

Géochimie isotopique

Cours :

Spectrométrie de Masse : principes et instruments -
Techniques de préparation des échantillons et séparation
chimique, protocoles analytiques

Acquisition et traitement des données

TP : visite des instruments (CRPG) .

TD : Traitement de données.

Etienne Deloule CRPG-CNRS // deloule@crpg.cnrs-nancy.fr

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Géochimie isotopique

Préparation des échantillons :
Quels échantillons pour répondre à quelles questions ?



Quel est l'âge de la terre ?

Quel est l'âge des continents et des océans ?

Où trouver du Cuivre et du Zinc ?

Quelle était la température des océans à l'archéen ?

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Géochimie isotopique

Quelles méthodes ou quels outils
pour répondre aux mêmes questions ?



Quel est l'âge de la terre ?

Quel est l'âge des continents et des océans ?

Où trouver du Cuivre et du Zinc ?

Quelle était la température de la terre archéenne

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

1) Stratégie d'échantillonnage

L'échantillonnage est important pour la collecte des données
et pour l'analyse et l'interprétation des résultats.

Les choix que vous faites ... sont autant de limites aux conclusions que vous pourrez tirer, à la confiance avec laquelle vous les formulerez et au crédit que les autres leur accorderont (Miles et Huberman, 1994).

Les questions initiales :

- Combien d'échantillons inclure dans mon étude?
- Quels critères devrais-je utiliser pour les choisir
- Combien d'analyses faire ?

Les réponses à ces questions:

- Le nombre nécessaire pour obtenir des réponses significatives
- Les critères qui reflètent les objectifs de votre étude.
- Le nombre nécessaire pour obtenir les informations que vous recherchez, dans les limites de vos ressources (humaines, matérielles et de temps).

La stratégie d'échantillonnage va introduire une démarcation claire entre les études quantitatives et les études qualitatives.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

1) Stratégie d'échantillonnage

Etudes quantitatives / études qualitatives.

Etude qualitative

Nombre échantillons restreints
analysés en profondeur
échantillons ciblés
et non aléatoires,
sous ensemble plus spécifique,

attention particulière au caractère
unique, spécifique.
les échelles employées adaptées
pour tenir compte des variations
individuelles.

Etude quantitative

grand nombre d'échantillons
indépendamment de leur contexte
(signification statistique).
échantillonnage aléatoire

échelles normalisées, nombre
restreint de dimensions
préétablies.
Analyse statistique :
tendances médianes - moyennes et
écarts type.

«l'échantillonnage, c'est regarder attentivement une partie d'une chose afin
d'en apprendre plus sur la chose dans son entier.»

- ➔ faire la distinction entre les stratégies d'échantillonnage ciblées et aléatoires
- ➔ la nature exacte d'un échantillonnage ciblé peut évoluer au cours de l'étude.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

1) Stratégie d'échantillonnage

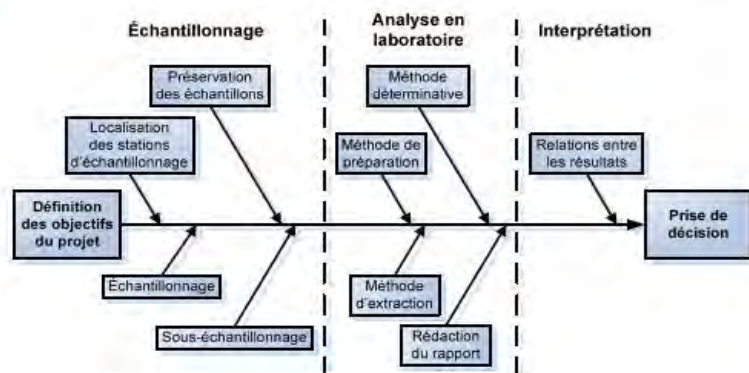
Stratégies d'échantillonnage (d'après Patton, 1990)

