI*.

Mialle S. (2011). Développements analytiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation pour l'analyse isotopique de faibles quantités, *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*, 221 p.

Millard, A. (2010). Méthodologie combinant la fusion automatisée à la chromatographie d'extraction pour la dissolution de l'uranium dans des échantillons environnementaux pour la détermination par spectrométrie de masse, *Mémoire de maîtrise. Université Laval*.

Moy A. (2019). Contribution à la modélisation physique du dosage des actinides par microanalyse électronique, *Université Montpellier II*, 183 p.

« P »

Pelleter A. (2013). L'île de Mayotte, archipel des Comores (France) : caractérisation pétrogéochimique des laves et pétrogenèse des mélilitites à olivine, 40 p.

Pilot J. (1974). Les isotopes en géologie, *Université de Paris-VI*, 155 p.

Potin-Gautier M., and Paucot H. (2010). ICP-MS : couplage plasma induit par haute fréquence – spectrométrie de masse. *Techniques de l'ingénieur Spectrométries*.

Références bibliographiques

Potts P. J., Ellis A. T., Kregsamer P., Strelci C., West M. et Wobrauschek P. (1999). X-ray fluorescence spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 14, n° 11, p. 1773–1799.

Pramoda G. (2018). SAMPLING TECHNIQUES.

« R »

Rankama K., & Sahama T.G. (1950). Geochemistry. *University of Chicago Press, Chicago, 912 pp.*

Rodiouchkina K. (2018). Development of a multi-collector inductively coupled plasma mass spectrometry method for measurement of stable sulphur isotope ratios in aerosol sulphate, *Uppsala University, 41 p.*

Rosado J. (2013). Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides, *Université Paris Sud - Paris XI, 125 p.*

Rospabe M. (2019). Etude pétrologique, géochimique et structurale de la zone de transition dunitique dans l'ophiolite d'Oman : identification des processus pétrogénétiques à l'interface manteau/croûte, *Université Paul Sabatier - Toulouse III, 623 p.*

Rouessac F., Rouessac A., Cruché D. et Ourisson G. (2004). Analyse chimique : Méthodes et techniques instrumentales modernes. *Paris : Dunod, P : 223.*

« S »

Scerri E. R. (2007). « The periodic table: its story and its significance », *Published by Oxford University Press, Inc.*

Settouti N. (2015). Le réductionnisme en chimie quantique et les grandes contradictions du tableau périodique avec la mécanique quantique et le rôle du data mining, *Université ABOU BEKR BELKAÏD-TLEMCEN, 112 p.*

Références bibliographiques

Sjastad K-E., Simonsen S. et Andersen T. (2012). Studies of SRM NIST glasses by laser ablation multicollector inductively coupled plasma source mass spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytic Atomic Spectrometry*, 27, p.989-999.

« T »

Tague P. (2019). Caractérisation pétrologique et géochimique des roches mafiques et ultramafiques de la ceinture de Colomb-Chaboullié (Baie-James), *université du Québec à Chicoutimi*, 215 p.

Thomas R. (2002). A Beginner's Guide to ICP-MS : Part X- detectors (Tutorial).

« U »

Uo M., Wada T. et Sugiyama T. (2015). Applications of X-ray fluorescence analysis (XRF) to dental and medical specimens, *Japanese Dental Science Review*, vol. 51, no 1, p. 2-9, févr.

« W »

Walters A. et al. (2011). Rare Earth Elements. *British Geological Survey*.

White W. M. (2009). *Geochemistry*, 660 p.

Whitty-Léveillé L. (2016). Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS.

Wieser M. E., Schwieters J. B. (2005). The development of multiple collector mass spectrometry for isotope ratio measurements, *International Journal of Mass Spectrometry*, 242(2-3), 97-115.

Woodhead J., Hellstrom J., Paton C., Greig A. et Mass R. (2008). A guide to depth profiling and imaging applications Laser Ablation ICP-MS in the Earth Sciences: of LA-ICP-MS. Current Practices and Outstanding Issues, *Mineralogical Association of Canada Short Course 40, Vancouver, BC.*, p.135-145.