Reconstitution chimique des paléofluides par spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser. Applications aux fluides alpins et aux fluides de bassins

Cécile Fabre

▶ **To cite this version:**

Cécile Fabre. Reconstitution chimique des paléofluides par spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser. Applications aux fluides alpins et aux fluides de bassins. Sciences de la Terre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2000. Français. NNT : 2000NAN10129 . tel-01746481

HAL Id: tel-01746481

https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746481

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

52702

SC N2000 129 B

Faculté des Sciences

UMR 7566

U.F.R. S.T.M.P.
Ecole Doctorale :
RP²E (Ressources, Produits, Procédés et Environnement)

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I
en Sciences de l'Univers
par

Cécile FABRE

Reconstitution chimique des paléofluides par spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser Applications aux fluides alpins et aux fluides de bassins

Soutenance publique le 22 septembre 2000

Membres du jury :		
Président	Mr J.L. Leroy	Professeur, Université Henri Poincaré, Nancy
Rapporteurs	Mr P. Philippot	Directeur de Recherches, CNRS, Paris VII
	Mr D. Banks	Maître de Conférences, Leeds
	Mr P. Mauchien	Ingénieur de Recherches, CNAM, CEA, Saclay
Directeurs de thèse	Mme M.C. Boiron	Chargée de Recherches, CNRS, UMR G2R, Nancy
	Mr J. Dubessy	Directeur de Recherches, CNRS, UMR G2R, Nancy
Examinateurs	Mr B. Fritz	Directeur de Recherches, CNRS, CGS, Strasbourg
	Mr B. Poty	Directeur de Recherches, CNRS, UMR G2R, Nancy

AVANT PROPOS

Au moment de conclure cette thèse, je souhaite remercier de nombreuses personnes qui m'ont permis de réaliser et d'arriver au bout de ce travail.

Tout d'abord, je tiens à remercier très chaleureusement mon directeur et ma directrice de thèse pour m'avoir donné la chance de travailler sur un sujet si motivant et plein de surprises :

** Un merci à mon directeur de thèse Jean Dubessy pour m'avoir permis de commencer, dès ma maîtrise, une étude à la fois novatrice et passionnante sur l'étude de « petites bulles d'eau ». Son aide et son esprit toujours à l'affût de la moindre solution possible, m'ont aidée à avancer quotidiennement dans ce travail de longue haleine et où les trouvailles ont été nombreuses.*

** Un grand merci à ma directrice de thèse Marie-Christine Boiron, pour avoir accepté d'être ma "chef" durant ces dernières années. Je lui dois beaucoup pour les études des inclusions fluides. Son écoute de tous les jours et son soutien constant, m'ont aidé d'une grande aide.*

Je souhaite remercier tous les membres du jury, qui ont accepté de juger ce travail : madame M.C Boiron, et messieurs D.Banks, J.Dubessy, B.Fritz, J Leroy, P.Mauchien, P.Philippot et B. Poty.

Je tiens par ailleurs à remercier Bernard Poty et Patrick Landais pour m'avoir accueillie dès mon stage de maîtrise, au sein du laboratoire du CREGU, et tous les membres administratifs et techniques du CREGU – UMR G2R pour leur aide de tous les jours.

Je remercie vivement :

- Le CEA pour son soutien lors du développement de l'ablation laser-spectrométrie d'émission optique.

- Le laboratoire du LSLA de Saclay et en particulier, J.L. Lacour et P. Mauchien, pour avoir initier le projet de l'étude et leur aide technique permanente pour l'avancement de nos travaux.

- Alain Moissette pour son aide lors de mes premières études en ablation laser.

- David Banks pour m'avoir permis de séjourner au sein de son laboratoire à Leeds, lors de mon initiation à la technique d'écrasement-lessivage, pour ses nombreuses données obtenues sur les quartz des Alpes. Merci également de m'avoir accueillie chez lui.

D'autres personnes m'ont aidée pendant l'élaboration et la rédaction de ce mémoire, je tiens à leur présenter mes sincères remerciements : Michel Cathelineau pour ses avis éclairés concernant la géochimie des fluides, et son aide quant à la réflexion que demandait la synthèse de mon sujet de thèse. Bernard Poty pour sa bonne humeur et ses réflexions sur le sujet vaste qu'est la circulation des fluides dans les cavités alpines. Je le remercie pour m'avoir donné de son temps afin de discuter des mystères de la création des quartz et des multiples travaux qu'il reste à entreprendre ces 100 prochaines années. Patrick Mauchien pour ses conseils avisés concernant la rédaction de la partie analytique de ce mémoire. Je remercie K. Schmulovich du

laboratoire de minéralogie expérimentale de Moscou, pour ses inclusions fluides synthétiques. Pour leurs études des bassins sédimentaires, je remercie Régis Mathieu et Donatienne Derome pour leurs commentaires lors de l'intégration de leurs nombreuses données analytiques. Concernant l'étude des inclusions vitreuses, merci à Aliouka Chabiron pour son précieux travail. Merci à Sylvie Decitre et Laurent Tissandier pour leurs aides lors de mes synthèses de verres silicatés, et leurs « legs » de standards.

Je souhaite présenter un grand merci à Patrick Lagrange pour ses conseils avertis pour le rendu de mon travail, et la bonne humeur qu'il m'a toujours témoignée.

****

Je pense qu'un travail ne peut être sérieux que s'il est entrecoupé de nombreux fous rires. Et je peux avouer qu'il l'a été à de nombreuses reprises. Aussi, c'est bien le moment de remercier plus que chaleureusement diverses personnes et nombreux thésards (actuels ou anciens), alors dans l'ordre d'arrivée (? ?).

Les « Grands » comme Régine et Jacques sans qui l'ambiance n'aurait pas été la même. Pour leurs avis, certes scientifiques, mais surtout ceux plus délirants sur la vie des étudiants et des chercheurs au sein d'un laboratoire (! ! !) ou autres sujets plus farfelus.

Les « Anciens » : Régis et Aliouka pour les longues discussions sur des sujets parfois moins sérieux que d'autres et leurs conseils « d'anciens ». Un merci très mérité à Régis.

Tous les doctorants de « ma génération », pour avoir partagé ces trois années d'effort (et de réussite). En particulier Bocar pour ses réflexions philosophiques, sa patience exemplaire et son sourire de tous les jours.

*Ceux de la « génération suivante » et de la « dernière génération » et plus particulièrement : Damien (*), Delphine (?) et les Stéphanes (Stéphane ($) et Stéphane (X)). Pour le simple fait de savoir que l'on peut compter sur eux. Pour les délires que l'on a eus ensemble. Merci pour les soirées qui se finissent tard le matin, après des discussions à 2F. Pour les fous rires au quotidien (les mails et les photos de grand intérêt), les réflexions sans intérêt (les « Martine », les proverbes du jour et les expressions de certains...), les repas improvisés de Dam (avec fromage ET vin) et ses nombreux dépannages.*

Pour nos rigolades passées et à venir..... Merci donc à la petite bande, sans qui la vie aurait paru plus tristounette. A tout ce qui a fait le charme de ces années.

Merci à mes Parents, à Marc et Annie et à Chantal d'être venus en ce jour particulier.

Voilà, la thèse est finie. Mes plus tendres pensées vont à Anthony, comme tous les jours passés ces dernières années.

Ceci est pour Toi, pour m'avoir toujours soutenue et pour la vie pétillante que tu m'apportes. ♥♥♥.

RESUME

La composition chimique des fluides géologiques peut être décrite dans le système H_2O-gaz-sels. Les travaux réalisés au CREGU puis dans l'unité G2R ont permis de bien reconstituer la composition des paléofluides dans le système H_2O-CO_2-CH_4-N_2-H_2S-NaCl. L'objectif de ce travail est d'inclure les sels alcalins et alcalino-terreux (NaCl, KCl, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$), condition nécessaire pour caractériser les équilibres entre fluides et minéraux.

Pour atteindre cet objectif, une méthodologie d'analyse localisée des inclusions fluides par spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser a été développée, en utilisant un prototype, issu d'une collaboration avec le LSLA (Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique) du CEA et fabriqué par la société Dilor.

L'utilisation de divers standards (minéraux, verres et inclusions synthétiques) a permis d'établir plusieurs types de courbes de calibrage. Des quantifications directes de concentrations d'un élément pour l'analyse de solides et des calibrages pour des estimations de rapports cationiques (Na/K, Na/Li, Na/Ca, Ca/Mg, Ba/Sr...) pour l'application aux inclusions fluides ont été réalisées.

L'intégration de données complémentaires obtenues sur les mêmes objets grâce à la microthermométrie et la spectroscopie Raman (gaz et chlorinité) permet de connaître la composition globale des inclusions fluides. Les premières applications concernent l'étude d'inclusions fluides de quartz de cavités du massif alpin et ont permis d'obtenir des informations précieuses quant aux paléo-circulations des fluides ayant percolé dans les massifs cristallins externes alpins. Les variations de compositions chimiques des fluides alpins traduisent l'existence passée de mélanges entre différents pôles de fluides. Trois pôles ont été identifiés : un pôle riche en lithium, un pôle riche en calcium et un pôle à dominance sodique. Il ne semble donc pas exister un réservoir homogène, mais plutôt des mélanges locaux de fluides à partir de ces pôles. Ces processus ont probablement eu lieu par intermittence et lors de pulses locaux. Les températures de piégeage des fluides du granite sont comprises entre 330°C et 420°C pour des pressions estimées pour l'ensemble des localités entre 2800 bars et 3600 bars. Les profondeurs estimées, en considérant un régime lithostatique, sont comprises entre 10.4 et 13.3 km.

Des analyses d'inclusions fluides témoins d'interactions socle-couverture (gisement d'uranium à Caramal, Australie et à Oklo, Gabon) ont permis la reconstitution de la composition chimique des paléofluides présents dans les bassins sédimentaires. Elle met en évidence des phénomènes de mélange et/ou de dilution entre différents pôles pour le site de Caramal, et différentes générations de fluides aux compositions contrastées pour les fluides ayant circulé autour du réacteur d'Oklo.

Les premières applications sur des solides montrent qu'il est possible de quantifier le lithium dans différents minéraux (quartz, verre silicaté, mica).

Mots-clefs : LIBS, inclusions fluides, paléocirculation, composition chimique, Alpes

ABSTRACT

Chemical composition of geological fluids can be described in the H_2O-gas-salt system. Previous studies at CREGU and in the G2R laboratory have permitted to reconstruct the palaeofluid composition in the H_2O-CO_2-CH_4-N_2-H_2S-NaCl system. The aim of this work consists in the addition of the alkaline and alkaline-earth species (NaCl, KCl, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$), which is a necessary condition to characterise the chemical equilibrium between fluid and mineral.

An analytical technique of single fluid inclusions, based on optical emission spectrometry coupled to laser ablation (LIBS) has been developed, using a prototype. This work is the result of collaboration with the LSLA (Laboratory of Analytical Laser Spectroscopy) at Saclay (CEA, France) and the Dilor firm.

Using different standards (minerals, synthetic glasses and synthetic fluid inclusions): different calibration curves were established. Direct quantification of element concentrations for analysis on solids and estimations of cationic ratios (Na/K, Na/Li, Na/Ca, Ca/Mg, Ba/Sr...) for the applications on fluid inclusions has been carried out. The integration of additional values obtained on the same samples, using microthermometry (salinity) and Raman spectroscopy (gas and chlorinity) allowed to determine the global composition of fluid inclusions.

First applications were performed on fluid inclusions from quartz samples, collected in alpine clefts in the Mont-Blanc massif. Significant data concerning the palaeo-circulation of fluids have been obtained. The variations of the chemical compositions of the alpine fluids demonstrate mixing between different end-members (Li-rich, Ca- rich and Na-rich), thus the existence of a homogenous fluid reservoir seems improbable. Fluid mixing is intermittent and local. Pressure – temperature conditions of trapping are estimated in the range of 2800 - 3600 bars and 330° and 420°C respectively, which correspond to estimated depths of 10.4 and 13.3 km, considering a lithostatic pressure.

Studies of fluid inclusions in sedimentary basin have permitted the reconstitution of chemical composition of the palaeofluid (Caramal, Australia and Oklo, Gabon). The existence of mixing and/or dilution processes between several end-members for Caramal zone has been demonstrated. The presence of different generations of fluids, with contrasted compositions for the Oklo area, has been also described.

This new analytical tool has been tested on solids. First analyses demonstrate that it is possible to quantify lithium in different matrixes (for example, quartz, glass and mica).

Key words : LIBS, fluid inclusions, chemical composition, palaeo-circulation, Alps

TABLE DES MATIERES

AVANT PROPOS 3

RESUME 7

ABSTRACT 9

TABLE DES MATIERES 11

TABLE DES ILLUSTRATIONS 19

INTRODUCTION GÉNÉRALE 27

CHAPITRE I : LE DÉVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE LIBS 31

I. ETAT DE L'ART DANS L'ANALYSE DES INCLUSIONS FLUIDES 33

1. INTRODUCTION 33
2. MICROTHERMOMÉTRIE 33
3. SPECTROSCOPIE VIBRATIONNELLE RAMAN : ANALYSE DES GAZ 35
4. ANALYSE DU CONTENU IONIQUE D'INCLUSIONS FLUIDES INDIVIDUELLES 36
4.1. RADIATIONS RAYONS X ET γ 36
4.1.1. SEM (microscopie électronique à balayage) 36
4.1.2. PIXE / PIGE (microsonde nucléaire) 36
4.1.3. SXRF et SXFMA (microsonde photonique) 37
4.1.4. SIMS (sonde ionique) 38
4.2. ABLATION LASER 39
4.2.1. La microsonde laser 39
4.2.2. Sonde laser et spectrométrie de masse 39

4.2.3. Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS) 39
5. TECHNIQUES D'ANALYSES GLOBALES D'INCLUSIONS FLUIDES 41
5.1. TECHNIQUE DITE D'ÉCRASEMENT-LESSIVAGE 41
5.1.1. Extraction des lixiviats 41
5.1.2. Analyse des lixiviats 41
5.1.3. Validations, reproductibilité et sources d'incertitudes 42
5.2. ETUDES DES ISOTOPES SUR INCLUSIONS FLUIDES 42
6. CONCLUSION SUR L'ANALYSE DU CONTENU IONIQUE DES INCLUSIONS FLUIDES 43

II. SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE COUPLÉE À L'ABLATION LASER 45

1. PRINCIPES DE LA MÉTHODE LIBS 46
1.1. PRINCIPE GÉNÉRAL 46
1.2. LES SOURCES D'EXCITATION 47
1.3. LE PROCESSUS D'ABLATION - LASER 47
1.3.1. Interaction laser-matière 48
1.3.2. Création du plasma 48
a. Vaporisation 48
b. Définition du plasma 49
1.3.3. Expansion du plasma 49
1.4. LES PROCESSUS RADIATIFS ET LEUR ANALYSE 49
2. LES APPLICATIONS DU LIBS DANS DIFFÉRENTS DOMAINES 50
2.1. LES SOLIDES 51
2.2. LES LIQUIDES 53
2.3. LES GAZ 54
3. L'APPAREIL LIBS UTILISÉ AU SEIN DU LABORATOIRE 57
3.1. INTRODUCTION 57
3.2. LA SOURCE EXCITATRICE : LASER ND-YAG 57
3.3. L'OBJECTIF DE FOCALISATION 59
3.4. LE SPECTROMÈTRE 60
3.5. LE SYSTÈME DE DÉTECTION 60
3.6. LES PARAMÈTRES TEMPOREL 61
3.7. OBSERVATION DE L'ÉCHANTILLON 61
4. OPTIMISATION ET RÉGLAGE 62
4.1. LE LASER 62
4.2. LES RÉGLAGES DÉPENDANT DE L'OBJECTIF CASSEGRAIN 62
4.2.1. Réglage de l'objectif Cassegrain utilisé 62
4.2.2. Couplage objectif – trajet du laser 63

4.2.3. Couplage objectif - spectromètre 64
4.3. OPTIMISATION DU FLUX D'ARGON 64
5. CONCLUSION SUR L'ANALYSE LIBS 65

III. FACTEURS INFLUENÇANT L'INTENSITÉ D'ÉMISSION OPTIQUE 67

1. PRINCIPE ANALYTIQUE DU LIBS 67
2. LA PUISSANCE LASER 68
3. GÉOMÉTRIE DE L'ABLATION 69
4. LE GAZ PRÉSENT DANS LA CELLULE D'ABLATION 70
5. TEMPÉRATURES MOYENNES D'EXCITATION DU PLASMA 71
6. MÉTHODE DE CALCUL DE LA TEMPÉRATURE MOYENNE D'EXCITATION DU PLASMA... 71
6.1. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DU PLASMA SUR LES RAPPORTS D'INTENSITÉS DE RAIES D'ÉMISSION OPTIQUE 72
6.2. INFLUENCE DE L'ARGON SUR LA TEMPÉRATURE MOYENNE DU PLASMA 73
6.3. EFFET DE LA LARGEUR DE LA FENTE DU SPECTROGRAPHE 73
6.4. EFFET DE PROFONDEUR SUR LA MESURE DE LA TEMPÉRATURE MOYENNE DU PLASMA 74
6.5. INFLUENCE DES MATRICES 75
6.5.1. Température moyenne du plasma sur du cuivre métal 75
6.5.2. Température moyenne du plasma dans des verres synthétiques 75
6.5.3. Température moyenne du plasma sur solution libre 76
6.6. COMPARAISONS DES DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES MOYENNES DU PLASMA 77
7. CONCLUSION POUR LA MÉTHODOLOGIE 79

IV. LE CALIBRAGE DE LA MÉTHODE LIBS POUR L'ANALYSE D'INCLUSIONS FLUIDES 81

1. LES STANDARDS UTILISÉS 81
1.1. LES VERRES SYNTHÉTIQUES ET LES MINÉRAUX 81
1.2. LES INCLUSIONS FLUIDES SYNTHÉTIQUES 84
2. LES TRANSITIONS ÉLECTRONIQUES UTILISÉES 85
3. LA PROCÉDURE DE CALIBRAGE 88
4. LES COURBES DE CALIBRAGE 89
4.1. LES ÉLÉMENTS PRÉSENTANT UNE AUTO-ABSORPTION DE LA RAIE D'ÉMISSION CHOISIE 89
4.1.1. Définition de l'auto-absorption 89
4.1.2. Conséquences sur le traitement de spectre 90
4.1.3. Calibrages du sodium, du lithium et du potassium 91

4.2. ELÉMENTS NE PRÉSENTANT PAS D'AUTO-ABSORPTION 93
5. REPRODUCTIBILITÉ ET RÉPÉTABILITÉ 94
5.1. RÉPÉTABILITÉ 94
5.2. REPRODUCTIBILITÉ 95
6. LES LIMITES DE DÉTECTION 96
7. COURBES DE CALIBRAGE DE RAPPORTS CATIONIQUES 97
8. ETUDES DE MÉTAUX DANS DES INCLUSIONS FLUIDES 103
8.1. EXEMPLE D'INCLUSIONS FLUIDES LOCALISÉES DANS DES VEINES DE QUARTZ 103
8.2. INCLUSIONS FLUIDES SYNTHÉTIQUES RICHES EN FER 103
9. DISTRIBUTIONS DES RAPPORTS CATIONIQUES DANS DES INCLUSIONS FLUIDES SYNTHÉTIQUES 104
10. CONCLUSION SUR LE CALIBRAGE 107

V. RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE D'INCLUSIONS FLUIDES 109

1. LES DIFFÉRENTES DONNÉES À ACQUÉRIR POUR LA RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PALÉOFLUIDES 109
1.1. LA CHLORINITÉ PAR LA MICROTHERMOMÉTRIE 109
1.2. LA CHLORINITÉ PAR LA SPECTROSCOPIE RAMAN 109
1.3. ESTIMATIONS PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES CONCENTRATIONS DU CO_2 DISSOUS, DES IONS BICARBONATES ET IMPLICATIONS POUR LE CALCUL DU pH 111
1.3.1. Estimation du CO_2 dissous 111
1.3.2. Analyse des bicarbonates 115
1.3.3. Estimation du pH d'inclusions fluides à température ambiante 117
2. LE CALCUL DES CONCENTRATIONS IONIQUES 117
3. EXEMPLE TYPE DE RECONSTITUTION ET ERREURS OBTENUES SUR LE CALCUL DES MOLALITÉS 118
4. CONCLUSIONS SUR LA RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DU FLUIDE 123

CHAPITRE II : APPLICATIONS AUX CIBLES GÉOLOGIQUES 125

VI. FLUIDES CRUSTAUX DU MASSIF DU MONT-BLANC 129

1. GÉOLOGIE DES FENTES ALPINES 129
1.1. SIGNIFICATION DES FENTES ALPINES 129
1.2. PRÉSENTATION DES LOCALITÉS ÉTUDIÉES 131
1.3. PARAGENÈSES DES FENTES ALPINES ET DES ROCHES ENCAISSANTES 133
1.3.1. Paragenèse de la roche encaissante saine : le granite sain 133
1.3.2. Paragenèse d'altération du granite au contact des fentes 134
1.3.3. Associations minérales dans les cavités 135
2. PALÉOFLUIDES DES FENTES ALPINES 137
2.1. DONNÉES ANTÉRIEURES 137
2.1.1. Travaux de Poty (1969) 137
2.1.2. Travaux de Poty et al. (1974) 138
2.1.3. Travaux de Mullis et al. (1994) 138
2.1.4. Travaux de Marshall (1995) et Marshall et al., (1998) 139
2.1.5. Travaux de Poty et Cathelineau (2000) 141
2.2. LES DONNÉES ANALYTIQUES 142
2.2.1. Données microthermométriques 142
a. Echantillon des Mottets 143
b. Echantillon de Bochard 143
c. Echantillon de quartz Pte Améthystes 143
d. Echantillon de P.Kurz 144
e. Echantillon de C.Cristaux 144
f. Echantillon de P.Joseph 144
g. Echantillon de Hellbronner 144
h. Echantillon de Très les Eaux 145
i. Echantillon de La Gardette 145
j. Conclusion sur les données microthermométriques 146
2.2.2. Etudes menées en spectroscopie Raman 149
a. Estimation de la chlorinité par spectroscopie Raman 149
b. Etude des gaz par spectroscopie Raman 151
2.2.3. Comparaison des chlorinités et implications concernant la présence de gaz 153
a. Echantillon des Mottets 154
b. Echantillon de Pte Améthystes 154

c. Echantillon de P.Kurz 154
d. Echantillon de C.Cristaux 155
e. Echantillon de Hellbronner 155
f. Echantillon de Très les Eaux 155
2.2.4. Estimations du CO_2 dissous, des ions bicarbonates et implications sur la détermination du pH des inclusions fluides du massif du Mont-Blanc 157
a. Estimation des concentrations en CO_2 dissous 157
b. Estimation des concentrations en bicarbonates 158
c. Estimation du pH des paléofluides à température ambiante 159
2.2.5. Détermination par LIBS des cations présents dans la phase aqueuse 161
a. Rappel sur la technique LIBS 161
b. Distributions des rapports cationiques 162
c. Conclusion sur les évolutions de rapports cationiques 177
2.2.6. Les analyses globales sur les lixiviats obtenus par écrasement lessivage 180
a. Les données d'écrasement-lessivage 180
b. Comparaisons des données LIBS et des données d'écrasement-lessivage 182
2.2.7. Composition globale (H_2O±sels±gaz) des inclusions fluides 186
3. RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE LA PHASE AQUEUSE DES PALÉOFLUIDES 189
3.1. COMPOSITIONS CHIMIQUES MOYENNES DES PALÉOFLUIDES 189
3.2. COMPOSITIONS CHIMIQUES DES INCLUSIONS FLUIDES INDIVIDUELLES 191
3.2.1. Echantillon des Mottets 192
3.2.2. Echantillon de Bochard 192
3.2.3. Echantillon de quartz de Pte Améthystes 196
3.2.4. Echantillon de P.Kurz 197
3.2.5. Echantillon de C.Cristaux 197
3.2.6. Echantillon de P.Joseph 200
3.2.7. Echantillon de Hellbronner 200
3.2.8. Echantillon de Très les Eaux (massif des Aiguilles Rouges) 203
3.2.9. Echantillon de La Gardette (massif des Grandes Rousses) 203
3.3. ÉVOLUTION DE LA CHIMIE DES FLUIDES PIÉGÉS DANS LES QUARTZ DES CAVITÉS ALPINES DES MASSIFS CRISTALLINS EXTERNES 206
3.4. CONCENTRATIONS EN ÉLÉMENTS MAJEURS LE LONG DU PROFIL D'ÉTUDE CHOISI 208
4. IMPLICATIONS GÉOCHIMIQUES 209
4.1. APPLICATION À LA GÉOTHERMOMÉTRIE 209
4.1.1. Les différents géothermomètres et leurs principes 209
a. Le géothermomètre Na/K : le système « Deux feldspaths alcalins-KCl-NaCl-H_2O » 209
b. Le géothermomètre Na-K-Ca 210

c. Le géothermomètre Na-Li 211
4.1.2. Géothermométrie appliquée aux fluides alpins étudiés 212
4.2. SIGNIFICATION DES ANALYSES RÉALISÉES À TEMPÉRATURE AMBIANTE ET SIMULATION THERMODYNAMIQUE PAR LE CODE DE CALCUL EQ3/6 216
4.2.1. Equilibre de la solution piégée avec le minéral hôte 216
4.2.2. Saturation de la calcite : étude du fluide de Bochard 217
4.2.3. Estimations de pH du fluide de Bochard à température ambiante 217
4.2.4. Estimations du pH du fluide de Bochard à plus haute température 217
4.3. ESTIMATIONS DES CONDITIONS PRESSION-TEMPÉRATURE 218
4.3.1. Le principe du tracé des isochores 218
4.3.2. Interprétation des isochores 218
4.4. COMPARAISONS DES PALÉOFLUIDES DES CAVITÉS ALPINES ÉTUDIÉES AVEC DIFFÉRENTS FLUIDES DE LA CROÛTE TERRESTRE 220
5. BILAN SUR LES CIRCULATIONS DE FLUIDES DANS LE MASSIF DU MONT-BLANC 224

VII. CIRCULATION DE FLUIDES DANS UN BASSIN SÉDIMENTAIRE 228

1. INTRODUCTION 228
2. FLUIDES DE BASSIN DU GISEMENT URANIFÈRE DE CARAMAL (AUSTRALIE) 228
2.1. CONTEXTE GÉOLOGIQUE 228
2.2. RÉSULTATS OBTENUS POUR LE GISEMENT DE CARAMAL 228
2.3. RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES PALÉOFLUIDES 230
3. FLUIDES DANS DES VEINES DE QUARTZ-CALCITE DANS LE BASSIN DE FRANCEVILLE (GABON) 231
3.1. INTRODUCTION 231
3.2. LES DONNÉES ANALYTIQUES OBTENUES POUR LE SITE D'OKLO 232

VIII. APPLICATIONS AUX SOLIDES 234

1. L'INTÉRÊT DU LIBS POUR L'ANALYSE DU LITHIUM 234
2. APPLICATIONS AUX INCLUSIONS VITREUSES DU GISEMENT D'URANIUM DE STRELTSOVKA 234
3. ESTIMATION DU LITHIUM DANS DU QUARTZ 236
3.1. ETUDE DE PROFILS DE LITHIUM DANS DES AURÉOLES DE CROISSANCE DE QUARTZ . 236
3.2. CORRÉLATIONS ENTRE PRÉSENCE DE LITHIUM ET INTENSITÉ LUMINEUSE EN CATHODO-LUMINESCENCE : ÉTUDE DE QUARTZ HYDROTHERMAUX 239

CONCLUSION GÉNÉRALE **242**

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES **248**

ANNEXE I : TESTS STATISTIQUES **260**

ANNEXE II : PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES **266**

ANNEXE III : DONNEES ANALYTIQUES **274**

PUBLICATION **296**

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Liste des Figures

Chapitre I

Figure II-1: Principe de l'ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique, pour l'étude localisée d' inclusions fluides 45
Figure II-2 : Appareillage utilisé par Cremers pour l'analyse de liquide par LIBS 53
Figure II-3 : Schéma du prototype utilisé en émission optique couplée à l'ablation laser 58
Figure II-4 : Profil de l'intensité du laser avant et après le filtre spatial 58
Figure II-5 : Objectif Cassegrain d'après Turell et Corset, (1996) 59
Figure II-6 : Schéma du principe des paramètres temporels 61
Figure II-7 : Image de la distribution de la fluorescence du laser obtenue sur papier blanc au point de focalisation 63
Figure II-8 : Cratères d'ablation obtenus dans du cuivre métal après dix tirs laser 64
Figure II-9 : Schéma de la cellule d'argon réalisée pour le prototype de LIBS 65
Figure III-1 : Cratères d'ablation laser obtenus dans du cuivre métal, et microphotographie électronique à balayage après 5 tirs laser 69
Figure III-2: Profil d'un cratère après un tir laser sur du quartz, d'après Boiron et al., (1991) et microphotographie électronique à balayage (20 tirs laser) 70
Figure III-3 : Spectre d'émission optique obtenu après un tir laser dans du cuivre métal 72
Figure III-4 : Variation de la température d'excitation du plasma en fonction du nombre de tirs 74
Figure III-5 : Spectre d'émission optique obtenu dans un verre synthétique silicaté contenant plusieurs pourcents d'oxydes de cuivre 76
Figure III-6 : Spectre d'émission optique obtenu dans une solution libre cuivrée 76
Figure IV-1: Transitions électroniques pour l'élément sodium d'après Chpolski (1978) et Barechewitz (1971) 85
Figure IV-2 : Transitions électroniques pour l'élément lithium d'après Chpolski, (1978) et Barechewitz (1971) 86
Figure IV-3 : Spectre d'émission optique obtenu pour une ablation réalisée sur un seul tir laser (spectromètre centré à 685 nm) dans un verre synthétique. Les raies choisies pour les études de Ca, Mg, Li et Na sont indiquées 87
Figure IV-4 : Spectre d'émission optique obtenu pour une ablation réalisée sur un seul tir laser (spectromètre centré à 385 nm) dans un verre synthétique. Les raies choisies pour les études de Ca et de Mg sont indiquées 87
Figure IV-5 : Spectre d'émission optique obtenu pour une ablation réalisée sur un seul tir laser (spectromètre centré à 385 nm) dans un verre synthétique. Les raies choisies pour les études de Ca, Ba et Sr sont indiquées 88
Figure IV-6 : Effet de l'auto-absorption sur le doublet d'émission du sodium à 588.9 et 589.5 nm et mis en évidence sur un spectrographe à échelle (®Mechelle) 90
Figure IV-7 : Intensité du doublet non résolu du sodium (589 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques et mise en évidence de l'auto-absorption 91

Figure IV-8 : Intensité de la raie du lithium (670 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques ou des minéraux et mise en évidence de l'auto-absorption 92
Figure IV-9 : Intensité de la raie du potassium (766.5 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques 93
Figure IV-10 : Intensité de la raie du d'émission du calcium (second ordre de 393.3 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques 93
Figure IV-11 : Intensité de la raie du d'émission du magnésium (280.7 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques 94
Figure IV-12 : Intensité de la raie du d'émission du barium (455.4 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques 94
Figure IV-13 : Représentation schématique des différentes conditions d'ablation d'inclusions fluides 97
Figure IV-14 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(ppm) /Ca(ppm) sur des verres synthétiques et des inclusions fluides synthétiques. R^2 correspond au coefficient de régression de la droite D_1 98
Figure IV-15 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(ppm) /Li(ppm) sur des verres synthétiques, des inclusions fluides synthétiques et des minéraux. R^2 correspond au coefficient de régression de la droite D_1 99
Figure IV-16 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(ppm)/K(ppm) sur des verres synthétiques, des inclusions fluides synthétiques et des minéraux 100
Figure IV-17 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(mole)/Mg(mole) (spectromètre centré à 685 nm) sur des verres synthétiques 100
Figure IV-18 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ca (mole)/Mg(mole) (spectromètre centré à 685 nm) sur des verres synthétiques 101
Figure IV-19 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ca (mole)/Mg(mole) (spectromètre centré à 385 nm) 101
Figure IV-20 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ba(mole)/Sr(mole) (spectromètre centré à 385 nm) sur des verres synthétiques 101
Figure IV-21 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ca(mole)/Sr(mole) (spectromètre centré à 385 nm) sur des verres synthétiques 102
Figure IV-22 : Spectre d'émission optique obtenu dans une inclusion fluide naturelle (quartz du Brésil) 103
Figure IV-23 : Spectre d'émission optique obtenu dans une inclusion fluide synthétique, les différentes raies d'émission caractéristiques du fer sont encadrées 104
Figure IV-24 : Histogramme des distributions des rapports cationiques obtenus dans une inclusion fluide synthétique, pour un rapport Ca/Mg=1 104
Figure IV-25 : Histogramme des distributions des rapports cationiques obtenus dans une inclusion fluide synthétique, pour un rapport Na/Ca=1 105
Figure IV-26 : Histogramme des distributions des rapports cationiques obtenus dans une inclusion fluide synthétique, pour un rapport de Na/K=1 105
Figure IV-27 : Histogramme des distributions des rapports cationiques moyens obtenus pour plusieurs inclusions fluides d'un même échantillon de quartz, pour un rapport de Na/Li=20 106

Figure V-1: Spectres Raman de la bande de l'eau normalisés : eau pure et inclusion salée (intensité à 3450 cm^{-1} plus intense) *110*

Figure V-2 : Courbes de calibrage de la bande de l'eau dans des inclusions fluides par rapport à la chlorinité (d'après Lhomme et al., 1999 et Lhomme et al., 2000) *111*

Figure V-3 : Spectre obtenu par microspectrométrie Raman, dans la phase liquide de l'inclusion fluide de Camperio après la $ThCO_2$. Les bandes du CO_2 et de l'eau sont annotées *112*

Figure V-4 : Droites de calibrage de la molalité du CO_2 dans la phase aqueuse en fonction du rapport des aires CO_2/H_2O *115*

Figure V-5 : Spectres Raman obtenus pour les différentes solutions de carbonates, utilisées pour le calibrage de la concentration en bicarbonate dans la phase liquide d'inclusions fluides *116*

Figure V-6 : Droite de calibrage des teneurs en mole de HCO_3^- *116*

Figure V-7 : Exemple de reconstitution de la phase liquide d'une inclusion fluide naturelle *121*

Figure V-8 : Variations minimales des molalités représentées dans le diagramme ternaire Na-K-Ca *122*

Figure V-9 : Variations minimales des molalités représentées dans le diagramme ternaire Ca-K-Li *122*

Chapitre II

Figure VI-1: Carte de localisation des différents échantillons de quartz de fentes alpines dans le massif du Mont-Blanc (échantillonnés par B. Poty) *132*

Figure VI-2 : Cristallisation de l'association des minéraux la plus couramment rencontrée dans les cavités du massif du Mont-Blanc (modifié d'après Poty, 1969) *136*

Figure VI-3 : Gradients P-T estimés par Marshall et al. (1995) *141*

Figure VI-4 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité des ***Mottets*** *147*

Figure VI-5 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité de ***Bochard*** *147*

Figure VI-6 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides des localités de ***Pte. Améthystes*** *et de* ***P. Kurz*** *147*

Figure VI-7 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides des localités de ***C. Cristaux*** *et de* ***P.Joseph*** *147*

Figure VI-8 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité ***Hellbronner*** *148*

Figure VI-9 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité de ***Très les Eaux*** *148*

Figure VI-10 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité de ***La Gardette*** *148*

Figure VI-11 : Diagramme mettant en relation Tfg et les Th des inclusions fluides étudiées dans le massif du Mont-Blanc (1:Ayt Ougougdal et al., 1997 ; 2: Marshall et al. (veinesStilpnomélane-épidote-quartz, 1998) *148*

Figure VI-12 : Diagramme ternaire CO_2-CH_4-N_2 des gaz présents dans les inclusions fluides du massif du Mont-Blanc, d'après les analyses réalisées en spectroscopie Raman 152
Figure VI-13 : Illustration des différences obtenues entre les concentrations en chlorure déduites des études réalisées en spectroscopie Raman et en microthermométrie. Les inclusions fluides cerclées correspondent à des spectres Raman au rapport signal/bruit faible 156
Figure VI-14 : Spectre obtenu par microspectrométrie Raman, dans la phase liquide d'une inclusion fluide de P. Kurz 157
Figure VI-15 : Spectres Raman obtenus dans la phase aqueuse d'inclusions fluides naturelles présentant la bande du bicarbonate, du CO_2 et celle de l'eau 159
Figure VI-16 : Deux spectres d'émission optique obtenus dans une inclusion fluide individuelle de l'échantillon de Pte Améthystes. Les deux spectres ont été enregistrés avec deux types de filtres différents limitant ou coupant certaines raies d'émission 161
Figure VI-17 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon des ***Mottets*** 165
Figure VI-18 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon des ***Mottets*** 165
Figure VI-19 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Bochard*** 166
Figure VI-20 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Bochard*** 166
Figure VI-21 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Pte Améthystes*** 167
Figure VI-22 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Pte Améthystes*** 167
Figure VI-23 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***P.Kurz*** 169
Figure VI-24 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***P.Kurz*** 169
Figure VI-25 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***C.Cristaux*** 170
Figure VI-26 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***C.Cristaux*** 170
Figure VI-27 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***P.Joseph*** 172
Figure VI-28 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***P.Joseph*** 172
Figure VI-29 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Hellbronner*** 173
Figure VI-30 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Hellbronner*** 173
Figure VI-31 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Très les Eaux*** 175
Figure VI-32 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Très les Eaux*** 175
Figure VI-33 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***La Gardette*** 176
Figure VI-34 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***La Gardette*** 176
Figure VI-35 : Diagrammes récapitulatifs des rapports cationiques Na/Li-Na/Ca obtenus pour les différentes inclusions fluides étudiées dans le massif du Mont-Blanc, suivant leur contexte géologique 178
Figure VI-36 : Diagramme schématique des évolutions des rapports cationiques Na/Li-Na/Ca des fluides suivant leur contexte géologique 179
Figure VI-37 : Comparaisons des rapports cationiques obtenus par la technique LIBS et par la méthode d'écrasement-lessivage (CL) 183
Figure VI-38 : Histogramme de comparaison des rapports molaires Na/Li, Na/Ca et Na/K obtenus par LIBS et par écrasement-lessivage (« crush-leach » :CL) 185

Figure VI-39 : Diagramme ternaire des compositions globales moyennes des inclusions fluides des quartz Q_1 des fentes alpines étudiées dans le massif du Mont-Blanc 187
Figure VI-40 : Reconstitution moyenne (en mole/ kg H_2O) de la phase aqueuse (cations, LIBS) des inclusions fluides étudiées pour chaque localité, et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs..... 190
Figure VI-41 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (molalités des cations) des inclusions fluides des ***Mottets*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*..... 193
Figure VI-42 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides des ***Mottets***..... 193
Figure VI-43 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Bochard*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*... 194
Figure VI-44 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Bochard***..... 194
Figure VI-45 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Pte Améthystes*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*..... 195
Figure VI-46 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Pte Améthystes***..... 195
Figure VI-47 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***P.Kurz*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*..... 197
Figure VI-48 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***P.Kurz***..... 197
Figure VI-49 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***C.Cristaux*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs* 198
Figure VI-50 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***C.Cristaux***..... 198
Figure VI-51 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***P.Joseph*** *et représentés schématiquement sous forme de pourcentages relatifs* .. 200
Figure VI-52 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***P.Joseph***..... 200
Figure VI-53 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Hellbronner*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs* 201
Figure VI-54 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Hellbronner***..... 201

Figure VI-55 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Très les Eaux*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs* *203*

Figure VI-56 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Très les Eaux*** *203*

Figure VI-57 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***La Gardette*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs* *204*

Figure VI-58 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***La Gardette*** *204*

Figure VI-59 : Diagramme ternaire Na-Ca-Li des compositions chimiques des inclusions fluides des quartz du massif du Mont-Blanc *206*

Figure VI-60 : Diagramme schématique Na-Ca-Li des compositions chimiques des fluides les quartz des fentes du Mont-Blanc *206*

Figure VI-61 : Molalités (par kg H_2O) moyennes des cations et du chlore dans les paléofluides étudiés (Mottets (a)=population if à Na/Ca élevé ; T.Eaux(b)= population if à Ca/Li<1 ; T.Eaux(c)= population if à Ca/Li>1) *207*

Figure VI-62 : Droite de détermination des températures d'équilibre du système Ab-Or-NaCl-KCl-H_2O étudié par Lagache et Weisbrod (1977) *209*

Figure VI-63 : Comparaisons des températures calculées suivant les données de Lagache et Weisbrod (1977) et de celles d'après Fournier et Truesdell (1973) *214*

Figure VI-64 : Utilisation du géothermomètre Na/Li (Verma et Santoyo, 1997) en comparaison du géothermomètre empirique Na/K (Lagache et Weisbrod, 1977) *214*

Figure VI-65 : Températures de piégeage des fluides déduites du géothermomètre expérimental Na/K de Lagache et Weisbrod (1977) avec indication des extrêmes *214*

Figure VI-66 : Isochores des différents paléofluides des Alpes analysés, et les gradients lithostatiques de 30°C/km, 33°C/km et 40°C/km *218*

Figure VI-67 : Comparaisons des rapports cationiques Na/K et Na/Li des paléofluides étudiés avec ceux des fluides de différents environnements géologiques et représentations des estimations des températures *222*

Figure VI-68 : Comparaisons des rapports cationiques Na/K et Na/Ca des paléofluides étudiés avec des fluides de différents environnements géologiques *222*

Figure VI-69 : Comparaisons des rapports cationiques Na/K et Cl/SO_4 des paléofluides étudiés avec ceux des fluides de différents environnements géologiques ① fluides de bassins pétroliers - ② fluides profonds de bassins sédimentaires - ③ sources chaudes intra-granitiques - ④ fluides de Soultz/Forêt - ⑤ fluides de systèmes géothermiques - ⑥ fluides de bassins évaporitiques *222*

Figure VI-70 : Récapitulatif des données obtenues sur les fluides des quartz de fentes alpines étudiées *225*

Figure VI-71 : Schéma récapitulatif des circulations de fluides dans les massifs cristallins externes alpins *226*

Figure VII-1: Spectre d'émission optique obtenu après un tir dans une inclusion de Caramal, présentant les raies d'émission caractéristiques du calcium (raie à 393 nm présente dans le second ordre du réseau) et du sodium (590 nm). Les autres pics sont à attribuer au silicium 228

Figure VII-2 : Spectre d'émission optique obtenu après un tir dans une inclusion fluide de Caramal, présentant les raies d'émission caractéristiques du calcium (393 nm) et du magnésium (290nm) 228

Figure VII-3 : Représentation des deux fluides principaux en fonction des molalités Cl/kg H_2O (obtenues par spectroscopie Raman), chaque carré représentant une inclusion fluide 229

Figure VII-4 : Diagramme ternaire H_2O (100%)-NaCl (50%)-$CaCl_2$+$MgCl_2$ (50%) des fluides du bassin de Caramal 230

Figure VIII-1: Spectre d'émission optique obtenu dans le verre d'une inclusion vitreuse de Streltsovka 234

Figure VIII-2 : Spectre d'émission optique obtenu dans le minéral piégé de l'inclusion vitreuse précédemment étudiée 235

Figure VIII-3 : Photographie réalisée en cathodoluminescence dans l'auréole d'un grain détritique de grès de Soultz 236

Figure VIII-4 : Spectres obtenus par LIBS sur le quartz détritique et le quartz des zones de croissance des grès de Soultz 237

Figure VIII-5 : Profil des rapports I(Li)/I(Si) obtenus par LIBS montrant les variations des rapports d'intensité des raies d'émission de Li sur Si, suivant le profil a-b 237

Figure VIII-6 : Photographie en cathodoluminescence du quartz QTM présentant une zonation très marquée du quartz, le profil a-b réalisé est représenté 239

Figure VIII-7 : Profil a-b des teneurs en lithium réalisé par LIBS dans le quartz hydrothermal zoné 239

Liste des Tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Températures et compositions eutectiques de différents systèmes H_2O-sels (Crawford, 1981) 34

Tableau II-1 : Eléments déterminés par LIBS dans les poudres et sols et leurs limites de détection 52

Tableau II-2 : Eléments déterminés par LIBS dans les métaux et leurs limites de détection 52

Tableau II-3 : Eléments déterminés par LIBS dans des échantillons liquides et leurs limites de détection 54

*Tableau II-4 : Eléments déterminés par LIBS dans des gaz et leurs limites de détection (*ldd en ppm)* 55

Tableau II-5 : Comparaison des performances de l'analyse localisée des solides par microsonde électronique et par ablation laser - spectrométrie d'émission optique (LIBS) 66

Tableau III-1: Comparaison des températures moyennes d'excitation du plasma pour du cuivre métal, des verres silicatés et une solution libre 77

Tableau III-2 : Tests de Student réalisés sur les températures moyennes d'excitation du plasma 77

*Tableau IV-1: Compositions des verres silicatés utilisés comme standards (pourcentages d'oxydes).*verres non utilisés pour les rapports Ca/Mg et Na/Ca. †Li en auto-absorption* 82

Tableau IV-2 : Compositions des verres silicatés utilisés pour le calibrage des éléments magnésium, barium et strontium (pourcentages d'oxydes) 83

Tableau IV-3 : Compositions des minéraux lithinifères utilisés lors du calibrage (pourcentages d'oxydes) 83
Tableau IV-4 : Concentrations cationiques des inclusions fluides synthétiques utilisées lors du calibrage (rapports molaires) 84

Chapitre II

Tableau VI-1 : Gammes des concentrations de chlorure (en mole/kg H_2O) obtenues par spectroscopie Raman, leur salinité correspondante, et le nombre d'inclusions fluides testées, pour les localités des fentes alpines du Mont-Blanc 149
Tableau VI-2 : Proportions relatives (exprimées en mole %) des différents gaz présents dans la phase volatile (n.d. non détecté) 151
Tableau VI-3 : Concentrations en CO_2 (mole/kg H_2O) dans la phase liquide d'inclusions fluides des Alpes, calculées par l'utilisation des deux droites de calibrage des méthodes utilisées 158
Tableau VI-4 : Estimations des concentrations en millimole de HCO_3^- dans la phase aqueuse d'inclusions fluides naturelles 159
Tableau VI-5 : Récapitulatif des concentrations en CO_2 dissous et HCO_3^- disponibles et des estimations du pH des paléofluides à température ambiante 160
Tableau VI-6 : Récapitulatif des données des inclusions fluides (if) du massif du Mont-Blanc 179
Tableau VI-7 : Teneurs en millimoles par litre des lixiviats des quartz du massif du Mont-Blanc obtenues par la méthode d'écrasement-lessivage, salinités en % pds eq. NaCl (données acquises en coll. avec D.Banks, Leeds) 181
Tableau VI-8 : Rapports molaires moyennés par échantillon (Na/Li, Na/Ca et Na/K) d'après les données LIBS (moyenne totale (M) ou modes (m)) et les données d'écrasement-lessivage (« crush-leach » : CL) 184
Tableau VI-9 : Compositions globales moyennes des inclusions fluides analysées dans les fentes alpines des massifs cristallins externes du Mont-Blanc (en mole %) 187
Tableau VI-10 : Compositions moyennes de la phase aqueuse (mole %) des inclusions fluides en pourcentages molaires relatifs d'après les données LIBS et celles des lixiviats 190
Tableau VI-11: Estimations de températures d'équilibre en °C calculées à l'aide des différents géothermomètres disponibles (rapport Na/K par technique globale) (☹ : estimations irréalistes)* 212
Tableau VI-12 : Estimations des pressions et températures de piégeage des fluides des massifs cristallins externes ainsi que les estimations de profondeurs d'enfouissement 219
Tableau VII-1 : Compositions chimiques des inclusions fluides typiques représentatives de chaque type de fluide, d'après Mathieu et al. (2000) 231

INTRODUCTION GENERALE

Les réactions chimico-minéralogiques de dissolution-précipitation à l'origine de la formation des roches ont lieu en présence d'une phase fluide. Cette phase fluide peut provenir de mélanges de plusieurs sources ou résulter d'immiscibilité. Après cristallisation, les minéraux sont souvent fracturés une ou plusieurs fois et ces fractures sont cicatrisées. Durant ces processus de formation du cristal et la fermeture des fractures, de petites quantités de fluides environnants sont généralement piégées sous forme d'inclusions fluides à l'intérieur même du cristal. Le type d'inclusions fluides le plus observé est un liquide de faible viscosité et une bulle de gaz. Le liquide est généralement une solution aqueuse contenant le plus souvent Na^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, Cl^- et HS^-, SO_4^{2-} ainsi que des éléments traces. Les gaz piégés sont en général $CO_2 \pm CH_4 \pm N_2 \pm H_2S$.

Au regard de leur origine et de leur histoire, les inclusions fluides représentent de réels témoins des circulations de fluides dans la croûte terrestre. Aussi, ce sont de précieux indices pour la compréhension des processus géologiques (notamment les variations de la température, de la pression, de la densité et de la composition des fluides qui ont formé ou traversé la roche). La quantification des paléo-interactions entre fluides et minéraux exige donc de caractériser la chimie de ces paléofluides. Or, un même cristal peut contenir de multiples générations d'inclusions fluides d'âge et de compositions différentes. Une méthode d'analyse localisée est donc nécessaire pour avoir une information géochimique interprétable.

Les techniques classiquement utilisées pour l'étude des inclusions fluides et développées dans les laboratoires de recherche depuis plus d'une vingtaine d'années, comme la microthermométrie qui renseigne sur la salinité globale des fluides et la nature du gaz dominant, et la spectroscopie Raman qui permet de déterminer les proportions de gaz, conduisent à estimer partiellement la composition globale des paléofluides.

L'analyse du contenu ionique est indispensable pour comprendre et modéliser les interactions fluide-roche. Différentes techniques d'analyse d'inclusions fluides existent déjà ou sont en cours de développement, mais leur coût reste onéreux et leur accès difficile (ICP-MS, PIXE, PIGE, SXRF...). Le laboratoire a choisi de développer une méthode relativement peu onéreuse et accessible à de nombreux laboratoires de Sciences de la Terre. Elle est basée sur le LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy).

La spectrométrie d'émission optique sur plasma produit par un laser pulsé (LIBS) développée au CEA/LSLA (Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique), avait pour but principal l'analyse d'échantillons solides, et en particulier des alliages pour des cartographies. Les premiers développements effectués au CEA/LSLA, puis grâce à un contrat européen regroupant le LSLA, le CREGU, la société Dilor et ainsi que d'autres partenaires européens ont permis de concevoir deux prototypes et de développer une méthodologie d'analyse élémentaire.

Les travaux rapportés ici retracent, d'une part les développements de cette nouvelle méthode d'analyse localisée du contenu ionique des inclusions fluides (alcalins, alcalino-terreux et métaux) par LIBS, et d'autre part les premières applications sur inclusions fluides naturelles et sur solides.

Dans le premier chapitre, le point sur l'état de l'art de l'analyse ponctuelle et globale d'inclusions fluides et une analyse critique des avantages et des inconvénients de ces méthodes sont présentés. Une étude des facteurs influençant les intensités d'émission optique obtenues en LIBS est développée, afin de pouvoir réaliser des courbes de calibrage par utilisation de différents types de standards (verres silicatés, minéraux et inclusions fluides synthétiques). Ces courbes de calibrage concernent des quantifications directes de concentrations d'un élément pour l'étude de solides et des estimations de rapports cationiques (Na/K, Na/Li, Na/Ca, Ca/Mg, Ba/Sr...) pour l'application aux inclusions fluides. Les données ainsi obtenues sur les rapports cationiques permettent de connaître la composition globale des inclusions fluides par l'intégration de données complémentaires obtenues sur les mêmes objets, grâce à la microthermométrie (salinité) et la spectroscopie Raman (gaz et chlorinité).

Le second chapitre traite des différentes applications à des cibles géologiques. Les premiers travaux ont porté sur l'étude d'inclusions fluides naturelles dans des quartz de cavités alpines. L'intégration des données provenant du LIBS, de la microthermométrie, et de la spectroscopie Raman permet une reconstitution de la composition chimique des différents fluides piégés dans les quartz des fentes du massif cristallin externe. L'objectif est d'apporter des contraintes en termes de sources de fluides, processus qui expliquent leur composition chimique et leurs conditions de piégeage (P-T-x).

D'autre part, des inclusions fluides témoins d'interactions socle-couverture (Caramal, Australie et Okélobondo, Gabon) et typiques de grands gisements d'uranium de type discordance, ont fait l'objet d'une analyse détaillée de leur composition chimique.

Des applications à des solides, et plus particulièrement la quantification du lithium sont présentées dans la dernière partie : estimation des teneurs en lithium dans des inclusions vitreuses du gisement d'uranium de Streltsovka (Russie) (de quelques ppm à plusieurs pourcents d'oxydes), profil de lithium dans des quartz zonés (Sierra de Guadarrama, Espagne) et dans des auréoles de croissance de grains détritiques (Soultz sous Forêts) (de l'ordre de la centaine de ppm).

CHAPITRE I : LE DEVELOPPEMENT DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE LIBS

I. ETAT DE L'ART DANS L'ANALYSE DES INCLUSIONS FLUIDES

1. Introduction

L'étude des inclusions fluides a fait l'objet d'un grand essor durant ces dernières décades, comme le montre le nombre important de travaux dans ce domaine. La connaissance de la chimie des paléofluides a pour but d'obtenir des données quantifiées pour modéliser les réactions entre fluides et minéraux et d'estimer les conditions pression-température-profondeur de circulation des différents types de fluides. La caractérisation des fluides est actuellement possible par les techniques désormais classiques comme la microthermométrie (Poty et al., 1976), mais elle a été complétée par des techniques plus pointues de microanalyses et des approches expérimentales et théoriques. Il est important de rappeler qu'un même cristal peut contenir des inclusions fluides d'âges et de compositions différentes, il faut donc faire la différence entre les techniques d'analyse globales et les techniques localisées à l'échelle de l'inclusion fluide.

Aussi, il est nécessaire de connaître les techniques analytiques déjà existantes concernant les inclusions fluides afin de pouvoir mettre en avant les progrès techniques, et ainsi faire le choix le plus judicieux pour développer une technique d'analyse localisée à l'échelle des inclusions fluides au sein du laboratoire.

Les paragraphes suivants mettent en avant un bilan de l'apport des différentes techniques d'investigations du contenu ionique des inclusions fluides. Un rappel concernant la microthermométrie est présenté ainsi que l'avancement des travaux concernant l'analyse détaillée de la composition chimique des inclusions fluides ces 15 dernières années. Les références bibliographiques sont le plus souvent extraites des synthèses effectuées par Boiron et Dubessy (1994) et Shepherd et Rankin (1998).

2. Microthermométrie

La microthermométrie consiste en la mesure des températures des changements de phases qui interviennent dans une inclusion fluide lors de son refroidissement ou de son chauffage. L'échantillon étudié consiste en un fragment de lame épaisse polie, épais d'environ 150 µm. Le matériel utilisé est un microscope optique à transmission, muni d'une platine permettant de refroidir jusqu'à -190°C et de chauffer jusqu'à 600°C (Chaix Meca, Poty et al., 1976).

Après calibrage de la platine microthermométrique, la précision aux basses températures ($T<20°C$) est de 0,1°C et de ± 2°C ou plus (± 5°C) pour les plus hautes températures ($T>400°C$).

Le refroidissement des inclusions fluides permet d'accéder à des paramètres importants concernant la nature des systèmes, et plus particulièrement l'estimation de la salinité globale du fluide par la mesure de la température de fusion de la glace et/ou d'hydrates de sels. Différentes températures sont alors importantes à connaître :

Tf glace : la température de fusion de la glace (fusion (L+V+S) du dernier glaçon) permet d'estimer une salinité exprimée en % poids équivalent NaCl à partir des données expérimentales (Bodnar, 1993) dans le cas des inclusions fluides (sans gaz) pour des concentrations en sels inférieures à la composition de l'eutectique. Il est important de signaler que la salinité peut être sur-estimée pour les inclusions fluides aquo-carboniques si on se trouve en présence de clathrates (hydrates de gaz) (Collins, 1979, Hedenquist et Henley, 1985).

Te : la température de l'eutectique (début de première fusion) permet de connaître le ou les différents cations présents dans la phase liquide (par exemple NaCl ± KCl ± $MgCl_2$ ± $CaCl_2$), l'eutectique étant caractéristique de la nature des sels dissous dans la phase aqueuse (voir Tableau I-1).

Système	Température eutectique (°C)	Composition eutectique % poids	Phases solides	Espèces observées
H_2O			H_2O	glace (g)
H_2O-NaCl	-21.2	23.2 NaCl	NaCl $2H_2O$ NaCl	hydrohalite (hh) halite (h) +g
H_2O-KCl	-10.6	19.7 KCl	KCl	sylvite (s) +g
H_2O-$CaCl_2$	-49.8	30.2 $CaCl_2$	$CaCl_2$ $6H_2O$	antarticite(a) +g
H_2O-$MgCl_2$	-33.6	21 $MgCl_2$	$MgCl_2$ $6H_2O$	$MgCl_2$ $6H_2O$ +g
H_2O-NaCl-KCl	-22.9	20.2 NaCl 5.8 KCl		hh + h +s + g
H_2O-NaCl-$CaCl_2$	-52	1.8 NaCl 29.4 $CaCl_2$		hh + h + a + g
H_2O-NaCl-$MgCl_2$	-35	1.56 NaCl 22.8 $MgCl_2$		hh + h + $MgCl_2$ $6H_2O$ + g

Tableau I-1 : Températures et compositions eutectiques de différents systèmes H_2O-sels (Crawford, 1981)

Tf sel : la température de fusion du sel (par exemple, Tf halite), dans le cas d'inclusions fluides contenant des sels solides, donne la salinité du fluide.

TH : la température d'homogénéisation totale (passage de L + V à L ou V) correspond à la température minimale de piégeage du fluide. Elle permet de déterminer la densité du fluide dans les systèmes H_2O-NaCl à partir des données expérimentales disponibles.

L'étude des hydrates est essentielle quant à l'exploitation des données microthermométriques. En effet, ces solides formés à basse température : hydrates de gaz (CO_2, CH_4, N_2 H_2S), hydrates de sels (Na, K, Ca, Mg, Li) (Dubessy et al. 1982, 1992) permettent la détermination des gaz et des sels présents en solution. Leurs déterminations sont donc importantes pour le choix du système H_2O-gaz-sels utilisé pour une interprétation des températures de fusion en terme de salinité des fluides.

3. Spectroscopie vibrationnelle Raman : analyse des gaz

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse ponctuelle très développée, au même titre que l'a été la microthermométrie. Le principe repose sur le phénomène de vibration des espèces moléculaires, lorsqu'elles sont excitées par une source lumineuse monochromatique. Ce phénomène est alors observé pour toute espèce polyatomique.

Cette méthode est principalement utilisée dans l'analyse de la phase gazeuse des inclusions fluides, et elle permet alors une identification des espèces dans le système C-O-H-N-S (Dubessy et al., 1989), comme les gaz CO_2, CH_4, N_2, H_2S, CO, ... Les études menées dans la phase aqueuse d'inclusions fluides ont montré qu'il était possible d'analyser des espèces polynucléaires telles que SO_4^{2-} ou des phases solides (carbonates, phophates, graphite, quartz,...).

4. Analyse du contenu ionique d'inclusions fluides individuelles

Depuis une quinzaine d'années, le nouveau défi analytique pour l'analyse des paléofluides consiste en la détermination du contenu ionique de la phase aqueuse. Les techniques sont pour la plupart en cours de développement. Ce paragraphe fait le point sur les techniques analytiques permettant l'étude à l'échelle des inclusions fluides individuelles.

4.1. Radiations rayons X et γ

4.1.1. SEM (microscopie électronique à balayage)

La microanalyse RX est couplée au microscope électronique à balayage (Ayora et Fontarnau, 1990, Ayora et al., 1994) : l'analyse de la composition du fluide est réalisée par EDS sur inclusion portée brutalement à la température de l'azote liquide, pour obtenir une distribution homogène de la composition, en s'affranchissant des effets de grain. Un faisceau d'électrons est focalisé sur environ 10 μm^2 d'inclusion gelée ou de solutions standards et les radiations X sont analysées par un détecteur.