Type Utilité

Échantillonnage probabiliste aléatoire	Représentativité: La taille de l'échantillon est fonction de la population et du niveau de confiance désiré.
1. Échantillonnage aléatoire simple	Permet la généralisation à partir de l'échantillon vers la population qu'il représente.
2. Échantillonnages aléatoires stratifiés et en catégories	Permettent d'augmenter le degré de confiance pour les généralisations à des sous-groupes ou secteurs particuliers.
Échantillonnage ciblé (exemples)	Tient compte de la variabilité: la taille des échantillons vise l'information en profondeur plutôt qu'en largeur.
1. Échantillonnage homogène	Concentre, réduit, simplifie la variation (par ex. 8 basaltes alcalins cénozoïques).
2. Échantillonnage en chaîne (séquentiel)	Recherche de cas similaire au premier cas étudié.
3. Échantillonnage par cas extrêmes	Acquisition de connaissances par les manifestations exceptionnelles du phénomène étudié
4. Échantillonnage par cas types	Fait ressortir ce qui est normal ou moyen.
5. Échantillonnage ciblé aléatoire	Renforce la crédibilité à l'échantillon quand la cible potentielle est trop vaste.
6. Échantillonnage ciblé stratifié	Tient compte des sous-groupes; facilite les comparaisons.
7. Échantillonnage par critères	Tous les cas qui satisfont à un certain critère; utile pour la mesure qualitative.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

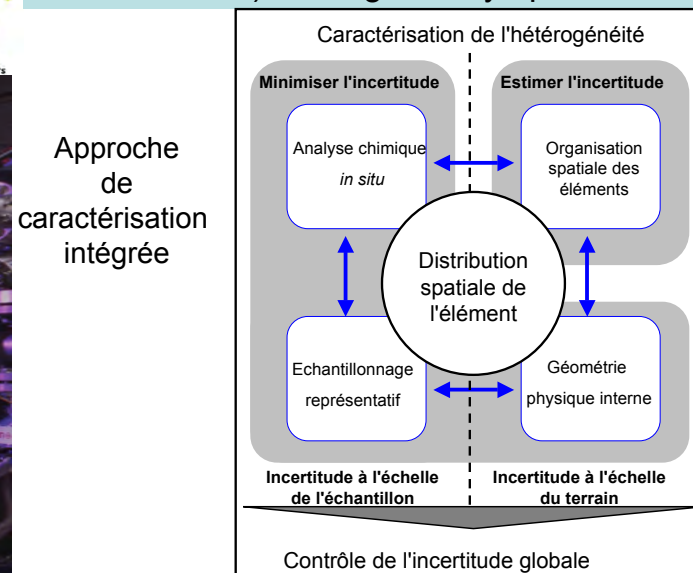
2) Stratégie analytique



Chaîne des activités séquentielles influençant la qualité des données de caractérisation, adapté de Crumling (2004)

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

2) Stratégie analytique

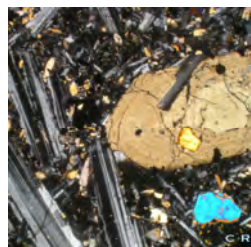


Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

2) Stratégie analytique

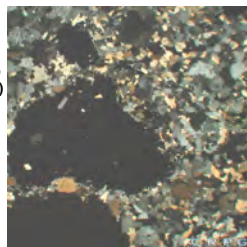


Grès (Bas-Rhin)



Basalte demi-deuil (Puy Loup, Auvergne)

Amphibolite (Massif de Bohême, Rép.Tchèque)



Taille d'échantillon à traiter en fonction de la granulométrie

Taille des grains	Echantillon
fins [$<1\text{mm}$, 1mm]	100-500 g
moyens [1mm , 1cm]	1-2 kg
grossiers [1cm , 1dm]	2-10 kg
Porphyritique [1mm , 3mm]	500 g - 1 kg
Porphyritique [3mm , 6mm]	2 - 10 kg

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Prélèvements des échantillons

Solides

Affleurement
Fragment rocheux
Carotte
Sable, sols,...