Cette technique exige d'ouvrir l'inclusion pour permettre l'interaction des électrons avec le contenu de l'inclusion. De ce fait, elle a été uniquement utilisée pour l'analyse des inclusions fluides dans les sels en raison de leur facilité à se cliver. La composition de saumures (Na, K, Ca, Mg, SO_4, Cl) piégée dans de la halite de bassins évaporitiques a été déterminée et comparée aux prédictions par modélisation de la composition des saumures de l'évaporation de l'eau de mer (Ayora et al., 1994). Les derniers travaux ont été menés par Timofeeff et al. (2000) pour la détermination de majeurs dans des inclusions fluide.

4.1.2. PIXE / PIGE (microsonde nucléaire)

La technique PIXE/PIGE (Particules Induced ; X-Ray Emission ou γ-ray Emission), non destructive, consiste à bombarder l'échantillon avec un faisceau focalisé de particules très énergétiques, qui interagit avec les espèces atomiques (PIXE) ou leur noyau (PIGE). Le faisceau pénètre dans l'échantillon et interagit avec la matière contenue dans l'inclusion, en émettant des rayonnements de transitions X ou γ caractéristiques des éléments. La quantification des espèces contenues dans l'inclusion est dépendante de sa géométrie et les paramètres tels que ses dimensions et sa profondeur doivent être parfaitement connus. Cette technique est sensible pour les métaux et les éléments lourds et des applications aux fluides géologiques ont été faites (Heinrich et al., 1992, Anderson et al., 1989 ou Volfinger et al., 1997).

Cette méthode donne des résultats probants pour des inclusions fluides peu profondes (jusqu'à 100 µm), et dont la géométrie est bien connue (Anderson et al., 1989). Le travail sur des inclusions fluides aux formes irrégulières est déconseillé, car la correction des effets d'absorption est délicate (Ménez, 1999 et Ménez et al., 1999). Les analyses sont multi-élémentaires et les limites de détection sont de l'ordre de 100 à 1000 ppm.

On peut noter que les applications de Anderson et al. (1989) ont été réalisées en parallèle de la technique de PIGE (émission de raies gamma) permettant l'analyse d'éléments légers tels que le lithium ou le bore. Les problèmes engendrés par la géométrie propre à chaque inclusion ont été étudiés par Ryan et al. (1991), puis Heinrich et al. (1992) pour des applications sur des inclusions fluides hyper ou hypo salines. Volfinger et al. (1997) entreprend des études sur des inclusions fluides inférieures à 20 µm, ce qui évite des phénomènes de fragilité observés pour des inclusions de grande taille. Une étude sur inclusions fluides combinant les techniques de PIXE et PIGE a été entreprise par Ryan (1999), rendant possible une analyse quantitative et non destructive avec des limites de détection de l'ordre du ppm.

4.1.3. SXRF et SXFMA (microsonde photonique)

Depuis plus de 10 ans, les techniques SXRF (Secondary X ray Fluorescence) et SXFMA (Synchrotron X-Ray Fluorescence Microanalysis) ont été appliquées sur des inclusions fluides naturelles. Ces techniques sont basées sur l'utilisation d'une radiation synchrotron crée un faisceau incident (5-10 µm de diamètre) qui est focalisé sur l'inclusion fluide afin d'obtenir des spectres de fluorescence X caractéristiques des éléments présents dans l'inclusion. Du fait de processus d'absorption du minéral hôte, l'intensité des raies de fluorescence dépend de l'élément analysé, de la composition du minéral hôte, et de la profondeur de l'inclusion (Frantz et al., 1988). Les concentrations peuvent être estimées semi-quantitativement par l'estimation des facteurs de correction relatifs aux processus d'absorption du minéral hôte (Philippot et al., 1998, Ménez et al., 1997 et 1999). Cette technique non destructive, utilisée surtout pour l'analyse des métaux (Fe, Mn, Ni, Zn, Pb, Mo,...), a été appliquée sur différents types d'inclusions synthétiques ou naturelles (Vanko et al., 1993, Cline et al., 1993, Mavrogenes et al., 1995). On peut aussi signaler les travaux de Rankin et al. en 1992 donnant des comparaisons avec la méthode d'ICP-AES dans des inclusions fluides de grandes tailles (100 µm).

Les derniers travaux portant sur l'utilisation du PIXE et du SXRF ont été menés par Ménez (1999), sur des inclusions fluides individuelles provenant de différents types de gisements. La sensibilité de la méthode SXRF est de l'ordre du ppm. Les résultats montrent qu'une estimation des concentrations élémentaire peut être faite sans une connaissance précise du volume de l'inclusion. Ces travaux ont apporté de nouvelles informations sur le

partitionnement des métaux et des halogènes entre les phases vapeur, liquide et solide dans les inclusions fluides.

4.1.4. SIMS (sonde ionique)

La microsonde ionique (SIMS:Secondary Ion Mass Spectrometry) a été employée depuis le début des années 90, pour l'analyse du contenu ionique d'inclusions fluides individuelles (Diamond et al. 1989 et 1990, Boiron et al., 1992). Le faisceau d'ions primaires est utilisé pour atteindre l'inclusion. L'émission d'ions secondaires est enregistrée avant, pendant et après la décrépitation de l'inclusion. Des profils en profondeur sont obtenus en fonction du temps pour différents éléments. Des problèmes de vaporisation lors de l'ouverture de l'inclusion engendrent une mauvaise reproductibilité des données, qui peut être éventuellement corrigée en travaillant sur inclusions gelées.

Cependant, les premiers essais en SIMS sur des inclusions fluides de petites tailles ont donné de bons résultats pour des fluides peu salés, et les rapports cationiques obtenus sont en accord avec ceux obtenus par crush-leach (Diamond et al., 1989 et 1990). mais cette technique est apparue difficile à mettre en œuvre et inadaptée du fait du temps relativement long pour atteindre l'inclusion (Boiron et al., 1992) et à des difficultés techniques (Diamond et al., 1989 et 1990, Boiron et al., 1992).

4.2. Ablation laser

Beaucoup de techniques analytiques nécessitent l'extraction du contenu aqueux de l'inclusion fluide. Pour les minéraux de faible dureté comme la halite, l'extraction mécanique du liquide est possible pour des inclusions fluides de grande taille (Lazar et Holland, 1988) et l'analyse est réalisée par les techniques courantes (chromatographie ionique, ICP-AES, ICP-MS...). Dans le cas du quartz, les techniques mécaniques ne sont pas applicables. Les lasers à impulsion délivrent des énergies élevées, permettant de détruire le cristal hôte de l'inclusion en forant un micro puits entre la surface de l'échantillon et l'inclusion. La deuxième étape consiste à coupler une technique analytique (spectroscopie optique ou spectrométrie de masse) pour l'analyse du fluide accessible.

4.2.1. La microsonde laser

Une des premières méthodes analytiques utilisées pour l'analyse des inclusions fluides fut la microsonde laser. En effet, les premiers travaux par microsonde laser sur inclusions fluides sont ceux de Tsui et Holland (1979) puis de Bennett (1980). Un laser à rubis est focalisé à la surface de l'échantillon afin de vaporiser une petite quantité de l'échantillon. Le plasma est alors excité par étincelles produites entre deux électrodes situées au-dessus de l'échantillon. Les raies d'émission optiques sont alors analysées par un spectromètre. Ces analyses nécessitent des tailles d'inclusions fluides dépassant 100 µm (taille du cratère obtenu), mais la profondeur de celles-ci n'est pas un facteur limitant (l'analyse peut être réalisée jusqu'à 500 µm). Les problèmes sont généralement dus à l'absorption du laser par certains minéraux et à des complications de contamination d'autres éléments dans la matrice (Bennett, 1980). Cette méthode fut peu à peu abandonnée.

4.2.2. Sonde laser et spectrométrie de masse

La première étude couplant l'ablation laser à la spectrométrie de masse, a été menée au CEA par Deloule et Eloy (1982), pour l'analyse d'ions et de gaz dans des inclusions fluides. La limite de détection est de l'ordre de 100 ppm sur des inclusions fluides d'environ 10 µm.

4.2.3. Ablation laser couplée à la spectrométrie de masse (ICP-MS)

Un ICP (Inductively Coupled Plasma) est une source excitatrice de haute température (7000-8000K) qui volatilise, vaporise et excite (ionise) les atomes de façon très efficace. Les interférences moléculaires sont largement réduites avec cette source d'excitation, mais pas complètement éliminées. Les sources ICP sont généralement utilisées soit pour exciter les

atomes en spectroscopie d'émission optique ou soit pour les ioniser avant une analyse par spectroscopie de masse.
Pour la spectrométrie de masse, les ions sont extraits du plasma vers le spectromètre (torche à plasma), puis leurs émissions sont mesurées par un détecteur ionique. Ce processus de sélection est fait par la masse (n en fonction de z). Le spectromètre de masse permet l'analyse depuis le ^{7}Li jusqu'au ^{238}U en une minute, depuis les traces (ultra traces) jusqu'aux mineurs. L'étude des majeurs reste moins fiable compte tenu de leurs mauvaises précisions. La méthode et les derniers avancements de cette technique ont été discutés plus en détail par Darke et Tyson (1993), Pots (1997) et Durrant (1999).

L'utilisation de la technique LA ICP MS dans des études d'inclusions fluides de taille supérieure à 10 µm a été initiée par Shepherd et Chenery, 1995 puis Moissette et al., 1996. Le fluide est libéré grâce au laser (laser UV Nd YAG à 266 nm, Shepherd et Chenery, (1995) ou laser excimer ArF par Günther et al., (1998)) qui permet d'atteindre l'inclusion et de vaporiser son contenu qui est transporté par un flux d'argon dans la torche à plasma. Les limites de détection dépendent de la masse de liquide extraite et également des interférences des espèces polyatomiques.
Les premières applications aux inclusions fluides naturelles (dans du quartz, de la halite ou de la fluorine) ont été principalement réalisées sur des fluides de forte salinité (évaporites, minéralisations à Pb-Zn, Shepherd et Chenery, (1995), Shepherd et al., (1997), minéralisations à Sn-W, Audétat et al., 1998). Les limites de détection obtenues sont alors de l'ordre de la dizaine de ppm, selon la quantité de matière ablatée. La normalisation des résultats est faite soit par rapport à Na, dont la concentration est estimée par microthermométrie, soit par rapport à Sr. Les variations sur ces rapports cationiques sont de l'ordre de 30%.
Des études ont été menées sur de grandes inclusions fluides (>100 µm) mais le facteur limitant demeura le temps (avec plus de 10 minutes avant d'atteindre les inclusions (Mc Candless et al., 1997). Des capillaires ont servi de standards, et les calibrages ont été réalisés par l'intermédiaire d'équations dépendantes du volume de l'inclusion analysée.
Les derniers travaux montrent des limites de détection très basses (Günther et al., 1998, Audétat et al., 1998). Les inclusions fluides analysées dans ces études contiennent des sels et des minéraux fils. Les concentrations des éléments analysés dans les inclusions fluides individuelles varient de 1 à 100 000 ppm. Ces derniers travaux ont montré des limites de détection de l'ordre de 0.5 (Bi) à 300 ppm suivant les éléments analysés, sur des inclusions fluides de l'ordre de 10 à 50 µm. Les dernières études ont montré qu'il était possible de doser l'or et le cuivre dans des inclusions fluides associées à des dépôts hydrothermaux à Cu-Mo-Au de type porphyrique (Heinrich et al., 1999).

5. Techniques d'analyses globales d'inclusions fluides

Il est nécessaire de rappeler qu'une inclusion fluide de 10*10*10 µm ayant une molalité en sel de 1 pour une densité de 1g/cm^3, correspond à une quantité de 10^{-12} mole. C'est pourquoi de nombreux groupes de recherche ont tenté de palier à ce problème par analyse globale. Les techniques d'analyses globales permettent alors la détermination la plus complète du contenu ionique des inclusions fluides (Banks et Yardley, 1992, Yardley et al., 1993, Banks et al., 1994, Channer et Spooner, 1992, Channer et al., 1999).

5.1. Technique dite d'écrasement-lessivage

Le principe de cette technique, aussi connue sous le nom de "crush-leach", est basé sur la libération des fluides présents dans les inclusions fluides piégées dans un fragment de minéral (quartz, carbonate, fluorine...). Les travaux pionniers de Roedder, (1958) ont été menés pour l'analyse et l'écrasement de près de 1000g de quartz. Les améliorations techniques ont permis d'abaisser cette quantité à quelques dizaines de grammes (Poty et al., 1974) puis à 2-3 grammes (Bottrell et al., 1988, Channer et Spooner, 1992). Plus récemment, Banks et Yardley, (1992) ont obtenu des résultats pour des échantillons proches de 70mg (soit quelques centaines d'inclusions fluides).

5.1.1. Extraction des lixiviats

Les premières étapes sont la préparation et le lessivage de l'échantillon à écraser. Pour un échantillon naturel, la procédure est longue puisqu'elle nécessite une étude minutieuse des grains à écraser afin d'éliminer les impuretés, ensuite un nettoyage à H_2O_2 pendant plusieurs heures à 70°C puis sept rinçages successifs à l'eau doublement distillée. Les grains sont alors nettoyés électrolytiquement (Bottrell et al., 1988) pendant 2 à 3 semaines puis séchés au four. Les échantillons sont portés à ébullition pendant une demi-heure dans de l'eau doublement distillée, puis ils sont écrasés à la main (1 à 2 grammes) dans un mortier en agate auquel on ajoute une quantité d'eau doublement distillée. La solution obtenue est alors filtrée puis additionnée à l'acide HNO_3-La afin de limiter les ionisations préférentielles pendant l'absorption atomique (ajout de 10% en volume de l'acide). Le lixiviat est alors filtré avant d'être analysé par différentes techniques : ICPMS pour une majorité de cations, absorption atomique avec four à graphite (selon les quantités de lixiviats), spectrométrie d'émission pour Na et K, et chromatographie ionique pour les anions (SO_4, F, Cl, Br, I).

5.1.2. Analyse des lixiviats

De nombreuses références bibliographiques telles que celles de Christie et al., (1989), Bottrell et al., (1988), Banks et Yardley (1992), Banks et al., (1994) ou encore Channer et al., (1992)

montrent le grand intérêt porté à cette méthode pour l'analyse des ions présents dans la phase liquide. Bottrell et al. (1988) développèrent les premiers l'utilisation de solution de H^+-La^{3+} afin de diminuer les phénomènes d'absorption sur les minéraux. Les travaux menés par Ghazi et al. (1993) ont porté sur l'utilisation de la technique LA-ICP-MS appliquée à des lixiviats de populations d'inclusions fluides. Ils permettent une analyse multi-élémentaire des éléments majeurs, mineurs et traces. Des travaux (Banks et al., 1994) ont montré qu'il était possible d'analyser dans certains cas les terres rares contenus dans les lixiviats par ICP-MS.
On peut noter les derniers travaux de Channer et al. (1999) qui permettent l'analyse des gaz libérés, par chromatographie gazeuse, en parallèle d'analyses des cations et des anions. Cette technique permet l'obtention de la composition complète de populations d'inclusions fluides.

5.1.3. Validations, reproductibilité et sources d'incertitudes

Les techniques d'analyses globales ne permettent que l'analyse de la composition d'une population d'inclusions fluides. Ceci nécessite des précautions dans le choix de l'échantillon, sa préparation et son analyse. L'hétérogénéité des échantillons pouvant contenir plusieurs générations d'inclusions fluides est une limitation à l'utilisation des techniques globales. Dans les cas favorables, la réduction de la taille de l'échantillon afin de sélectionner des zones présentant une population unique permet de remédier à ce problème. Une étude microthermométrique détaillée est donc indispensable pour la reconstitution de la composition chimique du fluide.
De plus, des erreurs analytiques peuvent apparaître du fait :
i) de la contamination, par de petits fragments d'impuretés, ce qui peut engendrer une erreur dans le calcul de la balance de charge,
ii) des phénomènes d'adsorption des cations sur les surfaces des minéraux lors de l'ouverture des inclusions. Des inhibiteurs des phénomènes d'absorption sont alors introduits en solution (ajout de HNO_3-La).

5.2. Etudes des isotopes sur inclusions fluides

L'extraction du contenu de l'inclusion pour l'analyse isotopique se fait soit par écrasement, soit par chauffage par palier conduisant à la décrépitation des inclusions fluides. Les isotopes stables de C, H, O et S ou radiogéniques (Rb/Sr, Sm/Nd, Pb/Pb, K/Ar, Ar/Ar) ont été utilisés sur inclusions fluides et renseignent sur les sources des fluides, les interactions fluides-minéraux et l'âge des processus géologiques étudiés (Knauth et Beeunas, 1986, Brannon et al., 1992, Mc Limans et al., 1992).

6. Conclusion sur l'analyse du contenu ionique des inclusions fluides

Il existe donc sur le marché des techniques analytiques appliquées aux inclusions fluides, plus ou moins lourdes à mettre en œuvre au sein d'un laboratoire. De plus, certaines techniques sont relativement onéreuses (ICP-MS, sonde ionique ou électronique).

De même, l'utilisation de l'ablation laser dans l'analyse des inclusions fluides est à présent plus répandue suite au développement de lasers plus accessibles et plus simples de fonctionnement.

L'emploi de l'ablation laser permet l'analyse d'une quantité de matière très réduite, permettant ainsi l'étude d'inclusions fluides relativement petites. Compte tenu de la faible quantité de matière ablatée et analysée, il est nécessaire de récupérer le maximum des émissions émises. Les progrès techniques et électroniques ont permis le couplage d'un spectromètre avec un système optique et une résolution temporelle, pour un appareillage peu onéreux. C'est pourquoi, le laboratoire a choisi de développer une méthode couplant l'ablation laser et la spectrométrie d'émission optique appliquée à l'échelle des inclusions fluides.

CONCLUSIONS SUR LE CHOIX DE LA TECHNIQUE ANALYTIQUE

Le choix reste possible entre :

- techniques destructives ou non destructives
- techniques globales ou localisées :

☞ Ablation laser : technique destructive, localisée à l'échelle d'une inclusion fluide individuelle

La méthode d'analyse du signal émis peut alors être du type

☞ Spectrométrie d'émission optique et résolution temporelle

II. SPECTROMETRIE D'EMISSION OPTIQUE COUPLEE A L'ABLATION LASER

Le choix du laboratoire a été le développement de la technique couplant l'ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique. Son principe est basé sur la création d'un plasma à la surface de l'échantillon par absorption d'un faisceau laser pulsé de forte irradiance. Les atomes excités dans le plasma sont alors analysés par spectrométrie d'émission optique.
La méthode choisie pour l'analyse d'inclusions fluides repose donc sur trois étapes (Figure II-1).

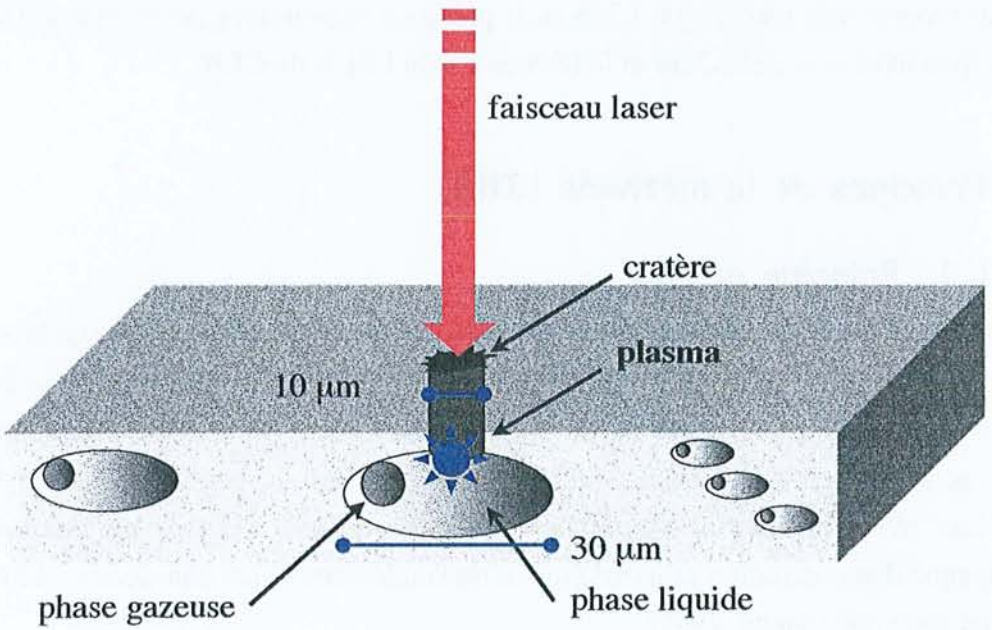


Figure II-1: Principe de l'ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique, pour l'étude localisée d' inclusions fluides

① Ablation laser permettant :
- la réalisation d'un cratère par tirs successifs afin d'atteindre jusqu'à l'inclusion fluide
- la vaporisation d'une fraction du fluide à analyser sous forme de plasma.

② Emission optique du plasma :
Le signal analytique correspond à la désexcitation radiative des atomes et des ions excités présents dans le plasma.

③ Analyse spectroscopique du signal de l'émission par spectroscopie optique.

Depuis de début du développement de la spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser, plusieurs acronymes sont apparus dans la littérature. Les études sur métaux ont privilégié le terme de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) mais aussi TRELIBS (Time Resolved Laser Induced Breakdown Spectroscopy) ou LIPS (Laser Induced Plasma Spectroscopy). Les premières études menées au sein du laboratoire du LSLA (Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique) utilisaient l'acronyme LAOES (Laser Ablation Optical Emission Spectroscopy). Mais toutes ces techniques sont basées sur les mêmes principes (la seule différence étant la micro ou la macro ablation suivant le système de focalisation du laser choisi) et afin nous avons fait le choix d'opter pour le terme de LIBS.

Ce chapitre a pour but de poser les principes analytiques de la méthode, de résumer les différents travaux déjà réalisés par LIBS et de présenter le prototype développé au CREGU en collaboration avec la société Dilor et le laboratoire du LSLA du CEA.

1. Principes de la méthode LIBS

1.1. Principe général

La méthode analytique présentée dans ce mémoire est basée sur la microanalyse laser. Pour la plupart des matériaux, ce terme est couramment utilisé dans le cas de résolution latérale de l'ordre de la dizaine de micromètres de diamètre. De telles conditions expérimentales sont requises pour permettre un transfert stœchiométrique entre la matière ablatée et le plasma formé. Les effets de matrice sont très réduits, de plus la quantité de matière ablatée s'accompagne d'une variation proportionnelle de l'onde acoustique consécutive à l'expansion du plasma dans l'air (André, 1995).

Rappelons les étapes :
① Ablation laser : vaporisation d'une fraction de matière à analyser et transformation de celui-ci à l'état de plasma.
② Emission optique du plasma : les atomes excités repassent à l'état fondamental en émettant des radiations.
③ Analyse spectroscopique du signal de l'émission

La focalisation du faisceau laser peut être faite par deux méthodes : soit l'utilisation de lentilles (plasma de taille macroscopique), soit par l'utilisation d'un objectif de type Cassegrain (plasma de taille microscopique).

1.2. Les sources d'excitation

Le type d'analyse souhaité détermine les spécificités des lasers à utiliser. Les paramètres déterminants pour le choix des lasers sont les suivants :

- la longueur d'onde
- l'énergie délivrée par impulsion
- la fréquence des impulsions
- la qualité du faisceau (répétabilité de la puissance, profil d'intensité)
- la taille du faisceau laser au point de focalisation

Il faut noter que pour un système optique donné, le diamètre du faisceau laser au point de focalisation est proportionnel à la longueur d'onde. De tels plasmas sont plus absorbants vis-à-vis du rayonnement incident, que ne le sont les plasmas initiés par des lasers UV. C'est pourquoi, les lasers Nd-YAG pulsés et quadruplés en fréquence sont le plus souvent utilisés. Partant d'une longueur d'onde fondamentale à 1064 nm, les harmoniques résultantes (532 nm, 355 nm et 266 nm) permettent d'augmenter l'énergie déposée à la surface de l'échantillon. Ces lasers permettent des largeurs temporelles d'impulsion inférieures à 15ns. De plus, ces lasers sont relativement compacts et fournissent des énergies suffisantes pour générer des plasmas.

1.3. Le processus d'ablation - laser

Comme l'a rappelé Russo (1995), l'idée d'ablation reste dans les esprits, associée aux "images de guerre des étoiles, des faisceaux qui détruisent tout sur leur passage" (!). Cette idée n'est pas si éloignée de la vérité.

En effet, le terme d'ablation laser est généralement utilisé pour décrire une interaction explosive entre un faisceau laser et la matière. Cette définition ne prend pas en compte les mécanismes propres au phénomène. Un terme comme "laser sampling" (échantillonnage par laser) décrit mieux le fait que le matériau subit une vaporisation sous l'effet du faisceau laser.

L'interaction laser-matière entraîne différents phénomènes, qui peuvent être thermiques (chauffage, fusion, vaporisation), mécaniques (impulsion mécanique et pression exercées sur le solide par éjection de la vapeur), électromagnétiques (champs électrique et magnétique engendrés par les écoulements à grande vitesse des gaz totalement ou partiellement ionisés) et/ou radiatifs (la création du plasma provoque une absorption et/ou une réémission d'une partie de l'énergie laser).

Tous ces phénomènes dépendent de différents paramètres, comme :

* le rayonnement laser (longueur d'onde, impulsion, durée de l'énergie de crête, irradiance à l'échantillon)
* le matériau (nature, état de la surface, état cristallin)
* l'atmosphère ambiante (pression, nature du gaz ambiant).

Les différents mécanismes qui conduisent à la formation du plasma sont décrits ci après.

1.3.1. Interaction laser-matière

L'utilisation combinée d'une irradiance supérieure à 10^9 W/cm^2 et d'impulsions laser de l'ordre de quelques nanosecondes entraîne une explosion à la surface de tout type de matériau : les atomes à la surface de l'échantillon sont arrachés. En effet, au contact du faisceau laser, les photons incidents chauffent la surface de l'échantillon de telle façon que la chaleur ne peut se disperser par conduction.

Du point de vue physique, la température superficielle augmente instantanément. Ainsi, la température du plasma avoisine les 10^4 à 10^5 Kelvins, et le plasma est très dense (il n'a pas le temps de se dilater). L'émission optique provenant des atomes et ions excités a lieu durant le refroidissement du plasma. Cette émission optique constitue le signal analytique. Le type d'atome présent dans le plasma est caractérisé par son spectre d'émission et les intensités de ses raies d'émission (qui sont proportionnelles au nombre d'atomes présents dans le plasma).

1.3.2. Création du plasma

Le plasma se forme en plusieurs étapes, qui sont décrites dans les paragraphes suivants.

a. Vaporisation

La vaporisation entraîne l'éjection du matériau de la surface. Elle est consécutive à l'absorption des photons dans les premiers instants de l'interaction, ce qui crée une vapeur d'atomes à la surface du solide. La formation du plasma est une phase importante dans ce processus physique. Elle résulte de l'interaction entre le rayonnement laser et les électrons du plasma qui entraîne une forte augmentation de température par absorption du rayonnement.

La dissipation de la chaleur dans le matériau et la vaporisation sont des processus rapides par rapport à la durée de l'impulsion laser. De plus, la quantité de matière ablatée dépend des propriétés thermodynamiques et optiques de la matière. En effet, les propriétés optiques (coefficient d'absorption et de réflexion) déterminent la fraction de l'énergie incidente qui pénètre dans la matière et sa distance de pénétration dans celle-ci. Le coefficient de diffusion thermique influe quant à lui aussi sur le phénomène de vaporisation.

b. Définition du plasma

Le plasma a été étudié la première fois par le physicien américain Langmuir durant les années 30. Donner une définition simple du terme plasma n'est pas chose aisée. Le terme plasma désigne un état de la matière, analogue à un gaz, mais constitué de particules chargées, d'électrons et d'ions positifs en proportion tel que le milieu soit globalement neutre (Delcroix et Bers, 1988). C'est donc un gaz ionisé, électriquement neutre.

Les propriétés spéciales des plasmas sont dues au long rayon d'action de la force entre les particules. Par suite de leur faible densité, ils conservent cependant certaines propriétés des gaz (grand compressibilité, énergie interne et pression proportionnelles à la température absolue). Le plasma créé contient des atomes neutres et des ions dont une proportion est à l'état excité (cette proportion est fonction de la température du plasma).

1.3.3. Expansion du plasma

Pendant l'impulsion laser, le plasma se développe à la surface du solide et se détend dans le milieu environnant en absorbant une partie plus ou moins grande de l'énergie incidente. Le plasma de densité et de température élevées reste confiné jusqu'à ce que se produise une expansion violente. Il se développe une onde de choc qui se propage dans l'atmosphère. Cette onde acoustique (qui peut être mesurée) est fonction de la quantité de matière ablatée (André 1995, Geersten, 1996, Geertsen et al., 1996).

Après l'impulsion laser, le plasma qui n'est plus entretenu se désexcite. La population des états excités est essentiellement fixée par les collisions, même si les conditions d'évolution sont fortement dépendantes de la nature et de la pression du gaz ambiant. Le refroidissement du plasma s'accompagne d'une émission lumineuse correspondant aux transitions radiatives entre les niveaux électroniques des atomes présents dans le plasma (Radziemski et Cremers, 1989, Moenke-Blankenburg, 1986 et 1989). Au terme de ce processus de refroidissement, le plasma se dilue dans l'air ambiant. André (1995) a montré expérimentalement qu'après quelques centaines de microsondes, il ne reste qu'une vapeur d'atomes. L'émission lumineuse du plasma présente donc un caractère transitoire.

1.4. Les processus radiatifs et leur analyse

Afin d'obtenir une caractérisation de plusieurs raies d'émission, deux systèmes sont possibles. Le premier type est un polychromateur comprenant un système dispersif et un ensemble de photomultiplicateurs, disposés sur une couronne dans des positions fixes et sélectionnés pour les longueurs d'onde analysées. Un tel dispositif est utilisé par exemple en ICP-AES ou en SEO sur étincelles. Le deuxième type de système est un spectrographe couplé le plus

fréquemment à un détecteur unidimensionnel (barrette de photodiodes) ou bidimensionnel (CCD, Charge Coupled Device).

2. Les applications du LIBS dans différents domaines

La première présentation concernant l'utilisation d'une " étincelle " induite par laser a été faite par Brech et Cross (1962). Les différents avantages de cette nouvelle technique ont été au départ juste abordés : pas de préparation d'échantillon, les échantillons étudiés pouvaient être de types différents, l'acquisition d'information sur la surface ainsi que les analyses multiélémentaires étaient possibles. Durant les 40 dernières années, la spectroscopie LIBS a été plus largement développée. Après une période de déclin, ces dernières années ont vu un nouveau regain d'intérêt, cette forte augmentation étant en grande partie due aux importantes améliorations technologiques concernant la détection et les sources laser. Et plus que tout, le développement de détecteurs optiques très sensibles, tel que l'ICCD (Intensified Coupled Charge Device) ont permis le développement du LIBS dans différents laboratoires de recherche et industriels.

Le type d'appareil utilisé et plus précisément le système de focalisation du laser choisi détermine le type de plasma formé. Les systèmes de focalisation le plus couramment utilisé sont ceux à lentilles : le travail sera donc réalisé sur des macroplasma, consécutifs à des cratères d'ablation supérieur à 100 µm. L'étude de microplasma correspond aux études correspondant à des tailles de cratères inférieures à 10 µm. L'acquisition des données (nombre de spectres accumulés et temps d'enregistrement du signal) est elle aussi déterminante pour l'obtention de limites de détection très basses.

De nombreux récapitulatifs et synthèses ont été réalisés par Cremers et Pichahchy, 1998, Rusak et al., 1997 et 1998 et Sneddon et Lee, 1999.
Ainsi, les études menées ces dernières années ont porté sur trois types d'échantillons : les solides, les liquides et les gaz. La diversité des études a nécessité la mise en place de différents types d'appareils, propres à chacun des types d'échantillons. Les paragraphes suivants résument les travaux menés ces dernières années concernant cette technique.

2.1. Les solides

Les solides représentent la plus grande partie des matrices analysées par LIBS (Sattmann et al., 1994). Deux types de solides ont fait l'objet d'une caractérisation élémentaire par LIBS : les métaux/alliages (Cremers, 1987 et Cremers et al., 1995) et les sols. Ces derniers sont le plus souvent analysés dans le but de reconnaître les éléments toxiques susceptibles d'être présents dans les sols (Cremers et al., 1995, Ciucci et al., 1996, Singh et al., 1997). Les études menées sur les métaux sont généralement faites en coopération avec des industriels. Ces derniers désirant connaître l'évolution d'alliages en cours d'usinage et obtenir des cartographies en surface ou en profondeur des alliages fondus.

La plus grande partie des travaux présentés fait référence à des études sur macroplasmas. On peut noter l'étude de Ciucci et al., (1998) sur des peintures et Cremers et al., (1985) sur des filtres en papier. Vadillo et Laserna (1995) se sont penchés sur des échantillons géologiques (vanadinite, pyrite, grenat et quartz) pour des estimations de teneurs en fer, manganèse, magnésium, silicium et aluminium. D'autres travaux sur minéraux ont été menés par Yoon et al. (1997). Une comparaison entre LIBS et ICP AES pour des analyses de Al, Ca, Cu, Fe, K, Mn et Mg dans des gisements d'aluminium et de manganèse a été faite par Thiem et Wolf (1994). Les résultats obtenus pour les deux méthodes sont en bon accord.

On peut noter que l'utilisation du LIBS est de plus en plus développée dans des domaines très divers comme l'archéologie ou la restauration d'œuvre d'art (Ciucci et al., 1998).

Des déterminations d'impuretés présentes dans des poudres d'oxydes d'uranium ont été récemment effectuées par Fichet et al., (1999). Les limites de détection de ces impuretés (Cu, Cr, Ag, Mg...) sont de l'ordre de la centaine de ppm à 500 ppm (Ba). Il faut noter que le diamètre du cratère obtenu dépasse 300 µm, ce qui est dû à l'optique de focalisation (utilisation de lentilles), le travail se fait alors sur un macroplasma.

On peut rajouter à cette section les études menées sur des verres fondus par Panne et al., (1998) et le travail de Pichahchy et al., (1997) sur l'analyse de métaux sous l'eau.

De plus, l'utilisation d'un spectromètre à "Echelle" (société ©Méchelle) permet à présent des limites de détection et des résolutions spectrales meilleures (30 ppm pour Haisch et al., 1998, 10 ppm pour Bauer et al., 1998, Lindblom, 1999, pour les différents éléments analysés).

Sur micro plasma (cratère d'ablation de l'ordre de 5-8 µm), l'estimation quantitative d'élément dans des matrices solides peut être faite par utilisation de courbes de calibrage généralement de quelques ppm à plusieurs pourcent d'oxydes (Geertsen , 1996, Geertsen et al., 1996)

Les limites de détection dans les solides sont alors largement fonction des raies d'émission choisies, du retard, du temps de comptage / d'accumulation de spectres. (Castle et al. 1998, Vadillo et al., 1996, Wu et al., 1997).

Les estimations minimales des limites de détection sont données dans les tables suivantes d'après Rusak (1998) (Tableau II-1 et Tableau II-2). La plupart de ces travaux ont porté sur des macro plasmas.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

	Non déterminés
	< 10 ppm
	10-100 ppm
	> 100 ppm

Tableau II-1 : Eléments déterminés par LIBS dans les poudres et sols et leurs limites de détection

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

	Non déterminés
	< 50 ppm
	50-200 ppm
	> 200 ppm

Tableau II-2 : Eléments déterminés par LIBS dans les métaux et leurs limites de détection

2.2. Les liquides

Des travaux ont été entrepris pour l'analyse d'éléments présents dans des phases liquides. Le plasma est formé soit à la surface, soit en dessous de la surface d'un échantillon liquide de taille macroscopique (Stolarski et al., 1995, Knopp et al., 1996).

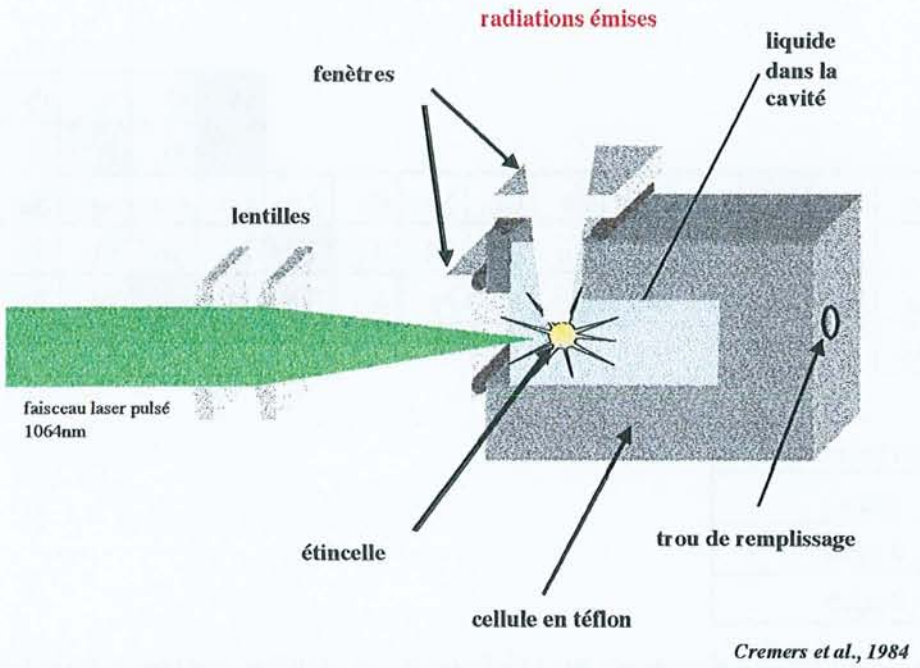


Figure II-2 : Appareillage utilisé par Cremers pour l'analyse de liquide par LIBS

Dès le milieu des années 80, différents chercheurs ont utilisé cette technique analytique pour déterminer des éléments présents à faible concentration dans des solutions (Cremers et al., 1984, Figure II-2). Ces premières études ont permis la réalisation des premières courbes de calibrage et soulevé le problème engendré par l'auto absorption pour certaines espèces. L'analyse d'uranium en solution a été réalisée par Wachter et Cremers dès 1987. Des études d'éléments traces en solution ont été menées par Arca et al. (1997).

L'acquisition des spectres est basée sur le taux de récurrence du laser (minimum de 10 Hz) avec des enregistrements d'intensités permettant d'accumuler un millier de spectres. De telles analyses requièrent donc un temps beaucoup plus long afin d'obtenir des limites de détection plus basses. Un millier des spectres sont alors accumulés en utilisant un laser dont la fréquence des impulsions est de 10 Hz.

Des études tir à tir ont été menées à la surface de l'échantillon, et une autre approche a été faite en déposant une goutte de solution à la surface d'une pastille de KBr. Les limites de détection diminuent ainsi d'un ordre de grandeur.
Les limites de détection obtenues sur des échantillons liquides sont présentées (Tableau II-3, Rusak, 1998). Comme pour les tableaux précédemment présentés, il est difficile de comparer ces limites de détection, car elles ont été obtenues pour des temps de comptage spécifique à chaque analyse.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

	Non déterminés
	< 1 ppm
	1-10 ppm
	> 10 ppm

Tableau II-3 : Eléments déterminés par LIBS dans des échantillons liquides et leurs limites de détection

2.3. Les gaz

Les premiers travaux concernant les gaz (chlore et fluor dans l'air) ont été menés par Cremers et Radziemski (1983). Les travaux qui ont suivi ont porté sur des éléments tels que le Carbone (CFC), le Chlore (CF_2Cl_2), le Fluor (CF_4), le Soufre (SF_6), (Dudragne et al., 1998), le Phosphate et encore le Mercure. Les types d'appareillage varient d'une étude à l'autre et sont généralement des prototypes réalisés pour chaque laboratoire. Les temps d'acquisition sont nécessairement très longs (supérieurs à quelques minutes), ce qui permet de diminuer les limites de détection, et la puissance du laser est nécessairement très élevée. Ainsi, pour les travaux de Dudragne et al. (1998), l'énergie du laser varie de 25 à 50 mJ (λ=1064 nm), et la fréquence des impulsions laser est de 50Hz, compte tenu de la faible densité de l'échantillon analysé. L'accumulation porte alors sur plus de 10000 spectres.

Le tableau suivant (Tableau II-4, Rusak, 1998) présente les éléments déterminés par LIBS dans une phase gazeuse et leurs limites de détection les plus basses.

H																	He
Li	Be											B	C*	N	O	F *	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S *	Cl*	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

	Non déterminés
	< 10 µg/m^3
	10-100 µg/m^3
	> 100 µg/m^3

*Tableau II-4 : Eléments déterminés par LIBS dans des gaz et leurs limites de détection (*ldd en ppm)*

Les études menées ces dernières années en LIBS marquent donc un grand pas vers des limites de détection très faibles (inférieur au ppm). La plupart des travaux ont été réalisés sur des macro-plasma, mais le développement de l'analyse de métaux laisse présager une augmentation des applications de cette technique pour des micro-analyses.

3. L'appareil LIBS utilisé au sein du laboratoire

3.1. Introduction

L'appareil construit par la société Dilor sur la base de travaux effectués par le LSLA (CEA, Saclay) et le CREGU en 1995 est un prototype spécialement conçu pour l'étude localisée à l'échelle des inclusions fluides (Boiron et al., 1991, Moissette et al., 1997) à l'aide d'une technologie relativement simple (Figure II-3).

La source excitatrice de l'ablation est un laser Nd-YAG quadruplé en fréquence et de longueur d'onde 266 nm. La lentille L_1 focalise le laser sur un filtre spatial (constitué de la lentille L_1 et d'un trou) pour obtenir une distribution homogène de l'énergie au point focal (Figure II-4). La lentille L_2, située à la distance focale du filtre spatial, permet d'obtenir un faisceau parallèle de 40 mm de diamètre. Ce faisceau laser est renvoyé sur l'objectif Cassegrain, de 45 mm de distance frontale et d'ouverture numérique 0.4 par une lame séparatrice B-S, afin de le focaliser à la surface de l'échantillon. La lame B-S transmet 50% de l'énergie à 266 nm et est traitée antireflet sur la face arrière pour éviter une réflexion à l'origine d'une seconde ablation. Après la formation du plasma, l'objectif Cassegrain collecte les radiations émises par le plasma, qui sont renvoyées sur la fenêtre d'entrée du spectromètre (traversée de la lame séparatrice, réflexion par le miroir M_3 sur le miroir parabolique PM_4 qui les focalise sur la fente d'entrée du spectromètre).

3.2. La source excitatrice : laser Nd-YAG

La radiation excitatrice de 266 nm est produite par un laser Nd-YAG, de puissance 10^9 à 10^{10} Watts/cm^2 au point de focalisation, quadruplé en fréquence et de 5 ns de largeur temporelle.

L'utilisation d'un filtre spatial (Figure II-4) permet alors d'améliorer l'homogénéité de la distribution de l'énergie du faisceau laser. Ce filtre spatial est constitué d'une lentille et d'un trou situé au point focal de la lentille L_1.

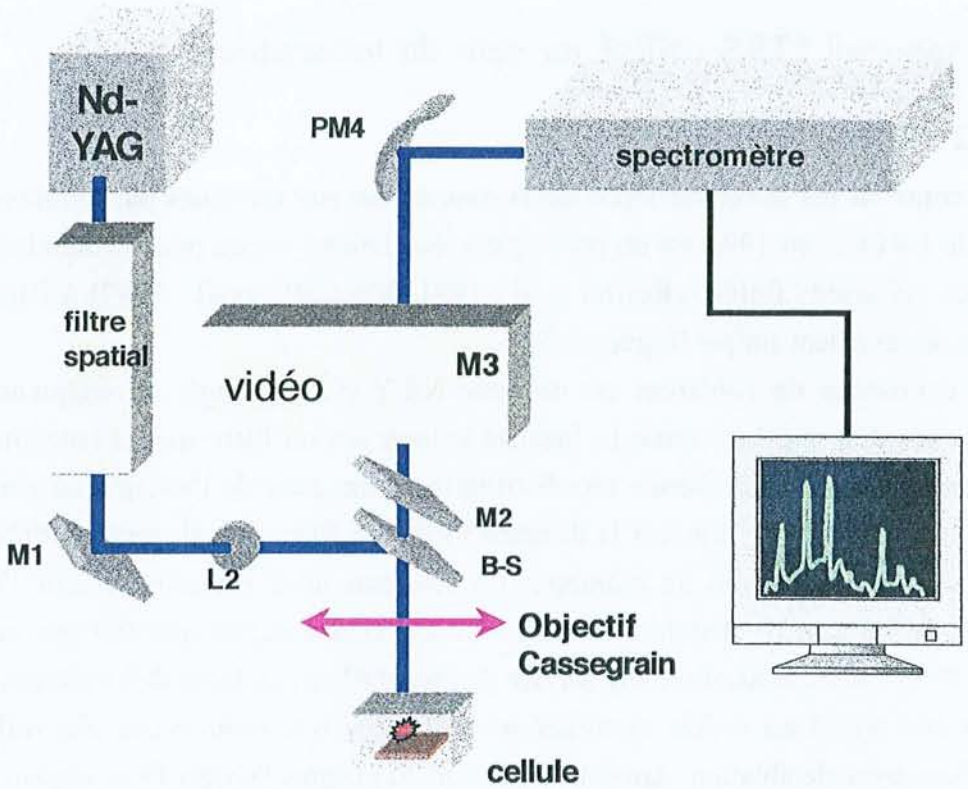


Figure II-3 : Schéma du prototype utilisé en émission optique couplée à l'ablation laser

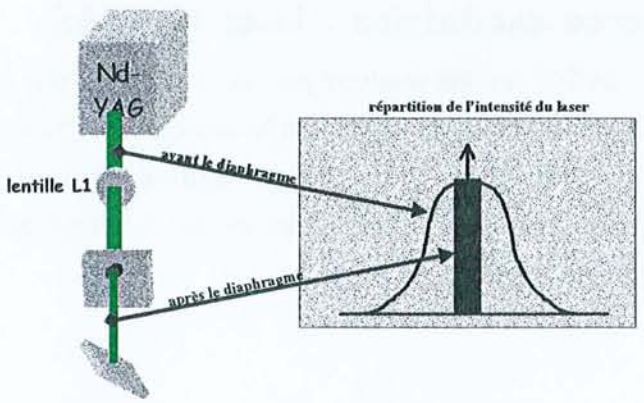


Figure II-4 : Profil de l'intensité du laser avant et après le filtre spatial

3.3. L'objectif de focalisation

Depuis les premières études menées en collaboration avec le LSLA de Saclay, s'est posé le problème du choix de l'objectif de focalisation du laser. En effet, la forte irradiance du faisceau laser est tel qu'il peut facilement détériorer l'objectif qu'il traverse. Pour éviter sa détérioration, il est possible d'utiliser un objectif à lentilles assemblées avec des colles spéciales n'absorbant pas les radiations et supportant les irradiances élevées à 266 nm. Pour atteindre cet objectif, un objectif Cassegrain a été spécialement conçu par la société Dilor, pour notre appareil.

L'objectif Cassegrain est un objectif à miroirs qui comprend deux surfaces sphériques réfléchissantes (Figure II-5). M_1 est concave de rayon R_1 et M_2 est convexe avec un rayon R_2, ces deux miroirs étant concentriques (Turell et Corset, 1996). Trois paramètres définissent la longueur focale f et la distance frontale A (ici 45 mm).

$R_1=f(\sqrt{5}+1)$

$R_2= f(\sqrt{5}-1)$

$A=f\sqrt{5}$ pour une longueur totale A+D

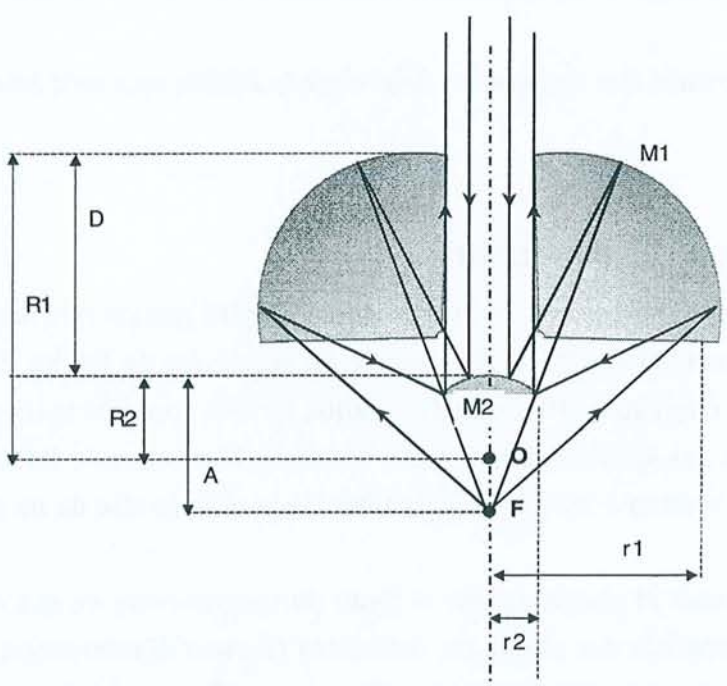


Figure II-5 : Objectif Cassegrain d'après Turell et Corset, (1996)

3.4. Le spectromètre

La méthode de résolution spectrale est basée sur la dispersion de la lumière par un spectromètre ou un spectrographe. Selon les applications, les exigences analytiques nécessitent une gamme spectrale pouvant varier de 200 à 900 nm.

Pour notre appareil, les radiations émises par le plasma sont analysées par un spectrographe dont la distance focale est de 280 mm. La détection est assurée par un détecteur utilisant une barrette de photodiodes pulsée et intensifiée (Gold, ©Dilor).

Les dimensions des différentes fentes d'entrée disponibles pour le spectromètre sont de 50, 100, 250 ou 500 µm de largeur. Pour nos études, la fente d'entrée a été fixée à 50 µm.

De plus, différents réseaux sont disponibles et leur position est gérée par l'ordinateur de pilotage :

- deux réseaux à 300 traits par mm (l'un optimisé dans l'ultraviolet et le second dans le rouge), permettant d'obtenir une fenêtre spectrale de 200 nm de largeur
- un réseau à 1200 traits par mm permettant d'obtenir une fenêtre spectrale de 50 nm de largeur

Les résolutions spectrales obtenues par ces deux types de réseaux sont respectivement : 1.2nm et 0.3 nm, pour une fente d'entrée du spectromètre de 50 µm.

Compte tenu des radiations choisies pour l'analyse, les deux premiers réseaux ont été installés sur l'appareil LIBS, et ils peuvent être utilisés en alternance suivant la gamme spectrale désirée.

L'ordinateur gère alors la position des réseaux qui détermine la fenêtre spectrale imagée sur le détecteur.

3.5. Le système de détection

Le convertisseur analogique digitale est de 14 bits, le signal de plus grande intensité est alors codé sur 16384. Le bruit noir du détecteur en absence de signal est de l'ordre de 100. La dynamique du détecteur est d'environ 160. Cette dynamique limitée pose plusieurs problèmes pratiques dans l'acquisition des spectres. Ainsi, pour les raies d'émission de forte intensité, comme celle du doublet du sodium à 589 nm, divers filtres sont utilisés afin de ne pas saturer le détecteur.

Ces filtres peuvent être neutres et placés devant la fente du spectromètre ce qui entraîne la diminution de toutes les intensités des radiations collectées (facteur d'atténuation identique pour toutes les longueurs d'onde). De même, des filtres spécifiques réduisant l'intensité d'émission optique au-delà ou en de ça de certaines longueurs d'onde sont utilisés. Ils permettent alors des limitations sur une partie restreinte de la gamme spectrale sans gêner l'analyse des autres raies d'émission.

3.6. Les paramètres temporels

L'analyse d'émissions radiatives créées par ablation laser requiert un système de détection pulsé, synchronisé au pulse du laser incident afin d'éliminer le fond continu résultant de la photorecombinaison des ions et des électrons qui se produit dans les premières dizaines de nanosecondes après la fin de l'impulsion laser.

L'ordinateur permet de gérer les paramètres temporels suivants :

- le choix des paramètres temporels contrôlant le détecteur pulsé : ils sont respectivement le retard par rapport à l'impulsion laser et les largeurs de la fenêtre d'acquisition (Figure II-6)
- le choix du temps pendant lequel on pourra accumuler plusieurs spectres dont les paramètres temporels sont fixes

Pour notre appareil, il a été montré que les rapports S/B étaient les plus intenses et les plus reproductibles pour un retard de 100 ns et pour une fenêtre de mesure de 500ns (Mauchien et al., 1996).

De nombreux travaux en LIBS font référence à des études traitant du choix du retard commandant la détection et du niveau du bruit de fond (Castle et al., 1997 et 1998). Ainsi, pour la macro ablation André (1995) a montré que le plasma restait sphérique pendant les 500 premières ns, et au de là de 10 µs on observe un effondrement du plasma. Le retard choisi dans ce système était de 1 µs.

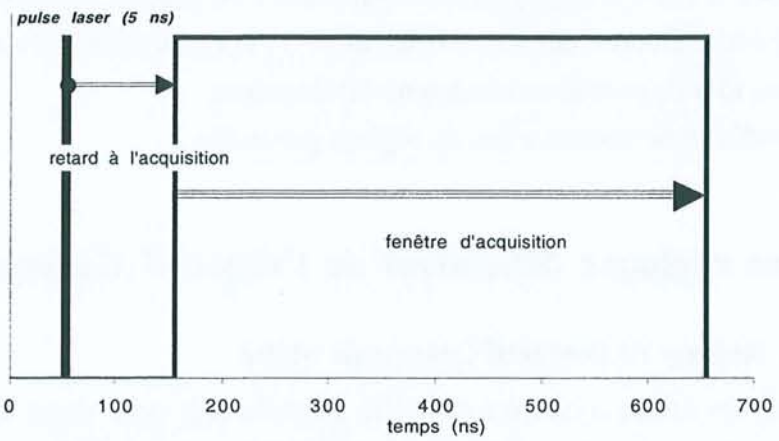


Figure II-6 : Schéma du principe des paramètres temporels

3.7. Observation de l'échantillon

L'objectif Cassegrain permet également d'observer l'échantillon en lumière blanche à l'aide d'une caméra et d'un moniteur. L'achromacité de l'objectif Cassegrain permet d'ajuster la focalisation du laser sur l'objet à analyser en faisant une image nette de l'échantillon. L'observation de l'échantillon et sa localisation précise par rapport à l'axe optique du microscope se font par interposition d'un miroir escamotable qui renvoie la lumière blanche

réfléchie ou transmise sur un jeu de deux caméras couplées chacune à une optique de grandissement différent. L'optique de plus fort grossissement est essentielle pour une localisation de l'impact du faisceau laser et de l'échantillon, et sa précision est de l'ordre du micromètre.

4. Optimisation et réglage

L'appareil d'ablation laser–spectrométrie d'émission optique nécessite des contrôles de stabilité et d'optimisation réguliers, afin de travailler dans les meilleures conditions. Ces réglages concernent différentes parties de l'appareil, en particulier les parties laser et les systèmes optiques.
Dans ce paragraphe seront mis en avant les réglages les plus pointus concernant l'appareil, mais aussi les contrôles de routine.

4.1. Le laser

Pour la longueur d'onde λ=266 nm, l'énergie enregistrée est de 2.9 mJ après optimisation du retard Q-Switch et de l'alignement du faisceau dans les cristaux doubleurs et quadrupleurs. Un autre test consiste à examiner l'homogénéité de la distribution de l'énergie lumineuse dans le faisceau UV, soit à l'aide d'un papier thermique que l'on place à la sortie du laser, soit à l'aide d'un papier blanc fluorescent sous la radiation UV, pour un diamètre du faisceau laser d'au moins 10 mm, afin de permettre une bonne visualisation.
Le laser est très stable et ne nécessite pas de réglage particulier.

4.2. Les réglages dépendant de l'objectif Cassegrain

4.2.1. Réglage de l'objectif Cassegrain utilisé

L'objectif Cassegrain utilisé ayant été fabriqué spécialement pour notre appareil, certains réglages sont à optimiser, ce qui n'est pas le cas pour les objectifs courants.
Ainsi, le réglage consiste à confondre les centres de courbure des miroirs M_1 et M_2. Cela revient à ajuster les distances focales des deux miroirs. Pour contrôler la qualité du réglage, nous avons recours à une lunette de réglage focalisée à l'infini, sur laquelle est fixée au-dessus de l'objectif une caméra. On utilise une lame spéciale comprenant un grand nombre de trous micrométriques laissant passer la lumière transmise. Le tirage du Cassegrain contrôle la netteté de l'image au point de focalisation. Le réglage de l'orientation du petit miroir sphérique de la base de l'objectif doit donner lors de la défocalisation de la lunette des cercles de diffraction concentriques centrés sur les trous de la lame, et illuminés uniformément.

4.2.2. Couplage objectif – trajet du laser

L'objectif Cassegrain focalise le faisceau laser et collecte les radiations émises par le plasma. Si son réglage est déficient, l'irradiance à l'échantillon est faible, l'ablation peu efficace (les cratères sont peu profonds) et les intensités ainsi obtenues, trop faibles, ne sont pas exploitables. La focalisation doit être optimisée au niveau de l'échantillon pour un rendement optimum de l'émission optique.

Le réglage réalisé entre l'objectif Cassegrain et le laser consiste à confondre l'axe du faisceau laser à celui de l'axe optique de l'objectif. L'intérêt d'un bon réglage de couplage est l'obtention de cratères de profil circulaire, afin de réaliser une ablation appropriée pour nos études, et ainsi obtenir des intensités d'émission optimisée. Pour cela, un papier est placé à la distance focale de l'objectif et l'homogénéité de la lumière laser passant par l'objectif est vérifiée (Figure II-7) pour différentes distances à l'objectif. Des essais de tirs au laser sur une lame de cuivre sont réalisés et la géométrie d'ablation est contrôlée.

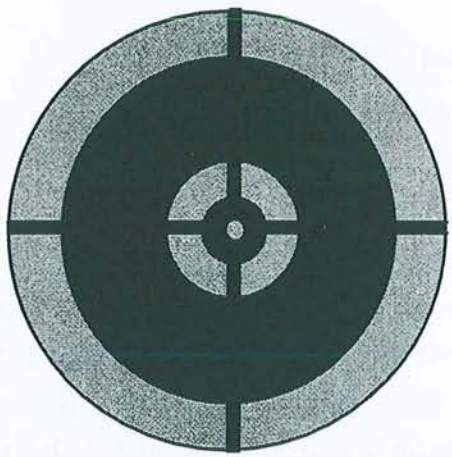


Figure II-7 : Image de la distribution de la fluorescence du laser obtenue sur papier blanc au point de focalisation

Ce type d'observation permet à la fois de vérifier si la formation du plasma a bien lieue, et si la forme du cratère est bien circulaire. L'aspect circulaire est déterminant quant à la résolution spatiale de la technique. Celle-ci doit rester en accord avec le caractère de microanalyse d'une telle méthode localisée, les diamètres des cratères ne doivent pas dépasser la dizaine de micromètres. Lorsque les tirs obtenus sont circulaires avec peu de collerette (cuivre fondu), le réglage est correct (Figure II-8). L'étude au microscope optique est donc indispensable car l'aspect des cratères et la géométrie de l'ablation sont les seuls indices nous permettant de vérifier l'optimisation du réglage.

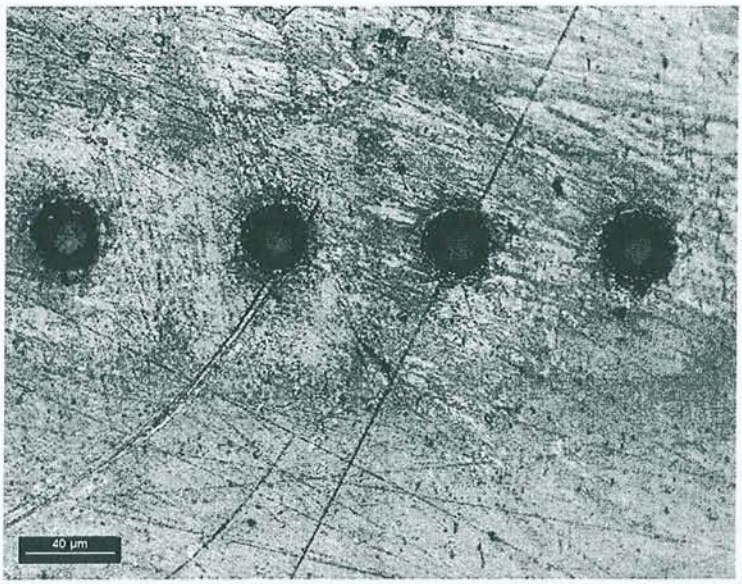


Figure II-8 : Cratères d'ablation obtenus dans du cuivre métal après dix tirs laser

4.2.3. Couplage objectif - spectromètre

Le spectromètre est préréglé par le constructeur et ses réglages internes n'ont pas été modifiés. Cependant, si l'image du plasma n'est pas centrée sur la fenêtre d'entrée du spectromètre, une partie du signal ne sera pas collectée. Il faut donc contrôler que l'image d'un trou de 100 µm soit bien centrée sur la fente d'entrée du spectromètre.

Le réglage se fait par le miroir parabolique (PM_4). Pour une optimisation de la position, une lampe à vapeur de mercure est placée au point focal de l'objectif afin que son image soit centrée sur la fente d'entrée du spectromètre. Puis on effectue l'optimisation de manière à obtenir une intensité maximale de la raie de radiation de la lampe Hg. Si ce réglage demande trop de variation, il faut vérifier aussi que les axes optiques du spectromètre et du faisceau soient confondus. Le réglage se fait par un ajustement conjoint du miroir parabolique et du miroir M_2.

4.3. Optimisation du flux d'argon

L'équipe du LSLA de Saclay a montré que si l'on soumet l'échantillon à un léger flux d'Argon, il y a exaltation des raies d'émission émises (André, 1995, Rapports MATI-CT-93-0029, Mauchien et al., 1991-1992, 1994, 1995 et 1996, Brevet CEA n°93-13855). Une cellule à argon a été spécialement conçue pour cette application (Figure II-9). Elle est installée sous l'objectif Cassegrain. Elle est constituée d'une lame de quartz dans le plan inférieur permettant une visualisation en lumière transmise, et une lame de quartz de 350 µm d'épaisseur au-dessus

de la cellule, permettant de collecter la lumière émise par le plasma. L'argon circule dans la cellule et l'échantillon est entouré de ce gaz.
Une optimisation du flux a été faite afin d'obtenir la meilleure reproductibilité tir à tir. Les flux testés varient de 0.5 à 1.5 l / min. L'étude a été effectuée sur un verre silicaté sodi-calcique, sur le rapport des raies Na/Ca. Les débits les plus élevés entraînent une diminution de la répétabilité tir à tir (RSD = 20% sur Na/Ca) alors que les débits les plus faibles ne sont pas suffisants pour entraîner une augmentation significative des émissions optiques. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le débit de 0.8 l / min, avec des RSD de 10%.

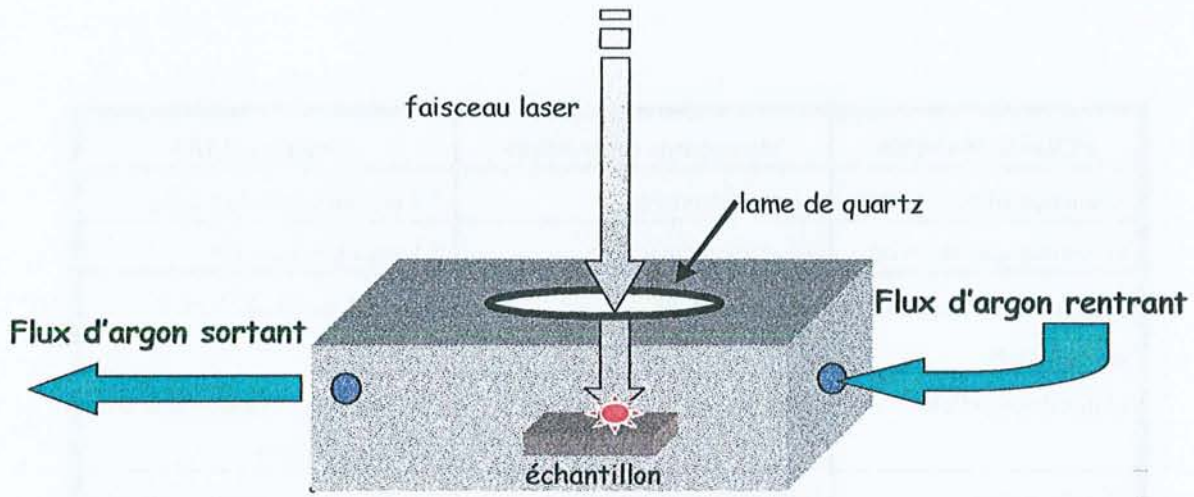


Figure II-9 : Schéma de la cellule d'argon réalisée pour le prototype de LIBS

5. Conclusion sur l'analyse LIBS

De nombreuses études concernant la technique LIBS ont été menées ces dernières années sur des domaines tels que les solides, les liquides ou les gaz. Le regain d'intérêt pour la technique LIBS est en grande partie due aux évolutions rapides des technologies laser et de détection. Les meilleures compréhensions concernant les interactions laser-matière ont permis un développement plus rapide de la technique. Cette nouvelle méthode analytique a sans conteste des avantages prometteurs que l'on peut résumer ici :

- *Analyse possible sur des matériaux conducteurs ou isolants*
- *Analyse localisée qui rend possible des cartographies pour les solides*
- *Analyse "in situ" de l'échantillon sans aucune préparation*
- *Pas de cellule de confinement sous vide*

A titre comparatif, le Tableau II-5 présente les avantages et inconvénients respectifs de la technique de microsonde électronique et de la technique LIBS pour l'étude des solides.

Cette technique est entièrement basée sur le rayonnement optique réalisé sans contact avec la matière à analyser. Cette nouvelle méthode analytique apparaît être un outil rapide quant à la caractérisation de la phase liquide des inclusions fluides. Les différentes caractéristiques physiques du prototype installé au CREGU ont été optimisées afin de permettre l'analyse d'inclusions fluides naturelles à l'échelle localisée. Le passage à de tels échantillons nécessite alors d'une part, des études détaillées des facteurs pouvant influencer les intensités des radiations et d'autre part, des réalisations de courbes de calibrages qui seront présentées dans les paragraphes suivants.

PERFORMANCES	Microsonde électronique	Technique LIBS
Résolution spatiale latérale	1 à 2 micromètres	7-8 µm; améliorable à 2 µm
Résolution spatiale axiale	0.5 µm à quelques µm	0.5 µm à quelques µm
Eléments non analysables hors gaz rares	H, Li, Be, B, N	H, O, halogènes, C, N, S, P
Limite de détection	100 ppm	1 à 100 ppm. Améliorable d'un ordre de grandeur
Effet de matrice	Important bien que corrigé	Corrigeable pour chaque échantillon lors de l'analyse
Taille échantillon	limitée par la chambre	aucune limitation de volume
Conditionnement de l'échantillon	polissage et métallisation	aucune
Échantillons en inclusion	impossible	aisé (profondeur < 50 µm)
Fragilité échantillon	impossible pour échantillon se dégradant sous vide	sous atmosphère d'argon; échantillon biologique vivant
Cartographie chimique		100 fois plus rapide
Couplage avec d'autres techniques	Analyse au froid délicate	Couplage avec LA-ICP-MS Analyse au froid aisée
Volume appareil	1 à 2 m^3	< 0.5 m^3
Coût appareil	4 MF	1 MF
Coût de fonctionnement		Très réduit (3 KF/an)

Tableau II-5 : Comparaison des performances de l'analyse localisée des solides par microsonde électronique et par ablation laser - spectrométrie d'émission optique (LIBS)

III. FACTEURS INFLUENÇANT L'INTENSITE D'EMISSION OPTIQUE

Le problème posé par l'analyse "in-situ" qui constitue le point fort de la méthode analytique choisie, suppose d'une part de connaître les paramètres qui fixent l'intensité des raies d'émission et d'autre part, de trouver des moyens de diagnostic permettant de contrôler ces variations. De nombreux paramètres peuvent influencer les intensités des raies d'émission optique collectées. Des travaux précis sur ces facteurs ont été réalisés par André (1995) et Castle et al. (1998). Nous traiterons ici plus en détail des facteurs comme la puissance du laser, la géométrie de l'ablation, le gaz environnant et la température moyenne d'excitation du plasma.

1. Principe analytique du LIBS

Il est possible, d'établir une expression de l'intensité I_a d'une raie d'émission (André, 1995):

$$I_a = k \times S_L \times C_{sa} \times P^x \times r_{abl} \times r_{atm} \times r_{exc} \qquad (1)$$

avec C_{sa} : concentration de l'élément donné a dans le solide

k : constante intrinsèque à l'appareillage

P^x : puissance du laser et x une grandeur constante

S_L : surface de la zone de focalisation du laser sur l'échantillon

Ces termes sont directement liés aux conditions expérimentales

r_{abl}: rendement d'ablation qui correspond à la conversion des photons laser en matière éjectée

r_{atm} : rendement d'atomisation, rapport de la quantité de matière atomisée à la quantité de matière éjectée du cratère

r_{exc} : rendement d'excitation, il est fonction de la température du plasma

Dans le cas où la distribution des populations des niveaux excités suit la loi de Boltzman, l'intensité d'une raie spectrale, lors d'une transition d'un état i à un état j est donnée dans l'équation suivante:

$$I_{ij} = \frac{\Omega \hbar c N g_i A_{ij}}{4\pi \lambda_{ij} Z(T)} \exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \qquad (2)$$

Ω : angle solide de collection de l'émission plasma

$\hbar$: constante de Planck

c : vitesse de la lumière
T : température d'excitation
λ_{ij}: longueur d'onde de la radiation émise
N : nombre d'atomes de l'élément considéré contenus dans le plasma
A_{ij} : probabilité de transition de l'état i à l'état j
Z(T) : fonction de partition
g_i : poids statistique
E_i : énergie du niveau excité

D'après les expressions préalablement établies, et en faisant les constatations suivantes : l'influence de la température du plasma est négligeable si l'on peut sélectionner deux raies dont les énergies des états excités sont comparables, on en déduit l'expression du rapport des deux raies d'émission optique. Soit en fonction de la température du plasma et des coefficients généraux :

$$\frac{I_a}{I_b} = \frac{C_{sa} g_a A_a \lambda_a}{C_{sb} g_b A_b \lambda_b} \exp\left(\frac{E_b - E_a}{kT}\right) \qquad (3)$$

Plusieurs facteurs contrôlent donc l'intensité des raies d'émission. L'un des facteurs importants est la géométrie d'ablation (fonction de la puissance laser et du matériau), dont dépend la masse ablatée et l'intensité des raies d'émission. Il faut également insister sur l'influence que peut avoir la température d'excitation des particules dans le plasma.
Une étude plus détaillée de ce dernier paramètre sera présentée plus an avant, afin de mettre en évidence les influences qu'il peut avoir sur nos résultats analytiques.

2. La puissance laser

Les phénomènes d'ablation sont fonction du type de laser et de sa puissance. Si la longueur d'absorption est faible (de l'ordre d'une dizaine de nm), l'énergie est déposée à la surface du matériau étudié. Le choix de la puissance du laser est déterminant, puisqu'il contrôle la quantité de matière ablatée. On note ainsi qu'une diminution d'un facteur 10 du diamètre du faisceau laser entraîne une diminution d'un facteur 100 de la matière à analyser, ce qui réduit énormément le signal émis (Moenke-Blankenburg, 1986).
Si l'on souhaite quantifier directement la teneur d'un élément dans une matrice choisie (solide), il est nécessaire de contrôler la stabilité du laser utilisé. La répétabilité de la puissance du laser Nd-YAG (à 266 nm) a été étudiée par le LSLA et les résultats sont très satisfaisants puisqu'on ne dépasse pas 5% d'écart type relatif (RSD).

3. Géométrie de l'ablation

Comme l'a montré précédemment André (1995), l'intensité d'émission est directement liée au nombre d'atomes présents dans le plasma, et donc à la masse ablatée. Cette masse ablatée est fonction de la puissance laser, mais aussi du matériau par ses propriétés thermodynamiques et optiques.

Une étude optique de séries de cratères d'ablation réalisée sur une lame de cuivre et sur une lame épaisse de quartz a été menée.

Le phénomène d'ablation laser forme dans le cuivre métal un cratère d'un peu moins de dix micromètres de diamètre et de quelques micromètres de profondeur. Le profil du cratère est conique ce qui démontre la bonne ablation de ce matériau (Figure III-1).

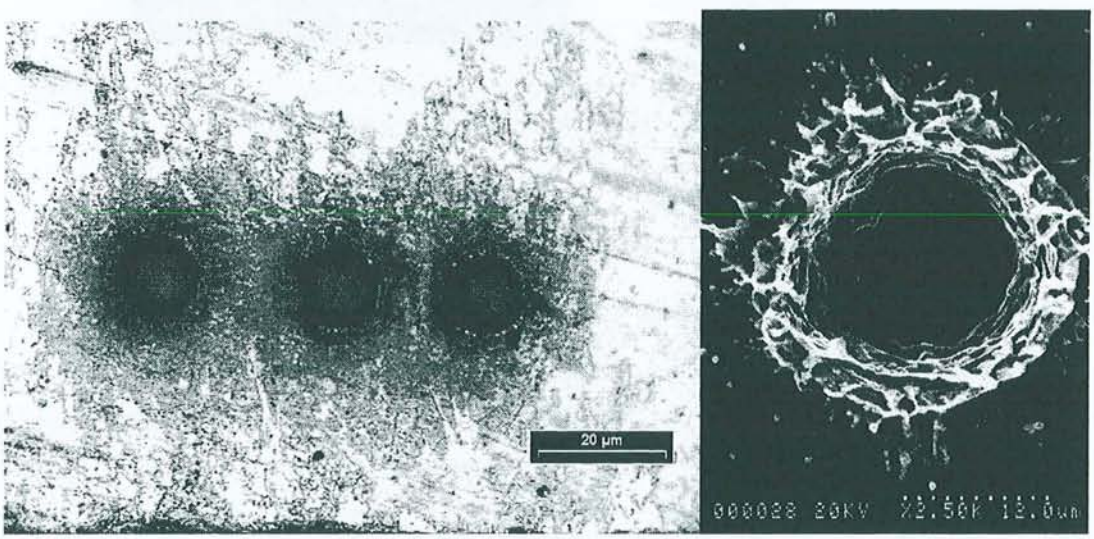


Figure III-1 : Cratères d'ablation laser obtenus dans du cuivre métal, et microphotographie électronique à balayage après 5 tirs laser

Dans le quartz, l'ablation laser engendre parfois des fractures et des arrachements du cristal, avec des cratères peu profonds (0,5 à 1 µm), mais cela ne gênera que peu l'analyse d'inclusions fluides dans ce type de matrice (Figure III-2).

Ceci démontre bien que le type de cratère obtenu est directement lié à la diffusion de la chaleur dans le solide, de sa température de fusion et de son état cristallin.

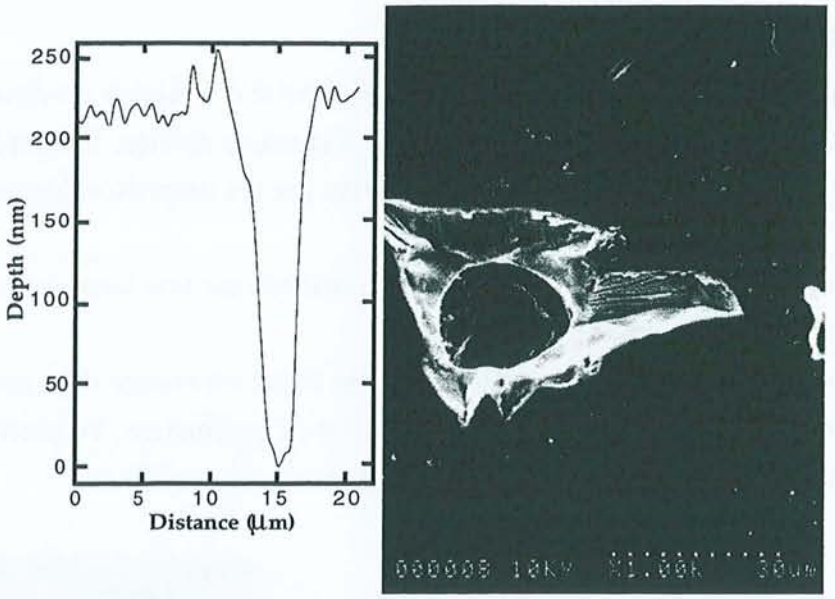


Figure III-2: Profil d'un cratère après un tir laser sur du quartz, d'après Boiron et al., (1991) et microphotographie électronique à balayage (20 tirs laser)

4. Le gaz présent dans la cellule d'ablation

Des études en LIBS ont été menées pour observer les influences du gaz environnant ou de sa pression. Des atmosphères comme l'azote, l'hélium ou l'argon ont été testées (Singh et al., 1996) et Jeing et al., 1997). Leung et al. (1998) montrent que l'atmosphère d'argon et/ou d'hélium, favorisait l'ionisation des atomes ce qui améliore les études en éléments traces. Les études menées au LSLA (André, 1995) ont montré que l'analyse sous atmosphère d'argon augmentait d'un facteur 10 l'intensité nette des raies d'émission. L'appareil LIBS utilisé est équipé d'une cellule contenant de l'argon et l'optimisation de son flux est de 0.8 l/min.

Pour cette étude, les résultats obtenus pour la raie du cuivre à 515 nm, montre un gain d'intensité d'un facteur 5. En effet, l'intensité d'émission de cette raie sur du cuivre métal est sans argon de 72520 ± 4750 et de 360 400 ± 26700 en présence argon. Les variations des intensités nettes sont dans les deux cas de 7%.

5. Températures moyennes d'excitation du plasma

Il est important ici de rappeler le but fondamental de nos travaux : l'analyse localisée du contenu ionique d'une inclusion fluide. Or, nous avons vu dans les paragraphes précédents, que l'un des facteurs fondamentaux dont dépend l'intensité de la raie d'émission est la température d'excitation du plasma créé lors de l'ablation. Il est donc essentiel de connaître les températures d'excitation d'un plasma créées dans les conditions d'analyses des standards (qu'ils soient solides ou liquides) et lors des applications naturelles (inclusions fluides essentiellement). De plus, l'influence des conditions expérimentales (gaz ambiant, largeur de la fente du spectromètre, ...) doit également être étudiée.

6. Méthode de calcul de la température moyenne d'excitation du plasma

La détermination de la température moyenne d'excitation des particules dans le plasma est possible par deux méthodes différentes. La première est basée sur la mesure d'intensité absolue d'une raie d'émission optique et la seconde sur le rapport de deux intensités d'émission optique (André, 1995). L'utilisation de la première méthode est difficile car elle nécessite la détermination à la fois de la valeur de l'intensité absolue, de la densité de particules et du volume efficace du plasma. Dans nos travaux, seule la seconde méthode a été utilisée afin d'évaluer la température moyenne d'excitation du plasma.

Comme il a été précédemment présenté, l'intensité d'une raie d'émission optique est dépendante de la température d'excitation des atomes. Cette température va jouer un rôle fondamental dans l'analyse (nécessité de températures comparables pour standards et échantillons analysés) et nécessite d'être connue avant de procéder au calibrage de cette méthode. Si l'on considère le rapport d'intensité de deux raies, la température T est donnée par l'expression suivante :

$$kT = \frac{E_1 - E_2}{\ln\frac{g_1 A_1 \lambda_1}{g_2 A_2 \lambda_2} - \ln\frac{I_1}{I_2}} \qquad (4)$$

Il est important de souligner que l'obtention de résultats acceptables pour évaluer la température n'est possible que si les niveaux électroniques choisis sont tels que leur différence d'énergie E_1-E_2 est grande. De plus, cette expression n'est valable que si il existe un équilibre thermodynamique local, ce qui signifie que la population des niveaux excités n_i suit une distribution de Boltzmann.

Les températures calculées sont des températures moyennes d'excitation du plasma, moyennées sur l'espace et dans le temps. Le retard temporel et de la largeur de la fenêtre temporelle d'acquisition du signal sont donc à fixer. Pour toutes nos études, le retard est optimisé à 250 ns et la fenêtre d'acquisition à 500ns.

Le calcul de la température se fait alors par la mesure du rapport de deux raies d'émission du cuivre dont les énergies des niveaux excités sont différentes (Figure III-3). Les raies d'émissions choisies celles du cuivre à 515 et 510 nm pour les caractéristiques physiques suivantes (NIST, André, 1995) :

E_1=6.1454 10^{-19} J

E_2=9.9684 10^{-19} J

$g_1=g_2=4$, degré de dégénérescence des niveaux excités 1 et 2

A_1=0.02 10^8 s^{-1}, probabilité de transition

A_2=0.6 10^8 s^{-1}, probabilité de transition

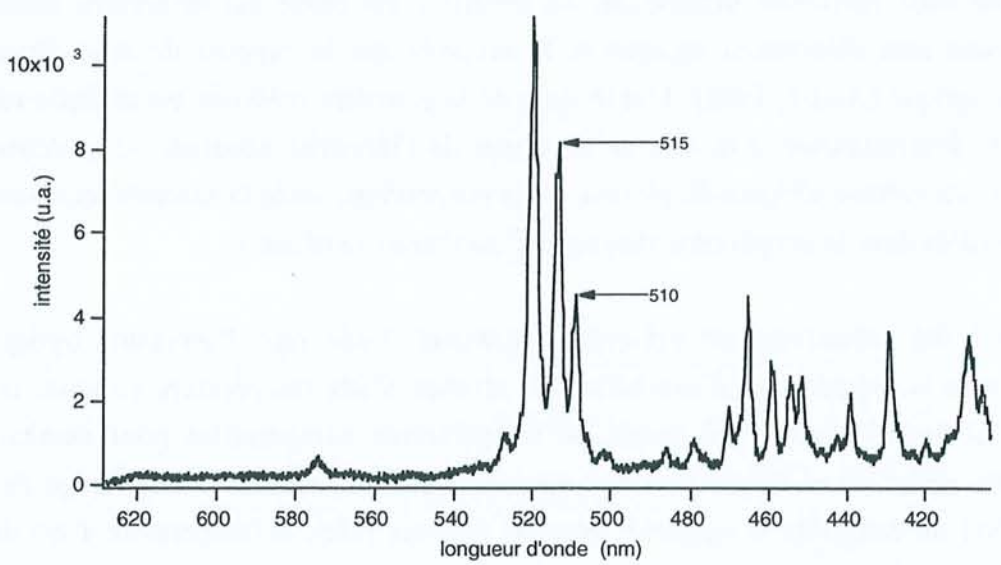


Figure III-3 : Spectre d'émission optique obtenu après un tir laser dans du cuivre métal

6.1. Influence de la température du plasma sur les rapports d'intensités de raies d'émission optique

Il est important de connaître l'influence que peut avoir une différence de température d'excitation du plasma sur la variation du rapport de raies d'émission. De précédentes études menées par A.Moissette ont permis de montrer que le rapport des deux raies d'émission varie au plus de 2% pour une variation ΔT=500K et de 5% pour ΔT=1000K. L'utilisation de courbes de calibrage, à une température d'excitation du plasma donnée, ne doit donc être faite

que pour des analyses effectuées dans des conditions expérimentales identiques (à températures moyennes du plasma similaires).

6.2. Influence de l'argon sur la température moyenne du plasma

Nous avons préalablement vu dans le paragraphe 1, que les intensités des raies d'émission étaient fortement augmentées dans cet environnement (André, 1994, Geersten, 1996, Castle et al., 1998) . Il est donc important d'estimer la température moyenne du plasma sous l'atmosphère d'argon choisie pour notre étude.

L'étude menée, permet de mettre en évidence des différences de températures d'excitation du plasma sur du cuivre métal, suivant l'atmosphère dans la cellule. Ainsi, la température moyenne est de 10430 K ± 140 sous argon et de 9860 K ± 220 sans argon. On note donc une augmentation de 6% de la température moyenne du plasma sous argon. L'écart type standard de la température est très faible ce qui démontre à nouveau de la bonne répétabilité des températures moyennes d'excitation du plasma, obtenues tir à tir sur du cuivre métal. Cette différence des températures qui paraît faible (600 K), est en fait suffisante pour qu'un test de Student (comparaisons de deux moyennes, *t*-test, voir Annexe I) donne un critère de rejet quant à l'égalité des températures. Cependant, ce résultat est essentiellement dû aux faibles écarts types obtenus sur les différentes mesures (les écart-types standard ne dépassent pas 2.5 %). La différence n'est donc pas significative pour entraîner des différences de rapports d'intensités d'émission. Il est toutefois important de rappeler que plus la température d'excitation du plasma est élevée et plus le nombre d'atomes excités est important.

Compte tenu de ces différents résultats, toutes les analyses suivantes sur les températures seront faites sous une atmosphère d'argon dont le débit sera contrôlé (0.8l/min).

6.3. Effet de la largeur de la fente du spectrographe

Le plasma formé n'est pas une source ponctuelle : sa dimension déterminée par le laboratoire du LSLA, au moyen d'une caméra CCD intensifiée, est d'environ 300 µm dans des conditions expérimentales voisines de celles que nous utilisons. De plus, il est situé au-dessus du plan focal de l'objectif, si bien qu'une partie seulement du plasma est imagée sur la fente d'entrée du spectrographe. La zone du plasma qui est analysée par le détecteur est à priori fonction de la largeur de la fente. L'influence éventuelle de la largeur de la fente sur la détermination de la température a été étudiée.

Les études concernant l'influence de la taille de la fente d'entrée ont montré que les températures moyennes du plasma obtenues pour les fentes les plus larges (100 et 500 µm) sont légèrement plus élevées (augmentation d'environ 200K). En effet, plus la fente est large et plus on va intégrer sur le plasma entier, ce qui explique cette différence obtenue. Or, on a

tout intérêt à choisir une fente de même taille que le plasma (André, 1995). Le dispositif du prototype LIBS utilisé dans cette étude, tient compte de l'amélioration de la collection des raies d'émission optique, réalisée au LSLA (André, 1995).

Compte tenu de la faible variation des résultats, la différence de températures obtenues pour les deux largeurs de fente (50 µm et 100 µm) est assez significative pour que le test de Student (Annexe I) rejète l'égalité possible de ces deux valeurs. La largeur de la fente doit rester la même durant toutes les analyses, si l'on veut que nos résultats soient comparables.

6.4. Effet de profondeur sur la mesure de la température moyenne du plasma

Ces essais ont pour but de déterminer si la profondeur d'un cratère d'ablation, formé dans la configuration géométrique typique de celle de l'analyse des inclusions fluides (taille de l'ordre de 10 à 30 micromètres), a une influence sur la température du plasma. Ces essais sont faits avec argon, en essayant d'amener au mieux le fond du cratère d'ablation du cuivre dans le plan focal de l'objectif.

La fente utilisée est de 50 µm. Après le premier tir, la profondeur du trou atteint 6 µm pour un diamètre de 9,5 µm. La profondeur augmente linéairement avec le nombre de tirs jusqu'au huitième tir (environ 20 µm).

Excepté le premier tir qui génère un plasma de température de 10200K, les rapports d'intensités des radiations à 515 et 510 nm varient peu avec la profondeur du cratère (10490K ± 160K), ce qui entraîne que la température du plasma est relativement constante durant le processus d'ablation, de 5 à 35 µm on note une variation de 2% (Figure III-4).

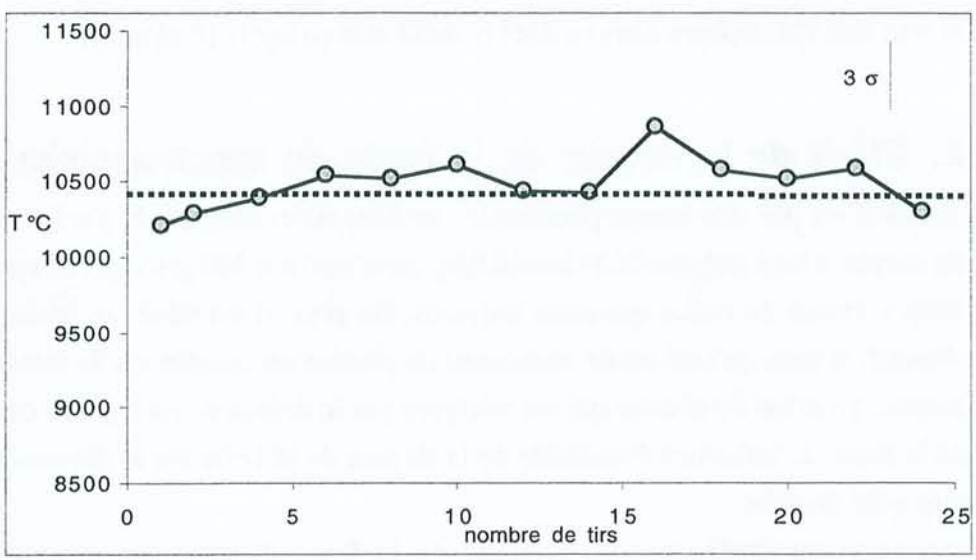


Figure III-4 : Variation de la température d'excitation du plasma en fonction du nombre de tirs

Un tel résultat montre que la focalisation du laser et le confinement partiel du plasma lors de son expulsion à travers son cratère d'ablation, ne modifie pas la température moyenne du plasma. Ces caractéristiques sont favorables pour les applications sur inclusions fluides.

6.5. Influence des matrices

Le choix du matériel utilisé pour établir les courbes de calibrage pose le problème du contrôle de la température du plasma. Celle-ci doit être identique pour le plasma formé à partir du matériel utilisé pour le calibrage et celui formé par le matériel analysé. Des inclusions fluides synthétiques dans du quartz ont été utilisées, mais le travail sur solide (minéraux et verres) s'est avéré plus simple et plus rapide à réaliser. Les mesures de température moyenne d'excitation du plasma ont été réalisées sur un verre silicaté synthétique (quelques pourcents d'oxydes de cuivre) et sur une solution cuivrée (plusieurs milliers de ppm de Cu).

6.5.1. Température moyenne du plasma sur du cuivre métal

Nous avons vu dans le paragraphe 6.2 que la température moyenne du plasma sur matrice de cuivre métal, sous argon est de 10430 ± 140K. Cette température est très reproductible tir à tir et peu influencée par la profondeur du cratère. On peut noter que l'utilisation de la cellule à argon entraîne une perte d'intensité nette de l'ordre de 25%, due à la présente de la lame de quartz, mais la température du plasma reste la même et le profil du cratère d'ablation reste identique, ce qui est primordial pour une bonne ablation et la formation du plasma.

6.5.2. Température moyenne du plasma dans des verres synthétiques

Le travail a été réalisé sur des verres silicatés synthétiques contenant plusieurs pourcents d'oxydes de cuivre. La température moyenne d'excitation du plasma est alors estimée à 9360 ± 100 K avec une variation très faible (2%), du même ordre que pour le cuivre métal (Figure III-5).

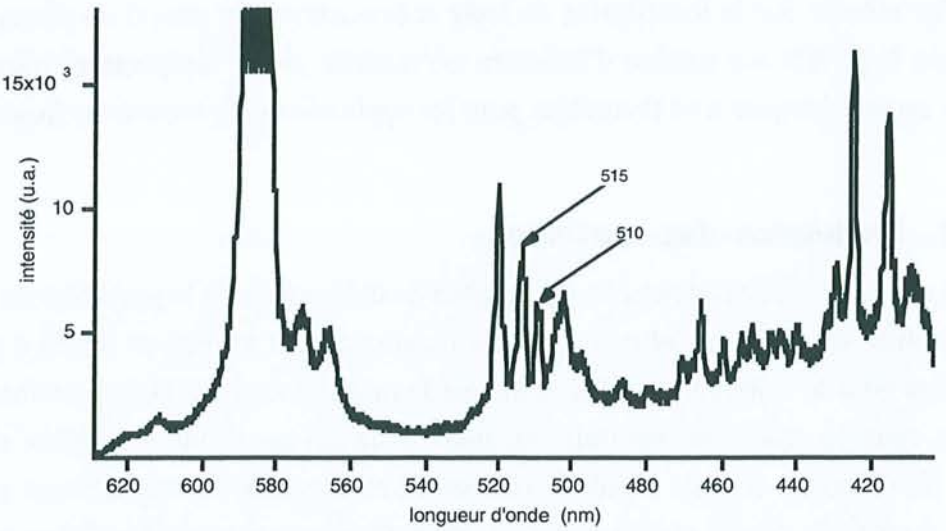


Figure III-5 : Spectre d'émission optique obtenu dans un verre synthétique silicaté contenant plusieurs pourcents d'oxydes de cuivre

6.5.3. Température moyenne du plasma sur solution libre

La température moyenne du plasma pour une solution cuivrée est estimée à 9340 ± 600K. La variation obtenue (écart type standard (RSD) supérieur à 5%) est principalement due aux intensités faibles des raies d'émission du cuivre utilisées (Figure III-6), et donc au mauvais rapport signal/bruit. En effet, la focalisation à la surface du liquide est difficile à optimiser et donc la masse ablatée peut être faible.

L'obtention de RSD plus élevés lors d'étude dans des solutions est probablement due au mauvais rapport signal/bruit. Un calcul d'erreurs concernant la mesure des faibles intensités, montre que ce type de rapports trop faibles entraîne une variation de 6%.

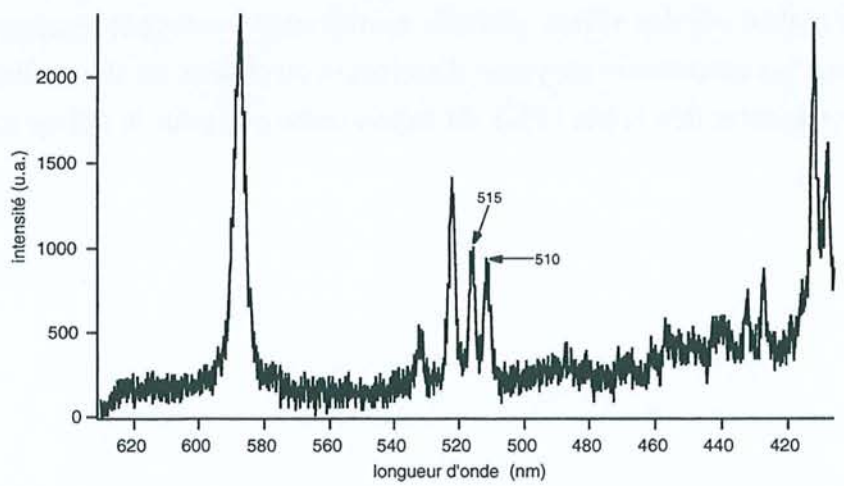


Figure III-6 : Spectre d'émission optique obtenu dans une solution libre cuivrée

6.6. Comparaisons des différentes températures moyennes du plasma

Les différentes températures moyennes d'excitation du plasma obtenues sous argon sont résumées dans le Tableau III-1.

Type d'échantillon	Température	Ecart type standard	Remarques
Cuivre métal	10430 ± 140 K	<2%	Très bonne répétabilité des intensités absolues
Verre synthétique	9360 ± 100 K	2%	Très bonne répétabilité des intensités absolues
Solution cuivrée	9340 ± 600 K	9 %	Mauvaise répétabilité des intensités absolues et rapport signal/bruit faible

Tableau III-1: Comparaison des températures moyennes d'excitation du plasma pour du cuivre métal, des verres silicatés et une solution libre

Si l'on applique le test de Student aux différents résultats (Annexe I), afin de comparer sur des égalités de températures nous avons les réponses suivantes :

	Différences entre les températures	Températures identiques ?
Cuivre - verre	1070 K	NON
Cuivre - solution	1090 K	NON
Verre - solution	**20 K**	**OUI**

Tableau III-2 : Tests de Student réalisés sur les températures moyennes d'excitation du plasma

Il est important de signaler que ce test est très sensible aux écart-types, et les températures sur solides étant très reproductibles, l'acceptation d'égalité est difficile à réaliser. Les variations de température du plasma formé lors de l'ablation de la solution au regard de des variations obtenues sur des verres, ne peuvent être à l'origine de variations supérieures à 5% sur les rapports d'intensité des raies d'émission des différents éléments.

7. Conclusion pour la méthodologie

Les températures moyennes d'excitation sont donc caractéristiques des paramètres physiques de l'analyse (largeur des fentes, retard à l'acquisition, gaz ambiant) et des matrices étudiées. Aussi, une courbe de calibrage n'aura de signification que pour des paramètres donnés. La fente d'entrée du spectromètre est fixée à 50 µm, le retard à 100ns, la largeur de la fenêtre d'acquisition à 500ns, l'atmosphère de la cellule est constituée d'argon (à flux constant). La stabilité tir à tir de la température moyenne du plasma, ainsi que celle lors de l'expansion du plasma dans le cratère d'ablation (à comparer à la cavité de l'inclusion fluide), et les températures identiques obtenues sur verre et sur solution libre, nous permettent de passer à une étape capitale pour l'avancement des travaux et la validation de notre protocole expérimental.

CONCLUSIONS CONCERNANT LA METHODOLOGIE

L'intensité des raies d'émission optiques est dépendante de plusieurs facteurs :

- la puissance du laser utilisé
- la géométrie de l'ablation
- le gaz ambiant dans la cellule
- les températures moyennes d'excitation du plasma créé
- la largeur de la fenêtre du spectromètre
- le délai et le temps d'acquisition de l'émission optique émise

☞ Nécessité de travailler dans des conditions expérimentales fixées

IV. LE CALIBRAGE DE LA METHODE LIBS POUR L'ANALYSE D'INCLUSIONS FLUIDES

Les travaux réalisés dans différentes matrices (solution aqueuse et verres silicatés) ont montré que les températures d'un plasma moyennées dans le temps (500 ns) et dans l'espace étaient identiques aux erreurs expérimentales près. Il est donc possible d'utiliser des verres silicatés de composition connue pour la construction de courbes de calibrage (Fabre et al., 1999). Ces verres ont été synthétisés au sein du laboratoire et représentent les standards les plus faciles et les plus rapides à mettre en œuvre, par comparaison aux inclusions fluides synthétiques.

Ces paragraphes présentent les différents types de calibrage mis en place :

① des courbes de calibrage des intensités d'émission optique de raies d'éléments en fonction de leurs teneurs respectives dans la matrice;

② des courbes de calibrage de rapports cationiques en fonction des rapports d'intensités d'émission de raies des éléments respectifs.

1. Les standards utilisés

1.1. Les verres synthétiques et les minéraux

Des verres synthétiques ont été préparés à partir de carbonates ($CaCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3, $BaCO_3$), de chlorure de strontium ($SrCl_2$) et d'hydroxyde de magnésium ($Mg(OH)_2$). Après décarbonatation, les poudres mises dans un creuset en platine, sont portées deux fois à 1300°C. Entre la première et la deuxième fusion, le premier verre obtenu est broyé afin d'augmenter l'homogénéité du verre obtenu par la deuxième fusion. La composition des verres a été déterminée par microsonde électronique ou ICP-MS, pour une meilleure estimation du lithium pour certains verres. De plus, pour le lithium, nous avons utilisé des minéraux lithinifères (un mica lithinifère et deux muscovites) dont les compositions ont été déterminées par des méthodes d'analyse globale (ICP-AES). Ces minéraux étaient connus pour leur homogénéité chimique.

Les compositions chimiques des verres sont présentées dans les tableaux suivants (Tableau IV-1 et Tableau IV-2), celles des minéraux dans le Tableau IV-3.

	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Li_2O
SG1	71.25	11.15	5.68	3.82	–	–
SG2	71.99	11.10	5.69	4.03	–	–
SG3	69.59	11.28	6.26	3.80	–	–
SG4	65.35	10.81	8.72	3.18	–	–
SG5	65.69	11.30	9.50	3.20	–	–
SG6	76.96	–	20.47	4.07	–	–
SG7	71.93	10.89	4.70	4.05	–	–
SG8	66.28	–	12.67	7.28	–	–
SG9	71.04	–	18.51	4.59	3.89	–
SG10	72.47	–	15.52	5.29	4.88	–
SG11	62.64	17.44	1.19	10.87	4.68	4.13†
SG12	58.05	15.73	10.06	–	–	18.54†
SG13	74.33	–	20.78	2.80	3.06	–
SG14	69.64	–	18.17	3.28	–	–
SG15	62.00	16.34	11.37	3.49	4.17 *	–
SG16	62.20	16.07	11.80	5.53	2.65 *	–
SG17	59.60	15.40	11.75	3.99	6.21 *	–
SG18	73.98	–	15.68	5.08	3.11	–
SG19	75.97	–	12.75	4.98	4.34	–
SG20	75.68	–	9.74	4.97	7.59	–
SG21	78.67	–	8.05	8.29	2.24	–
SG22	71.12	–	15.20	4.24	7.82	–
SG23	78.47	–	12.25	4.92	2.28	–
SG24	69.60	10.65	5.52	3.93	–	–
SG25	70.66	10.96	5.90	4.13	–	–
SG26	72.94	15.57	4.56	4.14	0.57 *	0.08
SG27	50.00	14.00	5.50	0.20	7.20 *	0.17
SG28	81.98	7.42	0.15	–	0.07 *	13.16†
SG29	50.00	14.00	5.00	0.20	7.20 *	2.09
SG30	68.19	–	16.36	4.85	6.97	–

*Tableau IV-1: Compositions des verres silicatés utilisés comme standards (pourcentages d'oxydes). *verres non utilisés pour les rapports Ca/Mg et Na/Ca. †Li en auto-absorption*

	SiO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	Li_2O	SrO	BaO
P1	68.58	3.7	8.09	2.61	8.95	7.07		
P3	67.28	0.63	7.06	14.01	10.06	0.7		
P4	67.97	1.26	2.08	21.03	7.25	0.1		
P5	73.64	0.51	8.55	11.93	4.42	0.58		
P6	68.61	1.3	3.29	19.96	6	0.56		
Q1	72.34		7.14	15.41	3.23		0.27	1.82
Q2	64.59		13.08	16.37	4.27		0.12	0.56
Q3	71.19		3.25	18.65	4.80		0.11	1.13
Q4	70.13		2.05	20.14	5.94		0.13	0.33
Q5	67.76		3.08	18.51	8.48		0.04	0.35
Q6	65.51		7.40	18.81	7.13		0.01	0.56

Tableau IV-2 : Compositions des verres silicatés utilisés pour le calibrage des éléments magnésium, barium et strontium (pourcentages d'oxydes)

	M1 (mica-Li)	*M2 (muscovite)*	*M3 (muscovite)*
SiO_2	50.3	45.73	73.04
Al_2O_3	25.74	34.89	15.32
FeO(tot)	0	2.45	0.74
Fe_2O_3(tot)	–	–	0.17
MnO	0.4	0.02	<0.01
MgO	0	0.48	0.2
CaO	0	0	0.85
Na_2O	0.32	0.48	3.85
K_2O	9.94	10	4.96
TiO_2	0	0.05	0.13
P_2O_5	nd	nd	0.14
B_2O	nd	nd	0.005
F	7.36	0.19	0.086
H_2Otot	nd	nd	nd
Rb_2O	nd	–	nd
Li_2O	11.24 †	0.23	0.073
total	97.94	94.33	99.48
formule	$[SiO_3AlO_{10}\|F_2]KLi_{1.5}Al_{1.5}$ (approx.)	$[SiO_3AlO_{10}\|(OH)_2]KAl_2$	$[SiO_3AlO_{10}\|(OH)_2]KAl_2$

Tableau IV-3 : Compositions des minéraux lithinifères utilisés lors du calibrage (pourcentages d'oxydes)

1.2. Les inclusions fluides synthétiques

Des inclusions fluides synthétiques ont été préparées dans des quartz dépourvus à l'origine d'inclusions fluides (Tableau IV-4). Après fracturation, des prismes de quartz ont été introduits dans des capsules en or avec la solution aqueuse de composition chimique voulue. Les capsules soudées ont été mises dans un autoclave à 650°C et 250 MPa pendant une semaine (Sterner et Bodnar, 1984, Bodnar, 1989). D'autres inclusions fluides ont été synthétisées par K. Schmulovich (laboratoire de minéralogie expérimentale de Moscou, IEM) à 650°C et 900 MPa pendant plusieurs jours. L'homogénéité des compositions des inclusions a été testée en microthermométrie par mesure de la température de fusion de la glace. La chimie de la solution avant expérience et après expérience a été contrôlée par spectrométrie d'absorption atomique. Enfin, les solutions extraites des quartz contenant les inclusions fluides ont été analysées par la technique d'écrasement-lessivage (« crush-leach »).

	Na	*K*	*Li*	*Ca*	*Mg*
FI 1	0.05	0.025	0.006	0.05	
FI 2	0.1	0.01	0.005	0.05	
FI 3	0.1	0.2	0.02	0.02	
FI 4	1	–	–	1	
FI 5	0.5	–	–	0.5	
FI 6	1	–	0.1	–	
FI 7	0.5	–	0.5 †	–	
FI 8	2	0.2	–	–	
FI 9	0.66	0.33	–	–	
FI 10	2	2	–	–	
FI 11	0.08	0.02	0.005	0.014	
FI 12	0.10	0.02	0.008	0.03	
FI 13	0.10	–	–	1	
FI 14	1	–	0.10	–	
Std26				1.33	0.667
Std18				0.5	0.5
Std22				0.33	0.167
Std24				0.13	0.125
Std25				0.33	0.167
Std31				0.23	0.023

Tableau IV-4 : Concentrations cationiques des inclusions fluides synthétiques utilisées lors du calibrage (rapports molaires)

2. Les transitions électroniques utilisées

Une partie de l'étude a été centrée sur l'intervalle spectral 580-780 nm qui permet d'obtenir les raies d'émission principales des ions majeurs présents dans les inclusions fluides (Na, Li, K, Ca, et Mg) :

◆ Na: transitions 3p→4d (588.9 nm) et 3s→3p (589.5 nm), non résolues par notre spectromètre; ce sont des transitions résonnantes. Une représentation schématique des transitions électroniques de Na est faite dans la Figure IV-1.

◆ Li: $1s^2 2s \rightarrow 1s^2 2p$ (670.7 nm); cette transition est résonnante. Une représentation schématique des transitions électroniques de Li est faite dans la Figure IV-2.

◆ K: $3p^6(1s)4s \rightarrow 3p^6(1s)4p$ (766.5 nm); cette transition est résonnante

◆ Ca : $3p^6(1s)4s \rightarrow 3p^6(1s)4p$ (393.3 nm); raie de type II (raie ionique) (observée dans le 2nd ordre à 786.6 nm)

◆ Mg : 3s→3p (280.2 nm ; raie de type II) ; et une transition à 383.3 nm (raie de type I (raie atomique), observée dans le 2nd ordre à 766.6 nm)

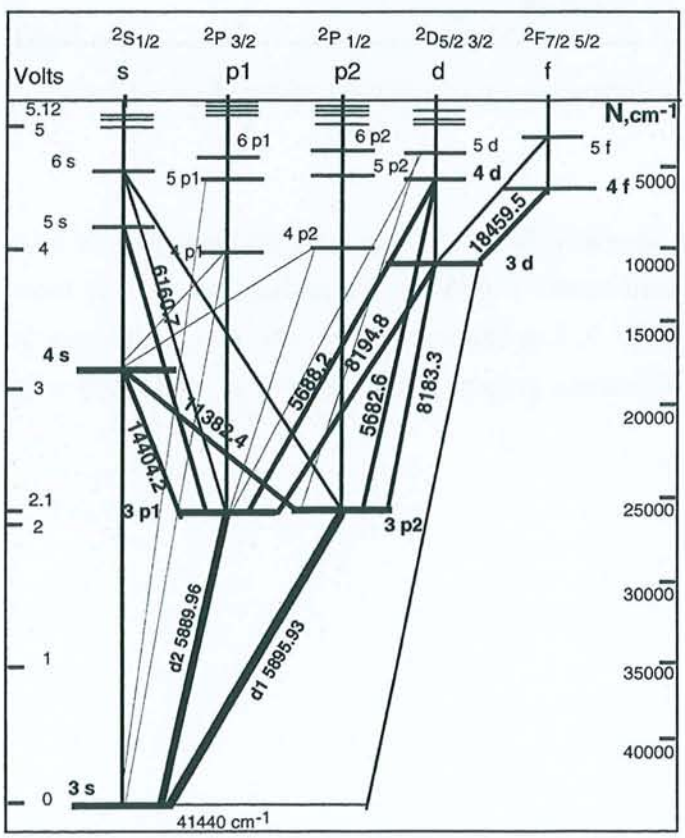


Figure IV-1: Transitions électroniques pour l'élément sodium d'après Chpolski (1978) et Barechewitz (1971)

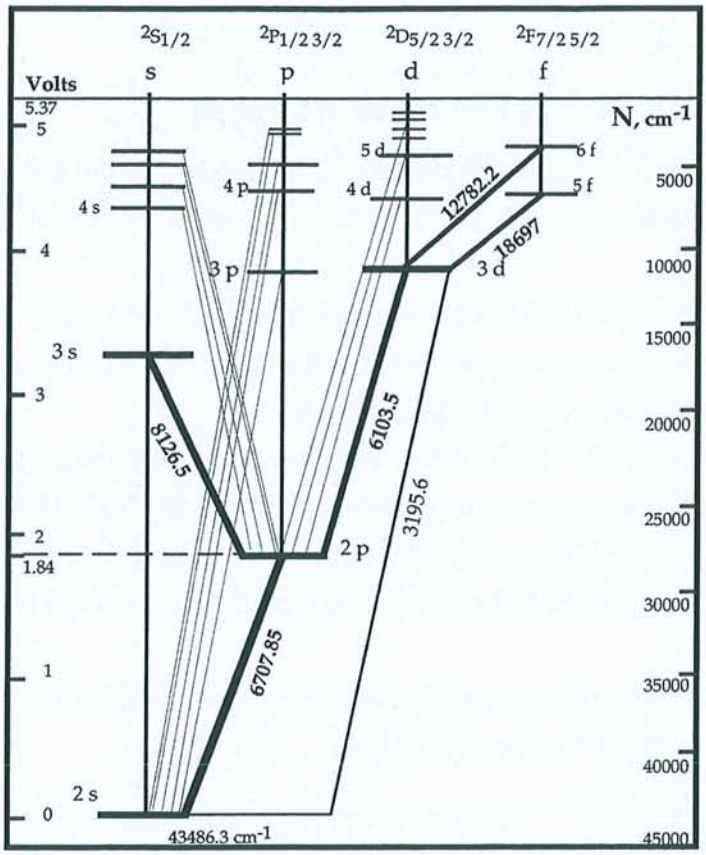


Figure IV-2 : Transitions électroniques pour l'élément lithium d'après Chpolski, (1978) et Barechewitz (1971)

L'enregistrement du spectre d'émission optique est effectué sur un tir laser unique. Le spectre est obtenu avec le réseau centré à 685 nm, et réalisé avec un tir laser dans un verre, est présenté dans la Figure IV-3. Les raies non indexées sont à attribuer au silicium, ou à des raies d'émission des éléments présents dans le verre, mais non sélectionnées pour les calibrages.

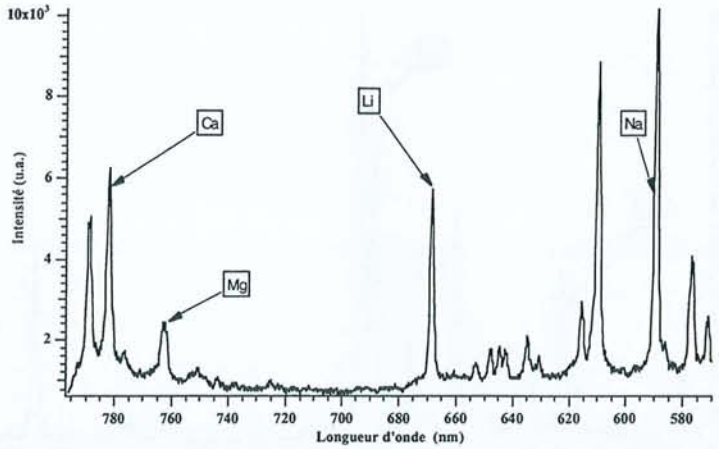


Figure IV-3 : Spectre d'émission optique obtenu pour une ablation réalisée sur un seul tir laser (spectromètre centré à 685 nm) dans un verre synthétique. Les raies choisies pour les études de Ca, Mg, Li et Na sont indiquées

Une autre étude a été menée sur la gamme spectrale 270-470 nm pour le calibrage des éléments Ca, Mg, Ba et Sr.

- Ca : $3p^6(1s)4s \rightarrow 3p^6(1s)4p$ (393.3 nm)
- Mg : $3s \rightarrow 3p$ (280.2 nm. raie ionique)
- Ba : 455.4 nm (raie ionique)
- Sr : 407.7 nm (raie ionique)

Des spectres d'émission optique obtenus avec le réseau centré à 385 nm, et réalisés avec un tir laser dans un verre, sont présentés dans la Figure IV-4 et la Figure IV-5.

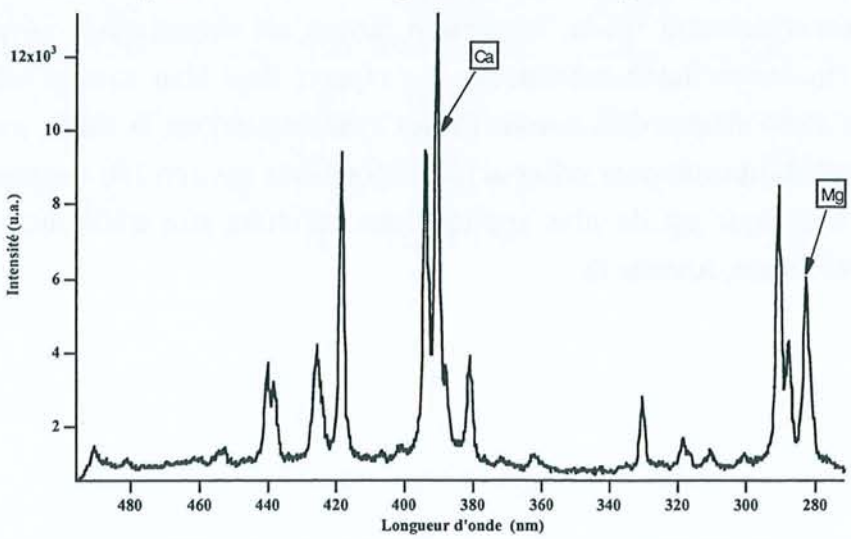


Figure IV-4 : Spectre d'émission optique obtenu pour une ablation réalisée sur un seul tir laser (spectromètre centré à 385 nm) dans un verre synthétique. Les raies choisies pour les études de Ca et de Mg sont indiquées

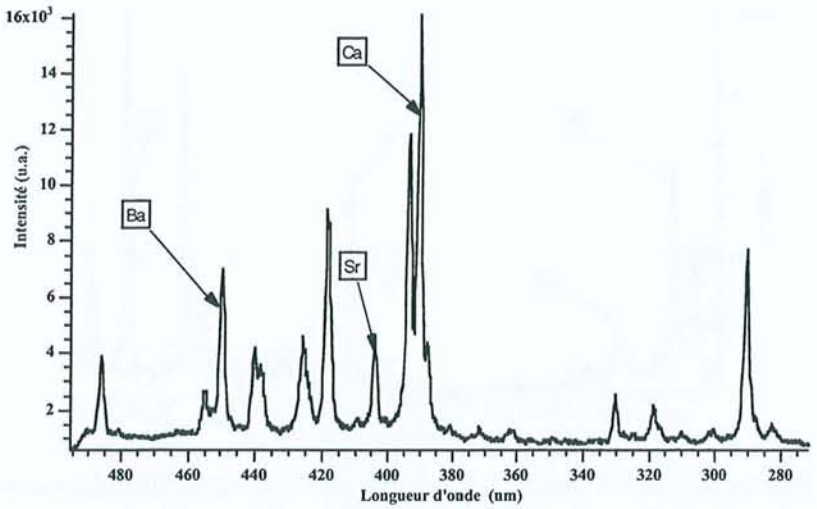


Figure IV-5 : Spectre d'émission optique obtenu pour une ablation réalisée sur un seul tir laser (spectromètre centré à 385 nm) dans un verre synthétique. Les raies choisies pour les études de Ca, Ba et Sr sont indiquées

3. La procédure de calibrage

Pour les verres et les minéraux, plusieurs séries de tirs sont enregistrés pour chaque standard pour des points d'analyse différents. Le premier tir de la série n'est pas enregistré, afin de s'affranchir des problèmes de pollution en surface. La valeur utilisée pour le calibrage est la moyenne établie sur les différents tirs (une trentaine).

Pour les analyses d'inclusion fluide, un rapport moyen est obtenu après environ dix tirs effectués dans l'inclusion fluide individuelle. Le rapport final pour chaque échantillon de quartz (analyses d'une dizaine d'inclusions fluides synthétiques) est la valeur moyennée sur les différents résultats obtenus pour celles-ci (correspondant à environ 100 spectres).

Un traitement statistique est de plus appliqué aux résultats afin d'éliminer des valeurs aberrantes (test de Dixon, Annexe I).

4. Les courbes de calibrage

4.1. Les éléments présentant une auto-absorption de la raie d'émission choisie

Les raies d'émission retenues pour le lithium, le sodium et le potassium sont les plus intenses, puisque ce sont des raies de résonance (désexcitation directe vers le niveau fondamental de l'atome). L'avantage de telles raies est le fait que les seuils de détection soient plus bas que ceux provenant d'autres raies. Cependant, de telles transitions peuvent aussi être auto-absorbées.

En effet, les atomes situés à la périphérie du plasma, en particulier au front d'expansion du plasma sont plus froids. Une grande proportion d'atomes est alors située dans leur état fondamental, les radiations émises par les atomes à l'état excité et situés dans le cœur chaud du plasma peuvent donc être réabsorbées.

Nous avons voulu déterminer si ce processus était significatif et à partir de quelle quantité d'atomes il se produisait, afin de construire des courbes de calibrage prenant en compte cet effet.

4.1.1. Définition de l'auto-absorption

Des photons émis lors de la désexcitation des atomes de l'état n vers l'état m sont réabsorbés par des atomes de la même espèce se trouvant dans l'état m. Ces atomes peuvent alors être à nouveau excités vers l'état n. Les photons réémis lors de la désexcitation vers l'état m peuvent avoir toutes les directions, et se trouver ainsi hors de l'angle solide de collection (Moenke-Blankenburg, 1986). L'intensité d'émission se trouve alors diminuée et le profil de la raie élargi (André, 1995).

Si le milieu n'est pas homogène (gradient de température par exemple), on peut assister au phénomène de renversement des raies, dû à la réabsorption des photons émis par des atomes situés dans la zone chaude par des atomes des zones froides. Le profil d'absorption de la zone froide est plus étroit que le profil d'émission de la zone chaude, ce qui induit un renversement au centre de la raie observée. Cet effet est, comme celui de l'auto absorption, observé pour une concentration élevée (Autin, 1990). Une transition d'émission aura plus de chance d'être auto absorbée si son état d'énergie le plus bas correspond à l'état fondamental, car ce niveau est toujours celui le plus peuplé.