Suspensions

Solides fins
Colloïdes

Liquides

Eaux
effluents,
autres liquides

Géométrie du site
Possibilité d'accès,

Prélèvement sur site

Où, en quelle quantité

Normes et règles d'échantillonnage

Débit, courant,
profondeur

Séparer les phases collectées

Trier
Tamiser

Décanter
Filtrer
Centrifuger

Nécessité de transporter et de conserver

Réduction de la masse et prétraitement de l'échantillon

Pour éviter les effets pépites :
Fragmentation, comminution
Tamisage, Homogénéisation
Division

Pour éviter la dénaturation par oxydation,
échauffement, réduction, voltilisation :
Atmosphère neutre, vide, froid, acidifier ou
basifier, sécher, lyophiliser

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Prélèvements des échantillons

Choix de stockage et de récipient

Pour éviter la dénaturation par : réactions photochimiques
Réactions avec le récipient, Absorption ou perte d'eau

Récipient opaque, Plastique ou verre, Hermétique

Séparer les phases collectées

Homogénéisation

broyage analytique, Tamisage,
porphyrisation, Homogénéisation

Dissolution

Dissolution totale ou sélective,
directe ou après fusion

Concentration-purification

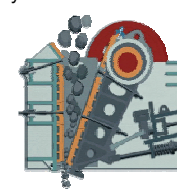
Solvant Résine...

Analyses

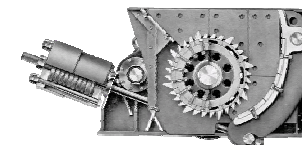
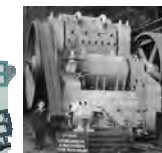
Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Broyage des échantillons

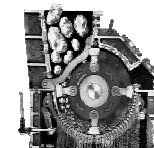
Broyeur à Machoires



Broyeur à cylindre.



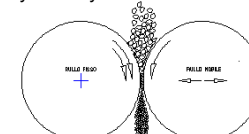
Broyeur à Marteaux



Broyeur à couteaux



Broyeur à cylindres



Spécialement prévue pour le broyage secondaire.
Particulièrement avantageuse pour broyer des
roches de dimensions de 1 à 4 mm et obtenir des
sables de $0\pm 0,6\text{ mm}$ ou $0\pm 0,3\text{ mm}$.
Peut être utilisée pour broyer de la roche d'un
calibre de 10-12 mm

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

pulvérisation



Broyeur à anneaux



Mortier d'agate.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Mise en solution

Mise en solution par voie humide :

Acide Fluorhydrique HF: dissout la silice H_2SiF_6 (l) SiF_4 (g)
dangereux, sels insoluble de Ca, Mg, ... volatiles B, As, Ge, Sb

Acide Chlorhydrique HCl: peu utilisé seul, sauf pour les carbonates.

Acide Nitrique HNO_3 : mise en solution des sulfures, arséniures.
 HNO_3 HCl (1:3) : eau régale, mise en solution des métaux lourds

Acide Perchlorique HClO_4 : acide le plus fort. Seul les alcalins sont insolubles.
Reprise en HCl dilué. Oxydation de MO. Dangereux.

Acide Sulfurique H_2SO_4 : oxydant, mais forme des sulfates peu solubles.
utilisé en mélange avec HF, notamment pour doser le F.

Mise en solution des silicates :

Avec perte de silice Mélange HClO_4 : HF à 200°C

Sans perte de silice HF seul, HF-HCl

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Mise en solution

Mise en solution des silicates :

Avec perte de silice Mélange HClO_4 : HF à 200°C

Sans perte de silice HF seul, HF-HCl

Mise en solution des minéraux réfractaires :

Sulfures : dissolution en H_2SO_4

Sulfates : fusion avec Na_2CO_3

Silicates: zircon, tourmaline, béryle, topaze, disthène, ..

Oxydes : corindon, rutile, spinelles (Al ou Cr)...

mise en solution en bombe (110-250°, 80 - 300 10^5 Pa)

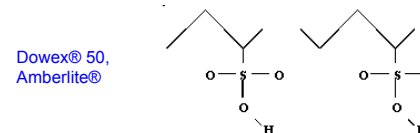
Fusion au métaborate ($\text{Li}_2\text{O B}_2\text{O}_3$), reprise en HCl ou HNO_3

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Séparation chimique

Séparations par Résines organiques échangeurs d'ions

Echangeurs cationiques : ce sont en général des polymères organiques* contenant des fonctions $-\text{C}-\text{OH}=\text{O}$ ou $-\text{SO}_3\text{H}$ (acide sulfonique) de la forme :