André (1995) a montré que l'intensité au centre de la raie est plus sensible à l'effet d'auto absorption que les bords du profil de la raie. De plus, l'auto-absorption est d'autant plus importante que la concentration des espèces analysées dans le plasma est forte et que la probabilité d'émission spontanée (A_{ij}) de la transition est grande (par exemple, doublet du

sodium à 589 nm ou lithium à 670 nm). La Figure IV-6 illustre ce phénomène d'auto-absorption. La résolution du détecteur permet de mettre en évidence l'effet de renversement de la raie d'émission du sodium. Ce spectre a été réalisé à l'aide du spectromètre à échelle à haute résolution (®Mechelle), en utilisant un verre synthétique silicaté à 12 % Na_2O.

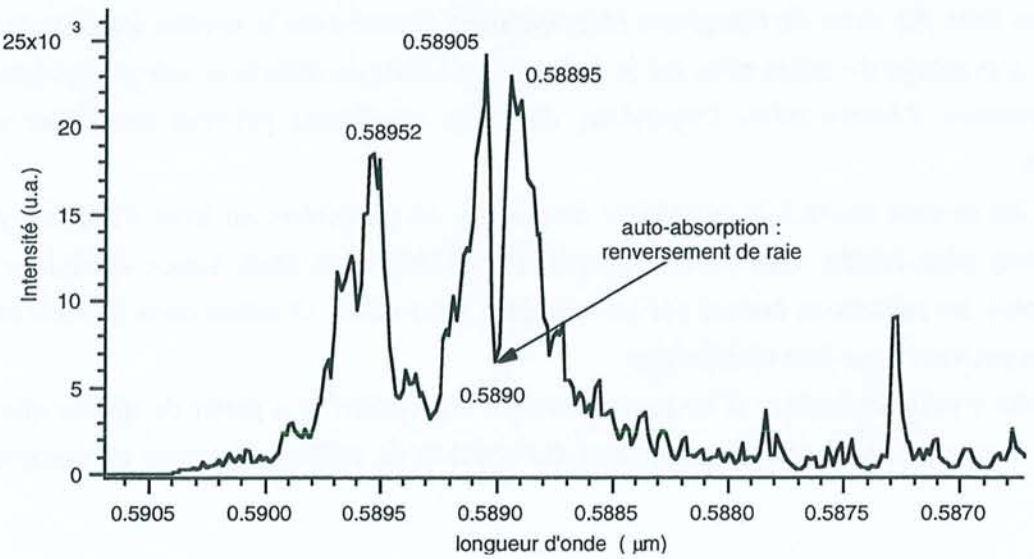


Figure IV-6 : Effet de l'auto-absorption sur le doublet d'émission du sodium à 588.9 et 589.5 nm et mis en évidence sur un spectrographe à échelle (®Mechelle)

4.1.2. Conséquences sur le traitement de spectre

Aspect général

Si l'étude porte sur des raies proches les unes des autres, et si la résolution n'est pas suffisante, on peut être confronté à différents problèmes. En effet, les raies élargies peuvent se chevaucher, ou si elles n'interfèrent pas, une résolution insuffisante entraîne une exploitation analytique peu fiable des signaux ainsi obtenus. En ce qui concerne les macroplasmas, considérés comme optiquement épais, les raies de résonance émises par une espèce ayant une concentration élevée ont de fortes probabilités d'être auto absorbées. Ces raies ne devront être utilisées que pour l'analyse des traces.

Conséquences sur nos analyses

En raison de la focalisation du laser à l'échelle de 7-8 µm, à l'aide d'un objectif, le plasma produit est un microplasma. De ce fait, les phénomènes d'élargissement des raies ne peuvent pas être identifiés par notre appareil dont la résolution spectrale est faible. En revanche, la diminution de l'intensité totale, se traduisant par une perte de la linéarité des courbes de

calibrage, sera le seul effet identifiable par notre appareil, le phénomène de renversement de la raie ne pouvant être mis en évidence.

4.1.3. Calibrages du sodium, du lithium et du potassium

La Figure IV-7 montre la variation d'intensité du doublet non résolu du sodium en fonction de la concentration de cet élément dans les verres synthétiques. L'allure de la courbe suggère l'existence d'une auto-absorption de la raie qui provoque un écart à la linéarité. On constate que les points expérimentaux peuvent être alignés selon deux droites :

-à faible concentration la pente de la droite est de 16.3 et passent quasiment par l'origine; on notera aussi la valeur élevée du coefficient de corrélation (0.97)

-à plus haute concentration, les points sont alignés le long d'une droite de pente 4.5 ; le coefficient de corrélation est également très bon (0.98); d'autre part cette droite ne passe pas par l'origine.

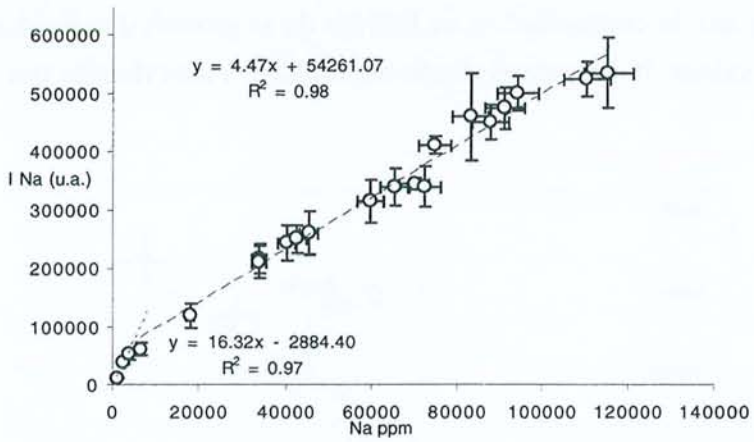


Figure IV-7 : Intensité du doublet non résolu du sodium (589 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques et mise en évidence de l'auto-absorption

La perte de linéarité de la courbe de calibrage est ici typique du phénomène d'auto-absorption. Il est donc nécessaire de déterminer si l'auto-absorption du doublet de résonance du sodium peut se produire dans le cas de l'analyse des inclusions fluides, afin de déterminer quel type de droite de calibrage utiliser. Ainsi, on estime la quantité d'atomes de sodium présents dans le plasma, à partir duquel cet effet devient prédominant. La Figure IV-7 permet alors de calculer la quantité de sodium limite à partir de laquelle l'auto-absorption se manifeste. On la détermine comme étant l'intersection des deux droites de régression. Cela correspond à une concentration en sodium de l'ordre de 7000 ppm dans le verre. Cette concentration peut être traduite en nombre d'atomes de sodium sachant que l'on connaît approximativement le volume de matière ablatée par mesure des dimensions du cratère d'ablation. Ceci correspond à une concentration en sodium de l'ordre de 0.05 mole/kg H_2O, en supposant que seulement la

solution aqueuse est ablatée. Or la concentration en sodium pour la quasi totalité des fluides géologiques aqueux de densité de type liquide est supérieure à ce seuil (Ellis et Mahon, 1967). Ceci implique donc que l'analyse de l'ion sodium se fera sur une raie d'émission soumis à un phénomène d'auto-absorption.
Pour le calibrage de rapports d'intensité avec d'autres éléments applicables aux inclusions fluides, les concentrations en sodium dans les verres silicatés devront donc être telles qu'il y ai auto-absorption de la raie. Signalons enfin, que le fait que la courbe à haute concentration soit une droite, montre que l'auto-absorption est faible et que les conséquences sur l'intensité de l'émission est prévisible et quantifiable, ce qui n'est pas toujours le cas pour ce processus.

Pour le lithium, le comportement est du même type. On peut aligner les points expérimentaux selon deux droites de pente distinctes (11 pour les faibles teneurs et 2 pour les plus élevées) (Figure IV-8) ce qui donne à la courbe de calibrage une courbure de type polynomiale. Le seuil de concentration au-delà duquel l'auto-absorption devient dominante est de 3000 ppm dans les verres. Ceci correspond à une concentration de 0.12 mole/kg H_2O pour les solutions aqueuses. Sachant que la concentration en lithium de la plupart des fluides géologiques est inférieure à cette valeur, le processus d'auto-absorption n'interviendra pas (Ellis et Mahon, 1967).

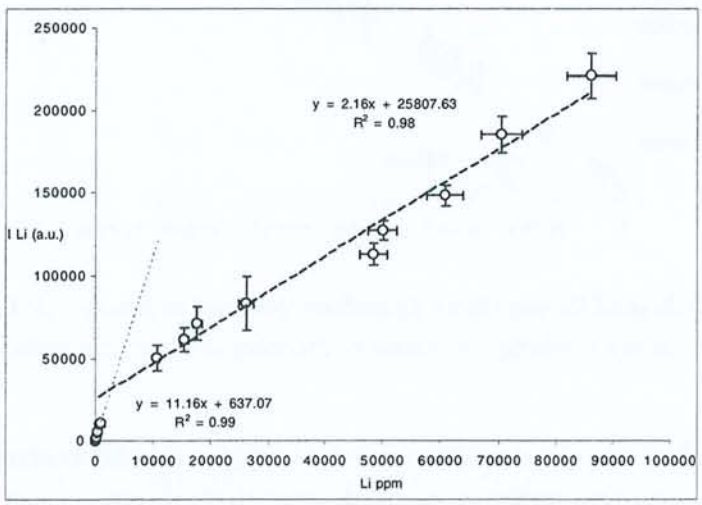


Figure IV-8 : Intensité de la raie du lithium (670 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques ou des minéraux et mise en évidence de l'auto-absorption

La raie d'émission du potassium à 766.5 nm (Figure IV-9) présente une variation d'intensité linéaire qui ne passe pas par l'origine. Ceci peut être dû au fait que la faible sensibilité de la photocathode de l'intensificateur n'a pas permis d'étudier la gamme de concentration 0-17000ppm. Aussi, notre dispositif expérimental ne permet pas de mettre en évidence l'auto-absorption bien que ce processus soit très probablement présent puisque la transition électronique impliquée dans l'émission (4s→4p) est résonnante.

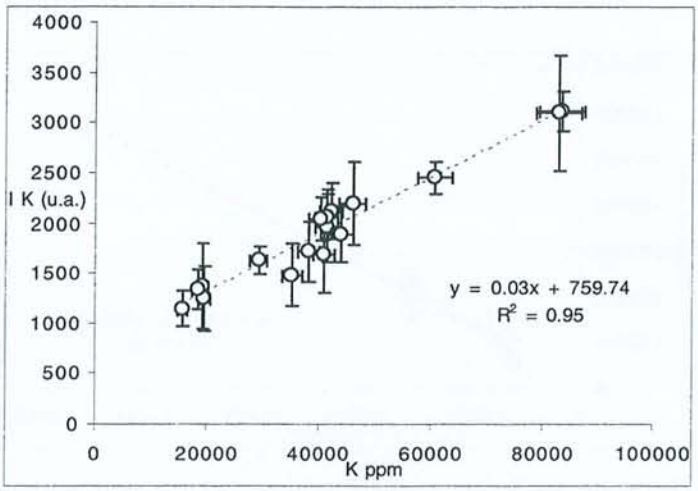


Figure IV-9 : Intensité de la raie du potassium (766.5 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques

4.2. Eléments ne présentant pas d'auto-absorption

Les transitions électroniques choisies pour les calibrages du calcium, du magnésium et du barium ne sont pas connues pour être résonnantes.

Pour le calcium (Figure IV-10), la courbe ne montre aucun effet d'auto-absorption, puisque la courbe de calibrage est une droite unique. Ce résultat est en accord avec le fait que la raie d'émission étudiée n'est pas une raie de résonance, mais une raie II couplée à l'état fondamental.

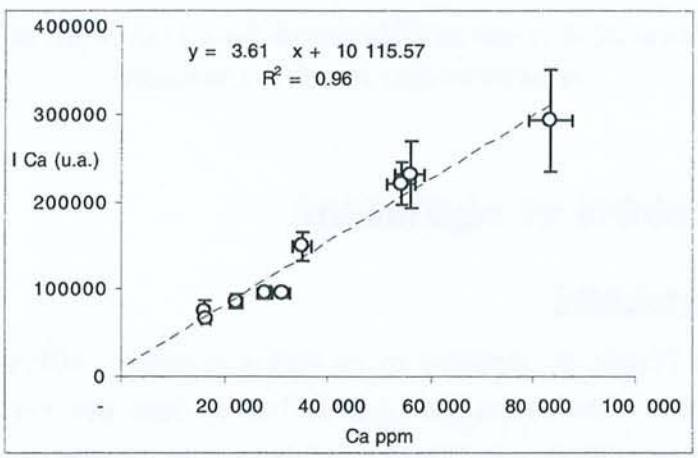


Figure IV-10 : Intensité de la raie du d'émission du calcium (second ordre de 393.3 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques

De même, pour le magnésium et le barium, l'effet d'auto-absorption n'a pas été mis en évidence (Figure IV-11 et Figure IV-12).

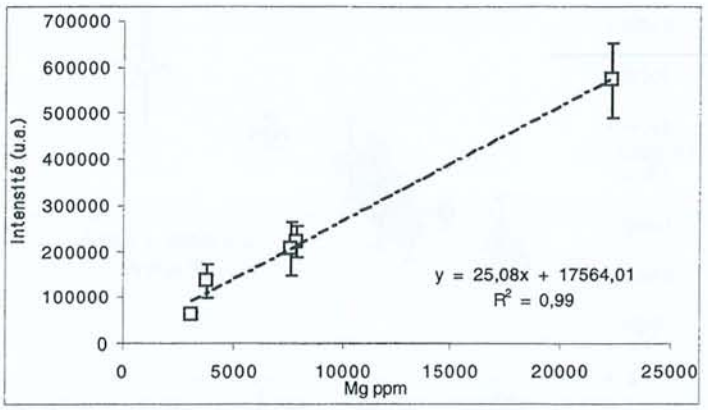


Figure IV-11 : Intensité de la raie du d'émission du magnésium (280.7 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques

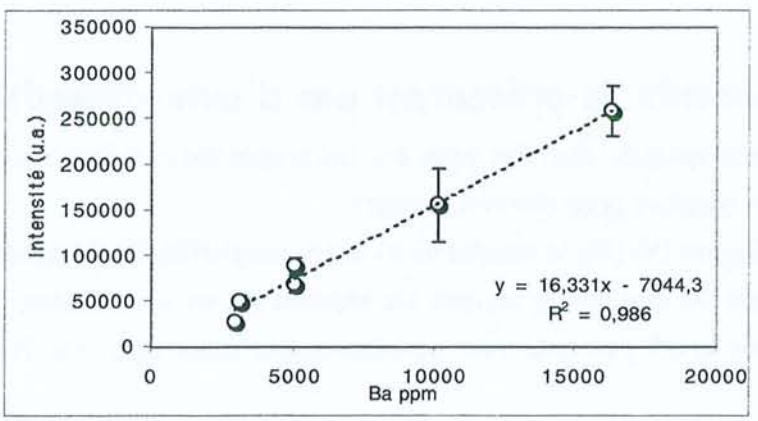


Figure IV-12 : Intensité de la raie du d'émission du barium (455.4 nm) en fonction de la concentration dans des verres synthétiques

5. Reproductibilité et répétabilité

5.1. Répétabilité

"La répétabilité est l'étude de mesures d'une même grandeur, effectuées par un même opérateur, suivant un mode opératoire bien défini, et dans des conditions opératoires constantes (mêmes appareils de mesure, même laboratoire) et pendant un court espace de temps" (Neuilly, 1996).

Pour un matériau donné, la masse ablatée est fonction principalement de la puissance du laser délivrée (André 1995, Geertsen 1996). Pour nos études, la géométrie d'ablation est constante, la répétabilité de l'intensité d'émission est alors celle du laser utilisé. La source excitatrice utilisée (laser Nd-YAG) donne une répétabilité de 5%. De plus, il est important de noter que cette répétabilité est aussi fonction de l'homogénéité de l'échantillon étudié. En effet, la

résolution spatiale de la technique d'analyse étant de l'ordre de dix micromètres, elle est très sensible à toute hétérogénéité. Les standards utilisés pour les verres ont des variations en compositions (d'après les données de microsonde électronique) de l'ordre de 3 à 7% suivant les teneurs. Nos propres déviations seront donc directement fonction de tous ces facteurs.

Lorsque l'on travaille sur des solides (verres ou métaux), la répétabilité tir à tir de l'intensité d'une raie d'émission est de l'ordre de 10-15% pour des verres et de 4-10% pour des métaux (cuivre métal). Il faut noter que le bruit provenant du système électronique de détection limite la reproductibilité à 3%. Cependant, cette technique donne des déviations proches de celles obtenues en microsonde électronique pour l'analyse de matrices solides. Ces valeurs sont donc très encourageantes compte tenu des variations précédemment discutées.

Pour l'étude des inclusions fluides, la répétabilité des intensités nettes est mauvaise car elles dépendent directement de la quantité de matière ablatée. Or, celle-ci varie tir à tir, car la focalisation du faisceau laser dans la solution aqueuse est difficile à optimiser et la proportion entre matrice et liquide change. C'est pourquoi l'intensité absolue d'une raie d'émission d'un élément donné, présent dans la phase liquide, ne peut être directement exprimé en termes de concentration. De plus, les raies d'émission principales de l'oxygène (777.2 nm) ou de l'hydrogène (656.2 nm) ne peuvent être détectées pour notre prototype. Aucun calibrage direct en fonction d'une échelle de molalité n'est donc possible. Les rapports de raies d'émission des éléments dissous seront donc les seuls utilisés. Les tests de répétabilité sur les rapports de raies d'émission donnent des déviations plus faibles dans les verres synthétiques (entre 5% et 15%, suivant la concentration des éléments) que pour les inclusions fluides (15-25%). Cela est principalement dû au fait que le rapport signal sur bruit (S/B) est souvent faible lors d'analyse de solutions.

5.2. Reproductibilité

"La reproductibilité est l'étude de mesures d'une même grandeur, effectuées par différents opérateurs, suivant un mode opératoire unique et bien défini, et dans des conditions opératoires différentes (appareils de mesure différents, lieux de travail différents) à des moments différents" (Neuilly, 1996). Dans notre cas, l'appareil et les lieux sont identiques. La seule variable est le temps.

L'intensité de la raie d'émission du cuivre à 520 nm a été choisie pour contrôler la reproductibilité des mesures. Cette raie d'émission n'est pas soumise au processus d'auto-absorption. Il faut rappeler que comme la répétabilité, la reproductibilité est limitée par celle de l'intensité laser (écart type standard de 5%), et par le bruit du détecteur. Ce test quotidien

permet d'identifier des variations possibles quant à la focalisation du faisceau laser ou tout changement dans le couplage entre l'objectif Cassegrain et le spectromètre.
Le contrôle de la stabilité est effectué pour des conditions expérimentales fixes : filtre neutre fixé, sans argon, dans la cellule sous la lame de quartz et enregistrement du second tir dans le cratère. De plus, la mesure de cette intensité est utilisée comme intensité de référence pour les courbes de calibrage (I_{ref} = 2500). Cette valeur est relativement constante dans le temps (sur plusieurs mois), et un changement important de la valeur est souvent le témoin d'un dérèglement du système optique qui renvoie les radiations sur la fente d'entrée du spectromètre.

6. Les limites de détection

Les limites de reproductibilité et de répétabilité sont donc largement liées au problème du rapport S/B. Il a été montré sur des verres synthétiques, qu'une intensité de raie d'émission ayant un rapport S/B inférieur à 5, entraînait systématiquement une répétabilité supérieure à 20%. Ceci explique les forts écart-types obtenus pour des rapports d'intensités dont un élément a une raie d'émission peu intense, dont l'origine peut être sa faible concentration et/ou de la faible sensibilité du détecteur pour la longueur d'onde considérée.

Les limites de détection pour les éléments majeurs présents dans les inclusions fluides, calculées sur l'estimation d'une détection du signal à partir de 3 σ, sont les suivantes :

- ✧ Na et Li : 10 ppm
- ✧ Ca, Mg et Sr: 20 ppm
- ✧ Ba : 200 ppm
- ✧ K : 750 ppm

Ces valeurs sont deux fois plus faibles pour les verres. Il est clair que de telles limites de détection sont celles attendues pour l'analyse des ions dans des inclusions fluides individuelles.

7. Courbes de calibrage de rapports cationiques

Pour un matériau donné, la masse ablatée est fonction essentiellement de la puissance du laser délivrée (André, 1995, Geertsen, 1996). Cela a permis la mise en place des courbes de calibrage d'intensité linéaire en fonction de la teneur des éléments dans la matrice.
Le passage à l'étude des inclusions fluides pose à nouveau le problème de la reproductibilité de la géométrie d'ablation. En effet, pour les inclusions fluides, les conditions d'ablation peuvent varier de tir à tir, selon l'épaisseur de l'inclusion et/ou la proportion de la phase liquide et de la phase vapeur au point de focalisation du laser (Figure IV-13). Une analyse quantitative des teneurs des éléments présents dans la phase liquide de l'inclusion n'est donc pas possible.

Afin de s'affranchir du problème de la masse ablatée, le calibrage portera sur des rapports d'intensité entre raies d'émission de différents éléments en fonction de leurs rapports molaires respectifs.

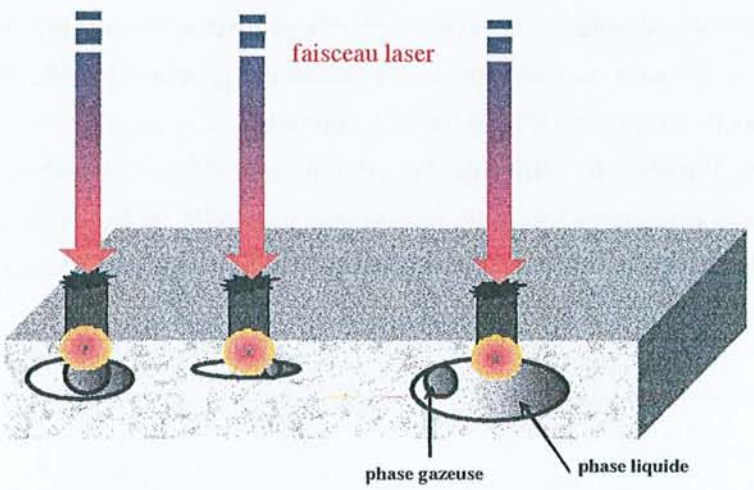


Figure IV-13 : Représentation schématique des différentes conditions d'ablation d'inclusions fluides

Une seule ablation ne permet pas de vider tout le contenu d'une inclusion de 10µm*10µm*10µm. Par conséquent, plusieurs ablations sont utilisées pour obtenir un maximum d'informations concernant les différents ions contenus dans l'inclusion fluide. Les rapports cationiques pris en compte sont le résultat de la moyenne obtenue sur les différents tirs.

Le processus d'auto-absorption ayant été discuté préalablement, la détermination des courbes de calibrage tient compte de la possibilité d'auto-absorption pour l'un ou les deux éléments. Les courbes de calibrage pour les rapports cationiques Na/Ca, Na/Li, Na/K, Na/Mg, Ca/Mg, Ca/Sr et Ba/Sr sont données respectivement dans les figures suivantes:
Figure IV-14, Figure IV-15, Figure IV-16, Figure IV-17, Figure IV-18, , Figure IV-19, Figure IV-20 et Figure IV-21.

Il est important de remarquer que pour ces différentes courbes de calibrage, les données obtenues à partir des verres synthétiques, des minéraux et des inclusions fluides synthétiques s'alignent selon une même droite. Ceci atteste du fait que le rapport de deux raies d'émission est indépendant du matériau étudié. Les déviations sont de l'ordre de 5 à 25%, suivant les standards (verres ou solutions), avec les plus fortes déviations obtenues pour les standards présentant les plus faibles concentrations en potassium, principalement dans les inclusions fluides synthétiques.

Dans la Figure IV-14, trois droites sont représentées pour les rapports Na/Ca. La première (D_1) est la droite de régression établie à partir des standards sur les rapports molaires. La seconde (D_2) est calculée d'après la courbe de calibrage directe du sodium pour lesquelles il y a auto-absorption et de celle du calcium. Cette droite est proche de celle obtenue d'après les mesures des rapports molaires des différents standards. La courbe de calibrage (D_3) est obtenue d'après les données de calibrage du sodium sans effet d'auto-absorption et de celles du calcium. Sa pente est quatre fois plus importante que celle de la droite D_1 qui correspond aux fortes concentrations en sodium. Cette courbe de calibrage (D_3) pourra être utilisée pour des matériaux à faible concentration de sodium (Na < 7000 ppm).

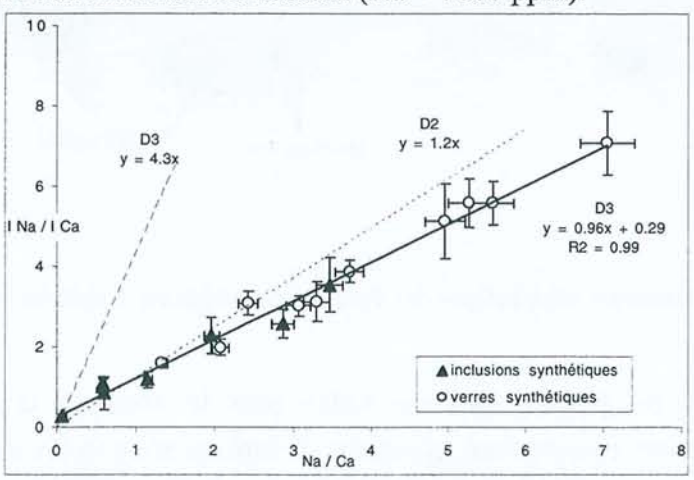


Figure IV-14 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(ppm) /Ca(ppm) sur des verres synthétiques et des inclusions fluides synthétiques. R^2 correspond au coefficient de régression de la droite D_1

La courbe de calibrage du rapport Na/Li (Figure IV-15) a été établie à partir des standards pour lesquels avait lieu l'auto-absorption de la raie du sodium. La seconde droite D_2 correspond à une concentration faible en sodium, inférieure à la limite d'auto-absorption. On peut noter que la pente de cette droite est quatre fois plus grande que celle de la droite D_1.

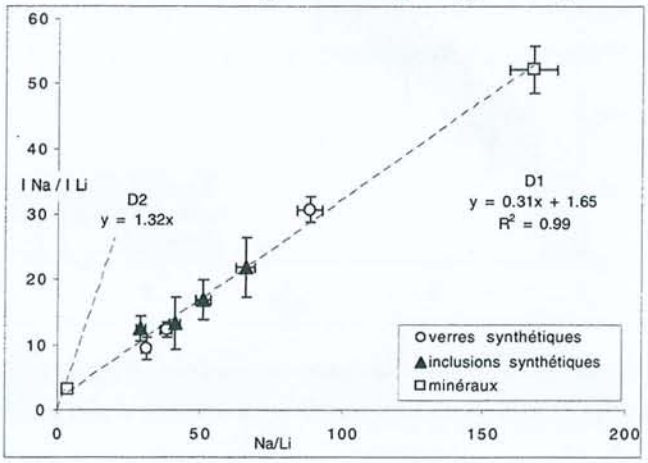


Figure IV-15 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(ppm) /Li(ppm) sur des verres synthétiques, des inclusions fluides synthétiques et des minéraux. R^2 correspond au coefficient de régression de la droite D_1

Pour le calibrage de Na/K (Figure IV-16), la courbe montre une forte décroissance de sa pente pour les rapports supérieurs à 4. Cette variation provient essentiellement de la forte auto-absorption de la raie d'émission du sodium. Les rapports Na/K les plus élevés correspondent aux plus faibles concentration de K pour lesquelles l'auto-absorption est faible. Plus Na/K est élevé et plus on observe une exaltation du processus. Pour cette courbe de calibrage, on peut signaler qu'il y a auto-absorption de la raie du sodium pour tous les standards utilisés. En effet, les échantillons utilisés nécessitaient de forte concentration en sodium (>15% Na_2O) afin d'obtenir à la fois des rapports Na/K élevés et un signal en potassium ayant un rapport S/B correct. Le processus d'auto-absorption du sodium est le plus souvent observé pour l'étude de fluides géologiques (compte tenu de leur teneur moyenne en sodium), notre calibrage est donc utilisable pour nos études.

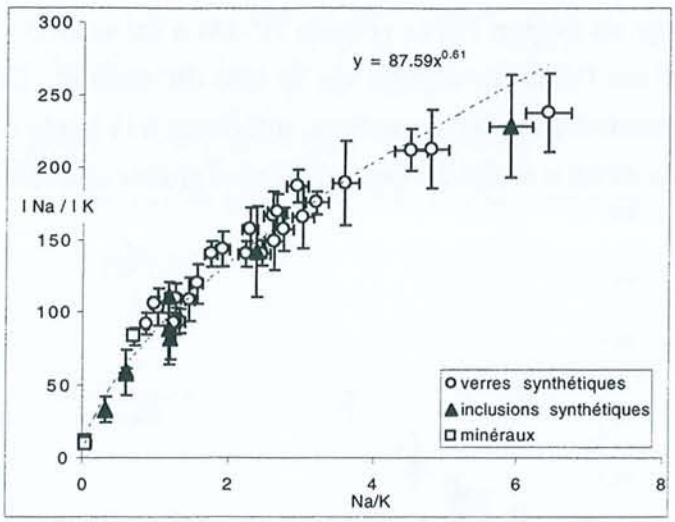


Figure IV-16 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(ppm)/K(ppm) sur des verres synthétiques, des inclusions fluides synthétiques et des minéraux

Les courbes de calibrage concernant les rapports cationiques Na/Mg (Figure IV-17) de Ca/Mg et Figure IV-18) ont été établies sur la gamme spectrale 580-790 nm. Les courbes de calibrage de Ca/Mg (Figure IV-19), Ba/Sr (Figure IV-20) et Ca/Sr (Figure IV-21) ont été réalisées sur la gamme spectrale comprise entre 270 et 490nm.

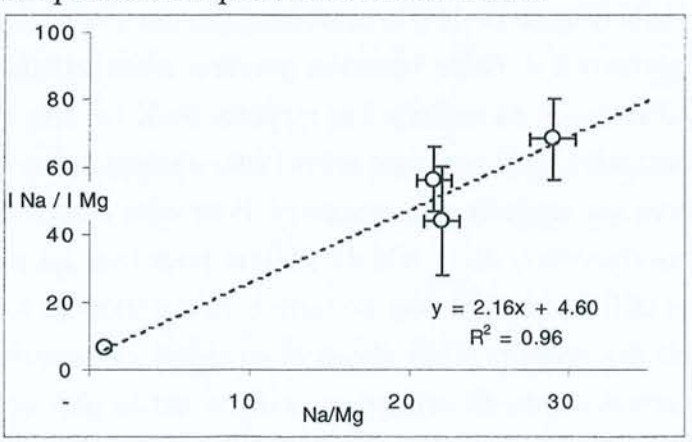


Figure IV-17 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Na(mole)/Mg(mole) (spectromètre centré à 685 nm) sur des verres synthétiques

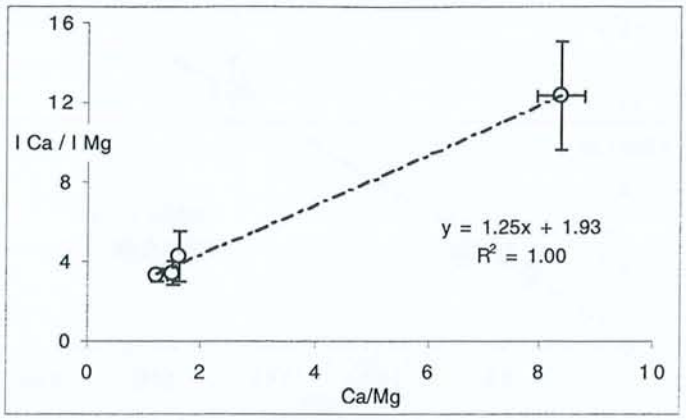


Figure IV-18 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ca (mole)/Mg(mole) (spectromètre centré à 685 nm) sur des verres synthétiques

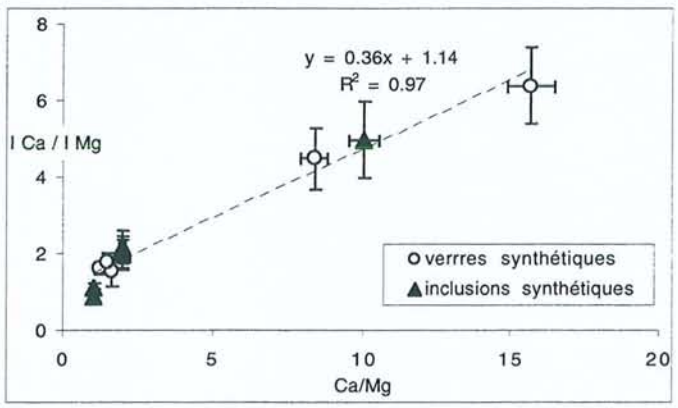


Figure IV-19 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ca (mole)/Mg(mole) (spectromètre centré à 385 nm)

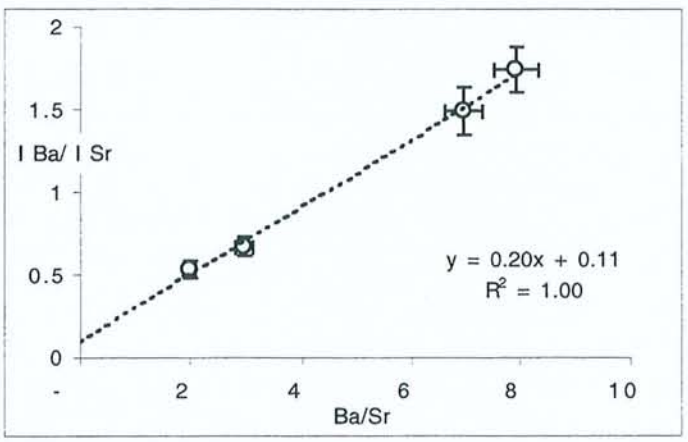


Figure IV-20 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ba(mole)/Sr(mole) (spectromètre centré à 385 nm) sur des verres synthétiques

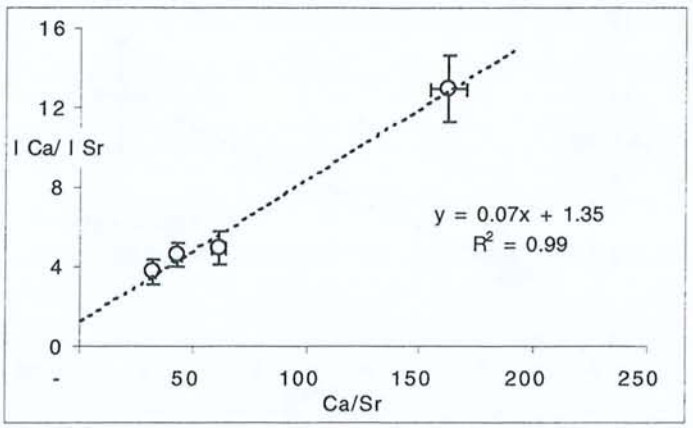


Figure IV-21 : Courbe de calibrage obtenue pour les rapports Ca(mole)/Sr(mole) (spectromètre centré à 385 nm) sur des verres synthétiques

8. Etudes de métaux dans des inclusions fluides

La plupart des métaux sont détectables par LIBS, et bien qu'ils se trouvent généralement en faible quantité dans les inclusions fluides naturelles, certains métaux ont pu être identifiés dans des cas naturels.

8.1. Exemple d'inclusions fluides localisées dans des veines de quartz

Un des tests a porté sur des inclusions fluides de veines de quartz stériles, présentes dans un gisement de fer du Brésil. L'étude en LIBS a permis de montrer la présence d'éléments tels que Ba, Sr ou Cu dans la phase aqueuse des inclusions fluides Figure IV-22). Ces tests ayant été réalisés au début du développement du prototype, ces résultats restent qualitatifs mais prometteurs pour les applications futures.

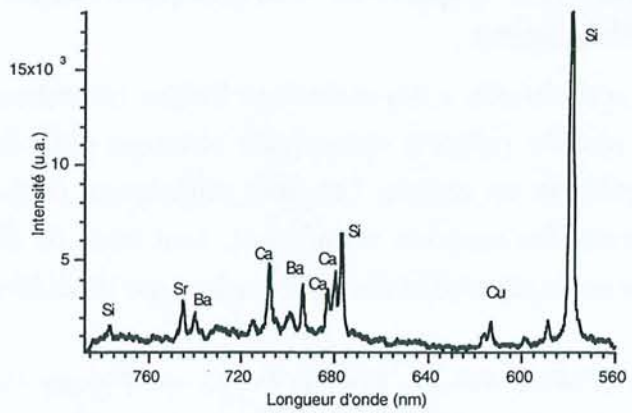


Figure IV-22 : Spectre d'émission optique obtenu dans une inclusion fluide naturelle (quartz du Brésil)

8.2. Inclusions fluides synthétiques riches en fer

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la réalisation d'inclusions fluides synthétiques dans du quartz est une étape importante pour le passage aux courbes de calibrage. Des inclusions fluides synthétiques contenant plusieurs pourcents de chlorure de fer ont été synthétisées (Bodnar, USA) puis testées en LIBS afin de connaître la réponse analytique concernant le fer. La Figure IV-23 présente un spectre obtenu dans ce type d'inclusion fluide.

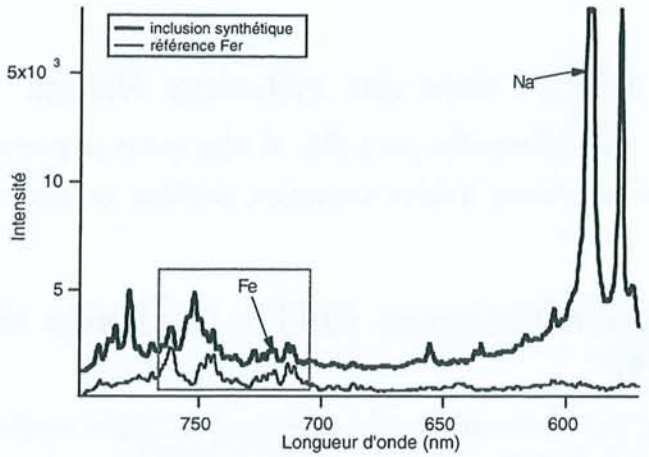


Figure IV-23 : Spectre d'émission optique obtenu dans une inclusion fluide synthétique, les différentes raies d'émission caractéristiques du fer sont encadrées

9. Distributions des rapports cationiques dans des inclusions fluides synthétiques

Avant de passer à des applications à des inclusions fluides naturelles, il est nécessaire de connaître les distributions des rapports cationiques obtenues pour des inclusions fluides synthétiques, où la population est unique. Les tests statistiques, concernant les critères de normalité des distributions des rapports cationiques, sont ceux de Shapiro et Wilk (voir Annexe I). Ils sont basés sur la répartition des différences entre les différentes données.

Les figures suivantes (Figure IV-24, Figure IV-25 et Figure IV-26) présentent les distributions de rapports molaires obtenus pour plusieurs d'inclusions synthétiques réalisées dans du quartz. Chaque tir correspondant à un rapport molaire est représenté dans l'histogramme, jusqu'à ce que l'inclusion fluide ait été vidée.

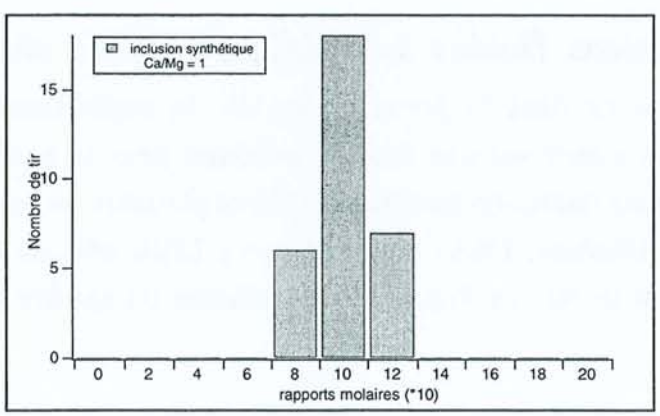


Figure IV-24 : Histogramme des distributions des rapports cationiques obtenus dans une inclusion fluide synthétique, pour un rapport Ca/Mg=1

Il est important de signaler que pour ces inclusions fluides, il n'y a pas d'auto-absorption pour les deux raies étudiées (calcium et magnésium).

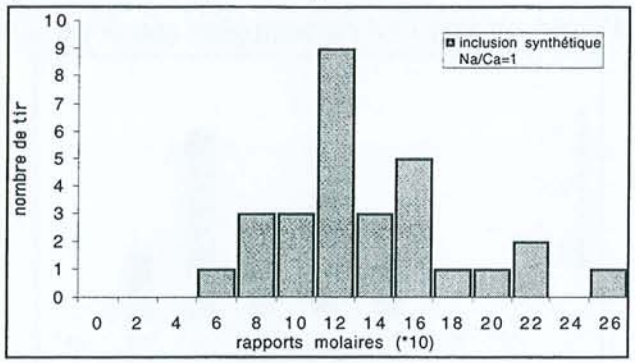


Figure IV-25 : Histogramme des distributions des rapports cationiques obtenus dans une inclusion fluide synthétique, pour un rapport Na/Ca=1

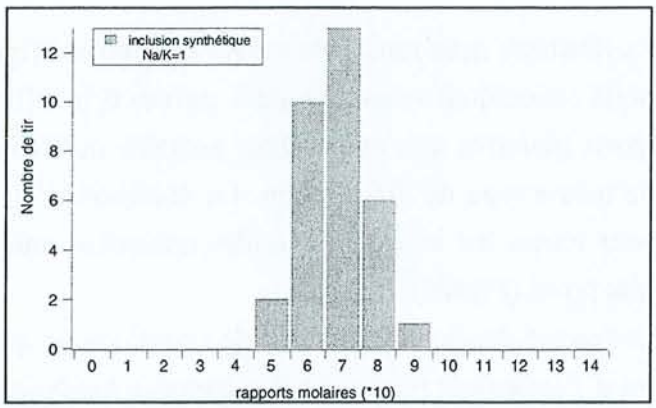


Figure IV-26 : Histogramme des distributions des rapports cationiques obtenus dans une inclusion fluide synthétique, pour un rapport de Na/K=1

Les rapports molaires calibrés (multipliés par 10, afin de pouvoir réaliser un histogramme) sont présentés en fonction du nombre de tirs correspondant. Les écart-types (RSD) obtenus pour ces inclusions fluides synthétiques sont d'environ 20%, mais il ne dépasse pas 10% pour l'étude du rapport Ca/Mg (Figure IV-24). Ces trois distributions sont de type normal.

La Figure IV-25 présente des rapports molaires loin de la tendance et qui correspondent à des problèmes de traitement du signal. La valeur la plus faible correspond à l'intensité de calcium la plus importante, la quantité de matière ablatée est importante, et l'intensité du sodium est saturée pour ce spectre. Le rapport le plus élevé correspond à une valeur aberrante. Par conséquent, la RSD obtenue pour cette inclusion est de l'ordre de 30%. De plus, plus le rapport signal/bruit des intensités linéaires sera important et moins la distribution sera étalée.

La Figure IV-27 présente les distributions obtenues sur un échantillon de quartz contenant des inclusions fluides synthétiques, dont le rapport Na/Li est donné à environ 20. Les différents rapports molaires calculés ont une distribution homogène autour de la valeur attendue.

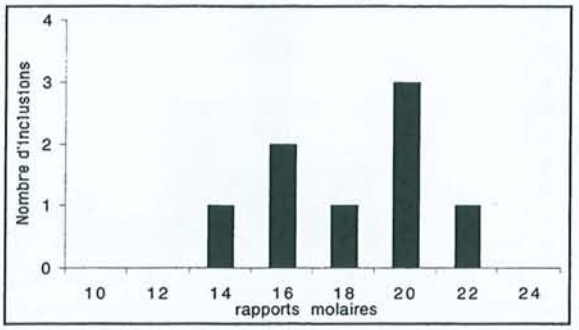


Figure IV-27 : Histogramme des distributions des rapports cationiques moyens obtenus pour plusieurs inclusions fluides d'un même échantillon de quartz, pour un rapport de Na/Li=20

L'étalement des données illustrées nous renseigne sur les distributions que nous allons obtenir pour les données (rapports cationiques vrais) obtenues sur des échantillons naturels. On peut donc dire que les rapports molaires que nous allons acquérir sur les inclusions naturelles auront probablement le même type de distribution. La distribution des différents rapports cationiques obtenus pour toutes les inclusions fluides naturelles analysées, sur un même échantillon, aura le même profil (Figure IV-27).

Par conséquent, tout étalement des données n'aura de signification, que dans la mesure où celle-ci sera supérieure à l'étalement théorique des données intrinsèque à la méthode. La discrimination de plusieurs populations au sein d'un même échantillon naturel ne sera possible qu'après un traitement particulier des résultats, qui aura pour but de différencier les écarts à la moyenne, typiques de la technique, et les écarts correspondant à des différences de populations.

10. Conclusion sur le calibrage

La réalisation de nombreux types de standards (verres et inclusions synthétiques) a été nécessaire pour l'obtention de courbes de calibrage pour la méthode LIBS. Ces droites de calibrage ont permis de mettre en évidence des processus comme l'auto-absorption de certaines raies d'émission optique. Malgré ce phénomène, il est possible d'obtenir des calibrages directs de concentration d'éléments dans des matrices solides comme les verres.

Les courbes de calibrage concernant les rapports cationiques montrent que différents standards peuvent être utilisés indistinctement (solides ou inclusions fluides) pour l'analyse des inclusions fluides.

Ces droites de calibrage vont donc permettre une estimation des compositions cationiques de la phase liquide dans des inclusions fluides naturelles. De plus, l'intérêt d'une méthode localisée rend possible des cartographies d'échantillon, inclusion fluide par inclusion fluide.

CONCLUSIONS SUR LE CALIBRAGE DE LA METHODE LIBS

☞ Mise en évidence de phénomènes d'auto-absorption pour le sodium et le lithium

* Réalisation de courbes de calibrage de teneurs d'éléments grâce aux standards solides :
Na, K, Li, Ca, Ba, Sr, Mg

☞ Limites de détection relativement basses

* Réalisation de courbes de calibrage de rapports de concentrations d'éléments:
Na/K, Na/Li, Na/Ca, Ca/Mg, Ba/Sr, Ca/Sr…

☞ Possibilité d'utiliser indistinctement plusieurs types de standards : verres synthétiques, minéraux et inclusions fluides synthétiques

☞ Possibilité d'estimer les rapports cationiques d'éléments majeurs en solution dans des inclusions fluides individuelles naturelles

V. RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE D'INCLUSIONS FLUIDES

Différentes données sont à acquérir afin de reconstituer la composition aqueuse de l'inclusion fluide (chlorinité, cations majeurs). Les données microthermométriques nous permettent d'estimer une salinité globale exprimée en % poids équivalent NaCl à partir des températures de fusion de la glace (Tfg) des inclusions fluides. De plus, une nouvelle méthode analytique utilisant la spectroscopie Raman permet d'estimer la chlorinité des inclusions fluides. Enfin, les rapports cationiques des éléments majeurs présents dans la phase aqueuse sont connus par des études en LIBS.

Les données et le traitement de ces données sont présentés dans les paragraphes suivants et le calcul de composition est détaillé.

1. Les différentes données à acquérir pour la reconstitution de la composition chimique des paléofluides

1.1. La chlorinité par la microthermométrie

Le refroidissement des inclusions fluides permet d'accéder à des paramètres importants concernant la nature des systèmes, et plus particulièrement l'estimation de la salinité globale du fluide exprimée en % poids équivalent NaCl à partir des données expérimentales (Bodnar et al., 1985, Bodnar, 1993) par la mesure de la température de fusion de la glace, d'hydrates de sels. Ces mesures de températures permettent l'accès aux activités de l'eau et des sels.

1.2. La chlorinité par la spectroscopie Raman

L'intérêt majeur de cette nouvelle méthode d'estimation de la chlorinité comparé aux mesures microthermométriques, est son indépendance par rapport aux gaz présents dans l'inclusion fluide. En effet, la mesure de la chlorinité des inclusions fluides est basée sur l'étude du profil de la bande de vibration d'élongation (stretching) de la molécule d'eau par spectroscopie Raman, or cette bande n'est pas influencée par la présence de gaz tel que le CO_2. Une première application de cette méthode avait été proposée par Mernagh et al., (1989) puis une amélioration importante de la méthode a été récemment réalisée (Lhomme et al., 1999 ; Lhomme et al., 2000) au sein du laboratoire.

Le spectre de l'eau pure présente en diffusion Raman une large bande, située entre 2800cm^{-1} et 3800cm^{-1}, qui se décompose en deux bandes dont les maxima se positionnent vers 3200cm^{-1} et 3450cm^{-1}. A température ambiante les molécules d'eau sont associées par des liaisons hydrogène intermoléculaires. La bande de plus haute fréquence correspond aux molécules

d'eau les moins associées, la bande de plus basse fréquence correspond aux molécules les plus fortement associées.

La présence de sels dissous va modifier les interactions intermoléculaires et donc la structure de l'eau. Les cations s'entourent d'une sphère de solvatation. Les anions chlorures perturbent et affaiblissent les liaisons hydrogène. On observe alors sur le spectre Raman une diminution de l'intensité de la bande centrée à 3200cm^{-1} au profit de la bande centrée à 3450cm^{-1} (Figure V-1).

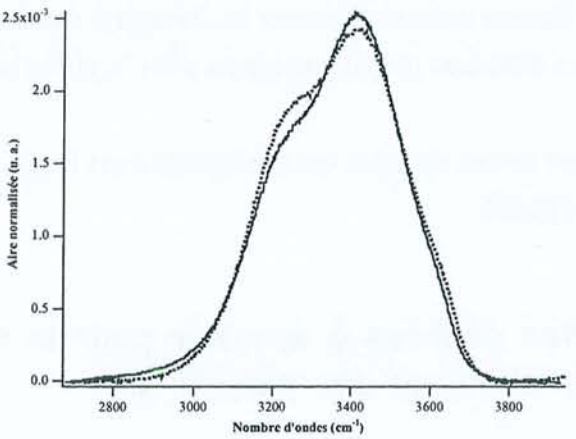


Figure V-1: Spectres Raman de la bande de l'eau normalisés : eau pure et inclusion salée (intensité à 3450 cm^{-1} plus intense)

Principe du calibrage de la technique

Dans le cas des solutions synthétiques, les mesures ont été faites dans des cuves en verre de silice de qualité optique, à polarisation du faisceau incident constante. Le problème est plus complexe avec les inclusions fluides : la nature cristallographique de l'échantillon traversé par le laser peut modifier son état de polarisation. Une étude des variations d'intensité de la bande Raman de l'eau en fonction de la concentration en ion chlorure de la solution (à faisceau excitateur polarisé circulaire ou vertical) a été entreprise. Les résultats ont montré que pour s'affranchir du problème de la polarisation, l'analyse doit être réalisée en utilisant un faisceau totalement dépolarisé. La section du cristal doit être orientée de telle sorte qu'un de ses axes des indices de réfraction soit parallèle à la fente d'entrée du spectromètre (Lhomme et al., 1999 et Lhomme et al., 2000).

Des solutions de systèmes binaires Na-Ca (Figure V-2) ont été analysées afin de réaliser la courbe de calibrage de la méthode. Ces courbes de calibrage permettent, connaissant les cations présents dans la phase liquide, d'estimer la salinité de la phase liquide de l'inclusion fluide individuelle.

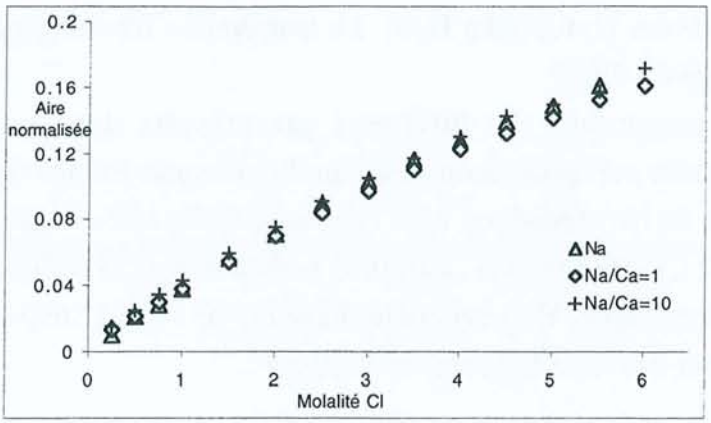


Figure V-2 : Courbes de calibrage de la bande de l'eau dans des inclusions fluides par rapport à la chlorinité (d'après Lhomme et al., 1999 et Lhomme et al., 2000)

1.3. Estimations par spectroscopie Raman des concentrations du CO_2 dissous, des ions bicarbonates et implications pour le calcul du pH

1.3.1. Estimation du CO_2 dissous

Il est souvent difficile d'observer la fusion clathrate de CO_2 au sein des inclusions fluides. Aussi, malgré des études minutieuses en microthermométrie, la présence de gaz n'est pas toujours détectée par le clathrate dont la fusion peut se produire avant la fusion des derniers cristaux de glace. C'est pourquoi il est nécessaire d'estimer la teneur en CO_2 dans la phase aqueuse par une analyse menée en spectroscopie Raman.

Les précédentes études concernant les concentrations en chlorure ont montré que la phase aqueuse de certaines inclusions fluides comportait probablement une quantité non négligeable de CO_2 dissous. De plus, des tests effectués en spectroscopie Raman dans la phase liquide ont montré que certains échantillons présentent des quantités de CO_2 importantes dans la phase aqueuse, et cela à température ambiante. Il est alors important d'obtenir une estimation de la concentration du CO_2 présent dans l'inclusion fluide, afin d'obtenir une composition globale plus précise du fluide et ainsi déterminer une bonne reconstitution des isochores dans le système H_2O-sels-gaz le plus proche de la composition globale des inclusions fluides.

Compte tenu du temps nécessaire à la mise en œuvre de synthèse d'inclusions fluides, nous nous avons utilisés des inclusions fluides naturelles connues, provenant du site de Camperio, dans le massif des Pennines dans les Alpes suisses. En effet, des inclusions fluides présentent trois phases à température ambiante (CO_{2V}, CO_{2L} et solution aqueuse), et leur salinité sont

relativement peu élevées (1.4 mol/kg H_2O). La température d'homogénéisation du CO_2 en phase vapeur, s'observe à 29°C.

L'estimation des proportions des différents gaz présents dans la phase vapeur est préalablement effectuée par spectroscopie Raman. Les mesures Raman sont réalisées lorsque la phase carbonique est homogénéisée. Pour l'inclusion fluide sélectionnée, la composition de la phase vapeur est : CO_2 99.5 mole% , CH_4 0.15 mole% et N_2 0.35 mole%. Le spectre Raman dans la phase aqueuse (Figure V-3) montre le "bending" de l'eau à 1650 cm^{-1} et le doublet de la résonance de Fermi du CO_2 à 1280 cm^{-1} et 1380 cm^{-1}.

Une première hypothèse est faite concernant les sections efficaces de H_2O et de CO_2 à température ambiante et à température d'homogénéisation de CO_{2L}. On postule que les sections efficaces des deux bandes restent constantes entre ces différentes températures. Le spectre Raman est réalisé avec un centrage du spectromètre à 1450 cm^{-1}, afin d'obtenir simultanément, les spectres du "bending" (bande de déformation) de l'eau (1650 cm^{-1}) et de ceux du dioxyde de carbone (1280 cm^{-1} et 1380 cm^{-1}). Le calibrage se fait en utilisant le rapport des aires entre les bandes du CO_2 et celle de l'eau.

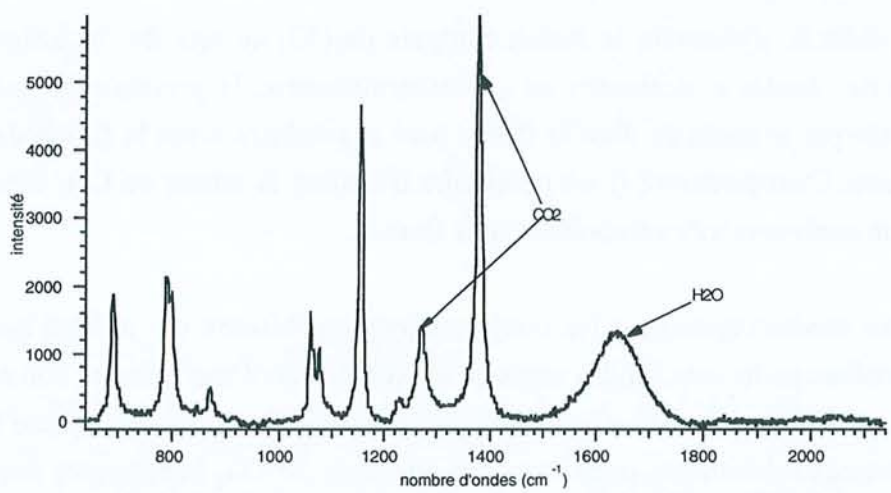


Figure V-3 : Spectre obtenu par microspectrométrie Raman, dans la phase liquide de l'inclusion fluide de Camperio après la $ThCO_2$. Les bandes du CO_2 et de l'eau sont annotées

La concentration du CO_2 dans la phase aqueuse de l'inclusion fluide de référence peut être calculée selon deux méthodes possibles :

Solubilité du CO_2 dans le système H_2O-NaCl

Calcul utilisant la base IUPAC et la constante de Henry

Le calcul de la solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau salée est basé sur la loi de Henry, qui exprime la proportionnalité entre la fugacité d'un gaz au dessus de la phase liquide et sa fraction molaire dans la phase liquide.

$$x_M^{liq} \bullet H_{M,H_2O}^{(T,P)} = f_M^{vap}(T,P) \qquad 5$$

où

f_M^{vap} est la fugacité en MPa du constituant M dans la phase vapeur

x_M^{liq} est la fraction molaire du composent M dans la phase liquide

et $H_{M,H_2O}^{(T,P)}$ est la constante de Henry (en MPa) dans les conditions T, P.

L'équation 5 est dérivée de l'équation d'égalité du potentiel chimique du gaz M dans les phases vapeur et liquide. Dans la modélisation, la quantité d'eau dans la phase vapeur est négligée.

De plus, la constante de Henry est calculée grâce à la température d'homogénéisation, avec une incertitude de 5% et dans le cadre des températures allant de 273.15 K à 433.15K. L'expression analytique de la constante de Henry donnée par Bakker et al., (1996) est :

$$\ln\left(H_{CO2,H2O}\right) = -6.8346 + \frac{1.2817 \cdot 10^4}{T} - \frac{3.7668 \cdot 10^6}{T^2} + \frac{2.997 \cdot 10^8}{T^3} \qquad 6$$

de plus,

$\ln\left(H_{CO2,H2O}\right) = \ln H\left(P_{ref}, T, 0\right)$

avec P_{ref}=$P_{saturation}$ (H_2O)

L'influence de la pression se calcule à partir de l'équation de Krichvesky-Karanowsky :

$$\ln\left(H_{CO2,H2O}\right)^{T,P} = \ln\left(H_{CO2,H2O}\right)^{T,P_{ref}} + \int_{P_{ref}}^{P}\left(\frac{v_m^{\infty}}{RT}\right)dP \qquad 7$$

avec v_m^{∞} le volume molaire du gaz dissous à dilution infinie, qui peut être obtenu par l'équation 8 donnée par Bakker et al., (1996).

$$v_{CO2}^{\infty}(\pm 3.4\%) = 58.9 - 0.08T \qquad 8$$

L'incertitude est alors de l'ordre de 8%.

De plus, le coefficient K_s de "salting-out effect", qui correspond à l'influence du sel dans les équations, est donné par l'équation 9 (Cramer, 1982)

$$k_s = 0.5456 - 0.00247T + 3.334 \cdot 10^{-6} T^2 \qquad 9$$

Si l'on exprime P en Pascal, et T en Kelvin, et sachant que la pression de saturation de H_2O (P_{ref}) est très faible et est considérée comme nulle à la température considérée, nous obtenons alors l'équation 10

$$\ln H(P,T,0) = \ln H\left(P_{ref},T,0\right) + P\frac{v^{\infty}_{CO2}}{RT} \qquad 10$$

Dans notre cas, la température d'homogénéisation de la phase liquide de CO_2 de l'inclusion de Camperio est de 29°C soit 302 K. Les tables des propriétés thermodynamiques du CO_2 (IUPAC, Angus et al. 1976) permettent d'obtenir une pression de 70 bars, et un coefficient de fugacité du CO_2 de 0.7. De plus, la fusion du clathrate à 6°C donne une salinité de 7.5 % pds eq. NaCl. La fraction molaire de CO_2, calculée à partir des différentes équations est de 0.0233, soit une molalité en CO_2 est de 1.32 ± 0.13 mole/kg H_2O.

🖳 *Utilisation des équations d'état et de la constante de Henry intégrées dans le programme de Bakker (1997)*

Une autre méthode permet d'obtenir ce résultat via un programme développé par Bakker (1997), étendant les travaux de Dubessy et al. (1992). Le programme se base sur les données connues concernant l'équilibre Q_2 (L_1+L_2+V). Les données à introduire sont :

① la température de fusion du clathrate ;

② les fractions des gaz dans la phase vapeur ;

③ le sel présent ;

④ le volume de la phase gazeuse à la température de fusion du clathrate.

Les équations d'état de Soave (1972) et de Duan et al. (1992) sont disponibles afin de reproduire les propriétés P-V-T-x du système CO_2-CH_4-N_2 : plusieurs entrées peuvent être choisies pour caractériser la phase carbonique :

- soit le volume molaire du CO_2
- soit la pression pCO_2
- soit la température d'homogénéisation $ThCO_2$

Le programme calcule les fractions molaires du CO_2, de l'eau et du sel. L'application à l'inclusion fluide naturelle de Camperio donne à Th 302K (P=70bars):

⇨ résultat d'après les équations d'état de Soave (1972): CO_2 = 1.59 mol/kg H_2O

⇨ résultat d'après les équations d'état de Duan et al. (1992): CO_2 = 1.61 mol/kg H_2O

Courbe de calibrage CO_2/H_2O

Il reste alors à mettre en relation le rapport des aires CO_2/H_2O et la molalité du CO_2 dans la phase aqueuse. Ne disposant que d'un seul point, on impose le passage de la droite par l'origine (à molalité de CO_2 nulle, le rapport des aires des bandes est fixé à 0). Trois points différents, correspondant à chaque valeur de molalité précédemment calculée, se placent sur notre courbe de calibrage (Figure V-4). Le cercle correspond à la valeur obtenue par les tables IUPAC et la constante de Henry utilisée par Bakker (1997), et définit la première courbe de calibrage. Les deux carrés représentent les résultats obtenus par l'utilisation du programme de Bakker (1997) et définissent la seconde courbe de calibrage. Les barres d'erreur ont été calculées après plusieurs estimations des rapports des aires (l'erreur est estimée à 10%).

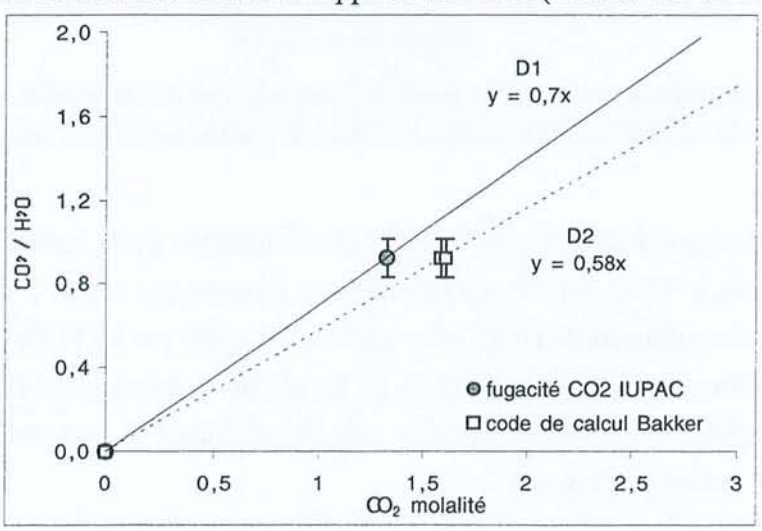


Figure V-4 : Droites de calibrage de la molalité du CO_2 dans la phase aqueuse en fonction du rapport des aires CO_2/H_2O

1.3.2. Analyse des bicarbonates

Après l'étude menée sur les estimations de concentrations en CO_2 dissous, il était intéressant de savoir si les bicarbonates étaient eux-mêmes présents et de connaître leur concentration dans la phase aqueuse, afin d'obtenir une estimation du pH et de l'alcalinité de l'inclusion fluide.

L'étude du bicarbonate en solution aqueuse par spectrométrie Raman a été réalisée par Oliver et al. (1973) puis développée par Frantz (1998). Différentes bandes d'élongation caractéristiques de l'ion bicarbonate peuvent être mises en évidence dans des solutions carbonatées. Une bande est présente à 1023 cm^{-1} à 22°C (déplacée vers 950 cm^{-1} à 500°C) et est représentative de la vibration symétrique de C-OH du mode $\nu_5(A')$ (Frantz, 1998) de l'ion bicarbonate. Une seconde vibration de CO de l'ion bicarbonate de mode $\nu_3(A')$ est présente à 1370 cm^{-1} à 22°C (déplacée vers 1314 cm^{-1} à 500°C).

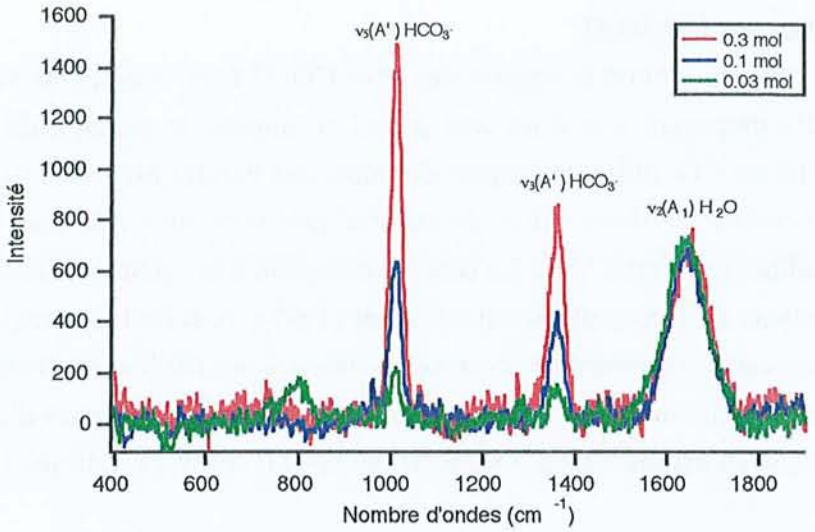


Figure V-5 : Spectres Raman obtenus pour les différentes solutions de carbonates, utilisées pour le calibrage de la concentration en bicarbonate dans la phase liquide d'inclusions fluides

La courbe de calibrage est déterminée à partir des intensités de la bande de vibration de déformation de l'eau à 1630 cm^{-1} et de la vibration symétrique (ν_5 A') du bicarbonate à 1030cm^{-1}. Différentes solutions de HCO_3^- (de 0.033 à 0.3 mole par kg H_2O) ont été préparées pour établir une droite de calibrage (Figure V-5). Le pH de la solution est contrôlé afin de se situer dans le domaine de prédominance des ions bicarbonates et non des carbonates. Les solutions de départ ont un pH fixé à 8.

Le calcul est fait sur les trois solutions, et le coefficient de corrélation de la droite ainsi obtenu est très bon puisqu'il est très proche de 1 (Figure V-6). La variation sur chaque point correspond à la variation obtenue après trois estimations des aires pour chaque spectre. Il est important de noter que la limite de détection des ions bicarbonates est très basse (inférieure à 5 mmole/kg H_2O de HCO_3^-).

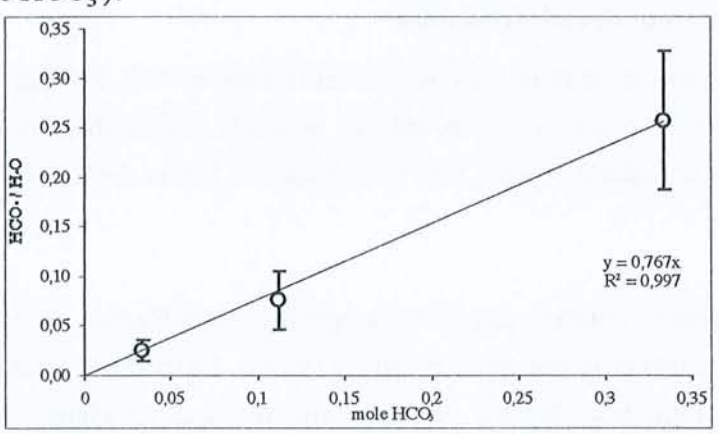


Figure V-6 : Droite de calibrage des teneurs en mole de HCO_3^-

1.3.3. Estimation du pH d'inclusions fluides à température ambiante

Les déterminations des concentrations du CO_2 et de l'ion bicarbonate dans la phase aqueuse permettent d'obtenir une estimation du pH de la phase liquide de l'inclusion à température ambiante à partir de l'équation suivante :

$$2H_2O + CO_{2aq} \Leftrightarrow HCO_3^- + H_3O^+ \qquad 11$$

Dont la constante de d'équilibre K_a est :

$$K = \frac{a_{HCO_3^-} \cdot a_{H_3O^+}}{\left(a_{H_2O}\right)^2 \cdot a_{CO_{2aq}}}$$

Pour une première estimation, les activités des bicarbonates et du CO_2 aqueux sont supposées égales aux concentrations respectives obtenues par les différentes droites de calibrage. L'activité de l'eau est prise comme égale à 1 en première approximation. Les coefficients d'activité de HCO_3^- et de CO_2 dissous sont également pris égaux à 1.
Nous avons donc l'expression suivante :

$$pH = pK_a - \log\frac{\left[CO_{2aq}\right]}{\left[HCO_3^-\right]} \qquad 12$$

A partir de cette équation, il est alors possible d'estimer la valeur du pH à température ambiante.

2. Le calcul des concentrations ioniques

Les rapports cationiques des éléments majeurs présents dans la phase liquide sont obtenus par LIBS. Cette méthode nous permet d'avoir une estimation rapide des rapports molaires à l'échelle de l'inclusion fluide individuelle ou moyennés pour une même population d'inclusions fluides.
Pour un système de type (H_2O-NaCl-KCl-LiCl-$CaCl_2$) les rapports cationiques suivants seront donc connus :

$$LA_1 = \frac{m_{K^+}}{m_{Na^+}} \text{ (13)}; \; LA_2 = \frac{m_{Li^+}}{m_{Na^+}} \text{ (14)}; LA_3 = \frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Na^+}}. \text{ (15)}$$

La reconstitution de la composition du fluide est possible grâce à l'estimation de la salinité globale (chlorinité par spectroscopie Raman) et aux rapports cationiques connus par spectroscopie d'émission optique.
Par exemple, dans un système comportant différents sels, (H_2O-NaCl-KCl-LiCl-$CaCl_2$), la composition du fluide peut être calculée par l'utilisation des équations suivantes.

D'une part, l'ablation laser permet d'obtenir les rapports cationiques du type :

$LA_1 = \frac{m_{K^+}}{m_{Na^+}}$ (16); $LA_2 = \frac{m_{Li^+}}{m_{Na^+}}$ (17); $LA_3 = \frac{m_{Ca^{2+}}}{m_{Na^+}}$. (18)

D'autre part, la spectroscopie Raman donne l'estimation de la chlorinité avec $m_{Cl^-} = R$. (Équation 19)

Principe de la balance de charges

Si l'on suppose qu'il n'y a pas d'autre contribution de cation majeur, ou d'anion (par exemple HCO_3^-, HSO_4^- ...) l'équation électrique de charge donne :

$m_{Na^+} + m_{K^+} + m_{Li^+} + 2 \times m_{Ca^{2+}} = m_{Cl^-}$ (20)

Or le système d'équations linéaires contient cinq équations à cinq inconnues. On obtient alors les concentrations de chaque élément :

$$m_{Na^+} = \frac{R}{(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1)} \quad (21)$$

$$m_{K^+} = \frac{LA_1 \times R}{(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1)} \quad (22)$$

$$m_{Li^+} = \frac{LA_2 \times R}{(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1)} \quad (23)$$

et $m_{Ca^{2+}} = \frac{LA_3 \times R}{(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1)}$ (24)

Un tel calcul peut être appliqué à tout système chimique contenant n cations si n-1 rapports cationiques sont disponibles.

Il est important de souligner la contribution que pourraient avoir les traces non prises en compte dans notre calcul. Dans la plupart des fluides analysés, leur contribution ne dépasse pas 1 à 2 % des cations présents. On peut donc dire que cette reconstitution est fidèle à la composition du fluide analysé.

3. Exemple type de reconstitution et erreurs obtenues sur le calcul des molalités

Il est utile de présenter ici, le calcul type de composition d'inclusion fluide, après des études obtenues en LIBS et par spectrométrie Raman et de déterminer les erreurs commises sur les calculs de molalités.

Prenons le cas de données telles que :

- l'étude de la chlorinité par microspectroscopie Raman, donne une molalité de Cl^- de 1.8 mole/kg H_2O pour cette inclusion fluide naturelle.

- les rapports cationiques obtenus en LIBS, pour la phase liquide de cette même inclusion fluide sont les suivants :

Na/K = 5.3

Na/Li = 10.3

Na/Ca = 16

L'intégration de ces différentes données permet d'obtenir les molalités suivantes :

Na=1.28; K=0.24 ; Li=0.12 ; Ca=0.08

Les déviations obtenues sur les différents cationiques entraînent des erreurs sur le calcul de la reconstitution de la composition chimique. Calculons ces erreurs sur cet exemple typique de reconstitution et partons du résultat concernant le cation dominant Na.

$$m_{Na^+} = \frac{R}{\left(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1\right)} \quad (25)$$

Le passage aux erreurs donne l'équation suivante :

$$\ln m_{Na^+} = \ln R - \ln\left(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1\right) \quad (26)$$

$$\Rightarrow \frac{dm_{Na^+}}{Na^+} = \frac{dR}{R} - \frac{d\left(LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1\right)}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1} \quad (27)$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Na^+}}{Na^+} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta LA_1}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1} + \frac{\Delta LA_2}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1} + \frac{2\Delta LA_3}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1}$$

avec $$\frac{\Delta LA_1}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1} = \frac{\Delta LA_1}{LA_1} \times \frac{1}{(1 + \frac{LA_2}{LA_1} + \frac{2 \times LA_3}{LA_1} + \frac{1}{LA_1})}$$

$$= \frac{\Delta LA_1}{LA_1} \times \frac{1}{(1 + \frac{m_{Li^+}}{m_{K^+}} + \frac{2m_{Ca^{2+}}}{m_{K^+}} + \frac{m_{Na^+}}{m_{K^+}})}$$

$$\Rightarrow = \frac{\Delta LA_1}{LA_1} \times \frac{m_{K^+}}{(m_{K^+} + m_{Li^+} + 2m_{Ca^{2+}} + m_{Na^+})}$$

$$= \frac{\Delta LA_1}{LA_1} \times \frac{m_{K^+}}{R}$$

De même,

$$\frac{\Delta LA_2}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1}$$

$$= \frac{\Delta LA_2}{LA_2} \times \frac{1}{(1 + \frac{m_{K^+}}{m_{Li^+}} + \frac{2m_{Ca^{2+}}}{m_{Li^+}} + \frac{m_{Na^+}}{m_{Li^+}})}$$

$$= \frac{\Delta LA_2}{LA_2} \times \frac{m_{Li^+}}{(m_{K^+} + m_{Li^+} + 2m_{Ca^{2+}} + m_{Na^+})}$$

$$= \frac{\Delta LA_2}{LA_2} \times \frac{m_{Li^+}}{R}$$

$$\frac{\Delta LA_3}{LA_1 + LA_2 + 2 \times LA_3 + 1}$$

$$= \frac{\Delta LA_3}{LA_3} \times \frac{1}{(2 + \frac{m_{K^+}}{m_{Ca^{2+}}} + \frac{2m_{Li^+}}{m_{Ca^{2+}}} + \frac{m_{Na^+}}{m_{Ca^{2+}}})}$$

$$= \frac{\Delta LA_3}{LA_3} \times \frac{m_{Ca^{2+}}}{(m_{K^+} + m_{Li^+} + 2m_{Ca^{2+}} + m_{Na^+})}$$

$$= \frac{\Delta LA_3}{LA_3} \times \frac{m_{Ca^{2+}}}{R}$$

Les variations concernant l'estimation de la chlorinité Raman est de l'ordre de 10%, et celles concernant les rapports cationiques sont fonction de chaque échantillon analysé. On posera pour cet exemple des variations égales à 20%.

La variation totale pour la molalité du sodium :

$$\frac{\Delta m_{Na^+}}{Na^+} = \frac{\Delta R}{R} + \frac{\Delta LA_1}{LA_1} \times \frac{m_{K^+}}{R} + \frac{\Delta LA_2}{LA_2} \times \frac{m_{Li^+}}{R} + \frac{2\Delta LA_3}{LA_3} \times \frac{m_{Ca^{2+}}}{R}$$

$$= 0.1 + 0.2 \times \frac{m_{K^+}}{R} + 0.2 \times \frac{m_{Li^+}}{R} + 0.4 \times \frac{m_{Ca^{2+}}}{R}$$

$$\Rightarrow \quad = 0.1 + 0.2 \times \frac{m_{K^+} + m_{Li^+} + 2m_{Ca^{2+}}}{R} \qquad (28)$$

$$= 0.1 + 0.2 \times \frac{R - m_{Na^+}}{R}$$

Les variations seront donc fonction de la teneur de chaque élément et de la variation teneur en chlore mais aussi des molalités de chaque cations et de la chlorinité :

$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Na^+}}{Na^+} = 0.1 + 0.2 \times \frac{R - m_{Na^+}}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{K^+}}{K^+} = 0.1 + 0.2 \times \frac{R - m_{K^+}}{R}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Li^+}}{Li^+} = 0.1 + 0.2 \times \frac{R - m_{Li^+}}{R}$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Ca^+}}{Ca^+} = 0.1 + 0.2 \times \frac{R - m_{Ca^+}}{R}$$

Les données prises comme exemple type permettent d'obtenir les variations suivantes :

$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Na^+}}{Na^+} = 15\%$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{K^+}}{K^+} = 28\%$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Li^+}}{Li^+} = 29\%$$
$$\Rightarrow \frac{\Delta m_{Ca^+}}{Ca^+} = 29\%$$

Ces valeurs augmentent fortement si les variations obtenues en LIBS sont doublées, et le calcul est plus complexe pour des variations différentes sur chaque rapport cationique obtenu Les molalités calculées par l'intégration de nos différentes données auront pour une incertitude minimum de l'ordre de 25%.

La combinaison de ces différentes valeurs, couplées à la balance des charges, permettent d'obtenir la composition de la phase liquide (Figure V-7) en fonction des éléments majeurs analysés.

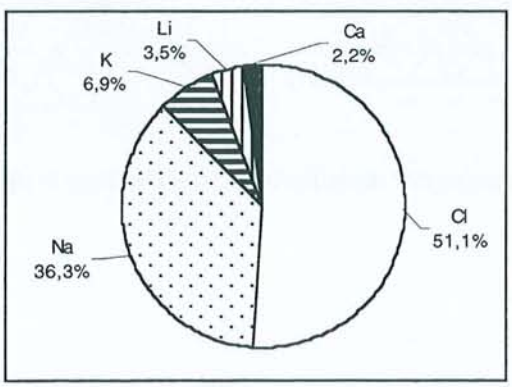


Figure V-7 : Exemple de reconstitution de la phase liquide d'une inclusion fluide naturelle

Les variations des molalités des cations ainsi reconstituées peuvent être représentées dans des diagrammes ternaires (Figure V-8 et Figure V-9). Les zones grisées correspondent aux variations minimales que nous obtiendrons pour chaque reconstitution de composition chimique. Il est logique d'obtenir les plus grandes variations pour le diagramme ternaire incluant les cations les moins dominants (Ca-K-Li).

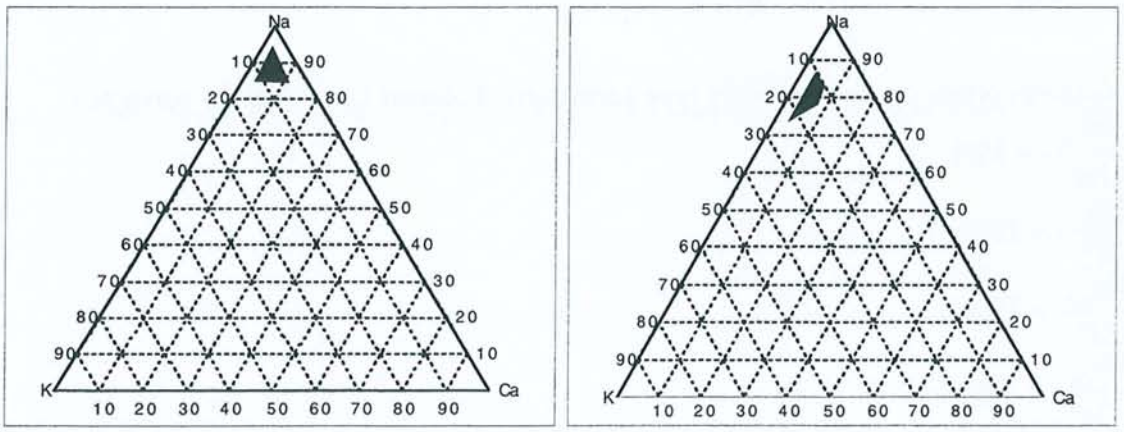


Figure V-8 : Variations minimales des molalités représentées dans le diagramme ternaire Na-K-Ca

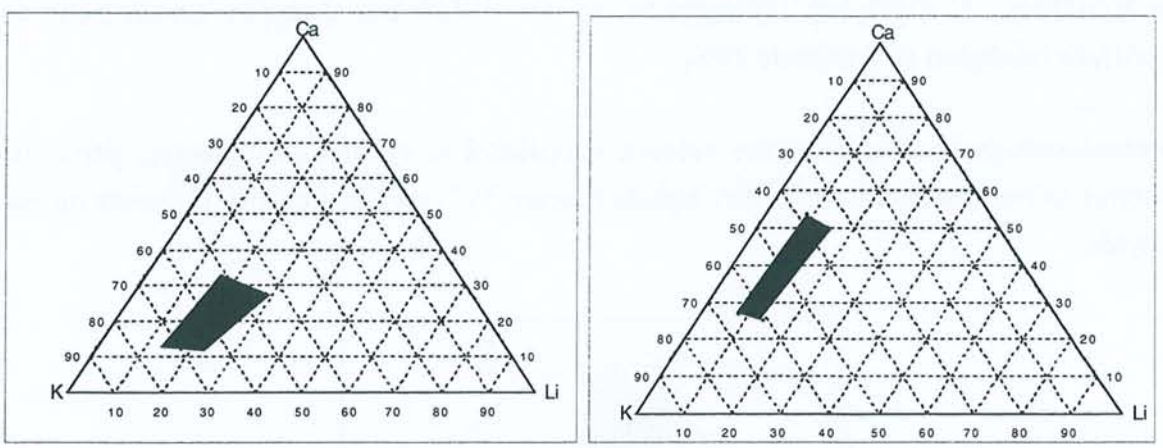


Figure V-9 : Variations minimales des molalités représentées dans le diagramme ternaire Ca-K-Li

4. Conclusions sur la reconstitution de la composition chimique du fluide

La combinaison des rapports cationiques obtenus par LIBS qui fait l'objet de ce travail et de la détermination de la chlorinité par spectroscopie Raman (Lhomme et al., 2000) permet de reconstituer le contenu ionique des inclusions fluides.

La quantification des gaz par spectroscopie Raman (Dubessy et al., 1989), les données microthermométriques couplées à différents systèmes d'équilibre de phases et aux modélisations thermodynamiques (équilibre L-V: Thiéry, et Dubessy 1996, clathrates: Bakker et al., 1996) complète la composition chimique du paléofluide.

CONCLUSIONS SUR LA RECONSTITUTION DE LA COMPOSITION CHIMIQUE D'INCLUSIONS FLUIDES

Rapports cationiques
- Technique analytique LIBS

Chlorinité
- Microthermométrie
- Spectroscopie Raman

+ Balance électrique des charges

☞ Possibilité de reconstruire la composition chimique de la phase aqueuse d'inclusions fluides naturelles

+ Composition de la phase gazeuse de l'inclusion fluide (spectroscopie Raman)

☞ Accès à la composition chimique du paléofluide piégé

CHAPITRE II : APPLICATIONS AUX CIBLES GEOLOGIQUES

Cette deuxième partie présente les premières applications de l'analyse par LIBS sur différentes cibles naturelles.

La connaissance de la composition des paléofluides alpins est de premier intérêt géochimique pour la compréhension des circulations fluides et des interactions fluides roches associées à la déformation et à la surrection des massifs cristallins externes des Alpes. Les premières cibles géologiques étudiées sont des paléofluides provenant de quartz automorphes cristallisés dans ces cavités. L'étude a porté sur des inclusions fluides naturelles des quartz alpins du Mont-Blanc et elle a pour but d'obtenir une meilleure compréhension des processus à l'origine de la formation des cristaux. Ces cristaux de quartz sont des objets de choix pour une telle étude et la sélection de cette cible géologique a été motivée par les raisons suivantes :

- de nombreux échantillons étaient disponibles pour nos analyses, suite aux échantillonnages de quartz et aux études effectués par B. Poty dans les années 60 ;
- les inclusions fluides des quartz des Alpes présentent des tailles moyennes relativement grandes (>20µm), et le nombre d'inclusions fluides piégées dans un même cristal est important ;
- les cristaux de quartz ne contiennent généralement qu'une seule génération d'inclusions fluides : ceci permet d'obtenir des analyses par technique globale d'écrasement-lessivage. Les analyses réalisées sur inclusions fluides individuelles peuvent alors y être comparées.

Les inclusions fluides piégées dans les quartz de fentes alpines de différentes localités ont été étudiées par différentes techniques d'analyses. Ainsi, la microthermométrie (estimation de la salinité), la spectrométrie Raman (chlorinité et gaz) puis la technique LIBS ont été réalisées sur les inclusions fluides naturelles. Nous montrerons qu'une telle étude permet une reconstitution fidèle de la composition chimique des différents fluides piégés dans les quartz, et ceci grâce à l'intégration des différentes données analytiques. Une reconstitution des différents isochores typiques des paléofluides étudiés sera établie. Ces isochores ont permis, grâce aux études menées en géothermométrie, de mieux contraindre les conditions P-T-x de piégeage des fluides dans les quartz du Mont-Blanc.

De plus, ce chapitre présentera deux études d'inclusions fluides naturelles, présentes dans différents bassins sédimentaires. La première étude concerne les minéralisations protérozoïques d'uranium à l'interface socle-couverture de Caramal, en Australie et la seconde, le secteur du réacteur nucléaire naturel d'Okélobondo, au Gabon. Dans ces deux cas, les inclusions fluides sont les témoins d'interactions fluide-roche à l'interface socle-couverture. Leurs études multidisciplinaires ont permis une meilleure compréhension des

mécanismes de circulation des fluides au sein d'un bassin sédimentaire et de mieux connaître leurs compositions chimiques.

Cette partie s'achèvera avec des applications réalisées à l'aide du LIBS sur différents types de solides. Elles concernent plus particulièrement la quantification du lithium : estimation de teneurs en lithium dans des inclusions vitreuses du gisement d'uranium de Streltsovka en Russie (étude de la phase vitreuse et du minéral inclus), profil de lithium sur du quartz hydrothermal zoné (système central espagnol, Sierra de Guadarrama) et dans des auréoles de croissance de grains de quartz détritiques provenant du site de Soultz en Forêts (Alsace). Les estimations en lithium dans ces différents contextes varient depuis quelques ppm à plusieurs pourcents poids d'oxydes.

VI. Fluides crustaux du massif du Mont-Blanc

1. Géologie des fentes alpines

1.1. Signification des fentes alpines

Dans le massif du Mont-Blanc, la percolation des fluides est contrôlée par des structures cassantes (réseaux de microfissures, réseaux de fentes de tension). Leur formation est en relation étroite avec les stades de transition ductile-fragile lors de la phase de compression globalement NNW-SSE, synchrone du déplacement des nappes helvétiques, et du raccourcissement EW qui lui est postérieur. Les déformations alpines, ductiles à fragiles, sont à l'origine de transferts de matière importants dans les massifs granitiques hercyniens affectés par le métamorphisme rétrograde tardi-alpin.

Le massif du Mont-Blanc (voir Figure VI-1) fait partie des grands massifs crustaux qui constituent l'arc alpin nord-occidental séparant les zones internes des zones externes. Il est formé de granites hercyniens et de gneiss séparés des sédiments mésozoïques par des accidents SSW-NNE. Ces granites affectés par le métamorphisme rétrograde alpin, montrent plusieurs stades et types de déformation. Le grand accident de Chamonix de direction N40°E correspond à un décrochement dextre très redressé. Le massif granitique du Mont-Blanc se caractérise par :

① un étirement vertical contenu dans une schistosité verticale orientée N50° à N70°E et qui correspond à la période majeure de déformation (raccourcissement horizontal du socle de direction NNW-SSE).

② un aplatissement tardif NS en relation avec un raccourcissement tardif orienté EW.

Dans ce massif, toutes les roches ont développé une schistosité d'origine alpine qui contient une linéation minérale consécutive au considérable étirement vertical. Les conditions thermiques ont permis une déformation plastique par la recristallisation du quartz, tandis que les feldspaths du granite restaient encore cassants. Ceci explique que le granite du Mont-Blanc ait développé une schistosité pénétrative d'orientation verticale, accompagnée d'une élongation verticale et de l'ouverture de fissures horizontales béantes (fentes alpines) porteuses de minéraux d'âge alpin (Von Raumer, 2000).

Par conséquent, les Alpes sont le lieu le plus privilégié au monde pour la formation de fentes à cristaux. En effet, ces fentes si fréquentes dans les massifs cristallins externes sont relativement rares dans les autres contrées (exceptées dans l'Oural subpolaire). Les fentes à cristaux dans le massif du Mont-Blanc, peuvent être rencontrées aussi bien dans le granite que dans les roches métamorphiques. De tailles très variables (de quelques décimètres à quelques

mètres), elles peuvent contenir un ou deux cristaux de quartz de petite taille ou au contraire de nombreux cristaux dont le poids total peut dépasser largement la tonne. Les fentes sont fréquemment entourées d'une zone d'altération, de quelques centimètres à quelques dizaines de centimètres, où le quartz de la roche encaissante est dissous et où les paragenèses minérales d'altération sont observables. Ces cavités sont donc progressivement remplies par un processus de transport de matière de la roche encaissante vers la cavité, le transport pouvant atteindre des distances significatives (Poty et Cathelineau, 2000).

Le granite du Mont-Blanc est d'âge hercynien (330-310 Ma) et la période de métamorphisme intense à l'alpin est datée à environ 38-40 Ma. La surrection des massifs alpins cristallins externes a eu lieu postérieurement et elle se poursuit encore à l'heure actuelle. Des mesures d'âge par K/Ar ont permis une estimation de l'âge des orthoses adulaire et des muscovites des cavités du Mont-Blanc entre 16 et 18 Ma (Leutwein et al., 1970). Les derniers travaux en cours donnent un âge proche de 18.5 Ma (petites adulaires échantillonnées à la base de la face Nord de l'Aiguille Pierre-Joseph, Poty, comm. pers.). Il est cependant important de rappeler que les cristaux de quartz peuvent présenter des durées de croissance de près de 5 Ma (Mullis, 1996), mais cette croissance peut s'avérer plus longue pour d'autres minéraux.

La première partie de ce second chapitre aura pour but la présentation des études menées sur des inclusions fluides de quartz de fentes alpines. L'intégration des données analytiques résultant des différentes techniques précédemment présentées (Chapitre I) permettra de reconstruire les compositions chimiques des paléofluides étudiés et de mieux cerner les paléocirculations qui ont eu lieu dans le massif du Mont-Blanc.

1.2. Présentation des localités étudiées

Des cristaux de quartz remplissant les fractures et les blocs de granites sains et altérés, ont été échantillonnés dans différentes localités. Celles-ci étaient soit situées dans le granite du Mont-Blanc, soient dans des séries sédimentaires et métamorphiques. Ces quartz ont été échantillonnés par Bernard Poty dans des fentes alpines de la partie nord-est du granite du Mont-Blanc, depuis le commencement de ses travaux sur les Alpes (1962) jusqu'à ces dernières années. Neuf échantillons de quartz de fentes alpines ont été sélectionnés pour cette étude, afin de disposer d'échantillonnage représentatif des paléofluides qui ont pu circuler dans les différentes cavités selon leur environnement géologique. Les localités suivantes ont donc été étudiées (Figure VI-1):

◆ les quartz des Mottets provenant de fentes dans les gneiss et amphibolites (Aiguilles de Chamonix) ;

◆ les quartz de Bochard échantillonné dans le granite, à proximité des gneiss (Massif des Aiguilles Vertes) ;

◆ les quartz de Pointe des Améthystes, de Pierre-Joseph, de Col des Cristaux, de Pointe Kurz et de Pointe Hellbronner, échantillonnés dans des fentes dans le granite, proches des zones broyées majeures ;

◆ un quartz de Très les Eaux provenant du socle au contact de la couverture triasique de la zone de chevauchement, dans des formations méta-sédimentaires du massif des Aiguilles Rouges.

A titre de comparaison, un autre échantillon localisé dans le massif de Bourg d'Oisans, a été étudié :

◆ un quartz du filon de La Gardette (filon de quartz, brannerite, sulfures et or), en bordure occidentale des Grandes Rousses, encaissé dans les gneiss, non loin de leur contact avec le granite du Pelvoux.

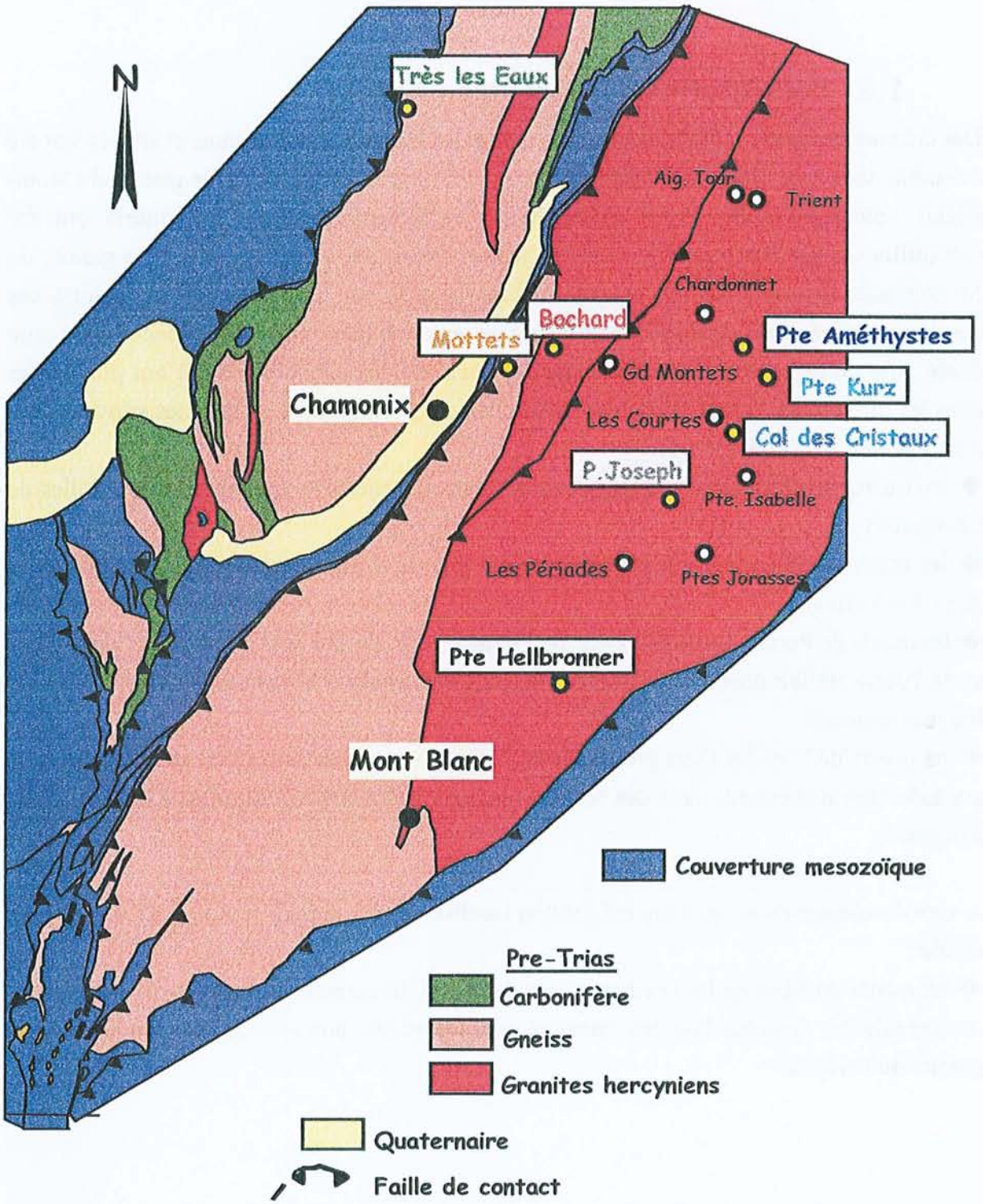


Figure VI-1: Carte de localisation des différents échantillons de quartz de fentes alpines dans le massif du Mont-Blanc (échantillonnés par B. Poty)

1.3. Paragenèses des fentes alpines et des roches encaissantes

Les minéraux des fentes alpines ont été décrits dès la fin du XIX^{ième} siècle par Kennegott (1866), puis par Königsberger (1917-1919), Nigli et al. (1940), Parker (1954), et la majeure partie des minéraux des Alpes françaises a été décrite par Lacroix (1900-1909). Depuis cette époque, de nombreuses discussions ont concerné les relations pouvant exister entre la formation de ces minéraux et le métamorphisme alpin. De plus, les paragenèses des roches saines et des fentes alpines ont été largement étudiées par Poty (1969), et la description des paragenèses est réalisée à partir de ses travaux.

1.3.1. Paragenèse de la roche encaissante saine : le granite sain

Le granite sain est un granite calco-alcalin plus ou moins fracturé et de grande diversité d'aspects (granite porphyroïde à foliation nette). Les minéraux du granite sain ont subi de profondes transformations durant l'écrasement le plus intense (parallèle à la vallée de Chamonix), mais de degrés d'intensités variables. Ainsi, on observe une distinction entre la zone axiale et la zone externe. Les localités d'étude se situent dans la zone axiale, ce qui correspond à un granite très fracturé présentant des empilements de roches au niveau des sommets (P.Kurz, Pte Améthystes ...).

La composition modale du granite sain est la suivante (Poty, 1969):

- Quartz : 22 à 31 %
- Feldspath potassique : 24 à 31 %
- Plagioclase : 31 à 48 %
- Biotite : 4 à 6.2 %
- Muscovite : 0 à 3.6 %
- Minéraux accessoires : 0.6 à 2%

➢Quartz : 22 à 31 %

Le quartz est classiquement décrit sous deux faciès :

- quartz Q_1 primaire
- quartz Q_2 issu de la recristallisation durant la rétromorphose.

➢Feldspath potassique : 24 à 31 %

Le feldspath potassique se présente en cristaux de grandes tailles, et fortement déformés suite à l'écrasement du granite. La composition chimique du feldspath ne varie pas selon le degré de rétromorphose du granite, ce qui témoigne de sa stabilité durant le processus. Sa

composition est donnée par $Or_{69}Ab_{30}An_1$, elle se situe entre les microclines intermédiaires et les microclines microperthites.

➢Plagioclase : 31 à 48 %

Le plagioclase (de taille identique à celle du microcline) est très fortement altéré, saussuritisé et séricitisé. Son altération varie suivant le degré d'évolution rétromorphique du granite. Ainsi, dans le granite où la rétromorphose est peu avancée, le plagioclase est très saussuritisé (développement de zoïsites, et d'épidotes). Au contraire, dans les granites plus déformés et plus altérés (dans l'axe du massif) on observe principalement de la séricite (zoïsites, et épidotes absentes).

➢Biotite : 4 à 6.2 %

Les biotites rencontrées sont ferrifères et relativement pauvres en magnésium, deux faciès sont rencontrés :

- biotite ancienne, plissée et corrodée par d'autres minéraux, de grande taille
- biotite jeune en petits cristaux, bien formés, très fréquemment associée au quartz granulé

Leurs compositions montrent des teneurs en magnésium et fer trivalent qui augmentent avec la déformation et la rétromorphose, et des teneurs en fer divalent qui diminuent pour le même processus. Le fer a tendance à s'oxyder et à se lessiver.

➢Muscovite : 0 à 3.6 %

La muscovite est répandue dans le granite sain et sous deux faciès. Dans les plagioclases, elle s'observe sous forme de cristaux de séricite associés à la zoïsite et à l'épidote. Autour des plagioclases, dans le quartz en grain, elle est associée parfois à la biotite .

La muscovite est donc contemporaine du quartz granulé (essentiellement alpine). Son abondance croit avec la rétromorphose : au stade le plus avancé les plagioclases ne contiennent que de la séricite.

➢Minéraux accessoires : 0.6 à 2%

Différents minéraux accessoires peuvent être observés. En particulier le zircon (cristaux automorphes), le sphène (abondant), le rutile (dans les biotites) ou encore l'apatite (cristaux automorphes) sont rencontrés.

1.3.2. Paragenèse d'altération du granite au contact des fentes

Autour des cavités, le granite est fréquemment altéré. L'extension de cette altération est variable, de l'ordre de la grandeur de la cavité ou beaucoup plus grande ou même inexistante.

Le quartz se dissout progressivement puis disparaît. L'orthose n'est pas affectée. Cependant elle paraît légèrement plus microclinisée. Les plagioclases sont par contre très altérés. La séricite est très développée, alors que la zoïsite, la biotite et les épidotes ont disparu. On observe des oxydes de fer et les baguettes de rutile.

La muscovite se développe intensément avec l'albite, surtout dans les cavités formées par la dissolution du quartz du granite. Le granite présente alors une structure caverneuse, et sa densité diminue (perte de 20% de son poids).
Les teneurs en SiO_2 diminuent avec l'altération, de même que CaO, consécutivement à la disparition de la zoïsite, des épidotes et de l'albitisation complète du plagioclase. Al_2O_3, Na_2O et K_2O augmentent légèrement. On constate une forte diminution de Fe_2O_3 et MgO (destruction de la biotite).
La matière introduite dans la cavité sous forme de quartz, calcite, fluorine et chlorite a été soustraite au granite, parfois à son contact, parfois à de plus grande distance.

La succession des paragenèses alpines résumée à partir des travaux de Poty, (1969), Poty et Stadler, (1970), Poty et al., (1974) et Poty et Cathelineau, (1999) est la suivante :
① La première paragenèse (épidote, quartz, pyrite) correspond à une percolation diffuse localisée dans les plans de schistosité, et autour de quelques structures cassantes. Elle semble associée à l'altération partielle des plagioclases.
② Lors de la dissolution différentielle du quartz du granite, on assiste aux reprécipitations du quartz dans les cavités.
③ La biotite disparaît, et l'adulaire, la fluorite et la chlorite se forment.
④ Cette succession se termine par des paragenèses à ankérite et phengite, qui témoignent d'une déstabilisation de la paragenèse précédente, sous l'effet de fluides chauds riches en CO_2.

1.3.3. Associations minérales dans les cavités

Six types fondamentaux d'associations minérales peuvent être observés dans les fentes alpines (Poty, 1969). Les associations minérales suivantes sont des schémas, dans la nature les associations de minéraux rencontrées sont plus complexes ou situées entre deux associations décrites ci-après.

1ère association : épidote + quartz enfumé + adulaire

2nde association : épidote + quartz enfumé + adulaire + chlorite + calcite

3ième association : (épidote + quartz enfumé + adulaire) + fluorine

4ième association : quartz enfumé + albite + ankérite + muscovite + quartz II

5ième cinquième association : quartz enfumé + quartz améthyste

6ième sixième association : quartz enfumé + (chlorite) + albite + muscovite + (ankérite) goethite

Cependant, la seconde association décrite est la plus fréquemment rencontrée dans les cavités du massif du Mont-Blanc. Aussi, à titre d'exemple, nous présenterons ici les paragenèses de la localité de P.Kurz décrite par Poty (1969).
2nde association : épidote + quartz enfumé + orthose adulaire + ripidolite + calcite (Figure VI-2)

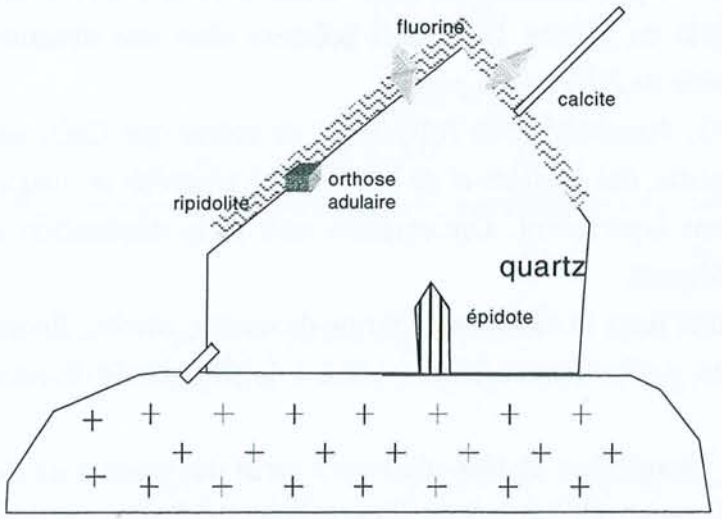


Figure VI-2 : Cristallisation de l'association des minéraux la plus couramment rencontrée dans les cavités du massif du Mont-Blanc (modifié d'après Poty, 1969)

1- l'épidote se présente sous forme de cristaux automorphes, toujours aux épontes de la cavité. L'épidote cristallise essentiellement avant le quartz, c'est-à-dire dès que les fissures s'ouvrent.
2- le quartz constitue le minéral essentiel et le plus abondant dans la cavité.
3- l'adulaire, abondante, formée pendant les derniers stades de la croissance du quartz, et plus abondante en nourrissage du microcline feldspath potassique de l'éponte.
4- la calcite est fréquemment dissoute, mais elle laisse des traces peu profondes de croissance simultanée avec le quartz.
5- la fluorine, de couleur rose, est fréquente mais en petites quantités.
6-la ripidolite se présente sous forme de paillettes de quelques dizaines de µm de diamètre. Elle pousse après le quartz, entraînant souvent une dissolution superficielle. Elle remplit généralement toute la cavité. Ces chlorites sont particulièrement riches en fer et légèrement oxydées.

2. Paléofluides des fentes alpines

2.1. Données antérieures

L'existence des inclusions fluides dans les minéraux des fentes alpines a toujours été connue, mais leur étude n'a véritablement commencé que lors des travaux pionniers de Königsberger et Müller (1906), Königsberger (1917-1919), Laemmlein, (1956), Stalder (1964), Poty (1969) et Poty et al. (1974). En effet, les cristaux de fentes alpines, par leurs larges inclusions fluides (de 50 à 200 µm), ont été de tout temps un matériel de choix pour leur étude. Ainsi, la plupart du développement des techniques analytiques (microthermométrie, analyse de gaz) a été réalisé sur ce type d'échantillons.
Les principaux résultats concernant les études des inclusions fluides des cavités alpines sont développés ci-après.

2.1.1. Travaux de Poty (1969)

Cette étude a été pionnière dans l'utilisation des inclusions fluides.
Les inclusions fluides étudiées dans les quartz fumés provenant du massif du Mont-Blanc, sont le plus souvent de grande taille (>50µm). Les inclusions fluides primaires contiennent parfois des solides (épidote). Les températures d'homogénéisation (en phase liquide) sont comprises entre 180 et 205°C (variation moyenne de 10°C dans une même cavité). Poty observe que cette température a tendance à augmenter conjointement avec l'altitude des fentes étudiées (baisse de la densité du fluide). Les salinités observées pour les fluides présents dans les fentes alpines, varient de 7 à 9 % pds eq. NaCl.

Les principales conclusions sont les suivantes :
① Poty met en évidence deux types de fluides : une première génération de fluides aqueux présentant des traces de CO_2 (suite à la rétromorphose du granite du Mont-Blanc) suivie d'une deuxième génération de fluides tardifs aqueux. L'une des particularités de la présence du CO_2 est le fait qu'elle ne soit détectée que dans la zone axiale fracturée du massif. Il en déduit que durant une partie de la rétromorphose du granite, la concentration en CO_2 des fluides était faible.
② Selon B.Poty (1969), la présence de CO_2 est généralement associée à celle de carbonates, mais lorsque sa concentration devient trop forte, l'acidité du milieu se situe en dehors du domaine de stabilité des carbonates : les inclusions fluides seront les seuls témoins du passage du CO_2.
③ Les cristaux fumés se sont formés à des températures élevées à 350-400 °C et les pressions voisines de 2.5 kbars.

2.1.2. Travaux de Poty et al. (1974)

Cette étude, menée suite aux premiers travaux de 1969, a porté sur plus de 120 fissures alpines de l'Ouest au Centre des Alpes (Pelvoux, Mont-Blanc, Gotthard et les Pennines). Les données microthermométriques permettent de conclure que les fluides décrits sont principalement des fluides aqueux avec des traces de CO_2, et salés, excepté pour le massif du Gotthard et des Pennines, où la proportion en CO_2 est importante (jusqu'à 75% molaire de l'inclusion fluide totale). Les analyses chimiques sur des populations d'inclusions fluides ont permis de mettre en évidence les cations présents dans la phase aqueuse : K^+, Na^+, Ca^{2+} et Mg^{2+} et dans une moindre mesure, Cl^- et SO_4^{2-}.

Dans les roches, les rapports Na/K sont tamponnés par les roches encaissantes à feldspaths alcalins. Les constantes d'équilibre du système adulaire-albite-KCl-NaCl ont été calculées et utilisées comme géothermomètre. Les pressions et les températures de formation ont ainsi été estimées en utilisant les densités des fluides (obtenues par étude microthermométrique).

Les températures s'échelonnent de 340°C dans le massif du Pelvoux, à plus de 500°C dans le massif du Gotthard, alors que les pressions ne varient que de 2.5 à 3 kbars ce qui conduit à des profondeurs d'enfouissement de l'ordre de 9.5-11km sur les massifs de l'Aar et du Mont-Blanc (hypothèse : $P_{fluide}=P_{solide}$). Pour ce massif en particulier, les températures de formation sont de l'ordre de 410°C, et les estimations des profondeurs sont comprises entre 9 et 10 km. Un gradient de la formation des fissures de ce massif est estimé à 37°C/km.

2.1.3. Travaux de Mullis et al. (1994)

Les travaux menés par Mullis et al. (1994) ont porté sur près de 50 sites, localisés selon un profil transverse des Alpes centrales suisses. Les méthodes d'analyse employées sont la microthermométrie, la spectroscopie Raman, la géothermométrie (Na/K) et l'isotopie sur $\delta^{18}O$. Les compositions des fluides de première génération évoluent le long d'un profil N-S selon les caractéristiques suivantes :

① les hydrocarbures lourds sont essentiellement présents dans les zones de diagenèse faible à moyenne.

② le méthane est le principal constituant de la phase volatile du stade avancé de la diagenèse et du début de l'anchizone.

③ l'eau est le constituant principal pour les stades avancés de l'anchizone et du début de l'épizone, avec des teneurs >10 % mole de CO_2 pour le stade de métamorphisme moyen.

Les hydrocarbures lourds et le méthane proviennent de la maturation de kérogène. L'origine de la plus grande partie de l'eau est considérée comme étant la déshydratation des roches

métasédimentaires les plus froides, qui sont chevauchées par les massifs cristallins chauds (massifs des Lepontines, de l'Aar et du Gotthard).
Les études isotopiques suggèrent que le CO_2 dérive de l'oxydation du graphite, principalement au voisinage de métasédiments sulfatés et de réactions de décarbonatation.

Une évolution rétrograde des fluides est mise en évidence par la présence, pour chaque fente alpine, d'une succession de populations d'inclusions fluides. Cette évolution a été contrôlée par le soulèvement et le refroidissement ainsi que la diminution des teneurs en volatils et des teneurs en $\delta^{18}O$ par le quartz hôte.
Les chutes épisodiques de pression (0.5-2kbar) régionales et témoignent d'épisodes d'extension dans un système essentiellement compressé. Elles sont intimement liées aux augmentations des teneurs en gaz, ce qui privilégie le rôle de l'activité tectonique qui pourrait engendrer une immiscibilité du fluide dans les fissures, ou la création de chemins privilégiés de passage de fluides plus profonds et riches en gaz.
Les migrations de fluides ont été canalisées à des températures <450°C et sous des conditions de déformation fragile, traduites par des augmentations intermittentes en salinité et des injections de fluides à travers les massifs. Les isotopes stables (δD et $\delta^{18}O$) permettent d'établir que l'apport d'eau météorique n'a eu lieu que dans le dernier stade de cristallisation (et recristallisation) du quartz, ce qui est à relier aux fluides les plus tardifs (les moins salés).
A partir de ces différentes données, Mullis et al. (1994) concluent que la formation des fentes et des minéraux alpins n'est que le résultat de la dernière collision continentale (<450°C), de l'expulsion de fluides des sédiments enfouis et sous-jacents, du soulèvement et de l'érosion.

2.1.4. Travaux de Marshall (1995) et Marshall et al., (1998)

La zone étudiée (région du Mont Chemin) comprend les massifs externes et internes du massif nord-est du Mont-Blanc et des roches sédimentaires autochtones. La plupart des échantillons proviennent de la partie Nord de notre région d'étude, et correspondent à des associations minéralogiques particulières de l'étude :
1- les veines à stilpnomélane-épidote-quartz-calcite ;
2- les veines à quartz-muscovite ;
3- les veines à quartz-chlorite ;

Les buts de ces études étaient multiples :
1- établir la chronologie des évènements hydrothermaux dans la région du Mont Chemin ;
2- déterminer les pressions-températures de formation des veines et de la minéralisation grâce à l'étude des inclusions fluides, des isotopes stables et des équilibres fluide-minéraux ;
3- combiner ces données afin d'obtenir des contraintes sur l'âge du métamorphisme alpin et pré-alpin du massif du Mont-Blanc.

Les veines à stilpnomélane-épidote-quartz-calcite sont toujours situées dans des skarns. L'assemblage minéralogique contient dans ce type de veines des cristaux de calcite, du quartz, de la stilpnomélane et de l'épidote.
Les inclusions fluides y sont nombreuses. Elles contiennent deux phases (liquide+vapeur) et sont identifiées comme primaires ou pseudo-secondaires. La phase vapeur représente environ 8% du volume de l'inclusion fluide, et la taille de celle-ci peu atteindre 50 µm. Les premières fusions de la glace ont lieu entre –36 et –24°C, et les Tfg varient entre –7.5 et –3.1 °C, ce qui correspond à des salinités de 4.6 à 10.6 % pds eq. NaCl. Les températures d'homogénéisation varient de 140°C à 215 °C. Des études menées en SEM/EDS (microsonde électronique sur inclusions gelées) ont permis d'obtenir des rapports Na/K moyens d'environ 8.5.

La combinaison des données provenant des équilibres des minéraux stilpnomélane-épidote-quartz-calcite (à partir des isotopes stables) et des données provenant des isochores des inclusions fluides, permet d'obtenir des température et pression minimales de formation des veines respectivement de l'ordre de 360°C et de 2.3 kbars. De même, les température et pression maximales sont de l'ordre de 435°C et 5.2 kbars.

Les travaux menés sur les veines à quartz-muscovite-plagioclase-feldspath potassique donne des compositions de fluides de salinité comprises entre 8.5 et 12.3 % pds eq. NaCl, pour des températures et pressions comprises respectivement entre 310-370°C et 1.6-3.4 kbars.
De même, les études concernant les veines à quartz-chlorite-plagioclase-feldspath potassique-muscovite, présentent des salinités comprises entre 9.5 et 10 % pds eq. NaCl, pour des température-pression maximales comprises entre 250-290°C et 0.7-1.9 kbars.

Les estimations des gradients géothermiques dans cette zone d'étude sont déduites des données P-T-t. Le gradient de température ainsi estimé est de 15°C/km pour les données des veines à stilpnomélane et muscovite (Figure VI-3). Ces valeurs semblent relativement élevées pour un tel système.

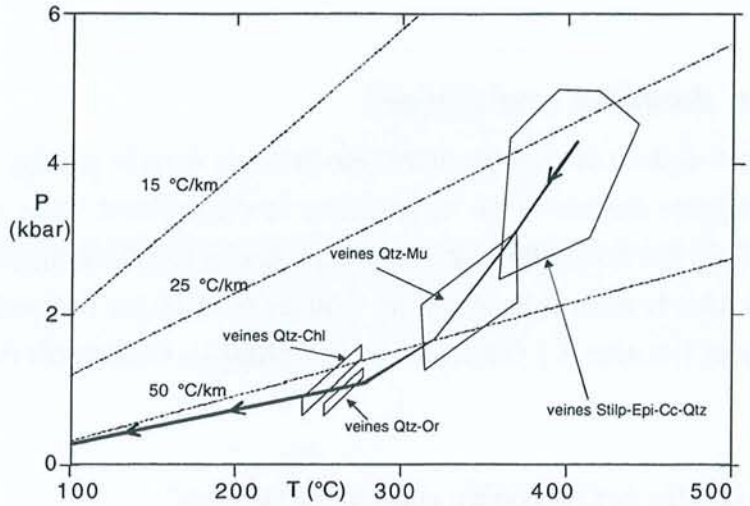


Figure VI-3 : Gradients P-T estimés par Marshall et al. (1995)

Il est important de signaler qu'aucun gaz n'a été détecté par spectroscopie Raman dans la phase vapeur de toutes ces inclusions fluides (excepté pour les veines minéralisées). Les auteurs en déduisent que ces fluides n'ont pas été mis en contact avec un réservoir riche en carbone (Marshall et al., 1998).

2.1.5. Travaux de Poty et Cathelineau (2000)

Les études de Poty et Cathelineau ont porté sur des inclusions fluides, témoins des fluides précoces, présents dans des quartz de différentes localités du massif du Mont-Blanc. Par ailleurs, des générations plus tardives de quartz (à ankérite et muscovite) ont de plus été étudiées. Les salinités des fluides précoces varient entre 7.5 et 13 % pds eq. NaCl, et les températures d'homogénéisation des inclusions fluides sont comprises entre 160 et 195°C. Les auteurs ont utilisé le géothermomètre de Lagache et Weisbrod (1977) afin d'estimer les températures minimales de piégeage des fluides, et celles-ci sont proches de 400°C, pour des pressions d'environ 3.8 à 4 kbars. Les générations tardives de fluides, porteurs de gaz carbonique et d'azote, sont probablement issues de systèmes thermiques moins chauds que les précoces (environ 290°C, d'après une estimation sous EQ 3/6 (Guerci, 1998). Les fluides encore plus tardifs, associés aux quartz améthystes, contiennent une plus grande proportion de gaz carbonique (5 à 20 mol%).

Considérant une pression de fluides de 380 Mpa, les auteurs obtiennent une profondeur d'enfouissement de l'ordre de 16 km. Cette valeur, rapportée à l'estimation des âges obtenus sur des adulaires à l'aiguille de Pierre-Joseph (Leutwein et al., 1970) de 18.5 Ma, nous donne une surrection moyenne du massif de 0.9 mm/an.