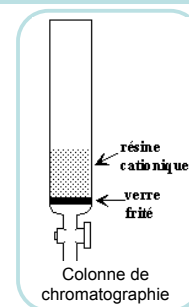
H est échangeable avec un ion métallique tel que Me^{n+} selon :
 $\text{Me}^{n+} + n \text{R}-\text{H} \rightleftharpoons \text{R}_n\text{Me} + n\text{H}^+$

Une résine cationique retient mieux les cations de charge ionique plus élevée,
par exemple la fixation des ions va diminuer dans le sens
 $\text{Th}^{4+} > \text{Ac}^{3+} > \text{Ra}^{2+} > \text{Fr}^+$

(éléments de la 7ème période de rayon ionique équivalent)

ou à charge ionique constante, les cations de rayon ionique plus grand :

$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+$
 $R(A) \quad 1,69 \quad 1,48 \quad 1,33 \quad 0,95 \quad 0,6$

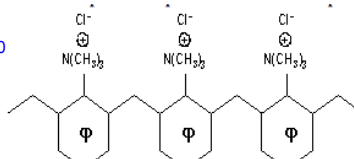


Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

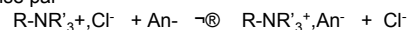
Séparation chimique

Résines anioniques : polymères organiques, genre styrène ou divinyl-benzène avec des groupements NH_3^+ dans lesquelles le contre-ion est de type Cl^- ou OH^- .

Dowex® 1X,
Amberlite®IRA400
BioRad® AG1 ...

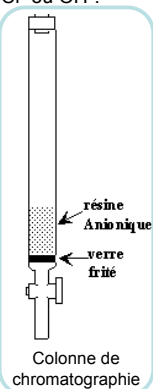


l'échange ionique qui va se produire peut alors être schématisé par



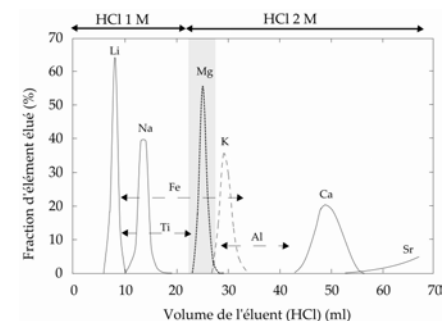
On peut séparer un grand nombre de cations sur des résines anioniques en complexant le cation sous formes anioniques mono ou multichargées,

par exemple séparation du Pa d'avec Th en milieu HF
Pa \Rightarrow $[\text{PaF}_6]^{3-}$ fortement fixée // Th $^{4+}$ ne forme pas de complexes.



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

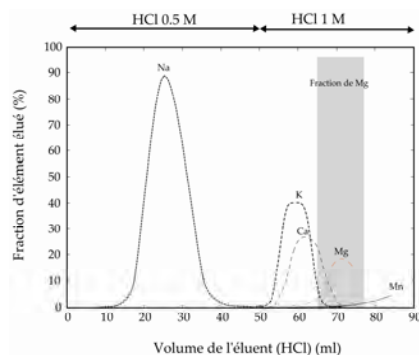
Séparation chimique



Courbes d'élué des cations obtenues avec le protocole chimique développé par Brenot (2006) pour une séparation efficace du Mg de la matrice sur ~2,4 ml de résine cationique AG50W-X12.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

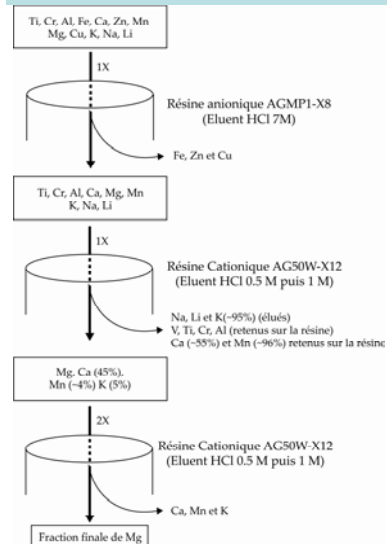
Séparation chimique



Courbes d'élué des cations obtenues avec le protocole chimique développé par Emile Bolou-Bi (2009) pour une séparation efficace du Mg en présence de Ca dans la matrice sur ~2,4 ml de résine cationique AG50W-X12.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