2.2. Les données analytiques

Les quartz des fentes alpines de cette étude ont été prélevés dans le granite, le long de la zone de compression majeure du massif du Mont-Blanc et s'organisent selon un profil N-S. Ce profil est complété par des échantillons provenant des gneiss (Mottets, massif du Mont-Blanc) puis Très les Eaux dans le massif des Aiguilles Rouges et enfin par l'échantillon prélevé dans le massif des Grandes Rousses (La Gardette, Bourg d'Oisans). L'ensemble des échantillons est listé ci-après :

❶ Les Mottets (Aiguilles de Chamonix): appellation "Mottets"
❷ Bochard (Aiguilles Vertes)
❸ Pointe des Améthystes (Glacier l'Argentière) : appellation "Pte Améthystes"
❹ Pointe de Kurz (Glacier l'Argentière) : appellation "P.Kurz"
❺ Col des Cristaux (Glacier l'Argentière, face Nord) : appellation "C.Cristaux"
❻ Pierre-Joseph (Glacier du Talèfre, face Nord) : appellation "P.Joseph"
❼ Pointe Hellbronner (Glacier du Géant) : appellation "Hellbronner"
❽ Très les Eaux (Aiguilles Rouges)
❾ La Gardette (Bourg d'Oisans)

L'étude des neuf échantillons sélectionnés a été menée comme suit :
1- Microthermométrie : températures de fusion de la glace, hydrates de gaz et températures d'homogénéisation
2- Détermination des gaz et de la chlorinité par spectroscopie Raman
3- Analyse des cations présents dans la phase aqueuse par LIBS

2.2.1. Données microthermométriques

La première étape est l'étude microthermométrique selon la technique décrite par Poty et al., (1976). Plusieurs dizaines d'inclusions fluides ont été sélectionnées pour chaque échantillon, et la température de fusion du dernier glaçon (Tfg) a été estimée avec une précision de ± 0.1 °C. La mesure de la température de l'eutectique a été difficile à réaliser, aussi nous parlerons plutôt de la température d'observation de la fonte du premier glaçon (Tve). Des microphotographies d'inclusions fluides sont présentées dans les planches photographiques (Annexe II) et toutes les données microthermométriques concernant les différents échantillons sont reportées dans l'Annexe III.

a. Echantillon des Mottets

L'échantillon de quartz des Mottets est très fracturé et il est difficile de distinguer des directions d'orientation de plans d'inclusions fluides particulières. Nous pouvons distinguer des inclusions de petite taille (environ 15 µm) qui matérialisent des plans et des inclusions de grande taille (proche de 100 µm), aux formes irrégulières qui sont isolées (Annexe II, photographie 1). Le remplissage de la phase gazeuse est homogène et représente environ 20% de l'inclusion pour les deux types.

Les inclusions fluides de petite taille, de formes régulières (en plans) présentent des Tve aux environs de –25°C et des Tfg de l'ordre de –6.6°C (10 % pds eq. NaCl (Bodnar, 1993)). Les inclusions aux formes moins géométriques, souvent isolées, montrent des Tve de l'ordre de –30°C et des Tfg avoisinant les –7.2°C (11 % pds eq. NaCl) (Figure VI-4). La fusion du clathrate de CO_2 (Tf Cl) n'a pas été observée. La température d'homogénéisation (Th) des inclusions fluides est homogène pour les deux groupes et se situe autour de 190°C.

b. Echantillon de Bochard

Le quartz de Bochard présente des plans d'inclusions fluides parallèles les uns aux autres, et perpendiculaires à l'axe de croissance du quartz. Ces plans contiennent des inclusions fluides relativement grandes, aux formes régulières, de formes proches des pyramides de cristaux négatifs. Il existe par ailleurs des plans d'inclusions fluides de taille beaucoup plus réduite (Annexe II, photographie 2). Toutes les inclusions fluides ont une phase vapeur d'environ 30% du volume total, et elles contiennent parfois des solides transparents identifiés comme étant de la calcite (Annexe II, photographie 3).

Les Tfg observées pour ces inclusions fluides varient de –7.8°C à –7°C, correspondant à des salinités de 10.5 à 11.5% pds eq. NaCl (Figure VI-5). Les Tve sont observées autour de –35°C. Les températures d'homogénéisation sont de l'ordre de 200°C. La température de fusion du clathrate de gaz n'a pas pu être observée.

c. Echantillon de quartz Pte Améthystes

Le quartz étudié de la localité de Pte Améthystes est fortement fracturé, et de nombreux plans recoupent tout le quartz. Les inclusions fluides peuvent présenter soit des formes régulières (relativement ovales, Annexe II, photographie 4) soit des formes plutôt irrégulières dont la phase vapeur représente environ 10-15% du volume total.

Les Tfg varient de –4.6°C à –4°C, soit des salinités de 6.4 à 7.3 % pds eq. NaCl. Le mode est –4.4/-4.5°C (Figure VI-6). Les Tve sont de l'ordre de –35°C pour toutes les inclusions fluides,

et la fusion du clathrate n'a pas pu être observée. Les températures d'homogénéisation avoisinent les 150°C.

d. Echantillon de P.Kurz

L'échantillon provenant de P.Kurz est énormément fracturé, et les inclusions fluides sont pour la plupart de taille inférieure à 20 µm. Les inclusions fluides de plus grande taille, sont alignées selon des plans (Annexe II, photographie 5), et sont généralement de formes irrégulières.

Les Tfg varient de –7.1°C à –5.9°C qui correspondent respectivement à des salinités de 10.6 à 8.7 % pds eq. NaCl (Figure VI-6). Le mode est de –6.4°C. Les Tve observées sont d'environ –40°C, et la fusion du clathrate n'est pas observée.

e. Echantillon de C.Cristaux

Le quartz de C.Cristaux ne présente pas de plans d'inclusions fluides déterminés et les inclusions, moins nombreuses que dans les autres échantillons, sont de formes irrégulières et isolées et présentant une phase gazeuse d'environ 20% (Annexe II, photographie 6).

Les Tfg varient de –3.9°C à –3.3°C pour des salinités de 6.3 à 5.4 % pds eq. NaCl (Figure VI-7). Les Tve sont de l'ordre de –35°C. La fusion du clathrate n'a pas été observée, et les températures d'homogénéisation sont d'environ 190°C.

f. Echantillon de P.Joseph

Les inclusions fluides présentes dans le quartz de P.Joseph sont le plus souvent disposées selon des plans, de formes irrégulières, plutôt géométriques et de grande taille (Annexe II, photographies 7 et 8). Tous les plans observés dans cet échantillon sont parallèles les uns aux autres.

Les Tfg varient peu (–5.4°C à –4.8°C), ce qui correspond à des salinités de 7.6 à 8.4 %pds eq. NaCl, avec un mode à –5.2°C, soit une salinité de 8.1 %pds eq. NaCl (Figure VI-7). Les Tve observées sont du même ordre que celles de C.Cristaux, soit –35°C. La température de fusion du clathrate est observée aux alentours de 5°C, et la température d'homogénéisation vers 205°C.

g. Echantillon de Hellbronner

Le quartz de la localité Hellbronner, très fracturé, présente de nombreux plans d'inclusions fluides, parallèles, dont les inclusions sont relativement petites (environ 20 µm), aux formes régulières. Au voisinage des fractures, des inclusions de grande taille et aux formes très

irrégulières sont observées (Annexe II, photographie 9). La phase vapeur représente environ 20% du volume total de l'inclusion.

Les températures de fusion de glace sont très homogènes, et varient de–5.1°C à–4.6°C, avec un mode très marqué à –4.9°C, soit une salinité de 7.7 % pds eq. NaCl. Les Tve sont observées vers –38°C. Le clathrate n'a pas été observé. Les températures d'homogénéisation avoisinent 160°C.

h. Echantillon de Très les Eaux

L'échantillon provenant de Très les Eaux se caractérise par une densité d'inclusions fluides très élevée, de taille relativement petite (environ 20µm). Ces inclusions fluides se situent sur des plans d'inclusions fluides nombreux et parallèles (Annexe II, photographie 10) ou se recoupant les uns les autres.

Les températures de fusion de la glace varient de –4.8°C à –6.1°C pour des salinités respectives de 7.6 %pds eq. Nacl à 9.3 %pds eq. NaCl (Figure VI-9). Deux modes peuvent être distingués, l'un à –4.8°C et le second à –5.8°C. De plus, les inclusions fluides les plus salées, présentent pour la plupart des solides piégés (Annexe II, photographie 11), qui ont été identifiés par spectroscopie Raman, comme étant des muscovites. Les températures d'homogénéisation de cette population d'inclusions fluides est de l'ordre de 120°C.

La seconde population d'inclusions fluides, de mode de Tfg de –4.8°C, présente des températures d'homogénéisation de l'ordre de 200°C.

Les Tve sont du même ordre pour les deux populations (-40°C), et le clathrate n'a pas été observé.

i. Echantillon de La Gardette

Le quartz de la localité La Gardette montre des fractures en milieu de sa croissance, et les inclusions fluides se présentent le long de celles-ci. Leur taille est supérieure à 20 µm (Annexe II, photographie 12).

Les températures de fusion de la glace varient de –6°C à –5.4°C, soit des salinités respectives de 9.2 à 8.4 % pds eq. NaCl (Figure VI-10). Les Tve sont de l'ordre de –33°C. La température de fusion du clathrate n'a pas été observée et les températures d'homogénéisation sont d'environ 205°C.

j. Conclusion sur les données microthermométriques

La plupart des échantillons présentent des Tfg et des Tve relativement homogènes au sein du même quartz. L'homogénéité des températures montre que chaque famille est caractérisée par une Tfg représentative à priori d'un même paléofluide. De plus, l'étude pétrographique montre que les inclusions fluides sont généralement de même morphologie, avec une même proportion de gaz et de liquide. Cependant, les échantillons des Mottets et de Très les Eaux présentent deux populations d'inclusions fluides différentes, avec des Tfg et/ou des Th/Tve distinctes. Les autres échantillons localisés dans les fentes dans le granite (Pte Améthystes, P.Kurz, P.Joseph, Helbronner) se situent dans une même gamme de salinité intermédiaire (8.5 % pds eq. NaCl).

L'ensemble des données acquises dans ce travail est comparé avec celles de la littérature obtenues pour le même type de quartz de fentes alpines (Poty, 1969, Poty et al., 1974, Ayt Ougougdal et al., 1997, Cathelineau et al., 1996, Marshall et al., 1998, Polliand et Moritz, 1999). Le diagramme des moyennes des Tfg-Th (Figure VI-11) montre que les salinités et les températures d'homogénéisation présentent des données semblables variant entre 3.4 et 11.7 % pds eq. NaCl et des Th comprises entre 120 et 230°C.

☞ *En conclusion, nous pouvons dire que les Tfg des échantillons étudiés varient de –7.8°C à –3.4°C.*

☞ *Les fluides les plus salés proviennent des cavités situées dans ou à proximité de gneiss (Mottets et Bochard), ou à proximité de sédiments (Très les Eaux). Leur salinité moyenne est de 10 à 11 % pds eq. NaCl.*

☞ *Le fluide le moins salé est celui présent dans le quartz de la localité de C.Cristaux et qui présente une Tfg moyenne de –3.6°C, correspondant à une salinité moyenne de 5.5 %pds eq. NaCl.*

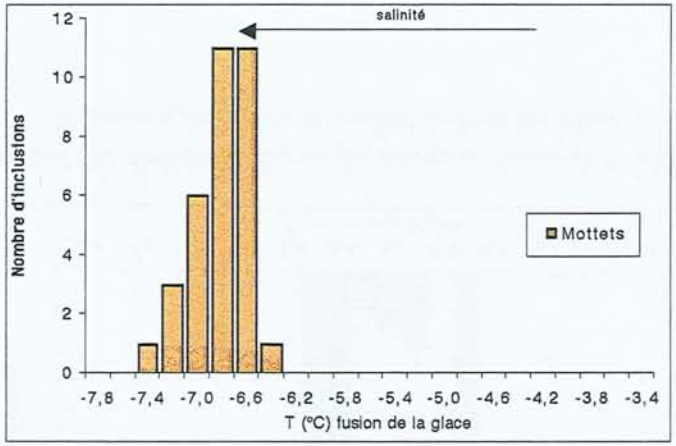


Figure VI-4 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité des ***Mottets***

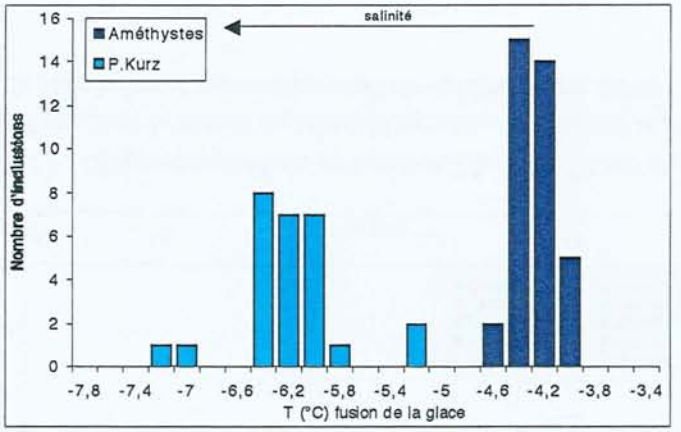


Figure VI-6 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides des localités de ***Pte. Améthystes*** *et de* ***P. Kurz***

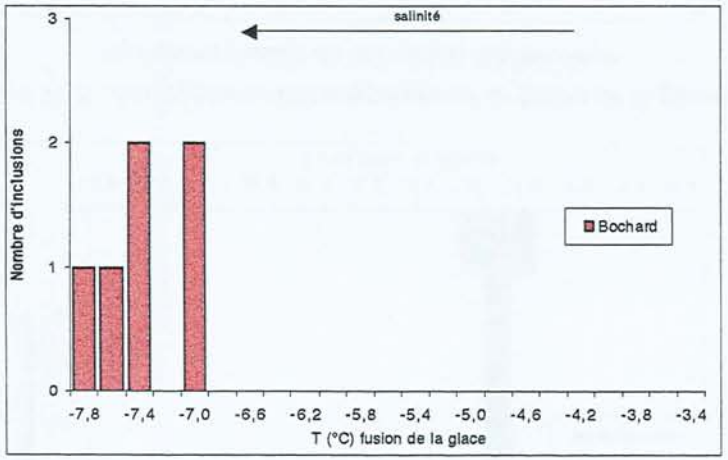


Figure VI-5 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité de ***Bochard***

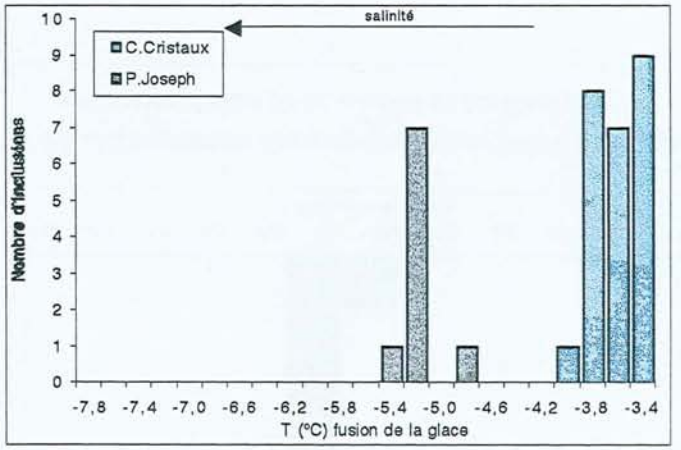


Figure VI-7 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides des localités de ***C. Cristaux*** *et de* ***P.Joseph***

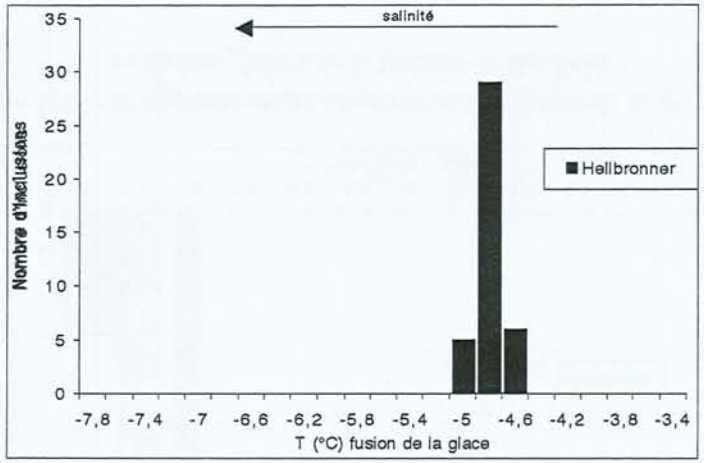


Figure VI-8 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité ***Hellbronner***

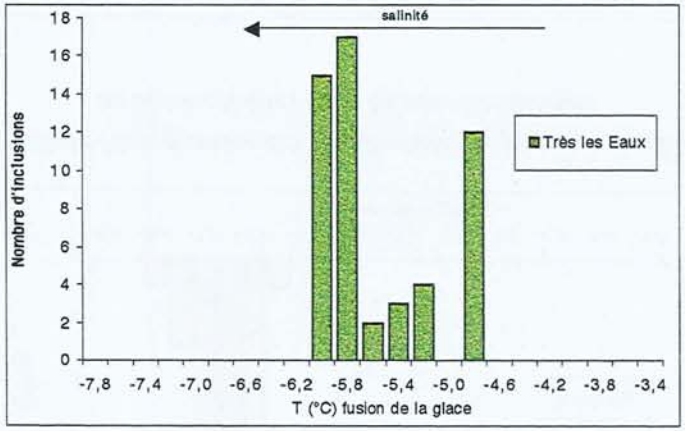


Figure VI-9 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité de ***Très les Eaux***

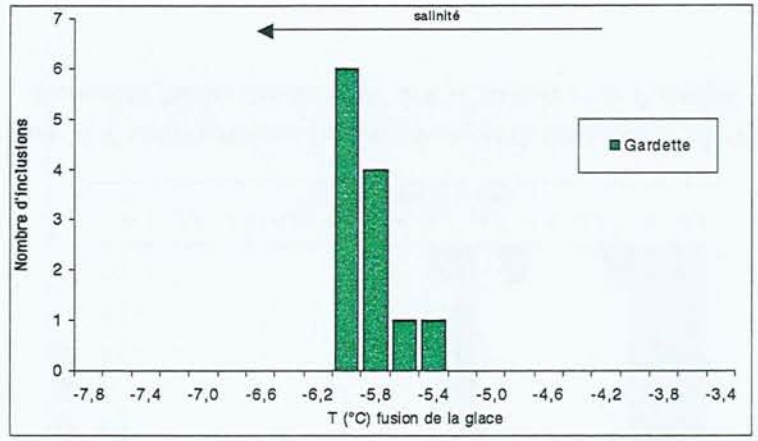


Figure VI-10 : Histogramme des températures de fusion de la glace des inclusions fluides de la localité de ***La Gardette***

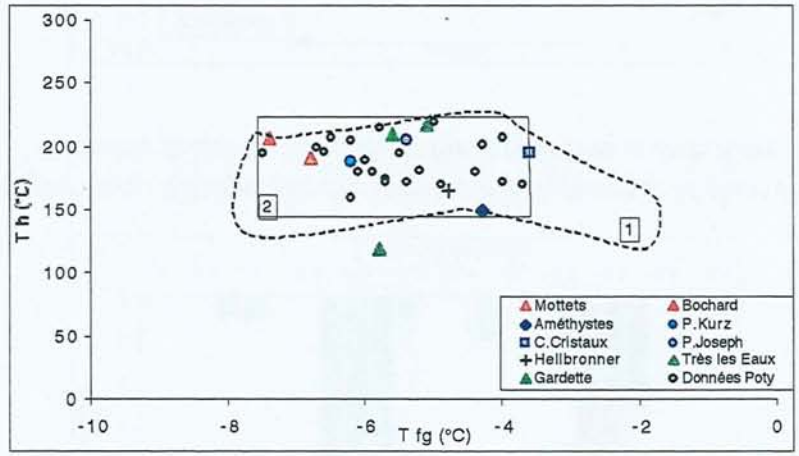


Figure VI-11 : Diagramme mettant en relation Tfg et les Th des inclusions fluides étudiées dans le massif du Mont-Blanc (1:Ayt Ougougdal et al., 1997 ; 2: Marshall et al. (veinesStilpnomélane-épidote-quartz, 1998)

2.2.2. Etudes menées en spectroscopie Raman

a. Estimation de la chlorinité par spectroscopie Raman

Pour chaque échantillon étudié, une estimation de la chlorinité a été réalisée sur une partie des inclusions fluides sélectionnées à partir du spectre Raman des vibrations d'élongation de H_2O (Chapitre I).

Localité	Cl^- (mole/kg H_2O)	Salinité (% pds eq. NaCl)	Nombre d'inclusions fluides analysées
Mottets	1.4 – 1.9	8 – 11	12
Bochard	1.7 - 2	10 – 11.5	4
Pte Améthystes	1 – 1.3	5.5 – 7.5	15
P.Kurz	1.2 – 1.5	7 – 9	12
C.Cristaux	0.9 - 1	5 – 5.5	28
P.Joseph	0.9 – 1.6	5 – 9.5	14
Hellbronner	1.1 - 1.5	6.5 – 9	9
Très les Eaux	1.1 - 2	6.5 – 11.5	14
La Gardette	1.1 – 1.3	6.5 – 7.5	5

Tableau VI-1 : Gammes des concentrations de chlorure (en mole/kg H_2O) obtenues par spectroscopie Raman, leur salinité correspondante, et le nombre d'inclusions fluides testées, pour les localités des fentes alpines du Mont-Blanc.

❶ L'échantillon des Mottets

Les chlorinités des inclusions fluides des Mottets, calculées par spectroscopie Raman, varient de 1.4 à 2 mol Cl^- /kg H_2O (7,5 à 11 % pds eq. NaCl). Les chlorinités sont homogènes sur la dizaine d'inclusions analysées, et sont en accord avec les valeurs obtenues en microthermométrie.

❷ L'échantillon de Bochard

Pour l'échantillon de Bochard, deux modes de chlorinité apparaissent, l'un à 1.7 et le second à 2 mol Cl^- /kg H_2O (soit 9 et 10.5 % pds eq. NaCl) mais le nombre relativement restreint des analyses effectuées en spectroscopie Raman, ne nous permet pas de tirer des conclusions concernant la présence ou non de deux populations, ces résultats étant dans la gamme d'erreur.

❸ L'échantillon de Pte Améthystes

Les chlorinités calculées d'après les données Raman sont comprises, pour l'échantillon de Pte Améthystes, entre 1 et 1.3 mole Cl^- /kg H_2O (5.5 et 7.5 % pds eq. NaCl), la répartition des

chlorinités étant homogène. Elles sont en accord avec les estimations réalisées sur les données microthermométriques.

❹ L'échantillon de P.Kurz

Les inclusions fluides de P.Kurz présentent une chlorinité moyenne de 1.3 mole Cl^- /kg H_2O (soit 7.5 % pds eq. NaCl), et les valeurs sont comprises entre 1.2 et 1.5 mole Cl^- /kg H_2O.

❺ L'échantillon de C.Cristaux

Les chlorinités obtenues pour l'échantillon de C.Cristaux se répartissent entre 0.8 à 1.2 mole Cl^- /kg H_2O (soit 4,5 et 6,5 % pds eq. NaCl). Cependant, la majorité des valeurs sont comprises entre 1 et 1.1 (respectivement 5,5 et 6% pds eq. NaCl).

❻ L'échantillon de P.Joseph

Les inclusions fluides de P.Joseph présentent des chlorinités estimées entre 0.9 et 1.6 mole Cl^- /kg H_2O (5 et 8.5 % pds eq. NaCl), mais la plupart des molalités en chlorure des inclusions fluides se situent entre 1.1 et 1.3 mole Cl/kg H_2O.

❼ L'échantillon de Hellbronner

Les chlorinités obtenues par étude spectroscopique Raman pour l'échantillon de Hellbronner se répartissent entre 1.1 et 1.5 mole Cl^- /kg H_2O (6 et 8 % pds eq. NaCl). Cependant la majorité des chlorinités calculées sont comprises entre 1.3 et 1.4 mole Cl^- /kg H_2O (7.5 et 8 % pds eq. NaCl).

❽ L'échantillon de Très les Eaux

L'échantillon de Très les Eaux présente un très fort étalement des concentrations en chlorure, puisque celles-ci varient de 1.1 à 2 mole Cl^- /kg H_2O (soit de 6.5 à plus de 11% pds eq. NaCl). La salinité est multipliée par 2 entre les deux valeurs extrêmes.

❾ L'échantillon de La Gardette

Les inclusions fluides de La Gardette présentent des chlorinités variant de 1.1 à 1.3 mole Cl^- /kg H_2O (6.5 à 7.5 % pds eq. NaCl) ce qui est en accord avec les données microthermométriques.

b. Etude des gaz par spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet d'analyser les proportions des différents gaz présents dans la phase volatile des inclusions fluides. Les quantités de gaz obtenues, inclusion fluide par inclusion fluide, sont reportées dans l'Annexe II. Le Tableau VI-2 présente les variations des quantités des gaz analysés. CO_2, CH_4 et N_2 ont été détectés, en proportions variables dans les différents échantillons. Deux groupes d'inclusions fluides ont pu être distingués :

❶ un premier groupe à CO_2-CH_4-N_2

❷ un second groupe à CO_2-N_2 en proportion variable

Le diagramme ternaire présenté dans la Figure VI-12 illustre la répartition des deux groupes, dans un ternaire CO_2-CH_4-N_2, chaque point correspondant à une inclusion fluide analysée par spectroscopie Raman.

Localités	CO_2	CH_4	N_2
Mottets	78-90	3-7	4-15
Bochard	22-46	25-40	25-51
Pte Améthystes	47-88	n.d	12-53
P.Kurz	75-98	n.d	25-2
C. Cristaux	58-84	n.d	16-42
P. Joseph	47-85	n.d	15-53
Hellbronner	31-88	n.d	12-69
Très les Eaux	25-84	0.3-11	14-64
La Gardette	91	n.d	9

Tableau VI-2 : Proportions relatives (exprimées en mole %) des différents gaz présents dans la phase volatile (n.d. non détecté)

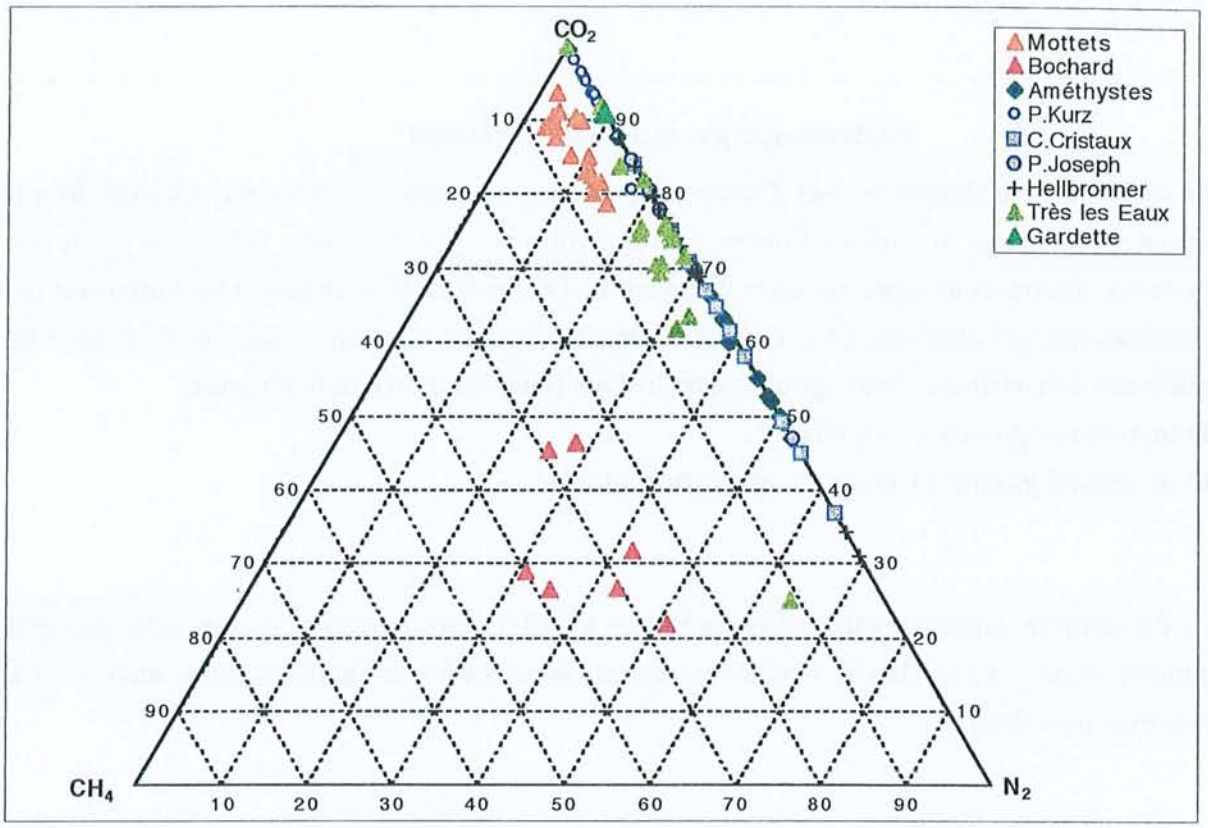


Figure VI-12 : Diagramme ternaire CO_2-CH_4-N_2 des gaz présents dans les inclusions fluides du massif du Mont-Blanc, d'après les analyses réalisées en spectroscopie Raman

❶ Inclusions fluides présentant les gaz CO_2-CH_4-N_2 dans la phase vapeur

Plusieurs échantillons présentent dans leur phase vapeur à la fois du dioxyde de carbone, du méthane et de l'azote (Figure VI-12) : ce sont les échantillons des Mottets, Bochard et Très les Eaux. La proportion en CH_4 aux Mottets et à Très les Eaux est de 4-8 mole% alors qu'elle atteint 40 mole% à Bochard.

Les analyses réalisées sur les inclusions fluides des Mottets donnent des résultats très homogènes (Tableau VI-2).

Il est important de signaler ici, que pour l'échantillon de Très les Eaux, les deux populations d'inclusions fluides distinguées par les études microthermométriques, présentent des compositions différentes de gaz analysés. En effet, les inclusions fluides présentant des Tfg plus élevées, sont plus riches en CH_4 (environ 4 mole%) que la seconde famille (environ 0.3 mole%).

❷ Inclusions fluides à CO_2-N_2 dans la phase vapeur

Certains échantillons ne présentent pas de méthane, mais ont des proportions en CO_2 et N_2 soit équivalentes, soit très supérieures pour le CO_2, largement dominant (Tableau VI-2).

Les localités de Pte Améthystes et de C. Cristaux présentent une proportion équivalent de CO_2 et de N_2 dans leur phase vapeur. Ainsi les inclusions fluides de Pte Améthystes présentent des

proportions en CO_2 de 47 à 88 mole% de la phase gazeuse, mais les teneurs sont le plus souvent proches de 50-60 mole%. Pour C.Cristaux, ces proportions avoisinent généralement les 50 à 75 mole% de CO_2.
Plusieurs échantillons présentent une phase volatile à forte dominance de CO_2 (>75 mole%) : P.Kurz, P.Joseph, Hellbronner et La Gardette, cette proportion dépassant même 90% pour P.Kurz et La Gardette.

2.2.3. Comparaison des chlorinités et implications concernant la présence de gaz

La salinité globale d'un fluide aquo-carbonique déduite de la température de fusion de la glace est sur-estimée. En effet, il est important de rappeler l'influence de la teneur en CO_2 sur les températures de fusion de la glace. Ainsi deux phénomènes peuvent influencer l'interprétation de la mesure de la fusion de la glace en termes de salinité, si on néglige la présence de gaz dans l'inclusion fluide:
1- la présence de gaz dissous dans la phase aqueuse abaisse légèrement l'activité de l'eau. Cet effet est surtout sensible pour les fluides peu salés et essentiellement pour le CO_2 (N_2 et CH_4 étant peu solubles) ;
2- La formation de clathrate par l'utilisation de molécules d'eau (Collins, 1979, Hedenquist et Henley, 1985 et Dubessy et al., 1992). Plus la teneur en CO_2 sera importante et plus la salinité pourra être sur-estimée.

Le spectre Raman de l'eau des vibrations d'élongation n'est pas modifié à température ambiante par la présence de gaz dissous (Lhomme et al., 2000). Or, il est souvent difficile d'observer la fusion du clathrate, même dans des inclusions de grande taille. La comparaison des deux techniques (microthermométrie et Raman) nous permet donc d'avoir une idée sur la présence ou non d'un gaz dans une inclusion fluide. La salinité déterminée par la température de la fusion de la glace sera surestimée si celle-ci se produit en présence d'un clathrate que l'on n'a pas observé. Ainsi, plus cette différence sera importante et plus nous serons en droit de penser qu'une partie de l'eau est consommée par la formation du clathrate.

Les études ayant été menées sur des inclusions fluides repérées, nous pouvons comparer inclusion par inclusion, les deux salinités (Figure VI-13). Toutes les données, inclusion fluide par inclusion fluide, sont reportées dans l'Annexe III.
Il est important de signaler certains résultats obtenus sur des inclusions fluides (points cerclés, Figure VI-13) où les spectres Raman de l'eau présentaient des rapports signal/bruit peu élevés. Les résultats acquis pour ces inclusions ne donnent pas de bon accord entre les deux estimations, c'est particulièrement le cas pour les inclusions fluides de Très les Eaux, dont la taille était plus petite.

Il est intéressant de noter que les erreurs de mesure de salinité par spectroscopie Raman sont de l'ordre de 10%. On peut rappeler que les erreurs dans l'estimation des températures de fusion de la glace en microthermométrie sont de l'ordre de ± 0.1°C (< 0.05 mole/kg H_2O). Les erreurs obtenues pour les deux méthodes d'estimations des chlorures sont donc faibles. Les comparaisons effectuées entre les deux techniques sont donc possibles aux erreurs près.

a. Echantillon des Mottets

Les résultats obtenus en spectroscopie Raman et en microthermométrie sont en très bon accord. Les différences dans les déterminations de la chlorinité sont de l'ordre de 0.1 mole de Cl^-/ kg H_2O. Compte tenu des erreurs de mesures relatives aux deux techniques, les résultats sont similaires, ce qui valide l'utilisation de la spectroscopie Raman pour la détermination des salinités.

b. Echantillon de Pte Améthystes

De même que pour l'échantillon précédent, les inclusions fluides de Pte Améthystes donnent des résultats en bon accord entre les deux méthodes d'estimation. Cependant, on note une légèrement sur-estimation de la salinité par la microthermométrie. Or, nous avons vu que ces inclusions fluides présentaient des proportions en CO_2 de l'ordre de 50 mole% dans leur phase vapeur, ce qui explique ce phénomène.

c. Echantillon de P.Kurz

Les différences obtenues entre les deux méthodes, sont les plus marquées de tous les échantillons analysés. Ainsi, nous obtenons des valeurs de salinité en microthermométrie supérieures de plus de 0.4 mole Cl^-/kg H_2O par rapport à celles obtenues par spectroscopie Raman. Il est important de noter que les inclusions fluides de P.Kurz sont celles dont les phases vapeurs sont les plus riches en CO_2. Par exemple, l'inclusion fluide présentant le plus grand écart entre les deux estimations, correspond à un signal en CO_2 le plus intense de toutes les inclusions. Nous pouvons donc penser que la phase gazeuse de cette inclusion fluide est plus dense que celles des autres inclusions.

Cette différence marquée entre les salinités estimées par Raman ou microthermométrie, est donc liée à la présence importante de CO_2 dans les inclusions fluides. La salinité de l'échantillon de P.Kurz, obtenue par les Tfg, est donc probablement sur-estimée par la présence importante de CO_2.

d. Echantillon de C.Cristaux

Les inclusions fluides de C.Cristaux présentent une bonne adéquation entre les deux techniques, cependant on observe un étalement des valeurs de concentrations en chlorures obtenues en microthermométrie par les Tfg. Ce phénomène peut être expliqué par une nucléation du clathrate non systématique en fonction de la teneur en azote. Si elle n'a pas lieu, l'estimation de la salinité par mesure de la température de fusion de la glace en microthermométrie n'est pas affectée. Au contraire, si elle a lieu, la salinité déduite de Tfg est surestimée (Figure VI-13).

e. Echantillon de Hellbronner

Les différences de salinités observées pour la localité de Hellbronner sont faibles, et nous pouvons noter que les intensités des pics de diffusion Raman du CO_2 dans la phase gazeuse sont moins intenses que pour l'échantillon de P.Kurz. La densité du gaz est vraisemblablement plus faible, et la quantité de gaz dissous dans la phase aqueuse plus réduite. La surestimation de la salinité par la microthermométrie est donc moins prononcée.

f. Echantillon de Très les Eaux

La Figure VI-13 illustre clairement le cas particulier de Très les Eaux, où les valeurs des salinités obtenues par spectroscopie Raman sont très étalées alors que la salinité déduite des Tfg est relativement homogène au sein d'une population. Les inclusions fluides présentant des quantités en CH_4 plus ou moins importantes (selon la population), montrent une sous-estimation de la salinité obtenue en microthermométrie. Or, ce phénomène est rarement observé pour les inclusions fluides des autres échantillons. Les études en spectroscopie Raman concernant la phase gazeuse ont montré que les réponses du signal et les sensibilités étaient très bonnes. La densité du gaz est apparemment plus élevée que pour d'autres échantillons (Hellbronner ou Pte Améthystes). D'autres facteurs peuvent aussi influencer les résultats obtenus par spectroscopie Raman, et en particulier la présence d'autres cations dans la phase aqueuse, les courbes de calibrages étant spécifiques à chaque rapport cationique. Nous verrons plus loin que ces inclusions fluides contiennent des teneurs en lithium élevées, qui peuvent influencer les estimations de la chlorinité par spectroscopie Raman. Cependant, dans la gamme de chlorinité étudiée (< 2 moles Cl^-/kg H_2O), l'influence des cations est moins importante, et ne pourrait entraîner de telles différences. Il est encore difficile d'expliquer ce phénomène.

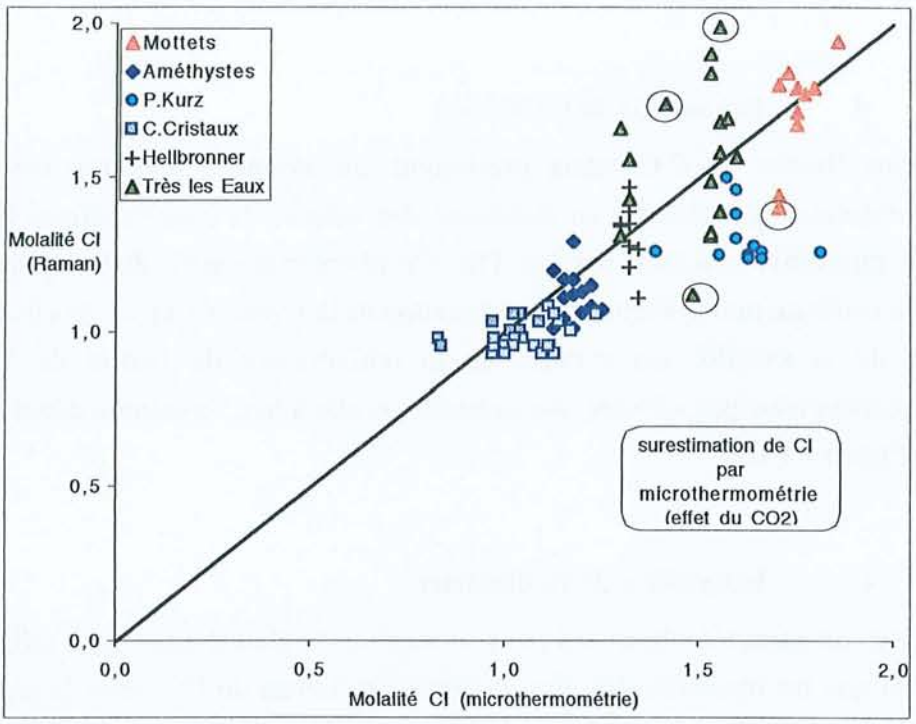


Figure VI-13 : Illustration des différences obtenues entre les concentrations en chlorure déduites des études réalisées en spectroscopie Raman et en microthermométrie. Les inclusions fluides cerclées correspondent à des spectres Raman au rapport signal/bruit faible

Dans la plupart des échantillons étudiés, la salinité calculée par les données Tfg, interprétées dans le système H_2O-NaCl dépourvu de gaz, est supérieure à celle estimée par spectroscopie Raman. La température de fusion de la glace paraît donc surestimer la salinité globale des inclusions fluides étudiées et plusieurs échantillons présentent des écarts importants entre les deux méthodes (P.Kurz). Toutefois, certains échantillons donnent un bon accord entre les deux techniques (Mottets, Pte Améthystes, et Hellbronner).

Ces résultats montrent qu'une étude intégrant microthermométrie et spectroscopie Raman (gaz + chlorinité) est nécessaire afin de déterminer la salinité de la phase aqueuse et la composition de la phase volatile de l'inclusion fluide. Cette étude est souhaitable lorsque la fusion du clathrate n'a pas pu être observée, puisqu'elle permet de connaître la salinité vraie du fluide.
Si le clathrate n'a pas pu être observé, comme c'est le cas pour toutes les inclusions fluides des localités étudiées, l'apport de la spectroscopie Raman est important. De plus, nous pouvons penser que la nucléation du clathrate n'est toujours pas systématique, ce qui peut entraîner des différences entre les estimations de salinités non reproductibles (salinité vraie ou salinité surestimée).

2.2.4. Estimations du CO_2 dissous, des ions bicarbonates et implications sur la détermination du pH des inclusions fluides du massif du Mont-Blanc

a. Estimation des concentrations en CO_2 dissous

Un exemple de spectres de diffusion Raman de la phase aqueuse d'inclusions fluides naturelles des Alpes, est présenté dans la Figure VI-14. Les salinités de ces inclusions fluides (calculées par spectroscopie Raman) sont proches de la salinité de l'inclusion fluide référence de Camperio (1.4 mol/kg H_2O) : Bochard=1.7 mol/kg H_2O ; P.Kurz=1.3 mol/kg H_2O; Mottets=1.7 à 1.9 mol/kg H_2O et Très les Eaux=1.1 mol/kg H_2O (if39) et 1.8 mol/kg H_2O (if44).

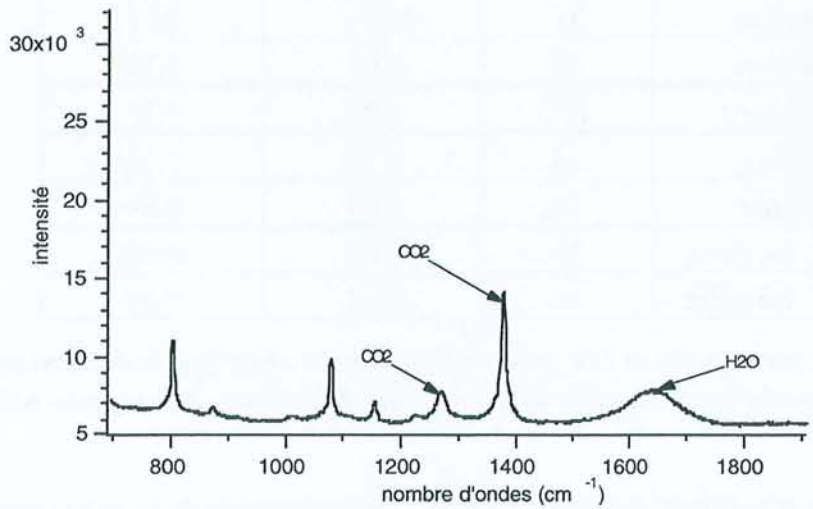


Figure VI-14 : Spectre obtenu par microspectrométrie Raman, dans la phase liquide d'une inclusion fluide de P. Kurz

Les aires des deux bandes du CO_2 et de celle de H_2O sont mesurées et leur rapport est reporté selon les deux courbes de calibrage afin d'estimer la quantité de CO_2 dissous dans leur phase aqueuse (Tableau VI-3). La bande de déformation de l'eau est peu sensible aux variations de température et de salinité (Lhomme et al., 2000), contrairement à la bande des vibrations d'élongation. Par conséquent, le calibrage réalisé à 29°C pour une salinité de l'ordre de 1.4 mol/kg H_2O peut s'appliquer raisonnablement à température ambiante et pour des salinités comprises entre 1 et 2 mol/kg H_2O.

Les estimations des concentrations suivant les deux méthodes de calcul sont relativement proches, la droite de calibrage D_1 donne des valeurs légèrement plus faibles (théorie développée dans le Chapitre I). Les résultats concernant Les Mottets montrent des valeurs homogènes dans les cinq inclusions fluides analysées, de même pour l'échantillon de Très les Eaux, bien que les inclusions fluides analysées ne soient pas de même salinité. La phase vapeur de l'inclusion fluide de Bochard semblait peu dense, et le signal Raman en CO_2 a été

assez difficile à obtenir. Cependant, il a été possible de détecter et de mesurer le CO_2 dissous dans la phase liquide de l'inclusion, et cela pour des valeurs très faibles. L'échantillon de P. Kurz présente les teneurs en CO_2 les plus élevées pour les deux mesures, ce qui est en accord avec les intensités Raman de CO_2 gazeux les plus intenses.

		Utilisation de la spectroscopie Raman	
Localité	inclusion	Droite de calibrage f_{CO2} (IUPAC): D_1	Droite de calibrage Bakker : D_2
Mottets	6	0.77	0.92
Mottets	7	0.61	0.74
Mottets	16	0.70	0.84
Mottets	31	0.51	0.61
Mottets	30	0.66	0.79
Bochard	IF1	0.09	0.11
P.Kurz	15	0.99	1.20
P.Kurz	16	0.69	0.83
T. les Eaux	39	0.40	0.48
T. les Eaux	44	0.44	0.53

Tableau VI-3 : Concentrations en CO_2 (mole/kg H_2O) dans la phase liquide d'inclusions fluides des Alpes, calculées par l'utilisation des deux droites de calibrage des méthodes utilisées

Dans le but de tester la faisabilité de la méthode, une estimation de la concentration totale de CO_2 a été effectuée sur une inclusion fluide de P.Kurz après homogénéisation de la phase gazeuse (200°C). Les estimations de la molalité de CO_2 sont de l'ordre de 2.7 pour la droite de calibrage D_1 (IUPAC) et de 3.2 pour la courbe D_2 (Bakker). Il faut préciser que l'utilisation des droites de calibrage à haute température ne peut être faite qu'avec réserve, puisque les températures sont très différentes. Cependant, l'ordre de grandeur de la quantité de CO_2 semble correct.

b. Estimation des concentrations en bicarbonates

Une étude à température ambiante a été réalisée afin d'estimer les teneurs en bicarbonates dans les inclusions fluides (voir Chapitre I) contenant des teneurs en CO_2 élevées dans la phase vapeur (exceptée pour Bochard). Les échantillons étudiés sont Les Mottets, Bochard, P.Kurz et Très les Eaux (Figure VI-15).

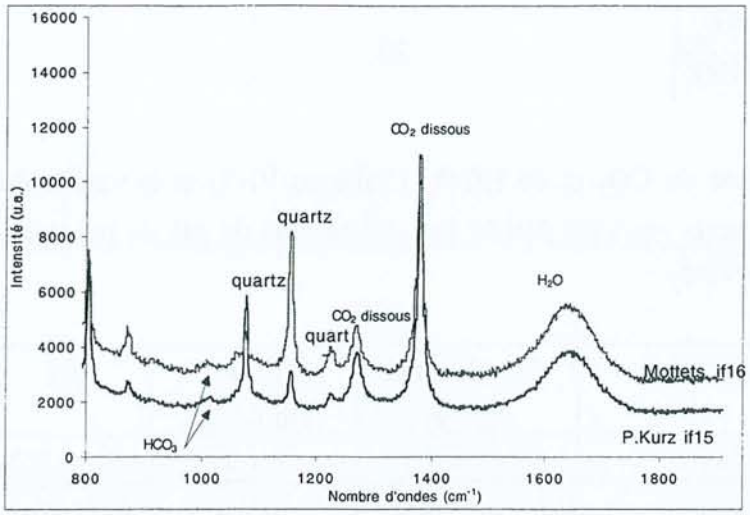


Figure VI-15 : Spectres Raman obtenus dans la phase aqueuse d'inclusions fluides naturelles présentant la bande du bicarbonate, du CO_2 et celle de l'eau

Les estimations des concentrations en millimole de HCO_3^- (erreur de l'ordre de 20%) sont reportées dans le Tableau VI-4.

Localité	inclusion	mmole de HCO_3^-
Mottets	6	5
Bochard	IF1	10
P.Kurz	15	16
Très les Eaux	39	90

Tableau VI-4 : Estimations des concentrations en millimole de HCO_3^- dans la phase aqueuse d'inclusions fluides naturelles

Des essais à chaud (T>150°C) ont montré que le spectre obtenu dans la phase aqueuse d'inclusions fluides présente un déplacement des bandes du HCO_3^- vers des nombres d'ondes plus bas, en accord avec les données de Frantz (1998).
Une estimation de molalité de HCO_3^- a été réalisée à l'homogénéisation de la phase gazeuse de d'une inclusion fluide de P.Kurz. La concentration en bicarbonates diminue avec l'augmentation de la température. La concentration de HCO_3^- est estimée à 5 mmol/kg H_2O.

c. Estimation du pH des paléofluides à température ambiante

Nous avons vu dans le Chapitre I que les concentrations du CO_2 et des bicarbonates dans la phase aqueuse permettaient d'obtenir une estimation du pH de la phase liquide d'une inclusion fluide à température ambiante à partir de l'équation suivante :

$$pH = pK_a - \log \frac{[CO_{2aq}]}{[HCO_3^-]} \qquad 29$$

D'après les molalités du CO_2 et de HCO_3^- (Tableau VI-5) et la valeur du pK_a (6.34) pour l'équilibre étudié, nous pouvons établir les estimations de pH du paléofluide à température ambiante (Tableau VI-5):

Localité	CO_2 dissous (mole)	HCO_3^- (mmole)	pH
Mottets	0.85 ± 0.1	5 ± 1	4.1 ± 0.2
Bochard	0.1 ± 0.01	10 ± 2	5.3 ± 0.3
P.Kurz	1.1 ± 0.1	16 ± 3	4.5 ± 0.2
Très les Eaux	0.45 ± 0.05	90 ± 18	5.6 ± 0.3

Tableau VI-5 : Récapitulatif des concentrations en CO_2 dissous et HCO_3^- disponibles et des estimations du pH des paléofluides à température ambiante

A température ambiante, tous les fluides étudiés présentent des pH relativement acides. Pour la localité des Mottets dans les gneiss, et de P.Kurz dans les fentes localisées dans le granite, les pH estimés ne dépassent pas 4.5. Le fluide étudié de Très les Eaux (famille contenant du CH_4 et plus salé) est un peu moins acide, de même que le fluide présent à Bochard. Le pH estimé pour ces deux fluides, localisés dans les gneiss à proximité des sédiments, est d'environ 5.5.

La limite de détection relativement basse de l'ion bicarbonate (5mmole/kg H_2O) et de CO_2 aqueux (0.1 mole/kg H_2O) permet donc d'estimer le pH à température ambiante pour des fluides ayant des concentrations en HCO_3^- typique des fluides géologiques. D'autre part, un premier essai de détermination du pH a été réalisé à la température d'homogénéisation pour une inclusion fluide de P.Kurz. Les concentrations obtenues sont : CO_2=3 mole/kg H_2O et HCO_3^-=5 mmole/kg H_2O et donnent une estimation du pH de 4.4, avec un pKa de 7.2.

Un essai de modélisation permettant de calculer le pH à des températures proches de celles du piégeage du fluide est présenté plus après (paragraphe 4.2).

2.2.5. Détermination par LIBS des cations présents dans la phase aqueuse

a. Rappel sur la technique LIBS

Plus d'une quarantaine d'inclusions fluides, par échantillon de quartz, ont été analysées par LIBS afin de déterminer les rapports cationiques des éléments majeurs présents dans la phase aqueuse. Le cation dominant étant le sodium, l'utilisation des rapports est donc faite par rapport à cet élément (Na/K, Na/Li et Na/Ca).

Les rapports cationiques obtenus pour chaque inclusion fluide correspondent à la moyenne de plusieurs tirs effectués au sein de la même inclusion. Les tableaux des rapports cationiques obtenus pour chaque inclusion fluide, et calculés à l'aide des différentes courbes de calibrage (voir Chapitre I), sont présentés en Annexe III.

Le spectre de la Figure VI-16 est caractéristique des raies d'émission optique enregistrées dans une inclusion fluide naturelle. Différentes raies sont visibles :

1- Ca : transition $3p^6(1s)4s \rightarrow 3p^6(1s)4p$ (393.3 nm) doublée à 787 nm.

2- K: transition $3p^6(1s)4s \rightarrow 3p^6(1s)4p$ (766.5 nm)

3- Li: transition $1s^22s \rightarrow 1s^22p$ (670.7 nm)

4- Na: transitions $3p \rightarrow 4d$ (588.9 nm) et $3s \rightarrow 3p$ (589.5 nm) non résolues

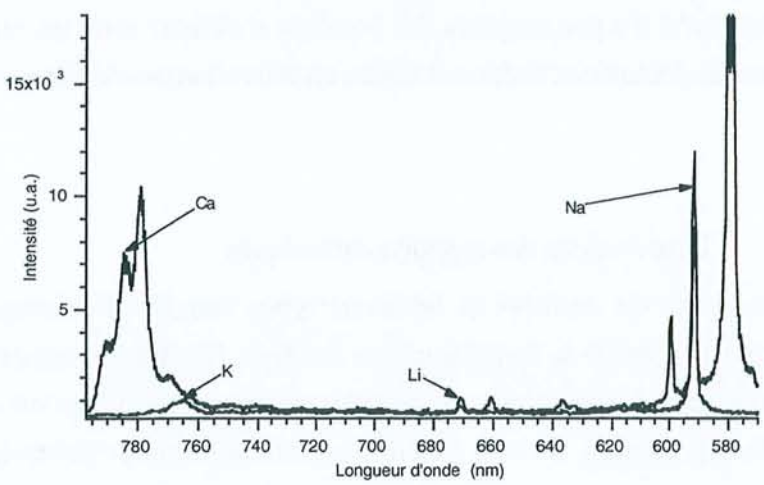


Figure VI-16 : Deux spectres d'émission optique obtenus dans une inclusion fluide individuelle de l'échantillon de Pte Améthystes. Les deux spectres ont été enregistrés avec deux types de filtres différents limitant ou coupant certaines raies d'émission

Plusieurs tirs d'ablation sont réalisés au sein d'une inclusion fluide individuelle, afin de pouvoir moyenner les différents rapports d'émission optique et obtenir une estimation des rapports cationiques respectifs.

Sur un échantillon, les différents rapports obtenus sur la quarantaine d'inclusions fluides analysées, peuvent être moyennés afin d'estimer les rapports molaires pour tout l'échantillon, si les inclusions fluides sont bien représentatives de la même population.
Parfois, certains rapports cationiques n'ont pu être obtenus dans la phase aqueuse pour diverses raisons :
- l'utilisation de filtres limitant ou coupant certaines raies d'émission optiques, entraîne une diminution du nombre de spectres exploitables simultanément pour toutes les raies d'émission des éléments ;
- la taille de l'inclusion est trop petite et le nombre de spectres trop faible, pour pouvoir enregistrer tous les rapports cationiques ;
- le rapport signal sur bruit est trop faible et l'intensité de l'émission optique n'est pas suffisante (cas du potassium en particulier).

Il est important de signaler ici, que tous les rapports cationiques rapportés dans les tableaux en annexe, et dans les figures suivantes, ont été obtenus lors de campagnes d'analyses menées à différentes époques de la réalisation de ce travail. Une série d'analyses la plus complète possible, obtenue par microthermométrie, spectroscopie Raman et LIBS, constitue la base de données. Cependant, des rapports cationiques obtenus à d'autres moments mais sur les mêmes fragments de quartz provenant du même cristal, et où la microthermométrie et le contenu en gaz n'ont pas été systématiquement déterminés, ont été intégrés aux précédentes séries d'analyses et complètent l'information cationique du fluide.
De plus, il faut noter qu'il n'a pas toujours été possible d'obtenir tous les rapports molaires souhaités pour toutes les inclusions fluides étudiées en microthermométrie et en spectroscopie Raman.

b. Distributions des rapports cationiques

L'écart type sur une série de données et les écart types standards correspondants (RSD) permettent de mieux caractériser la dispersion des données. Il est aussi important d'avoir une idée de la distribution des données, afin de pouvoir mettre en évidence ou non, différentes populations d'inclusions fluides, ou une évolution particulièrement marquée au sein d'une même population.

Les graphiques suivants (page 165 à page 176) illustrent les différentes distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca obtenus pour chaque inclusion fluide analysée, des neuf échantillons étudiés, ainsi que les corrélations obtenues entre les rapports Na/Li et Na/Ca. Compte tenu du nombre réduit de données concernant Na/K, les études de distribution ne sont pas présentées sous forme d'histogrammes mais sont commentés dans le texte.

Les histogrammes permettent de mettre en évidence l'existence de différents groupes d'inclusions fluides de rapports cationiques relativement similaires, au sein d'un même échantillon. Pour statuer sur une telle distinction de populations, il est nécessaire de s'appuyer sur les résultats microthermométriques qui restent des données indispensables à toute interprétation. Les diagrammes binaires nous informent sur les possibles dépendances existant entre les rapports cationiques, et sont à corréler aux données microthermométriques.

❶ L'échantillon des Mottets

Les rapports Na/Li des inclusions fluides des Mottets varient de 14 à 62 et ceux de Na/Ca de 5 à 47. Les rapports Na/K varient de 2.5 à 11.

Au regard de la Figure VI-17 les distributions des données semblent présenter deux populations d'inclusions fluides: l'une au rapport Na/Li proche de 20 et la seconde s'étalant vers des valeurs plus élevées. De même pour le rapport Na/Ca, on observe un mode à 10, et un second mode à environ 34, mais avec un étalement plus important (Figure VI-17).

Or, l'étude en microthermométrie a montré que les Tve (première fusion de la glace), présentaient deux modes, l'un à –35°C et le second à –23°C. Cette différence traduit une différence dans les rapports Na/Ca obtenus (Figure VI-18). Les tests concernant les Tve et les Tfg témoignent donc probablement de l'existence de deux populations d'inclusions fluides différentes. Une première population est représentée par des inclusions fluides relativement petites, de formes régulières (rectangulaires), présentant des Tve de l'ordre de –35°C et des Tfg de –7.2°C et la seconde par des inclusions fluides présentant des Tve de l'ordre de –23°C et des Tfg de –6.6°C.

Au regard des inclusions fluides analysées, les premiers essais en LIBS ont été effectués le plus souvent sur des inclusions fluides présentant le plus de calcium (Tve et Tfg plus basses), alors que l'étude couplant le LIBS et la microthermométrie sur les mêmes inclusions fluides, a été réalisée sur la population présentant des Tfg et des Tve plus élevées. Il semble qu'il existe bien deux populations d'inclusions fluides montrant deux tendances pour leurs rapports cationiques.

❷ L'échantillon de Bochard

Les rapports Na/Li varient de 5.5 à 15.5, les rapports Na/Ca varient eux de 6 à 27 (Figure VI-19). Pour les rapports Na/K, on observe des variations de 2 à 10. Les Na/Li présentent une distribution normale des données.

On observe une augmentation concomitante des rapports Na/Li et Na/K, ce qui pourrait témoigner d'une évolution du fluide. La Figure VI-20 présente les relations existant entre les rapports Na/Li et Na/Ca. Cette figure illustre une évolution des rapports Na/Ca à Na/Li quasi constante.

Cependant, l'étude des Tfg des inclusions n'a pas montré de critère de discrimination visible entre les inclusions fluides, les Tfg étant homogènes. On observe dans ce cas, une variation du contenu cationique à activité de l'eau constante. Or, il est important ici de rappeler que des calcites ont été observées dans certaines inclusions fluides de cet échantillon (planche photographique en annexe). La présence de calcite dans ces inclusions pourrait alors entraîner des rapports Na/Ca faibles, suite à l'ablation du cristal piégé. Ces rapports seraient alors plus faibles que ceux obtenus sur les inclusions fluides sans solides.
Toutefois, nous ne pouvons pas exclure le fait qu'il y ait effectivement des variations des rapports Na/Ca, caractéristiques de la présence de deux populations d'inclusions fluides.

❸ L'échantillon de quartz de la localité de Pte Améthystes

Les rapports Na/Li varient de 10 à 70, ceux de Na/Ca varient de 6.7 à 30 (Figure VI-21). Les rapports Na/K sont compris entre de 4 et 11. La plus grande difficulté pour cet échantillon a été d'obtenir à la fois des données sur les rapports Na/Li et Na/Ca, voire Na/K. Les corrélations entre les différents rapports cationiques sont plus difficiles à établir, compte tenu du petit nombre de données réellement exploitables. Cependant, si nous mettons en relation les rapports molaires (Na/Li et Na/Ca) obtenus sur l'échantillon Pte Améthystes, nous observons deux évolutions simultanées des deux rapports (Figure VI-22). Le premier type d'évolution des rapports cationiques présente des variations importantes des rapports Na/Li (de 10 à 70) pour des rapports Na/Ca quasi-constants (7 à 15). De plus, les premières inclusions étudiées pour la localité de Pte Améthystes, présentant des rapports Na/Ca inférieurs à 15, ne présentaient pas de raies d'intensité d'émission du lithium, ce qui peut suggérer que les fluides étudiés étaient pauvres en lithium. La seconde tendance montre une évolution concomitante des rapports Na/Li (de 20 à 70) et Na/Ca (de 10 à 30). Cette évolution pourrait être expliquée par un enrichissement en sodium du fluide.
L'étude réalisée en microthermométrie montre que les inclusions fluides sont de la même génération, il n'est donc pas possible d'établir qu'il existe une ou plusieurs générations d'inclusions fluides dans l'échantillon de Pte Améthystes. Une évolution de la composition cationique du fluide peut être envisagée.

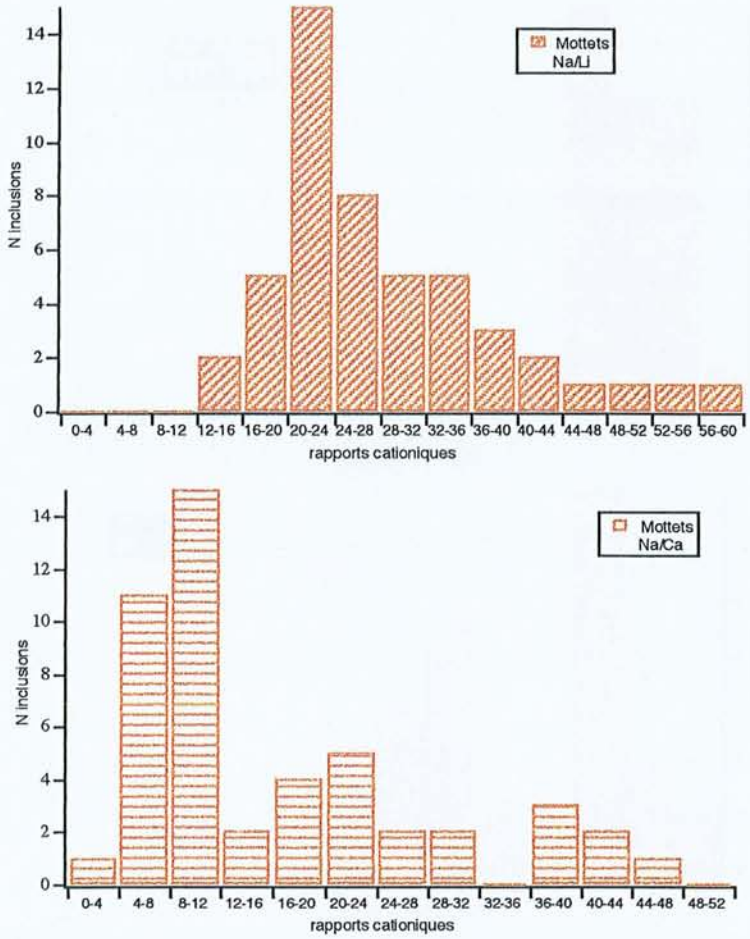


Figure VI-17 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon des ***Mottets***

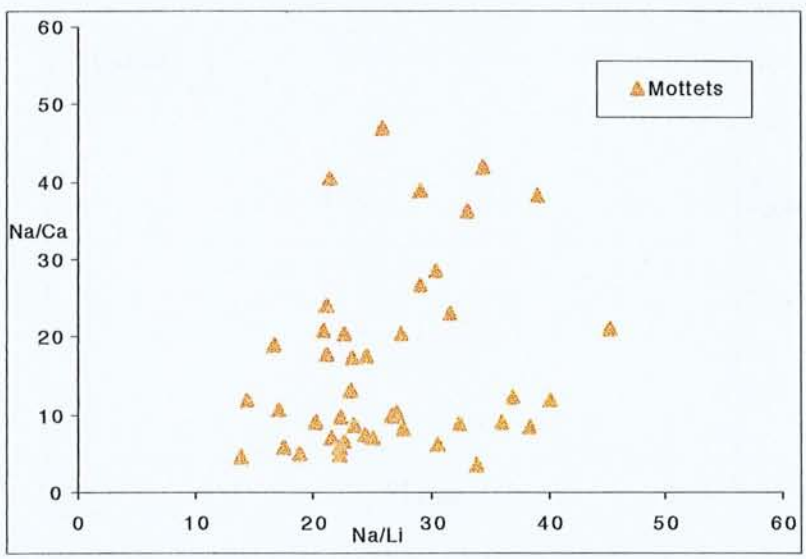


Figure VI-18 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon des ***Mottets***

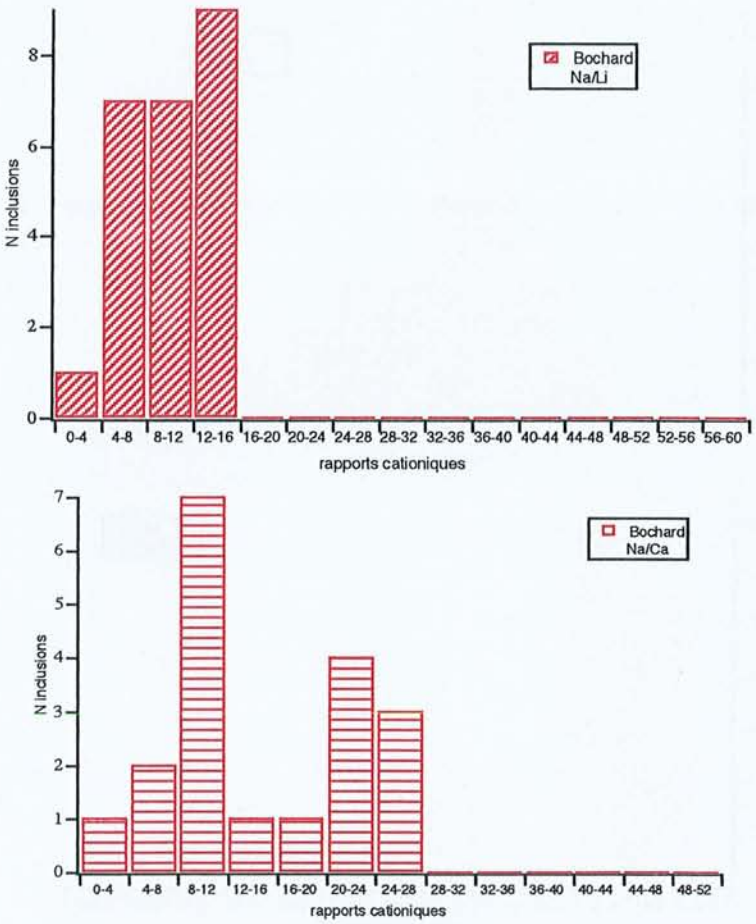


Figure VI-19 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Bochard***

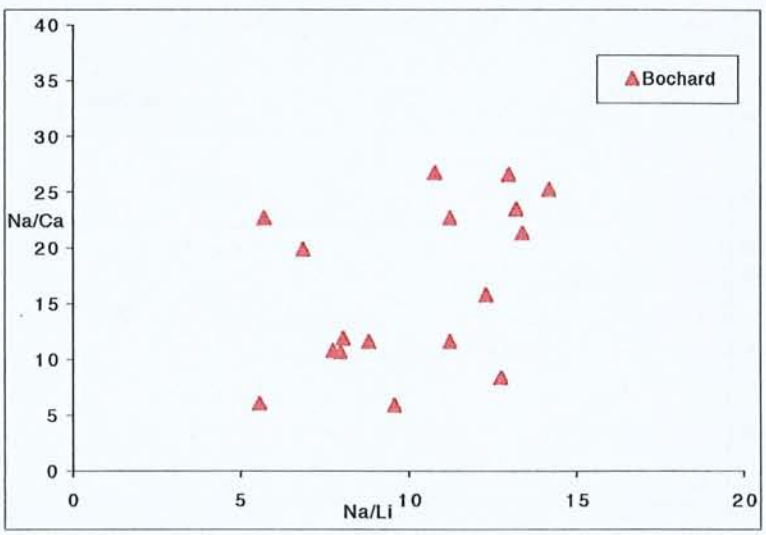


Figure VI-20 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Bochard***

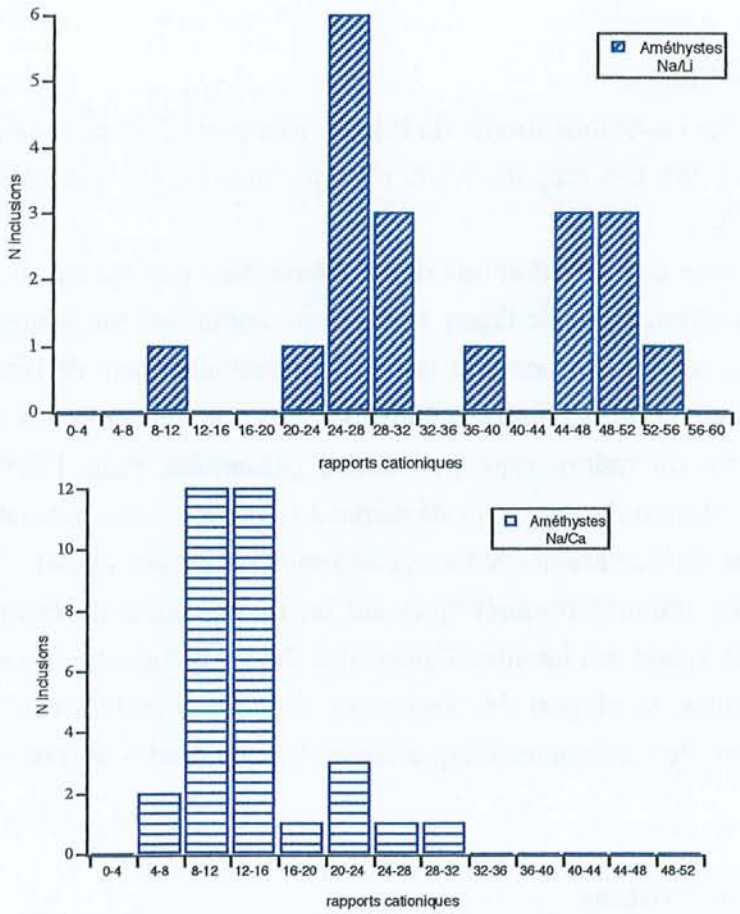


Figure VI-21 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Pte Améthystes***

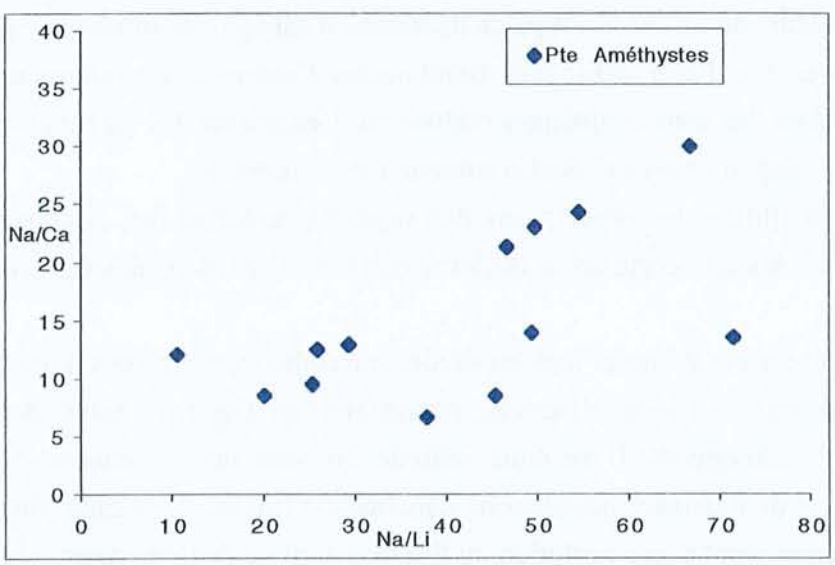


Figure VI-22 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Pte Améthystes***

❹ L'échantillon de P.Kurz

Les rapports Na/Li des inclusions fluides de P.Kurz varient de 7 à 66, ceux de Na/Ca varient de 5 à 30 (Figure VI-23). Les rapports Na/K n'ont pu être obtenus que pour trois inclusions fluides (7, 11 et 13.7).

Lorsque l'on s'intéresse aux distributions des rapports Na/Li et Na/Ca, il est clair que les résultats obtenus se répartissent de façon symétrique autour des moyennes respectives. La dispersion des rapports molaires provient le plus vraisemblablement de l'étalement minimal intrinsèque à la méthode (voir Chapitre I, Partie V). Les relations entre les rapports Na/Li et Na/Ca semblent être du même type que celles présentées pour l'échantillon de Pte Améthystes : une évolution du contenu cationique à rapports Na/Ca constants et la seconde aux rapports Na/Li et Na/Ca variants de façon concomitante(Figure VI-24).

Cependant, les études microthermométriques sur les températures de fusion de la glace ne permettent pas de distinguer des familles d'inclusions fluides différentes. En effet, les Tfg sont relativement identiques, la plupart des inclusions fluides présentant des Tfg entre -5.9 à –6.5°C. Les variations du contenu cationique des inclusions fluides se font à activité de l'eau constante.

❺ L'échantillon de C.Cristaux

Les rapports Na/Li obtenus sur les inclusions fluides se distribuent de 1 à 40 et ceux de Na/Ca varient de 5 à 37 (Figure VI-25). Les rapports Na/K oscillent de 2.6 à 13.

La répartition des rapports Na/Ca semblent indiquer deux populations d'individus séparés par une classe de valeurs de 16-20. Ce type de distribution est également observé pour le rapport Na/Li avec la présence d'une classe présentant moins d'individus de valeurs comprises entre 12 et 16. Cependant, les tests statistiques réalisés sur l'ensemble des valeurs montrent que les distributions des rapports Na/Li et Na/Ca suivent une loi normale.

La Figure VI-26 illustre les répartitions des rapports molaires des différentes inclusions fluides analysées. Aucune corrélation évidente entre les évolutions des rapports ne peut être faite.

De plus, il est important de noter que les études microthermométriques n'ont pas montré de populations d'inclusions fluides distinctes présentant des Tfg différentes. Au contraire, on note des Tfg très homogènes. Il est donc difficile d'obtenir une conclusion définitive sur la présence d'une ou de plusieurs populations d'inclusions fluides. Il semble plus probable que ces variations témoignent d'une évolution du fluide, à activité de l'eau constante.

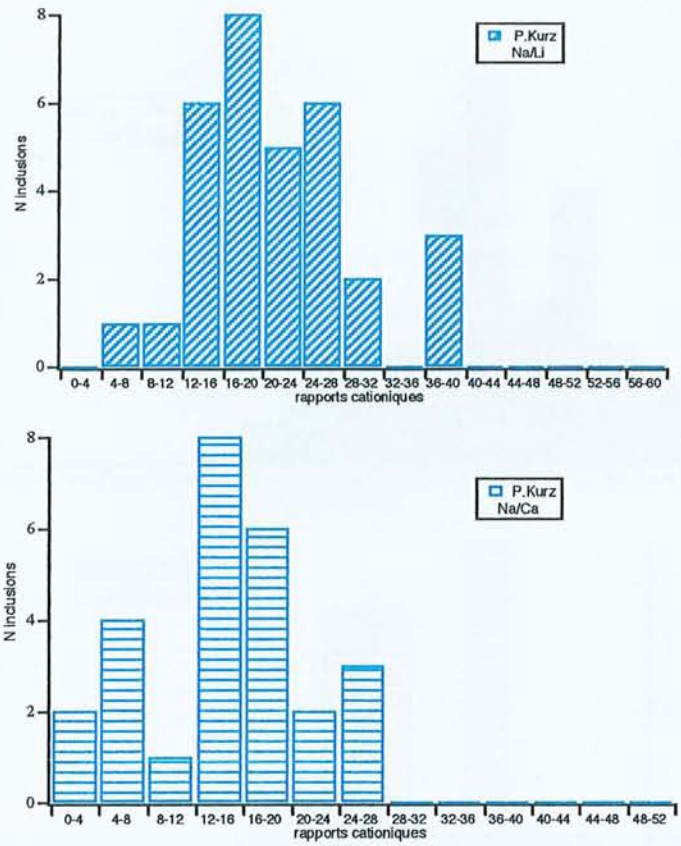


Figure VI-23 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***P.Kurz***

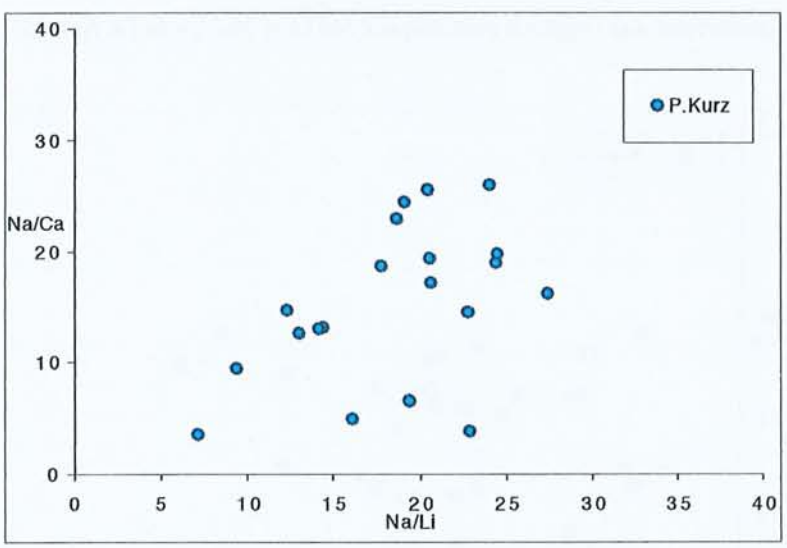


Figure VI-24 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***P.Kurz***

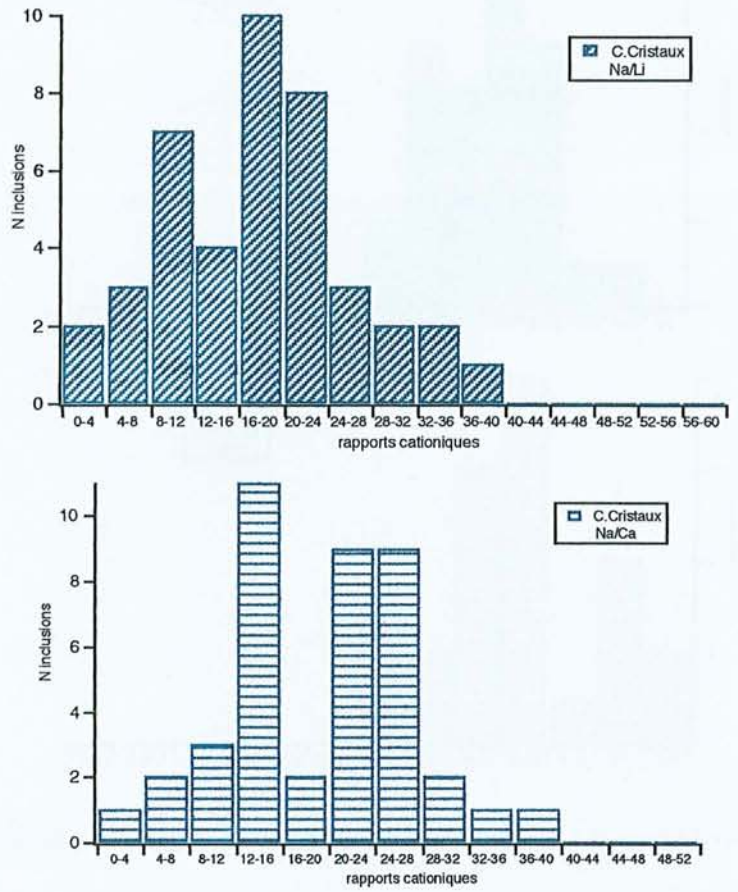


Figure VI-25 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***C.Cristaux***

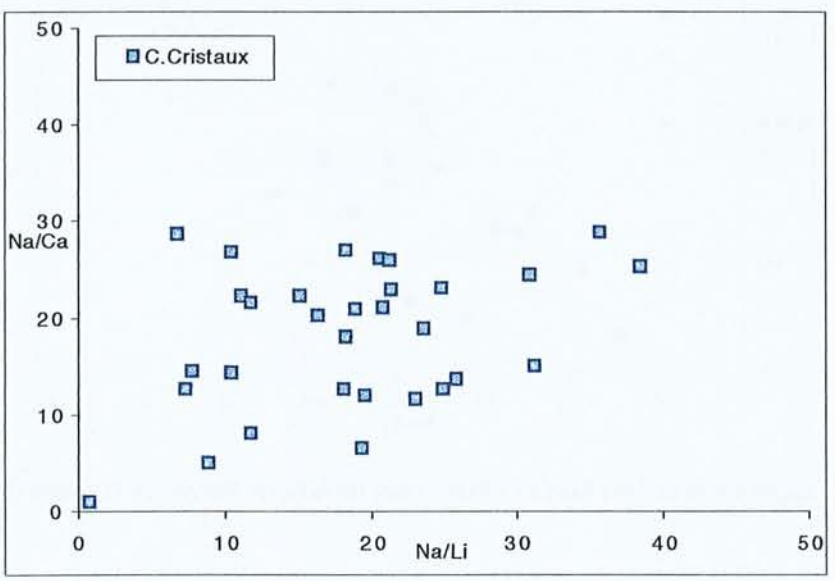


Figure VI-26 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***C.Cristaux***

❻ L'échantillon de P.Joseph

Les rapports Na/Li varient de 9 à 37, et ceux de Na/Ca de 7.7 à 20 (Figure VI-27). Les rapports Na/K présentent des valeurs entre 3 et 8.3.

Lorsque l'on s'intéresse aux histogrammes de distributions, il est clair que les résultats obtenus se répartissent de façon symétrique autour des moyennes respectives. La faible dispersion des rapports molaires calculés paraît provenir de la dispersion due aux erreurs analytiques de la méthode (Chapitre I). On observe une bonne corrélation des deux rapports pour les inclusions fluides de P.Joseph (Figure VI-28), avec une faible évolution du fluide à Na/Ca constant. Cet échantillon présente une seule population d'inclusions fluides et les températures de fusion de la glace sont relativement identiques au sein du même fragment de quartz.

❼ L'échantillon de Hellbronner

Les rapports Na/Li se répartissent de 15 à 55 et ceux de Na/Ca entre 2.4 et 34 (Figure VI-29). Les rapports obtenus pour Na/K varient de 4.3 à 9.3.

L'échantillon de Hellbronner présente des distributions normales pour les rapports Na/Li et Na/Ca. L'étalement des rapports Na/Li de cet échantillon ne paraît être que la conséquence de la variation des données intrinsèque à la méthode, même si l'on peut tout de même observer une tendance plus prononcée que les résultats observés sur les standards.

De plus, les données microthermométriques n'ont pas montré de tendance particulière, puisque les températures de fusion de la glace sont très homogènes, avec un mode particulièrement marqué. Les deux rapports molaires n'ont pas de corrélation particulière (Figure VI-30). Une seule population d'inclusions semble donc être présente dans le quartz analysé, mais on observe tout de même une évolution du contenu cationique du fluide à activité de l'eau constante (enrichissement en sodium).

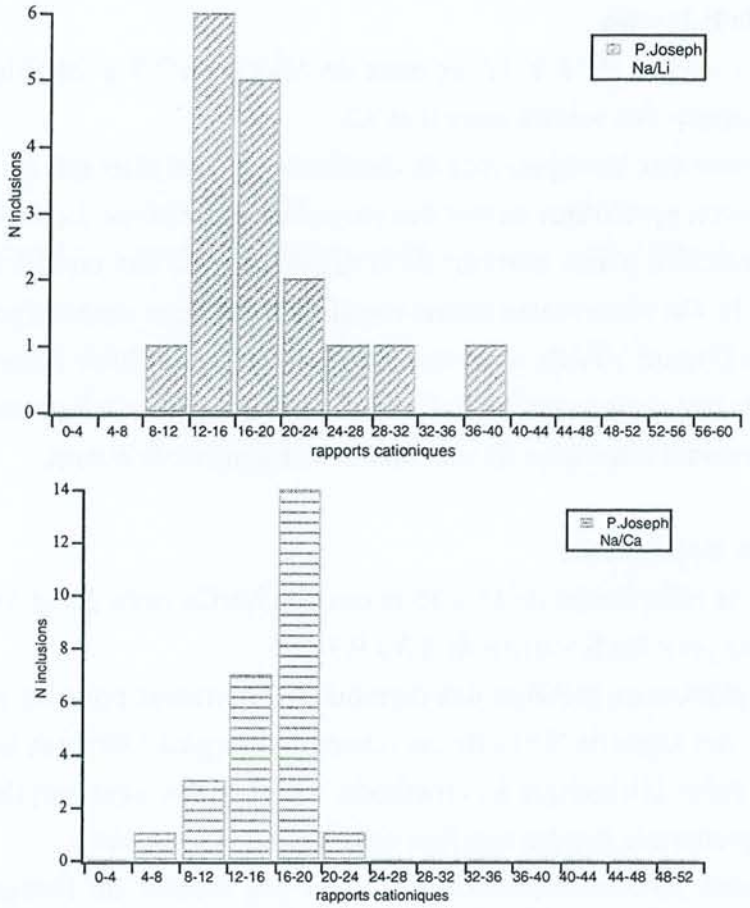


Figure VI-27 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***P.Joseph***

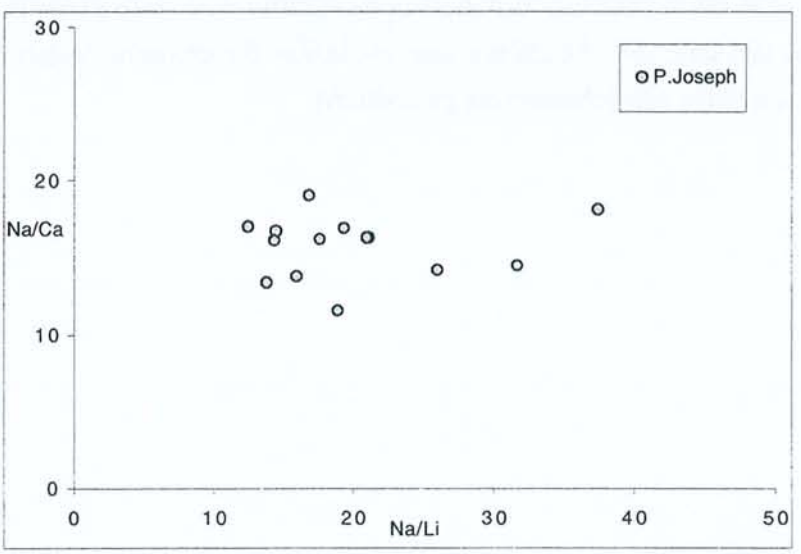


Figure VI-28 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***P.Joseph***

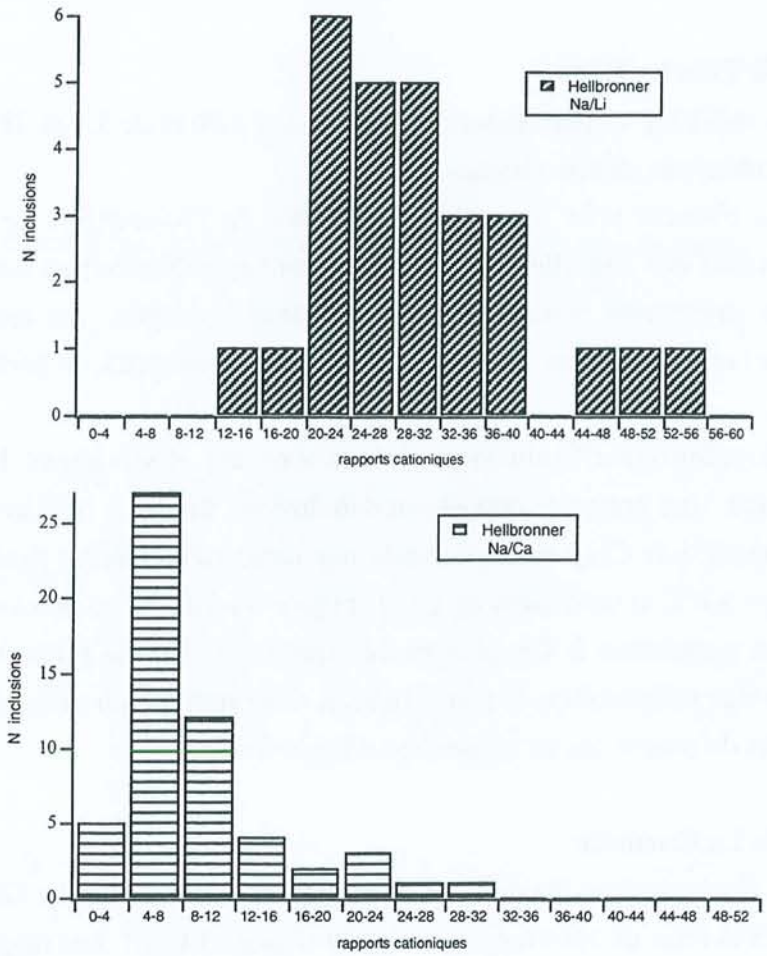


Figure VI-29 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Hellbronner***

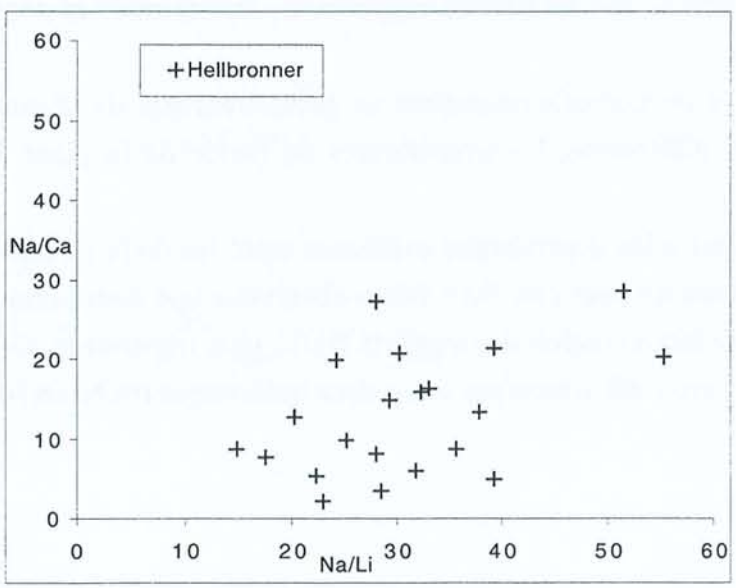


Figure VI-30 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Hellbronner***

❽ L'échantillon de Très les Eaux

Les rapports Na/Li et Na/Ca varient respectivement de 6.6 à 30 et de 3.4 et 28 (Figure VI-31). Les rapports Na/K n'ont pas pu être obtenus.

Les rapports Na/Li obtenus pour les inclusions fluides de l'échantillon de Très les Eaux, localisé dans les massif des Aiguilles Rouges, présentent une distribution normale, bien que les histogrammes présentent vraisemblablement deux groupes. Le test n'a donc de signification que si l'on examine un nombre important de valeurs (ici, le nombre d'individus ne dépasse pas 30).

De plus, deux populations d'inclusions fluides ont été distinguées lors de l'étude microthermométrique. Une première population d'inclusions fluides à Na/Ca>15 et Na/Li<10 (à Tfg=-5.1°C et 5mole% de CH_4) et une seconde population d'inclusions fluides à Na/Ca<10 et Na/Li>10 (à Tfg=-5.8°C et 0.5mole% de CH_4) (Figure VI-32). Nous pouvons de plus noter que cette deuxième population à Tfg plus basse, présentait dans la plupart des inclusions fluides, des muscovites piégées dans la phase liquide. Ceci indique un piégeage simultané du fluide et des cristaux de muscovite en suspension dans le fluide.

❾ L'échantillon de La Gardette

Les rapports Na/Li des inclusions fluides de La Gardette dans le massif des Grandes Rousses, évoluent de 9.4 à 25 et ceux de Na/Ca entre 5.5 et 20 (Figure VI-33). Les rapports Na/K n'ont pas pu être estimés.

Les résultats des rapports cationiques obtenus sur les inclusions fluides se répartissent de façon symétrique autour des moyennes respectives, les normalités sont établies (Figure VI-33).

Les études réalisées en microthermométrie ne permettent pas de distinguer des familles d'inclusions fluides différentes, les températures de fusion de la glace étant relativement proches entre elles.

La Figure VI-34 illustre les dépendances existantes entre les deux rapports étudiés. Aucune corrélation particulière ne peut être faite. Nous observons une distribution peu étendue des rapports Na/Ca pour une variation des rapports Na/Li plus importante. Cependant, le fluide piégé ne semble pas avoir été affecté par une source quelconque (riche en Na, Ca ou Li).

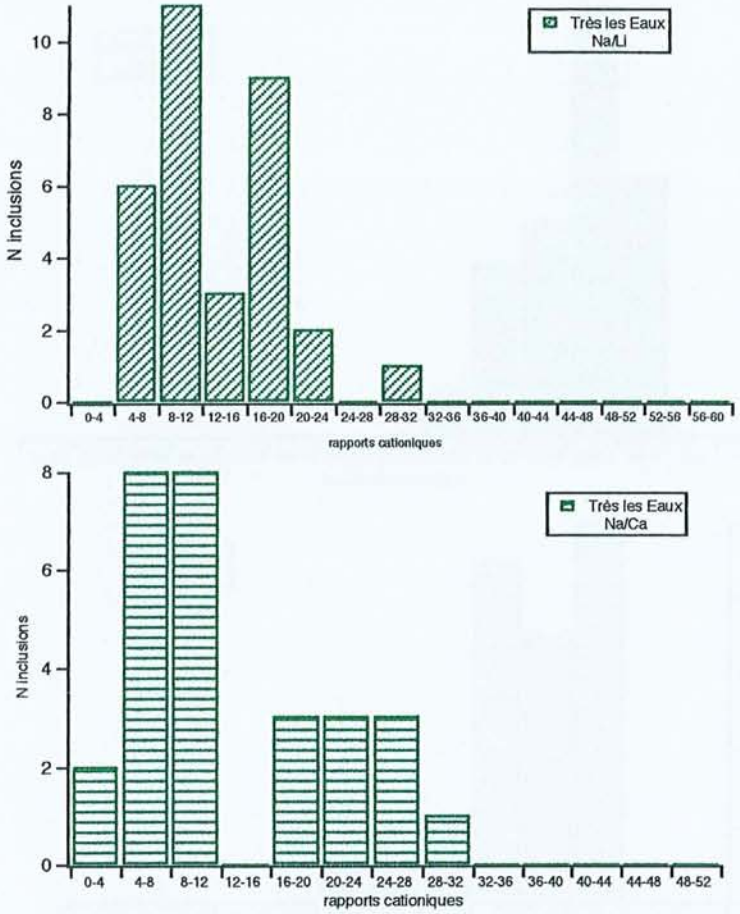


Figure VI-31 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***Très les Eaux***

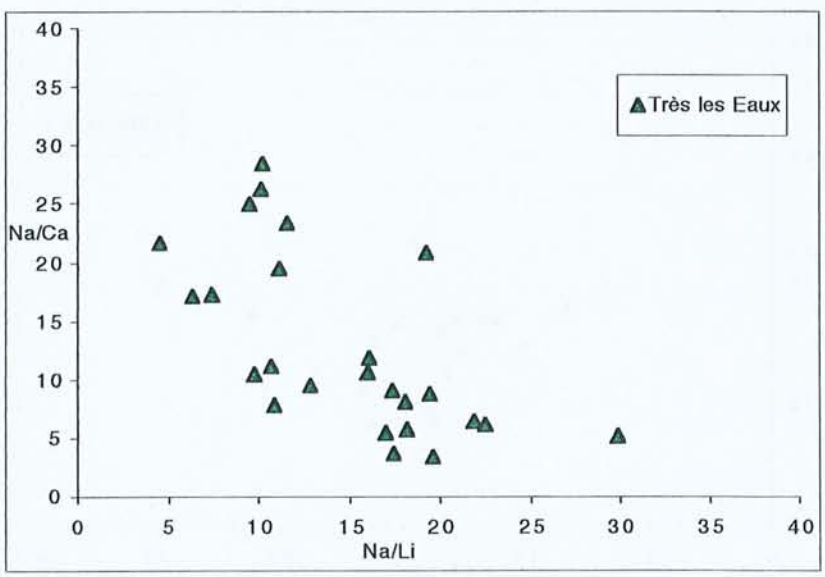


Figure VI-32 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***Très les Eaux***

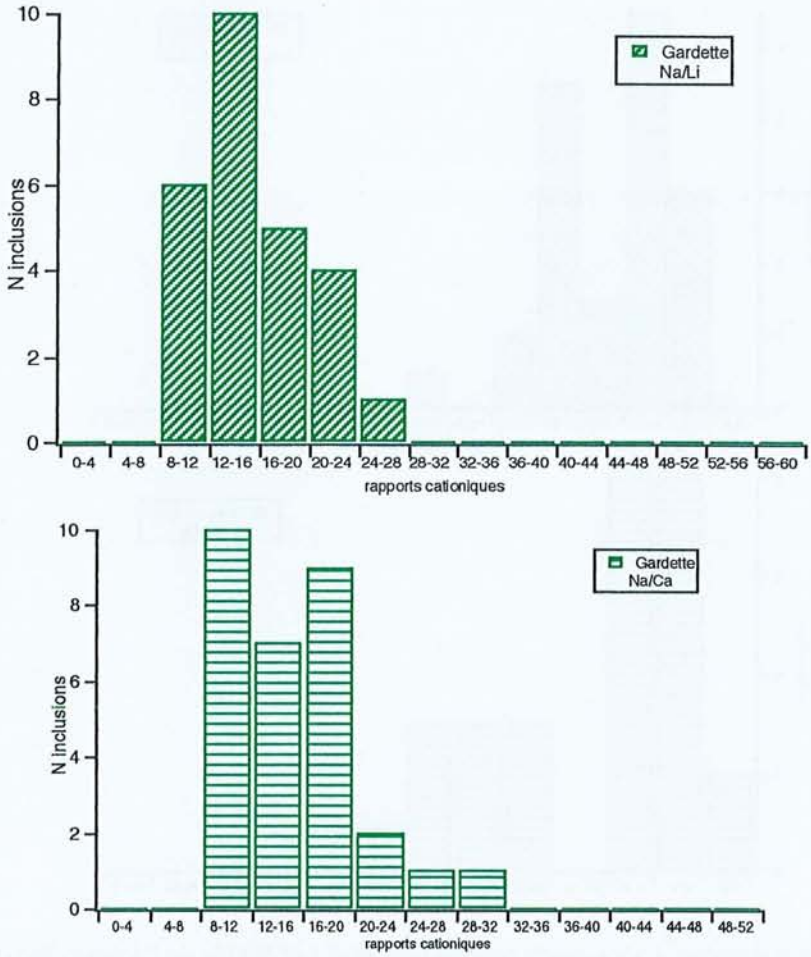


Figure VI-33 : Distributions des rapports cationiques Na/Li et Na/Ca de l'échantillon de ***La Gardette***

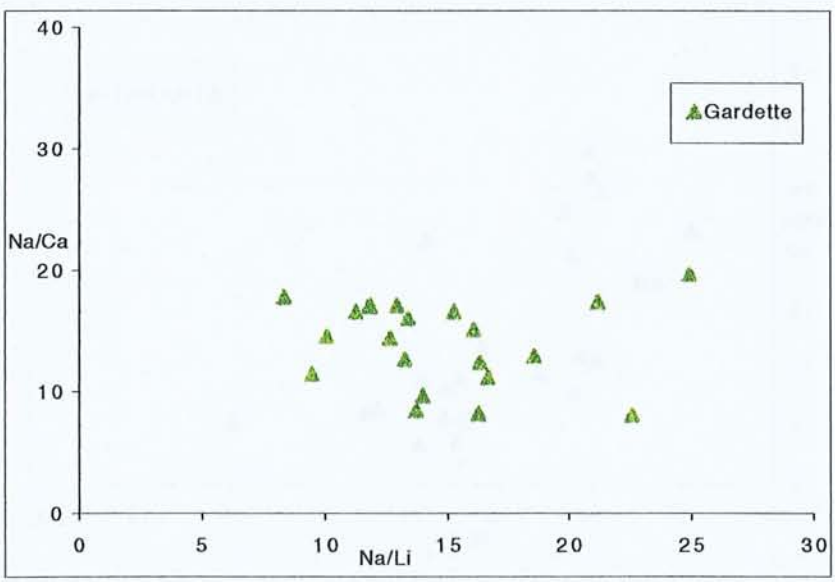


Figure VI-34 : Rapports molaires Na/Li et Na/Ca des inclusions fluides de l'échantillon de ***La Gardette***

c. Conclusion sur les évolutions de rapports cationiques

L'étude des relations entre Na/Li et Na/Ca permet donc de mettre en évidence deux évolutions différentes du fluide, suivant le contexte géologique de celui-ci.

☞ Les fluides des quartz localisés dans des sédiments (Figure VI-35 et Figure VI-36 : (T. Eaux et La Gardette) : *on observe la présence de deux pôles de fluides.* Un pôle riche en lithium et en sodium A et un pôle riche en calcium B. Le premier pôle peut correspondre à l'évaporation de la halite, et le second à celle de gypse. Les fluides ayant circulé dans les cavités étudiées ont été vraisemblablement enrichis en Ca et/ou Li. Une source en lithium reste cependant difficile à expliquer, cependant la *présence de montmorillonites riches en Li dans les sédiments peut être envisagée.*

☞ Les fluides des quartz localisés dans des fentes du granite (Figure VI-35 et Figure VI-36 : Bochard, Pte Améthystes, P.Kurz, C.Cristaux, P.Joseph et Hellbronner) : deux évolutions particulières des fluides sont observées :

*La première présente *une évolution des rapports Na/Li à Na/Ca quasi-constants*. Cette tendance peut être expliquée par une chute de la température du fluide (Na/Li et Na/K généralement corrélés).

*La seconde évolution de composition observée sur la plupart des échantillons correspond à des *augmentations concomitantes des rapports Na/Li et Na/Ca*. Ceci montrerait l'existence d'un mélange de ce fluide avec une source en sodium importante (pôle C) et par conséquent une augmentation des teneurs en sodium du fluide.

Le résumé des données précédentes est reporté dans le Tableau VI-6.

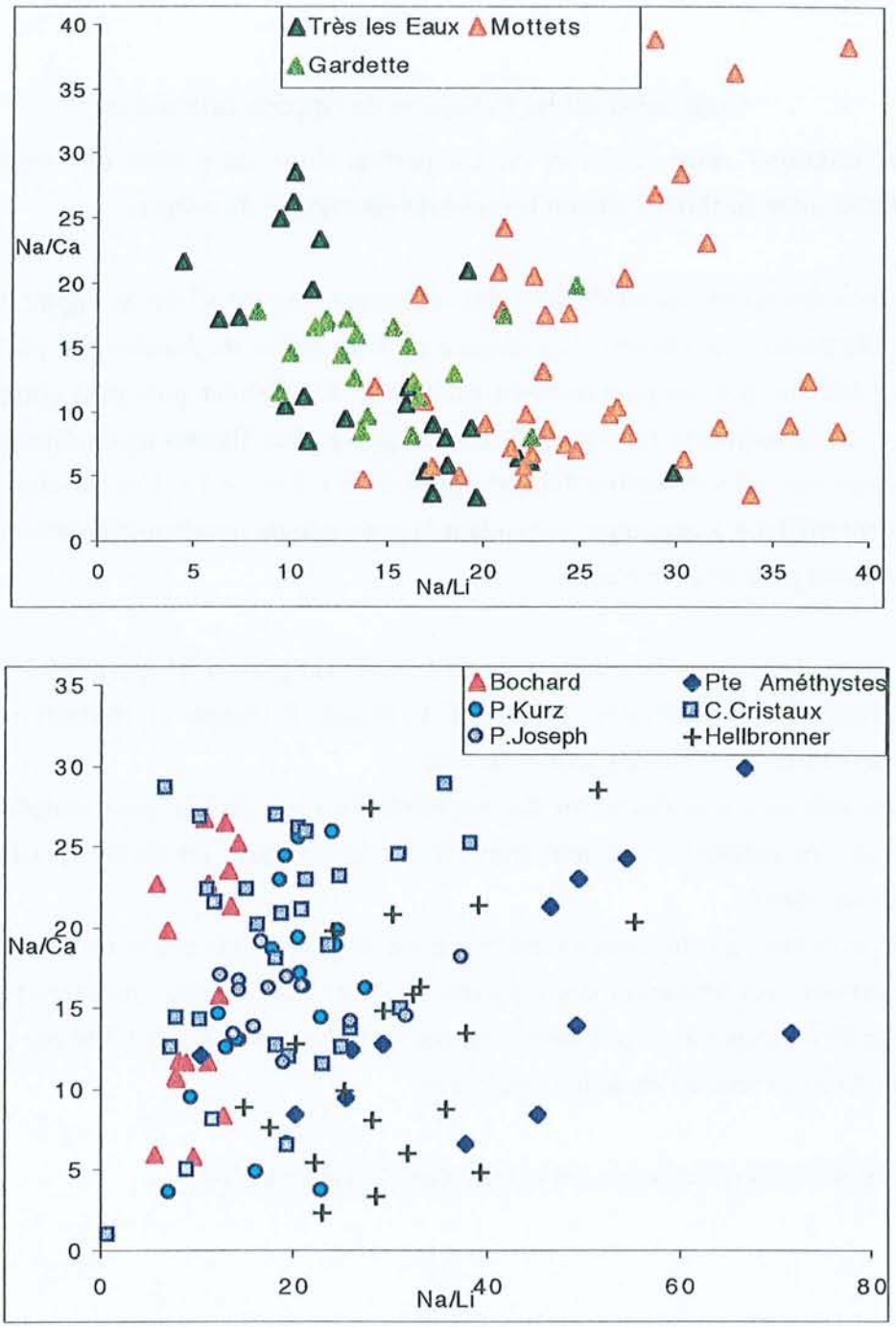


Figure VI-35 : Diagrammes récapitulatifs des rapports cationiques Na/Li-Na/Ca obtenus pour les différentes inclusions fluides étudiées dans le massif du Mont-Blanc, suivant leur contexte géologique

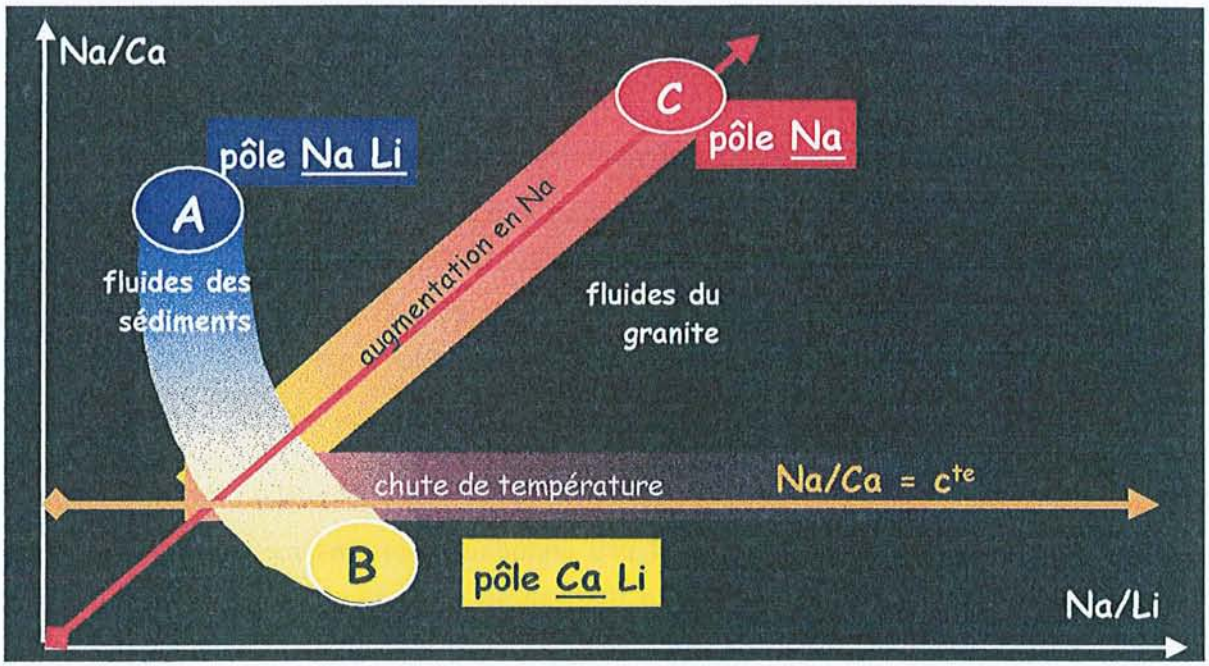


Figure VI-36 : Diagramme schématique des évolutions des rapports cationiques Na/Li-Na/Ca des fluides suivant leur contexte géologique

Localité	Pétrographie if	Micro-thermométrie (Tfg et Tve)	Influence du pôle riche en Li (A)	Influence du pôle riche en Ca (B)	*Nb de populations d'if*
Mottets	2 types	2 modes	-	++	*2*
Bochard	1 type	1	+	++ (solides?)	*?*
Pte Améthystes	1 type	1	-	++	*?*
P. Kurz	1 type	1	+	++	?
C. Cristaux	1 type	1	+	+	*?*
P.Joseph	1 type	1	-	-	1
Hellbronner	1 type	1	-	++	*1*
Très les Eaux	2 types	2 modes	+	+	*2*
La Gardette	1 type	1	-	-	1

Tableau VI-6 : Récapitulatif des données des inclusions fluides (if) du massif du Mont-Blanc

2.2.6. Les analyses globales sur les lixiviats obtenus par écrasement lessivage

a. Les données d'écrasement-lessivage

Les différents échantillons sélectionnés pour cette étude ont été analysés par la technique d'écrasement-lessivage (« crush-leach ») par D. Banks à l'Université de Leeds (Angleterre). Les données sur les éléments majeurs ainsi que les mineurs et traces sont disponibles. La composition globale a été calculée à partir de la salinité estimée d'après les données obtenues en microthermométrie (Tableau VI-7).

Les cations majeurs, présents dans les lixiviats analysés, sont le sodium, le potassium, le calcium et le lithium. Le magnésium est peu abondant. Certains métaux semblent plus présents que d'autres, comme le fer et le manganèse. L'interprétation géochimique des données du crush-leach sera réalisée simultanément avec les analyses obtenues par LIBS. Dans ce paragraphe, nous nous attacherons principalement à comparer les valeurs des rapports cationiques obtenus par les deux techniques.

Si nous nous attachons aux cations majeurs (Na, Ca, K, Mg et Li) présents dans ces lixiviats, nous pouvons remarquer que l'erreur consécutive à la non-analyse du magnésium est faible. En effet, la localité présentant la teneur la plus élevée (Mottets) ne contient qu'à peine 40 mmole/kg H_2O de magnésium. Il faut signaler que d'après les données crush-leach, l'erreur commise sur les éléments non analysés (mineurs) est estimée à 0.4% (Hellbronner) à 4% (Bochard) ce dernier échantillon ayant des teneurs plus élevées en Mg et Fe que les autres.
Les analyses effectuées en LIBS concernant les majeurs sont donc représentatives du fluide analysé. Il est donc possible de comparer les rapports molaires obtenus en LIBS et ceux qui sont estimés par la technique globale du crush-leach (voir Chapitre I), mais aussi les molalités des cations majeurs.
Il convient de rappeler que l'ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique a permis l'analyse de quelques dizaines d'inclusions fluides individuelles, tandis que la technique de crush-leach analyse plus de 10^6 inclusions fluides à chaque écrasement.

Tableau VI-7 : Teneurs en millimoles par litre des lixiviats des quartz du massif du Mont-Blanc obtenues par la méthode d'écrasement-lessivage, salinités en % pds eq. NaCl (données acquises en coll. avec D.Banks, Leeds)

	Mottets	Bochard	Pte Améthystes	P.Kurz	C.Cristaux	P. Joseph	Hellbronner	Très les Eaux	La Gardette
salinité	*10*	*11*	*7*	*9*	*5.5*	*8.5*	*7.5*	*8.5*	*9*
Na	1375	1246	978	1327	744	1114	959	1274	1271
K	172	200	139	71	87	198	142	41	59
Ca	121	174	57	99	74	87	113	51	64
Mg	38	3	1	7	4	5	1	6	10
Ba	2	1	0	1	1	10	1	1	125
Li	56	166	25	82	41	53	29	176	125
Sr	2	2	1	1	1	2	2	1	128
Fe	22	6	2	8	2	6	1	9	5
Mn	2.6	1.9	0.5	0.5	0.3	1.2	0.2	0.7	0.2
Pb	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01
Zn	0.75	0.88	0.31	0.34	1.05	0.24	0.30	1.75	0.73
Cu	0.16	0.03	0.02	0.08	0.05	0.04	0.03	0.06	0.08
B	130	76	45	68	18	63	57	94	66
F	57	45	13	22	50	90	16	48	49
Cl	1583	1820	1168	1463	857	1365	1244	1368	1311
Br	3	4	2	4	1	2	3	4	5
SO_4	32	4	3	22	30	10	4	14	105

b. Comparaisons des données LIBS et des données d'écrasement-lessivage

Le Tableau VI-8 présente les rapports molaires obtenus par les deux techniques et indique la présence ou non de plusieurs populations d'inclusions fluides dans l'échantillon analysé.

On note un bon accord entre les deux méthodes d'analyse, et cela essentiellement pour les échantillons ne présentant qu'une seule population d'inclusions fluides. En effet, pour les localités de P.Joseph, Hellbronner et La Gardette, nous remarquons un bon accord entre les données de LIBS et celles de crush-leach (différences de l'ordre de 10 à 20%). Au contraire, l'échantillon de Très les Eaux, où deux populations d'inclusions fluides aux rapports cationiques distincts coexistent au sein du quartz, un facteur deux entre les deux estimations est observé. De plus, cet échantillon a la particularité de présenter des solides piégés (muscovites) pour l'une des populations d'inclusions fluides.

Il est à noter que les plus grands écarts entre les estimations utilisant les deux techniques concernent les rapports Na/Ca. Un facteur deux est ainsi observé pour les échantillons de Bochard et de C.Cristaux (1, dans la Figure VI-37). La technique d'écrasement-lessivage donne des rapports Na/Ca deux fois plus faibles. On peut penser que des pollutions en calcite ont pu entraîner une surestimation en calcium pour la technique globale, ce qui est probablement le cas pour l'échantillon de Bochard où des calcites ont été identifiées par spectroscopie Raman.

A l'inverse, certains rapports Na/Ca obtenus en écrasement-lessivage présentent des valeurs plus élevées que la technique ponctuelles (Tableau VI-8, 2 dans la Figure VI-37). Ceci peut aussi s'expliquer par une contribution plus importante des inclusions fluides à Na/Ca faible lors de l'analyse des lixiviats, consécutivement à un phénomène de "dilution" du fluide moins riche en calcium dans les lixiviats analysés. *L'influence de la présence de plusieurs populations d'inclusions fluides est difficile à interpréter pour les résultats obtenus en écrasement-lessivage, ces différents phénomènes pouvant intervenir et cela en proportion variable.*

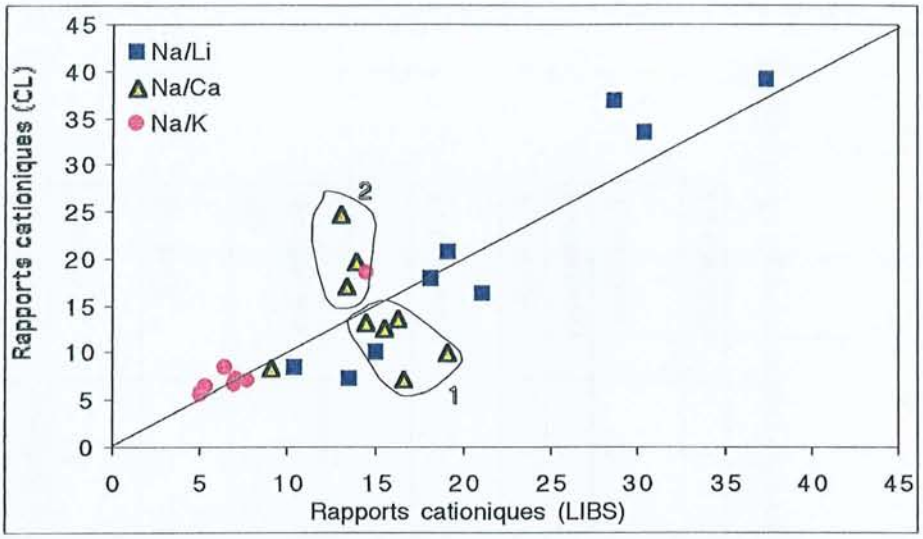


Figure VI-37 : Comparaisons des rapports cationiques obtenus par la technique LIBS et par la méthode d'écrasement-lessivage (CL)

Plus généralement, plusieurs problèmes dans les analyses par la technique du crush-leach peuvent donc être gênants pour l'exploitation des résultats :

- possibles pollutions par des carbonates inclus dans la matrice de quartz;
- distribution intime à l'échelle du cristal de deux ou plusieurs populations d'inclusions fluides qu'il n'est pas possible de séparer par cette technique;
- sur ou sous-estimation d'une population d'inclusions fluides;
- pollution par des minéraux inclus dans les inclusions fluides si leur identification microscopique est difficile en raison de leur petite taille.

Echantillon	Nombre de populations	Na/Li LIBS	*Na/Li CL*	Na/Ca LIBS	*Na/Ca CL*	Na/K LIBS	*Na/K CL*
Mottets	2	22 et 34 (m) 28 (M)	*37.0*	9 et 21 (m) 16 (M)	*13.7*	7	*7.3*
Bochard	?	10 (M)	*8.5*	12 et 23 (m) 16 (M)	*7.2*	5	*6.4*
Pte Améthystes	?	25 et 49 (m) 37 (M)	*39.2*	10 et 20 (m) 13 (M)	*17.1*	8	*7*
P.Kurz	?	19 et 24 (m) 21 (M)	*16.3*	5 et 13 (m) 14 (M)	*13.4*	14	*18.6*
C. Cristaux	?	11 et 19 (m) 18 (M)	*17.9*	13 et 26 (m) 19 (M)	*10*	6	*8.5*
P. Joseph	1	19 (M)	*20.8*	15 (M)	*12.7*	5	*5.6*
Hellbronner	1	30 (M)	*33.5*	9 (M)	*8.5*	7	*6.7*
T. les Eaux	2	11 et 17 (m) 13 (M)	*7.2*	8 et 24 (m) 13 (M)	*24.8*	n.d.	*30*
La Gardette	1	15 (M)	*10.0*	14 (M)	*19.7*	n.d.	*21.5*

Tableau VI-8 : Rapports molaires moyennés par échantillon (Na/Li, Na/Ca et Na/K) d'après les données LIBS (moyenne totale (M) ou modes (m)) et les données d'écrasement-lessivage (« crush-leach » : CL)

Une seconde hypothèse concernant des problèmes d'analyse en LIBS pour le calcium peut être soulevée. En effet, le fluide contenant du calcium est en équilibre avec la phase vapeur dans l'inclusion fluide. Or, l'ouverture de celle-ci et son dégazage (chute de la pression de CO_2 à alcalinité constante) pourraient entraîner la précipitation de calcite et ainsi impliquer une sous-estimation de la quantité de calcium dans la phase aqueuse. Cependant, aucun précipité n'a jamais été observé, mais sa quantité très faible pourrait être difficile à détecter au microscope optique.