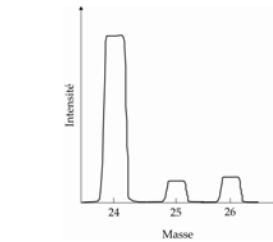
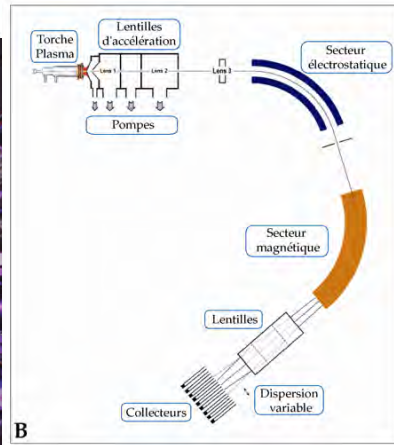
Séparation chimique



Résumé des différentes étapes de la chimie séparative du Mg développée pour une purification efficace et rapide du Mg de la matrice.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Mesure des isotopes du Mg



Spectre de masse du magnésium.

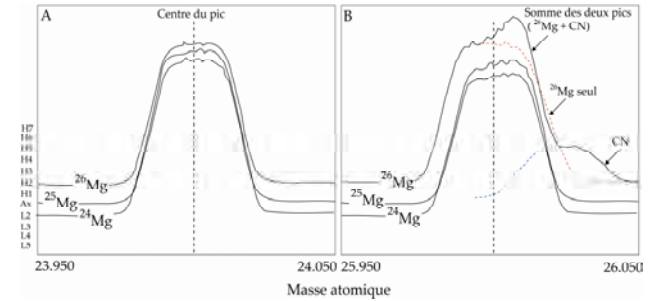
B
Schéma simplifié du spectromètre de masse MC-ICPMS Nu Plasma utilisés pour les mesures des compositions isotopiques du magnésium à l'ENS de Lyon.

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Mesure des isotopes du Mg

Type	Interférents
Isobarique	Al, Na
Polyatomiques	$^{12}\text{C}_2\text{H}^+$, $^{12}\text{C}_2\text{H}_2^+$, $^{12}\text{C}^{13}\text{C}^+$, $^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$, NaH^+
Divalents	$^{48}\text{Ca}^{2+}$, $^{48}\text{Ti}^{2+}$, $^{50}\text{V}^{2+}$, $^{50}\text{Cr}^{2+}$, $^{52}\text{Cr}^{2+}$

Les interférents potentiels sur les isotopes du magnésium.



Effet de l'interférence du C-N de masse 26 sur le spectre du 26Mg obtenu avec l'Isoprobe.

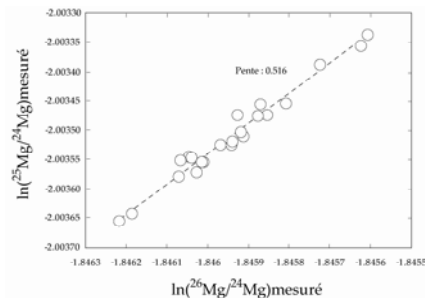
Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Mesure des isotopes du Mg

Fractionnement instrumental

$$\alpha_{\text{int}}^{25/24} = \frac{\left(\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{mesuré}}}{\left(\frac{^{25}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{réel}}} \quad \alpha_{\text{int}}^{26/24} = \frac{\left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{mesuré}}}{\left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}} \right)_{\text{réel}}}$$

$$\alpha_{\text{int}}^{25/24} = \left(\alpha_{\text{int}}^{26/24} \right)^{\beta} \quad \text{avec } \beta, \text{ le coefficient de fractionnement de masse.}$$

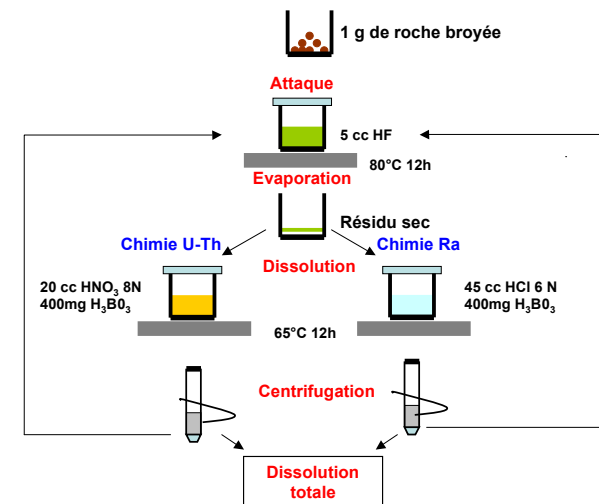


Mesure de β , le coefficient de fractionnement de masse instrumental

Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

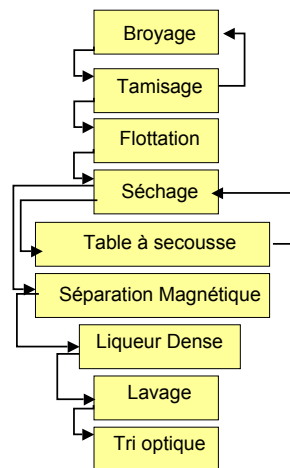
Mise en solution (suite)

Mise en solution d'un basalte pour l'analyse U-Th-Ra



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Séparation des minéraux

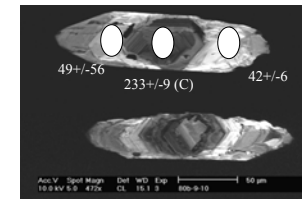
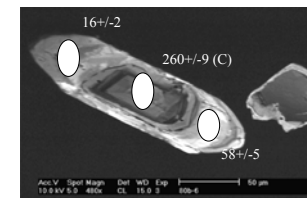


Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

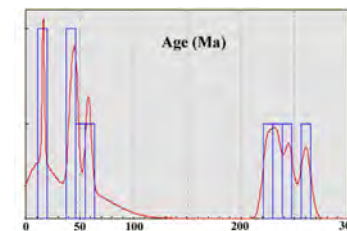
Datation sur Zircons

Typical zircon morphology :

- a magmatic core eroded
- 2 homogeneous overgrowth rims clear and dark in CL, with low Hf contents and low Th/U ratios.

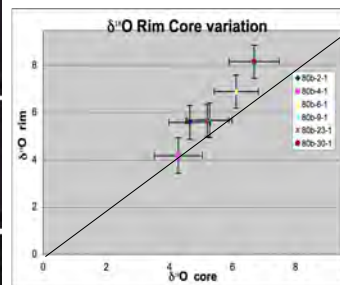
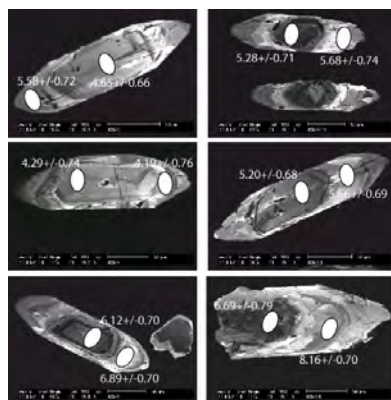


Echantillon NA 01 80b



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

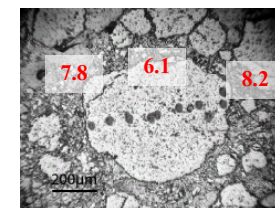
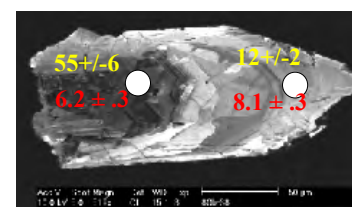
$\delta^{18}\text{O}$ sur Zircons



Instruments et méthodes chimiques et physiques: Géochimie isotopique

Comparaison avec les zircons

Corrélation $\delta^{18}\text{O}$ - âges U-Pb



Les variations de la composition isotopique ($\delta^{18}\text{O}$) des zircons démontrent l'ouverture du système lors de la formation de sur croissance.

Les corrélations observables entre la composition isotopique des zircons et celles des minéraux métamorphique (grenat) permet de dater les différentes phases métamorphiques, donc de donner plus de signification aux âges/

Etienne Deloule, AREVA-NC/BG-Mines, 18 mars 2010