On peut également expliquer la sous-estimation du rapport Na/K par LIBS, par la difficulté de la méthode à obtenir un signal en potassium exploitable. Dans ce cas, la plupart des rapports obtenus l'ont été pour les inclusions fluides présentant des rapports Na/K les plus faibles. Cependant, on observe un bon accord entre les deux techniques, puisque la différence entre les deux techniques d'analyse n'excède pas les 30%.

De même, les rapports Na/Li calculés d'après les données des deux méthodes sont relativement en bon accord.

L'histogramme suivant (Figure IV-38) présente le récapitulatif des rapports cationiques obtenues en LIBS, moyennés sur tout l'échantillon et par écrasement, pour chaque échantillon des fentes alpines étudiées du massif du Mont-Blanc.

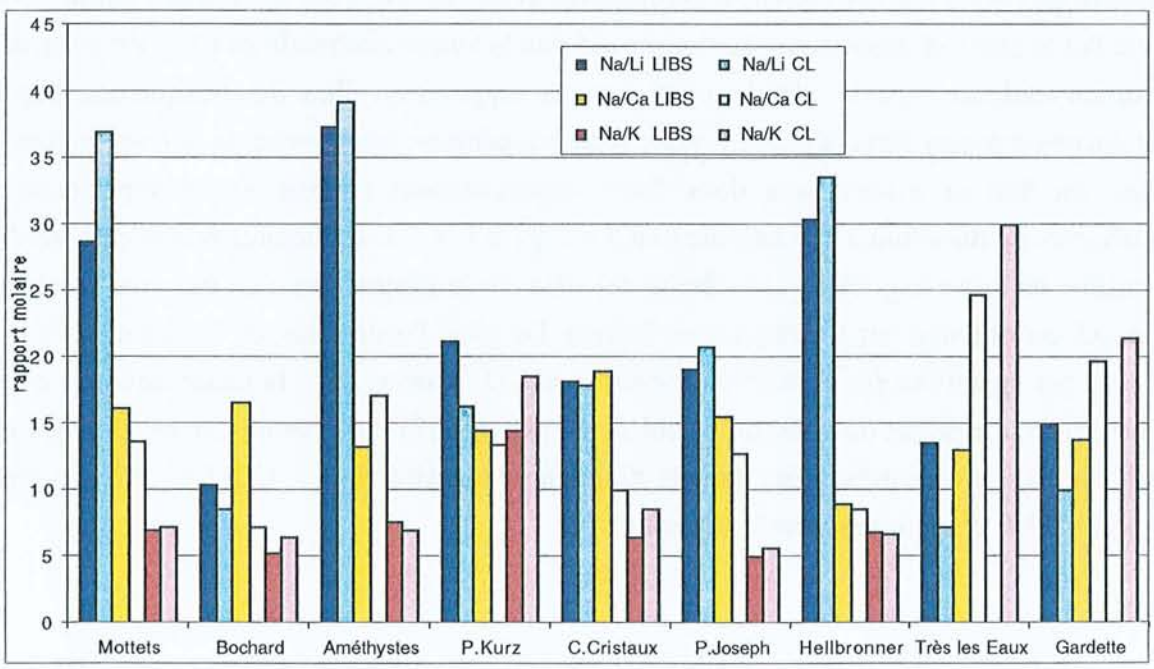


Figure IV-38 : Histogramme de comparaison des rapports molaires Na/Li, Na/Ca et Na/K obtenus par LIBS et par écrasement-lessivage (« crush-leach » :CL)

2.2.7. Composition globale (H_2O±sels±gaz) des inclusions fluides

L'obtention des données Raman (gaz et chlorinité) et d'ablation laser couplée à la spectrométrie d'émission optique (cations) permettent de reconstruire la composition chimique du fluide ayant percolé dans la roche (paragraphe 3.1). Il est important de remarquer que cette reconstitution peut être réalisée à l'échelle de l'inclusion fluide individuelle si toutes les données sont disponibles ou à l'échelle d'une population d'inclusions fluides pour un échantillon si l'on moyenne sur toutes les inclusions fluides (moyenne de chlorinité et moyenne des rapports molaires). Il est alors possible de connaître la composition de la phase aqueuse (cations, anions) et celle globale de l'inclusion fluide (H_2O±Σ sels±gaz) .

La composition globale de l'inclusion fluide (H_2O±Σ sels±gaz) est calculée grâce à l'utilisation du code de calcul de Bakker (1997) pour lequel il est nécessaire d'introduire les données suivantes :

① température de fusion du clathrate

② proportions des différents gaz dans la phase vapeur

③ température de fusion de la glace

④ sel dominant

Les trois dernières données sont connues par spectroscopie Raman et microthermométrie. De plus, des températures sont disponibles pour l'échantillon de C. Cristaux, P.Kurz et P.Joseph (données de Poty, (1969 et 1974), Ayt Ougougdal et al. (1997)). Pour les autres localités, nous avons fait le choix d'imposer une contrainte qui fixe la teneur maximale en CO_2. En effet, si la fusion du clathrate n'est pas visible, nous pouvons supposer qu'elle a lieu lorsque des glaçons sont encore présents dans la phase liquide. Une température très proche de la température de fusion du dernier glaçon sera donc fixée arbitrairement comme limite supérieure de température de dissolution du clathrate (TfCl = Tfg– 0.1 °C). Il est de plus possible de vérifier la validité de notre hypothèse : la salinité calculée par le programme doit être très proche de celle qui est obtenue par spectrométrie Raman. De plus, l'estimation de la quantité de CO_2 obtenue par spectroscopie Raman en mesurant le CO_2 dissous dans la phase aqueuse est en accord avec le résultat du code de calcul de Bakker (1997). Les compositions globales des fluides crustaux sont présentées dans le diagramme ternaire H_2O ± CO_2 (±N_2±CH_4)± NaCl (Figure VI-39) et reportées dans le Tableau VI-9.

	Mole %		
Localités	H_2O	Gaz	Σ sel
Mottets	95.8	1.4	2.8
Bochard	95.6	1.1	3.3
Pte Améthystes	96.8	1.6	1.6
P.Kurz	94.5	3.5	2.0
C.Cristaux	97.5	1.4	1.1
P.Joseph	95.1	3.3	1.6
Hellbronner	96.8	1.4	1.8
Très les Eaux	96.4	1.4	2.2
La Gardette	95.3	2.8	1.9

Tableau VI-9 : Compositions globales moyennes des inclusions fluides analysées dans les fentes alpines des massifs cristallins externes du Mont-Blanc (en mole %)

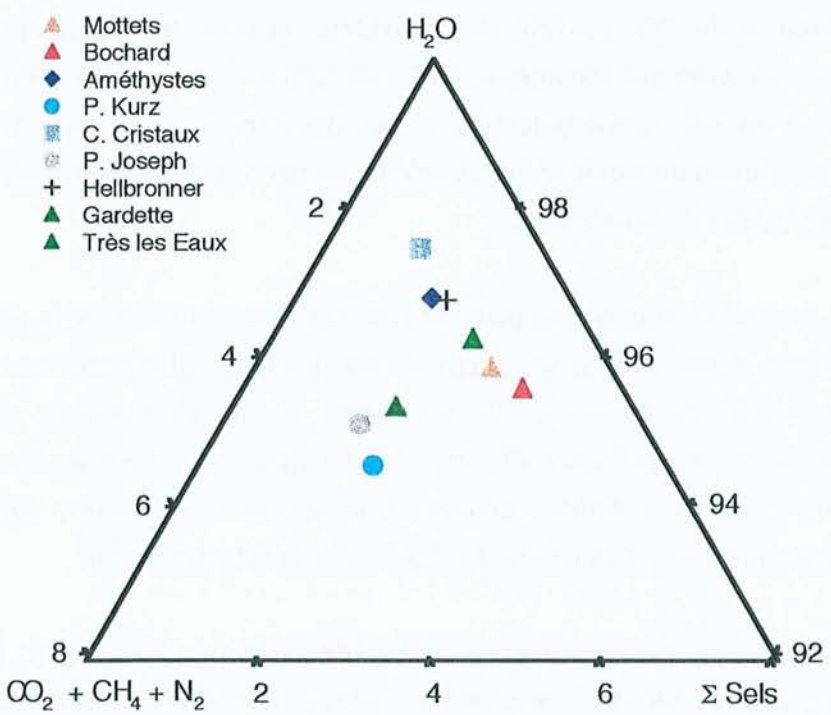


Figure VI-39 : Diagramme ternaire des compositions globales moyennes des inclusions fluides des quartz Q_1 des fentes alpines étudiées dans le massif du Mont-Blanc

Les compositions globales de l'ensemble des fluides analysés sont relativement homogènes. Les variations relatives des compositions sont faibles. H_2O varie de 94.5 (P. Kurz) à 95.5 mole% (C. Cristaux). Le contenu en gaz varie entre 3.5 mole% (P. Kurz) et 1.1 mole% (Bochard). Le CO_2 est le gaz dominant de la phase des volatils (excepté Bochard, où la moitié

de la phase vapeur est composée de CH_4). Enfin, les fluides les plus salés s'observent à Bochard (3.3 mole %).

On retrouve dans cette représentation (Figure VI-39), le *modèle à trois pôles* présentés précédemment. L'influence des sédiments est mise en évidence par une augmentation de la salinité à teneur en gaz constante :

☞ *Les fluides présents à La Gardettte et à Très les Eaux sont représentatifs des fluides sous influence sédimentaire. Le pôle le plus salé (riche en gaz) correspond à un fluide typique de celui de Bochard, soit un fluide plus profond et moins pollué par des circulations de fluides.* Le pôle le moins salé (le plus sodique) est caractérisé par le fluide du granite analysé dans les fentes de C.Cristaux et le pôle le plus salé par les fluides des Mottets et de La Gardette.

☞ On remarque par ailleurs une deuxième tendance de *mélange entre le pôle le plus dilué et un pôle enrichi en volatils et ceci à salinité constante.* Ce phénomène d'enrichissement en gaz est plus particulièrement observé pour les fluides des fentes de quartz localisées dans la zone de compression majeure du massif du Mont-Blanc (P.Kurz et P.Joseph).

Les fluides contenant du CO_2 peuvent être considérés comme les fluides présents lors de remontées de gaz au niveau des fractures et failles verticales (Poty et al., 1974). Ces variations des compositions en gaz, principalement celles des teneurs en CO_2, et des salinités, témoignent de l'évolution du fluide ayant circulé d'une part dans les sédiments et d'autre part dans le granite du massif du Mont-Blanc.

Les différences de composition de gaz peuvent être mises en relation avec la pétrographie des roches encaissantes. Ainsi, le CH_4 est identifié dans les échantillons provenant des cavités localisées à proximité de gneiss ou de sédiments et où des matières carbonées sont généralement présentes. *La présence de CH_4 dans les fluides est typique dans les fentes du massif du Mont-Blanc des fluides générés par les méta-sédiments affectés par un métamorphisme de faible degré* (anchizone jusqu'au faciès schistes verts).

Ces reconstitutions sont en accord avec celles obtenues par Poty et al. (1974) où les échantillons du massif du Mont-Blanc présentent près de 90% en H_2O et des teneurs en CO_2 ne dépassant pas 5% pour la même zone d'étude. Comme l'a remarqué Poty (1974), *la chimie des fluides des granites étudiés paraît donc peu variable.* Les origines des processus d'interaction entre les fluides percolants et le granite semblent donc être les mêmes.

3. Reconstitution de la composition chimique de la phase aqueuse des paléofluides

La combinaison des rapports cationiques (Na/K, Na/Li et Na/Ca), de la chlorinité (concentration en chlorure) et de la balance des charges dans la solution donne une estimation des proportions des éléments présents dans la phase aqueuse et/ou des estimations des concentrations de ces éléments.

L'équation de neutralité électrique : $m_{Na^+} + m_{K^+} + m_{Li^+} + 2 \times m_{Ca^{2+}} = m_{Cl^-}$

Pour les échantillons où le rapport Na/K n'a pu être obtenu ou uniquement pour un nombre limité d'inclusions fluides (Très les Eaux, P.Kurz et La Gardette), nous ferons l'hypothèse que ce rapport est identique à celui déterminé par la technique globale d'écrasement-lessivage, ceci afin de pouvoir comparer les différents sites et obtenir des données plus nombreuses.

Pour les échantillons où l'estimation de la chlorinité par spectroscopie Raman n'a pas été systématique (Bochard, P.Joseph et La Gardette), nous fixerons comme chlorinité pour chaque reconstitution, celle correspondant à la moyenne des inclusions fluides analysées (voir Annexe III).

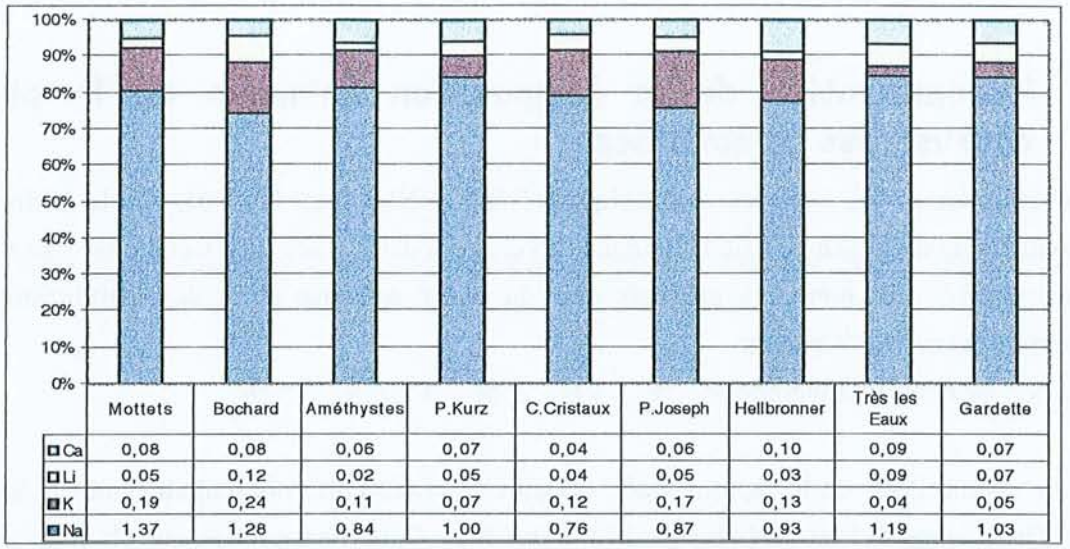
3.1. Compositions chimiques moyennes des paléofluides

Le cation majeur est dans tous les cas le sodium puisqu'il représente au minimum 74% des cations analysés (Bochard) et près de 85% pour les localités de P.Kurz, Très les Eaux et La Gardette (Figure VI-40 et Tableau VI-10). Les concentrations en sodium varient de 0.8 (C.Cristaux) à 14 mole/kg H_2O (Mottets).

Pour les échantillons localisés dans le granite (excepté celui de P.Kurz), le second cation est le potassium pour une proportion de 10 à 15% (0.1 à 0.17 mole/kg H_2O), puis le calcium (4-6%, soit des concentrations de 0.04 à 0.07 mole/kg H_2O sauf pour Hellbronner avec 0.1 mole/kg H_2O) et le lithium (2-4%, soit des concentrations de 0.02 à 0.05 mole/kg H_2O).

L'échantillon de Bochard présente les plus fortes contributions en lithium (près de 7%, avec une concentration de 0.12 mole/kg H_2O) dans la phase aqueuse. Ainsi, pour les localités situées à proximité des gneiss dans les massifs des Aiguilles Rouges et des Grandes Rousses (Très les Eaux et La Gardette), le potassium ne représente que 3 à 4% des cations majeurs, mais la proportion en lithium dépasse 5%.

Les fluides les plus riches en lithium sont donc situés à proximité des gneiss et des sédiments, et ils correspondent aux fluides les plus salés (Très les Eaux et Bochard).



	Mottets	Bochard	Améthystes	P.Kurz	C.Cristaux	P.Joseph	Hellbronner	Très les Eaux	Gardette
Ca	0,08	0,08	0,06	0,07	0,04	0,06	0,10	0,09	0,07
Li	0,05	0,12	0,02	0,05	0,04	0,05	0,03	0,09	0,07
K	0,19	0,24	0,11	0,07	0,12	0,17	0,13	0,04	0,05
Na	1,37	1,28	0,84	1,00	0,76	0,87	0,93	1,19	1,03

Figure VI-40 : Reconstitution moyenne (en mole/ kg H_2O) de la phase aqueuse (cations, LIBS) des inclusions fluides étudiées pour chaque localité, et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs

Ces compositions relatives de la phase aqueuse peuvent être comparées à celles obtenues d'après la technique globale de crush-leach (Tableau VI-10).

Proportions des différents cations d'après les données LIBS				
Localités	Na (%)	K (%)	Li (%)	Ca (%)
Mottets	81	11	3	5
Bochard	74	14	7	5
Pte Améthystes	81	11	2	6
P.Kurz	84	6	4	6
C.Cristaux	79	13	4	4
P.Joseph	76	15	4	5
Hellbronner	78	11	3	8
Très les Eaux	84	3	6	7
La Gardette	84	4	6	6
Proportions des différents cations d'après les données des lixiviats				
Localités	Na (%)	K (%)	Li (%)	Ca (%)
Mottets	80	10	3	7
Bochard	70	11	9	10
Pte Améthystes	81	12	2	5
P. Kurz	84	5	5	6
C. Cristaux	79	9	4	8
P. Joseph	77	13	4	6
Hellbronner	77	11	3	9
Très les Eaux	83	3	11	3
La Gardette	84	4	8	4

Tableau VI-10 : Compositions moyennes de la phase aqueuse (mole %) des inclusions fluides en pourcentages molaires relatifs d'après les données LIBS et celles des lixiviats

Les reconstitutions du contenu cationique des phases aqueuses obtenues par les deux techniques sont en bon accord, et spécialement pour les échantillons des localités de Hellbronner, Pte Améthystes, P.Kurz et P.Joseph. *Les variations observées entre leurs reconstitutions respectives ne dépassent pas 1% des compositions ainsi calculées.*
L'accord entre les deux techniques, pour les échantillons à une seule population d'inclusions fluides, contribue à valider cette nouvelle technique d'analyse localisée du contenu cationique des inclusions fluides.

3.2. Compositions chimiques des inclusions fluides individuelles

Il est essentiel de souligner ici que les données précédemment présentées sont des valeurs moyennées calculées sur tout l'échantillon, d'après les moyennes des rapports cationiques obtenues en LIBS et des salinités calculées par spectroscopie Raman (paragraphe 3.1). Or, nous avons vu précédemment que nous pouvions observer de grandes variations de rapports molaires sur un même échantillon, ou des populations d'inclusions fluides différentes. Il est donc important d'obtenir des données individuelles pour chaque inclusion étudiée, si toutes les données (rapports cationiques et salinité) sont disponibles.
Le nombre d'inclusions fluides dont la composition fluide est connue est donc plus petit au regard du nombre total d'inclusions fluides analysées. Les diagrammes présentent les compositions chimiques des fluides en pourcentages relatifs de chaque cation pour chaque inclusion fluide. Une enveloppe est représentée sur chaque diagramme ternaire afin de montrer l'estimation des erreurs attribuées à la technique d'analyse et du calcul de la reconstitution de la composition chimique du paléofluide.
De plus, il existe différentes représentations possibles permettant la mise en évidence de variations de compositions cationiques des fluides dans un échantillon. Si l'on considère toutes les données disponibles sur des inclusions fluides individuelles où les trois rapports cationiques sont connus, on peut alors avoir une vision détaillée inclusion par inclusion au sein d'un même fragment de quartz, lorsque l'on place chaque inclusion dans un diagramme ternaire qui peut être :

❶ Ca-K-Li
❷ Na-Li-K
❸ Na-Ca-K
❹ Li-Na-Ca

Ce type de représentation traduit les variations obtenues au sein d'un échantillon. Une représentation synthétique de ces quatre diagrammes ternaires est réalisée afin d'identifier les

variations des teneurs de l'un des cations au sein d'une population d'inclusions fluides. Enfin, le diagramme ternaire Na-Ca-Li sera plus détaillé (Figure VI-59).

Les échantillons P.Kurz, Très les Eaux, et La Gardette sont plus complexes à représenter dans de tels diagrammes, compte tenu que le rapport Na/K n'a pas pu être mesuré. Cependant, si l'on considère que les rapports Na/K obtenus sur les lixiviats des quartz sont représentatifs de nos échantillons, nous pouvons extrapoler ces données afin de les replacer dans les différents diagrammes ternaires.
Chaque point correspond donc à une inclusion fluide, mais il est nécessaire de lui associer des variations de compositions minimales. Ces variations sont consécutives aux erreurs des variations des rapports cationiques obtenus (voir Chapitre I). Les inclusions fluides présentes dans ces diagrammes ternaires sont représentées avec des variations minimales des molalités reconstituées. Ainsi, les variations obtenues sur les molalités déduites des rapports cationiques et de la salinité, dépendantes de la méthode de calcul, sont estimées à ± 15% pour le sodium et de l'ordre de 30% pour les autres cations.

3.2.1. Echantillon des Mottets

Les compositions des fluides des inclusions fluides des Mottets (Figure VI-41) sont relativement homogènes. Les concentrations en sodium varient de 1.2 à 1.7 mol/kg H_2O, en potassium, de 1.4 à 0.4 mol/kg H_2O. Le lithium montre des concentrations comprises entre 0.03 et 0.08 mole/kg H_2O et les concentrations en calcium varient de 0.03 à 0.07. On note dans le diagramme ternaire (Figure VI-42) une étalement des compositions entre les pôles Na et K. Cependant, il est important de remarquer que les inclusions fluides présentant des rapports cationiques Na/Ca faibles n'ont pas pu être représentées dans ce diagramme, compte tenu que les trois rapports cationiques n'ont pas été obtenus (Li et K non analysés). Cette illustration n'est donc pas totalement représentative de toutes les inclusions fluides analysées.

3.2.2. Echantillon de Bochard

Comme les concentrations en chlorure des inclusions fluides présentées n'ont pas toutes été testées en spectroscopie Raman, la concentration en chlorure est fixée pour ces inclusions fluides à 1.8 mol/kg H_2O. Les concentrations en sodium varient de 1.1 à 1.4 mole/kg H_2O en potassium, de 0.17 à 0.38 mole/kg H_2O. Les concentrations en lithium sont comprises entre 0.1 et 0.18 mole/kg H_2O et celles en calcium varient de 0.05 à 0.01 mole/kg H_2O.
La Figure VI-43 présente plusieurs inclusions fluides dont les teneurs en potassium sont plus importantes que la moyenne (7133E, D, BOCB, BOCJ). En effet, les rapports cationiques Na/K de ces inclusions sont inférieurs à 3.5 ce qui est irréaliste pour de tels fluides. Or une étude en microscopie optique sur les inclusions fluides du fragment de quartz montre que

certaines d'entre elles présentent des calcites (planches photographiques) et/ou de fins solides noirs (non identifiés). Ces inclusions contenant des solides ont pu fausser l'analyse.

Les reconstitutions de la phase aqueuse de ces inclusions (sans solides) restent très comparables.

Les inclusions fluides représentées dans le diagramme ternaire de la Figure VI-44 se regroupent en une population homogène, où la variation principale est marquée suivant l'axe Na-K. Aucune distinction entre les inclusions ne peut être faite, au regard des erreurs analytiques.

Figure VI-41 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (molalités des cations) des inclusions fluides des ***Mottets*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

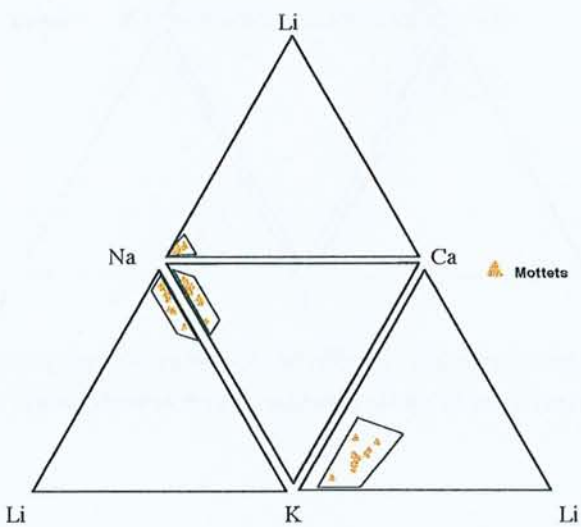


Figure VI-42 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides des ***Mottets***

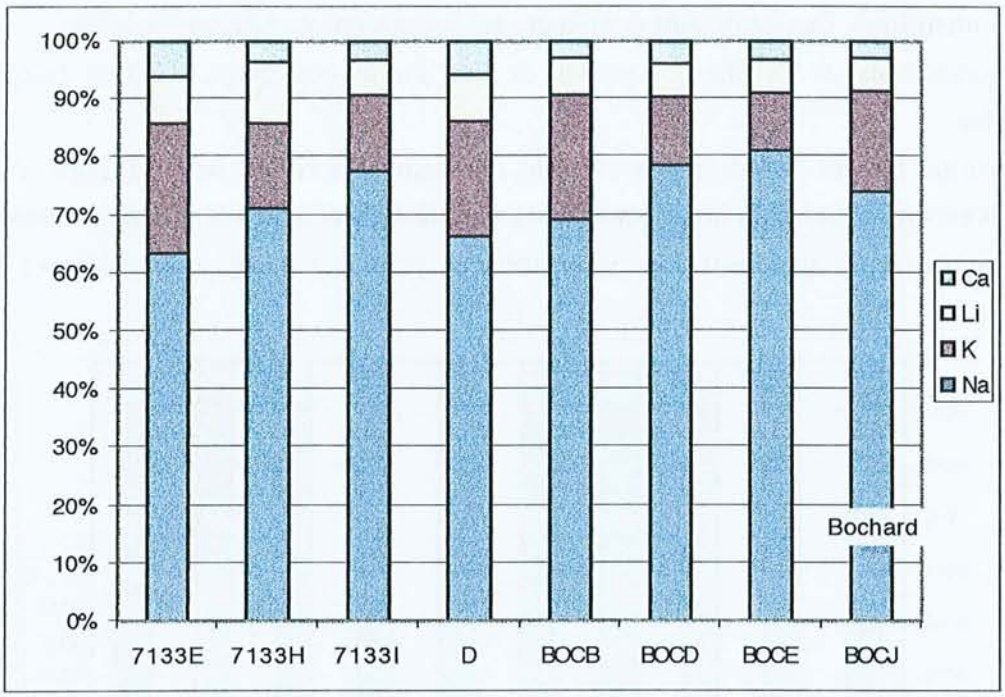


Figure VI-43 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Bochard*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

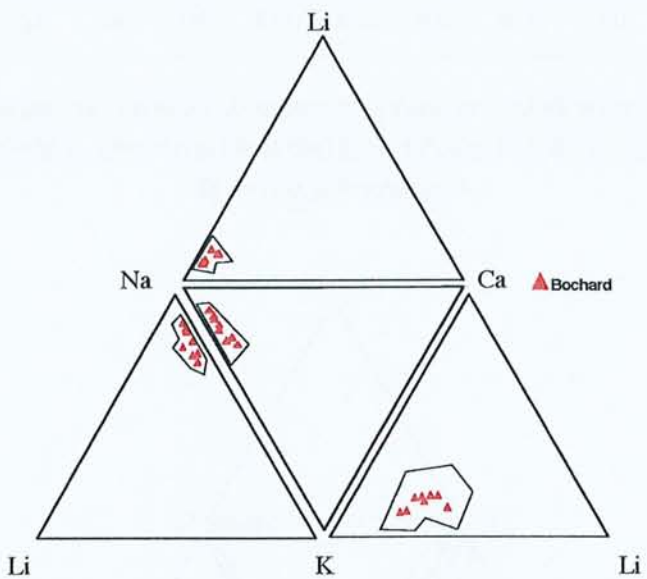


Figure VI-44 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Bochard***

3.2.3. Echantillon de quartz de Pte Améthystes

Les rapports cationiques Na/Li et Na/Ca étant élevés, il a été difficile d'obtenir les trois rapports souhaités sur de nombreuses inclusions fluides (Na/K), d'où le nombre faible d'inclusions fluides dont la composition chimique de la phase aqueuse a pu être reconstituée (Figure VI-45). Les concentrations en sodium varient de 0.8 à 1.1 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.07 à 0.15 mole/kg H_2O. Li montre des molalités comprises entre 0.01 et 0.03 mole/kg H_2O et celles de Ca varient de 0.04 à 0.11 mole/kg H_2O.

L'évolution principale des molalités des cations est observée dans le diagramme ternaire Ca-K-Li (Figure VI-46) où les compositions se distribuent le long de l'axe K-Ca .

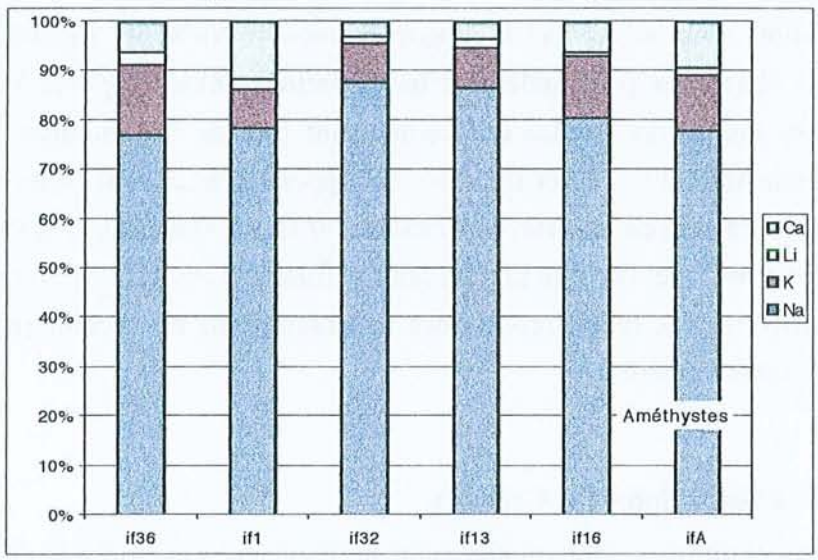


Figure VI-45 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Pte Améthystes*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

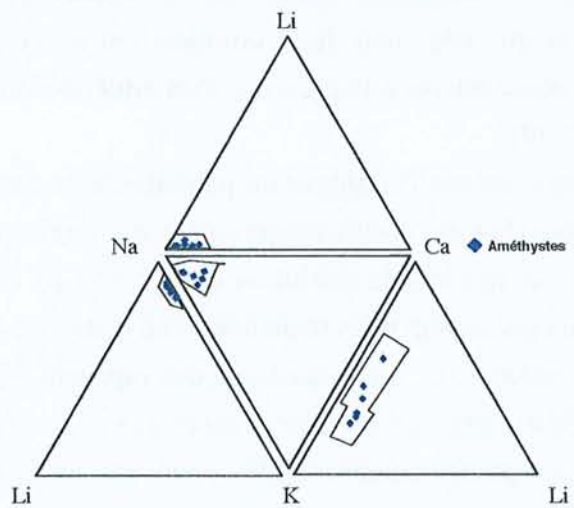


Figure VI-46 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Pte Améthystes***

3.2.4. Echantillon de P.Kurz

Ces inclusions fluides ont été analysées dans la première étape de l'étude (sans étude microthermométrique). Le rapport Na/K est relativement élevé et difficile à obtenir, aussi les données présentées dans la Figure VI-47 ont été calculées en faisant l'hypothèse que le rapport molaire Na/K est égal à 21.4 (données des lixiviats) et que la chlorinité du fluide est fixée à 1.2 mole/kg H_2O (données de spectroscopie Raman).

Les concentrations en sodium varient de 0.7 à 1.0 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.03 à 0.05 mole/kg H_2O. Le lithium montre des concentrations comprises entre 0.03 et 0.1 mole/kg H_2O et le calcium des concentrations de 0.04 à 0.2 mole/kg H_2O.

Pour cet échantillon, nous avons fixé le rapport cationique Na/K des inclusions fluides, par conséquent nous observons principalement les variations entre les pôles Na et Li (Figure VI-48). Certaines inclusions fluides de P.Kurz sont loin de la tendance générale, et en particulier les inclusions if7, if10 et if13, où les rapports Na/Ca sont inférieurs à 5, ce qui entraîne des concentrations en calcium supérieures à 0.15 mol/kg H_2O. Ces valeurs sont trois fois plus importantes que les autres inclusions fluides (environ 50 mmole/ kg H_2O). Cependant, la majorité des inclusions fluides se situent dans un secteur restreint pour les différents diagrammes ternaires.

3.2.5. Echantillon de C.Cristaux

Les compositions chimiques sont relativement homogènes. Les concentrations en sodium varient de 0.5 à 0.85 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.09 à 0.25 mole/kg H_2O. Le lithium et le calcium présentent des concentrations comprises entre 0.02 et 0.11 mole/kg H_2O.

Cependant, on note que des inclusions fluides de C.Cristaux présentent des teneurs en potassium importantes, et qui s'écartent de la composition moyenne (if4, if22, 8719m et 8719n), qui peuvent être consécutives à la présence d'un minéral riche en potassium dans leur phase aqueuse (Figure VI-49).

La représentation des compositions chimiques du paléofluide de l'échantillon de C.Cristaux, dans le diagramme ternaire (Figure VI-50) suggère deux évolutions des compositions. L'une entre les cations Na et Li et la seconde évolution entre Na et K. Une partie des inclusions fluides de Col des Cristaux présentent deux tendances bien distinctes avec l'une entre les pôles K-Ca et l'autre entre les pôles K-Li. Les variations des rapports Na/K peuvent découler de déséquilibres avec les feldspaths, ou on peut penser que l'on a analysé des fluides non synchrones. Cependant, ce type de variation semble plutôt être le résultat d'une évolution de la composition cationique du paléofluide ayant circulé dans la cavité.

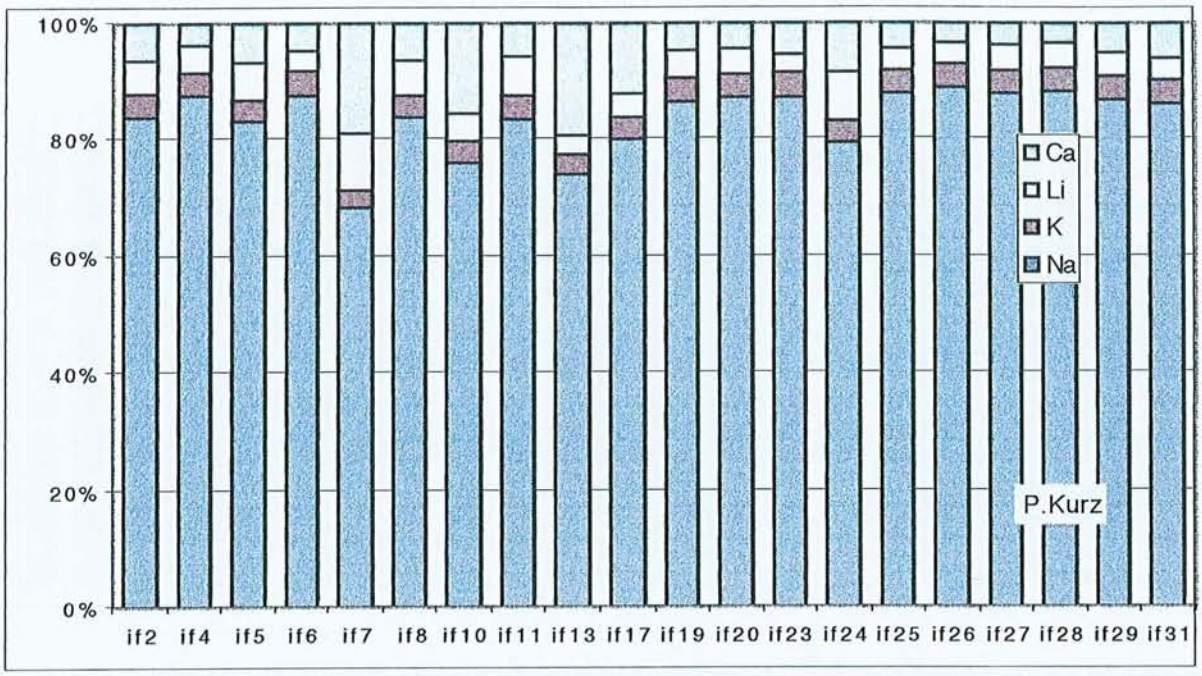


*Figure VI-47 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de **P.Kurz** et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

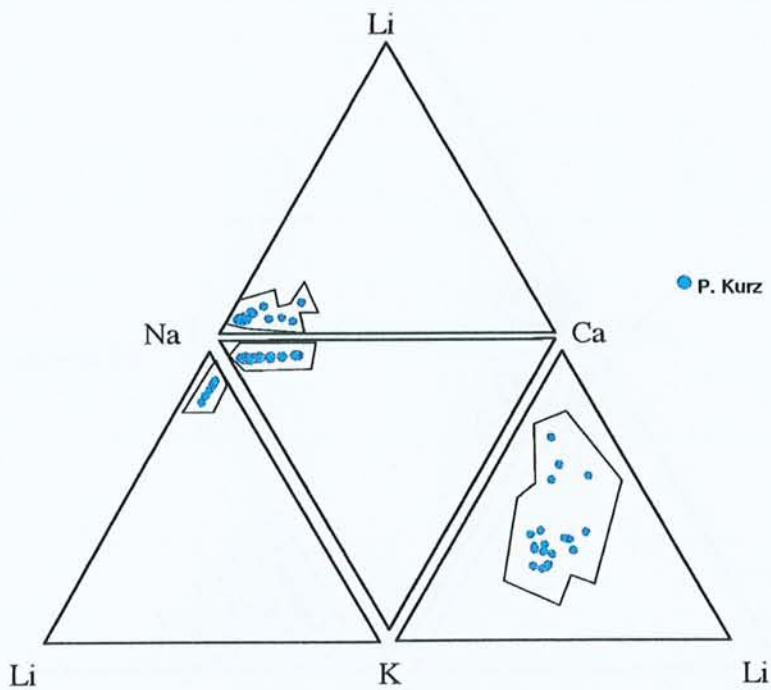


*Figure VI-48 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de **P.Kurz***

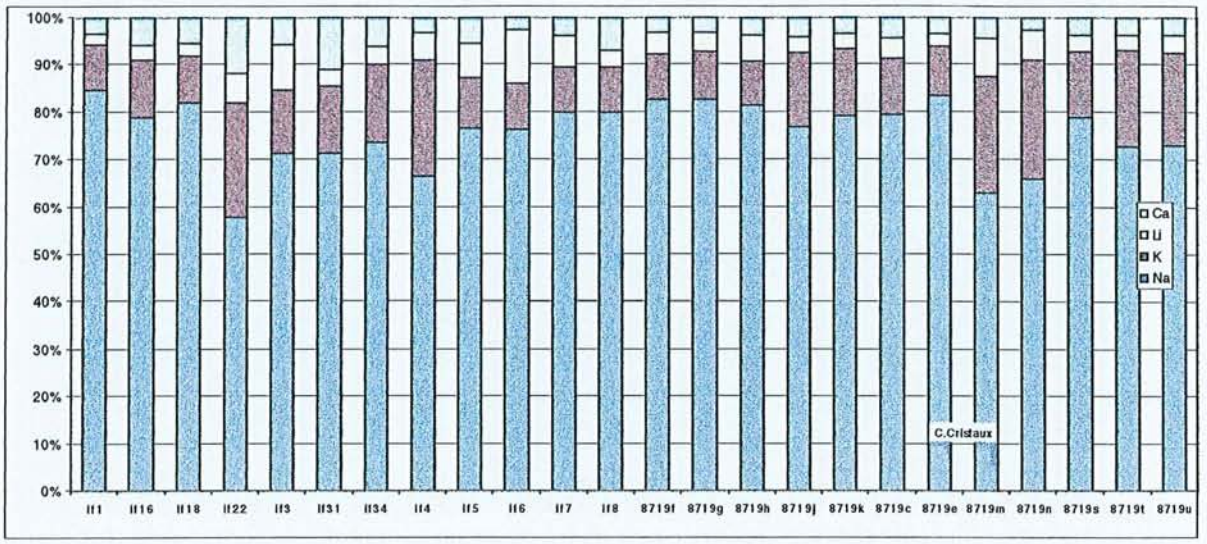


Figure VI-49 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***C.Cristaux*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

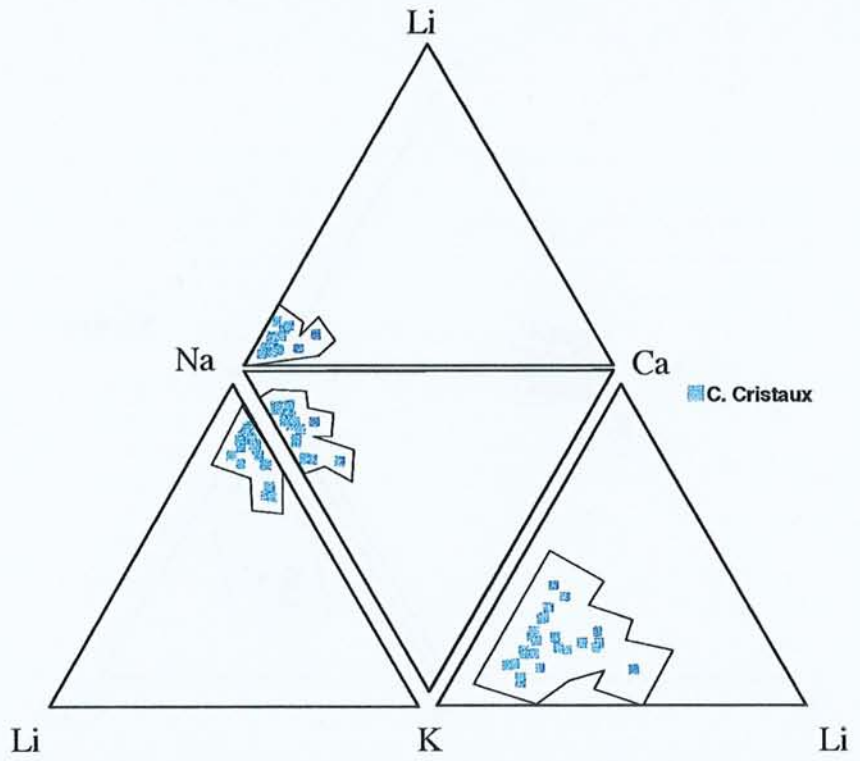


Figure VI-50 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***C.Cristaux***

3.2.6. Echantillon de P.Joseph

Ces inclusions fluides de P.Joseph ont été analysées dans la première étape de l'étude (sans étude microthermométrique), aussi la concentration en chlorure a été fixée à 1.2 d'après la moyenne obtenue en spectroscopie Raman (mole/kg H_2O).

Les concentrations en sodium varient de 0.8 à 0.9 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.13 à 0.26 mole/kg H_2O. Le lithium montre des concentrations comprises entre 0.02 et 0.06 mole/kg H_2O et le calcium des concentrations entre 0.05 à 0.07 mole/kg H_2O.

Les concentrations des cations sont très proches les unes des autres, et témoignent d'une homogénéité de composition chimique des fluides piégés dans le quartz (Figure VI-51).

Les compositions cationiques des inclusions fluides (Figure VI-52) reportées dans les différents diagrammes ternaires se positionnent dans un secteur relativement restreint ce qui confirme qu'une seule population d'inclusions fluides est représentée et dont la variation de composition cationique est limitée.

3.2.7. Echantillon de Hellbronner

De même que pour l'échantillon précédent de P.Joseph, les compositions chimiques sont très homogènes pour les inclusions fluides présentées (Figure VI-53).

Les concentrations en sodium varient de 0.97 à 1.1 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.12 à 0.19 mole/kg H_2O. Li montre des concentrations comprises entre 0.03 et 0.05 mole/kg H_2O et celles de Ca varient de 0.03 à 0.07 mole/kg H_2O.

Les compositions chimiques sont très similaires, et leurs représentations dans les différents diagrammes ternaires témoignent d'une faible évolution du fluide vers un pôle à tendance calcique (Figure VI-54).

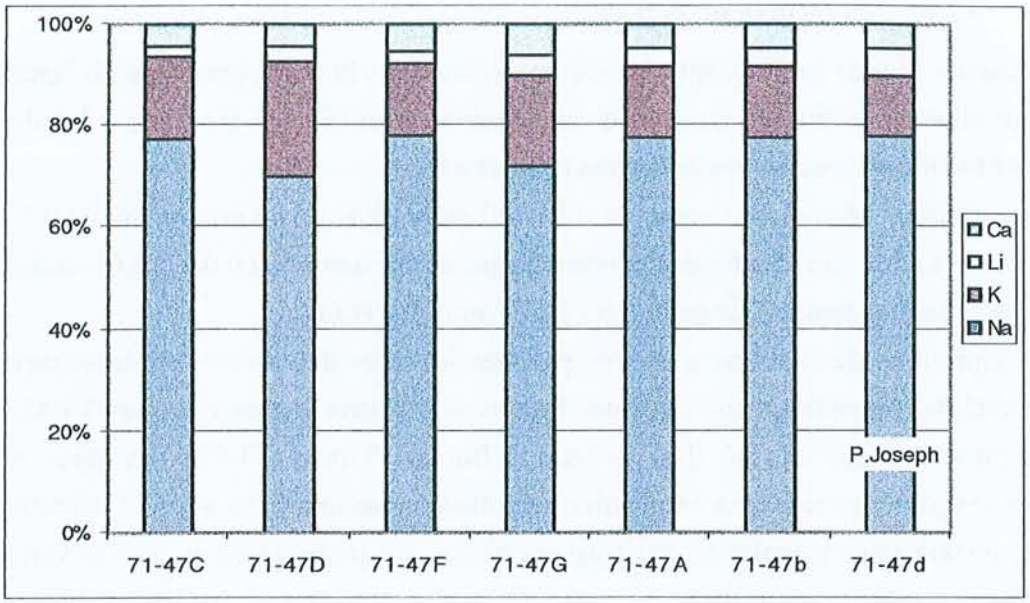


Figure VI-51 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***P.Joseph*** *et représentés schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

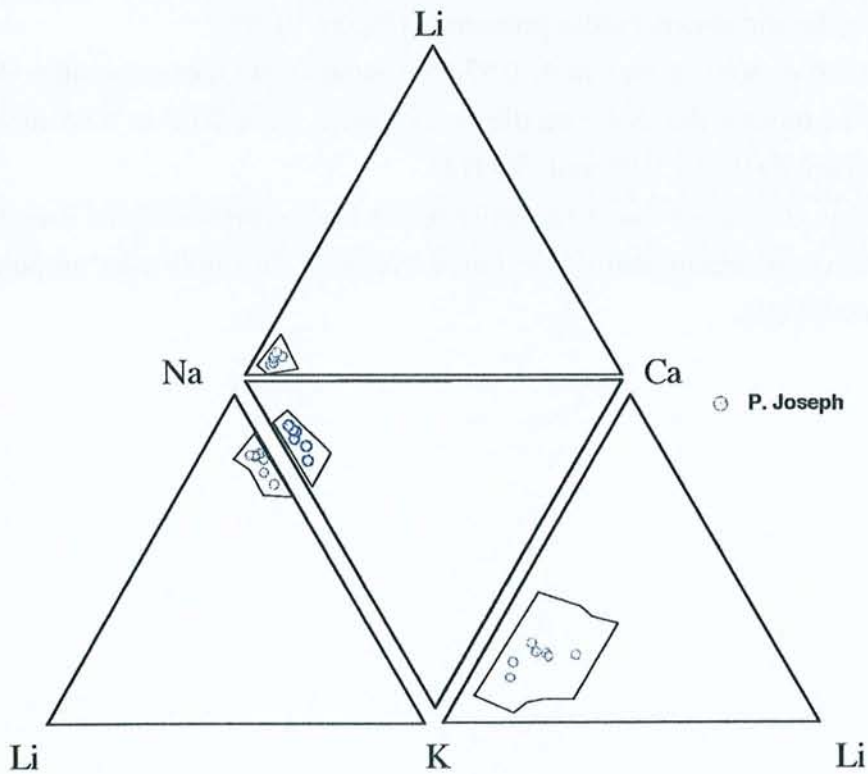


Figure VI-52 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***P.Joseph***

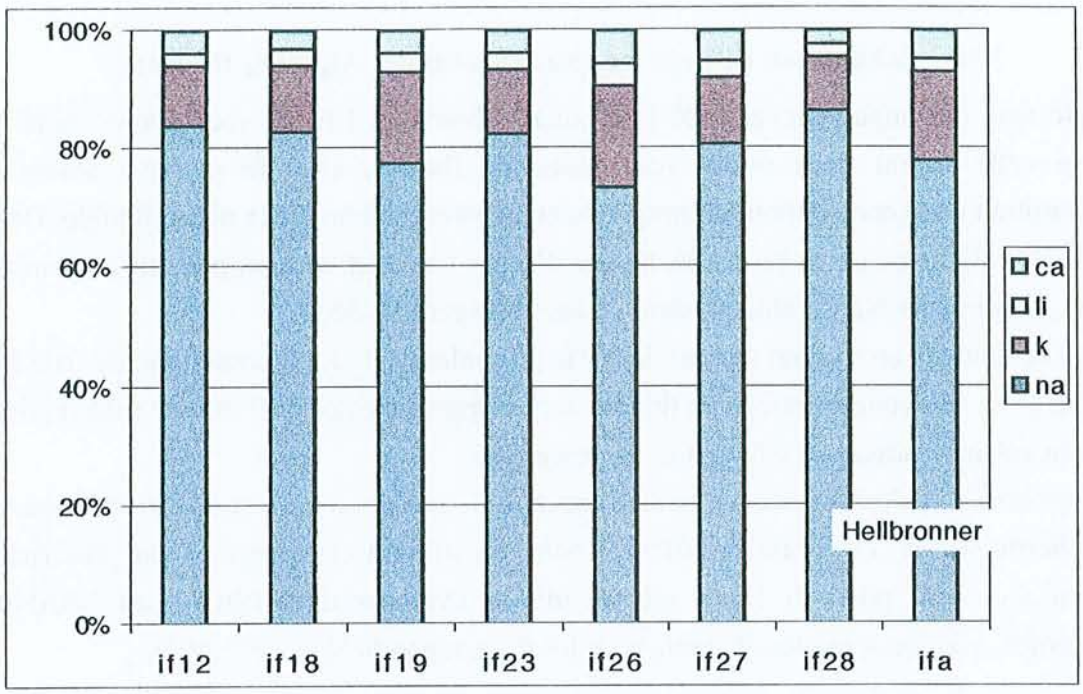


*Figure VI-53 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de **Hellbronner** et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

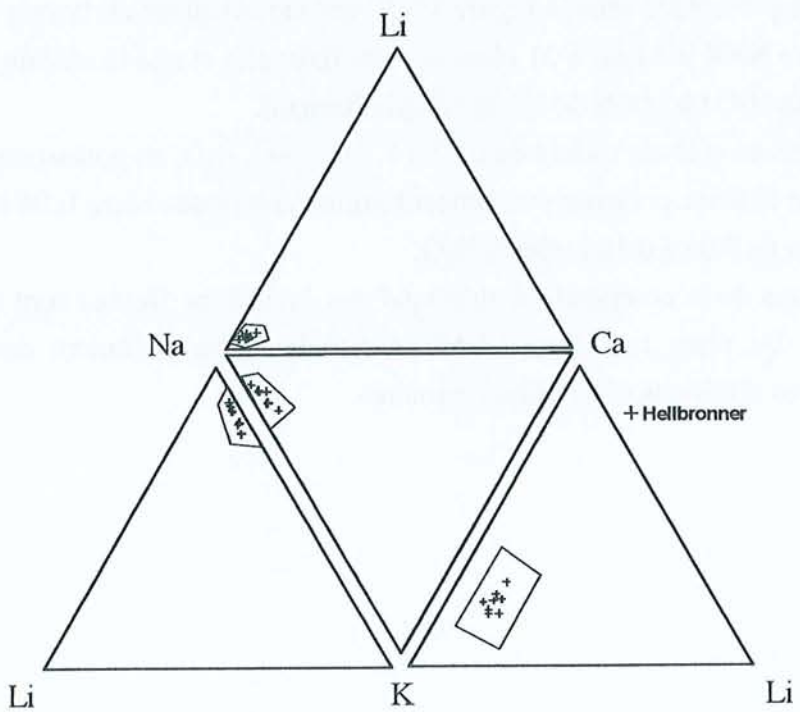


*Figure VI-54 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de **Hellbronner***

3.2.8. Echantillon de Très les Eaux (massif des Aiguilles Rouges)

Compte tenu du rapport élevé Na/K (30, jamais obtenu en LIBS), nous avons choisi de le fixer à cette valeur pour toutes les inclusions fluides, afin de pouvoir obtenir une reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase liquide. De plus, les concentrations en chlorure des inclusions fluides ont été fixées en prenant en compte les rapports cationiques Na/Ca obtenus dans celles-ci (Figure VI-55).

Les concentrations en sodium varient de 0.9 à 1.3 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.03 à 0.04 mole/kg H_2O. Les concentrations en lithium sont comprises entre 0.03 et 0.27 mole/kg H_2O et celles en calcium varient de 0.05 à 0.26 mole/kg H_2O.

Deux groupes d'inclusions fluides se distinguent à nouveau, comme nous l'avons observé en microthermométrie. Un premier pôle est riche en lithium et le second est plus riche en calcium. Ces deux pôles de fluide ont été mis en évidence dans l'étude des distributions précédentes, avec deux modes distincts pour les deux rapports Na/Li et Na/Ca.

3.2.9. Echantillon de La Gardette (massif des Grandes Rousses)

Ces inclusions fluides ont été analysées dans la première étape de l'étude (sans étude microthermométrique). De plus le rapport Na/K est relativement élevé et difficile à obtenir, aussi les données présentées dans la Figure VI-57 ont été calculées en faisant l'hypothèse que le rapport molaire Na/K est égal à 21 (données des lixiviats) et que la chlorinité du fluide est fixée à 1.3 mol/kg H_2O (données de spectroscopie Raman).

Les concentrations en sodium varient de 0.97 à 1.1 mole/kg H_2O, en potassium, de 0.03 à 0.04 mole/kg H_2O. Le lithium présente des concentrations comprises entre 0.04 et 0.12 mole/kg H_2O et le calcium de 0.06 à 0.12 mole/kg H_2O.

Les reconstitutions de la composition chimique des inclusions fluides sont très semblables (Figure VI-57). De plus, la Figure VI-58 illustre le faible étalement des compositions chimiques dans les différents diagrammes ternaires.

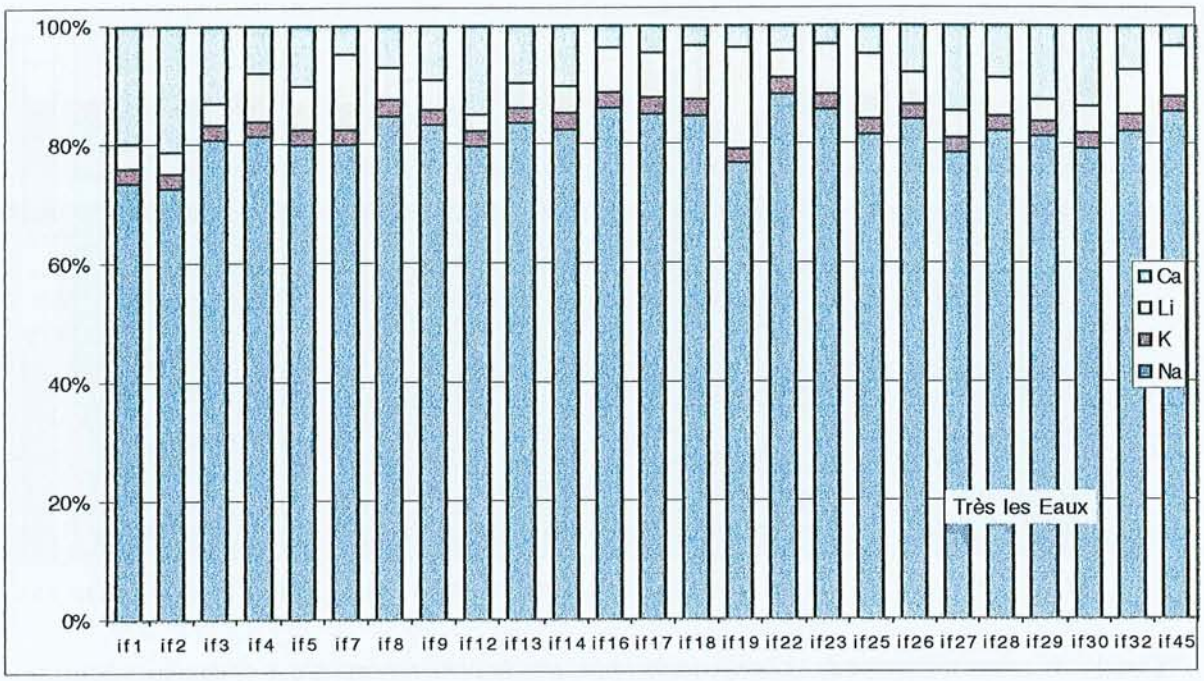


Figure VI-55 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***Très les Eaux*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

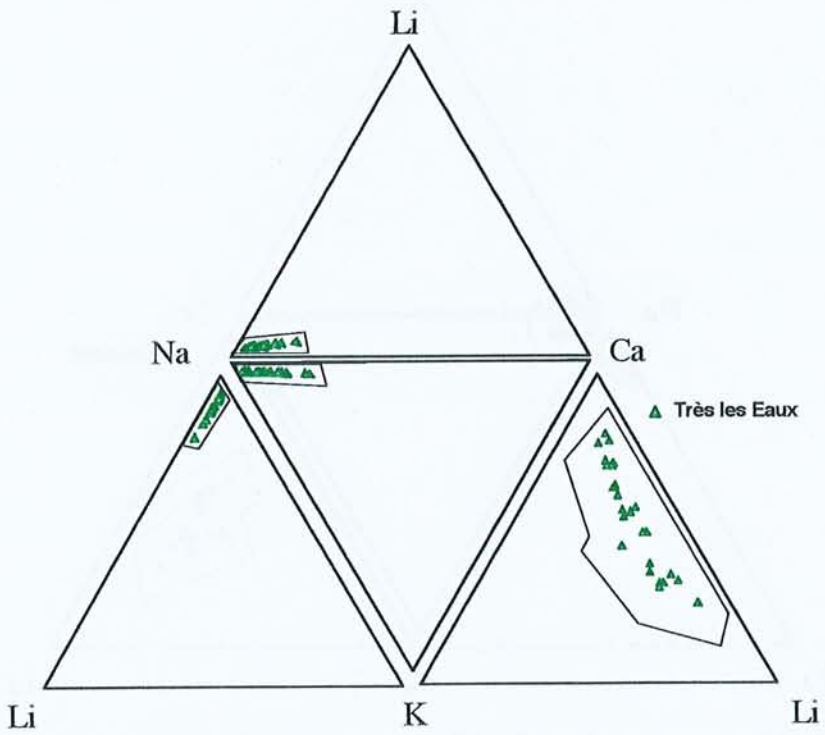


Figure VI-56 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***Très les Eaux***

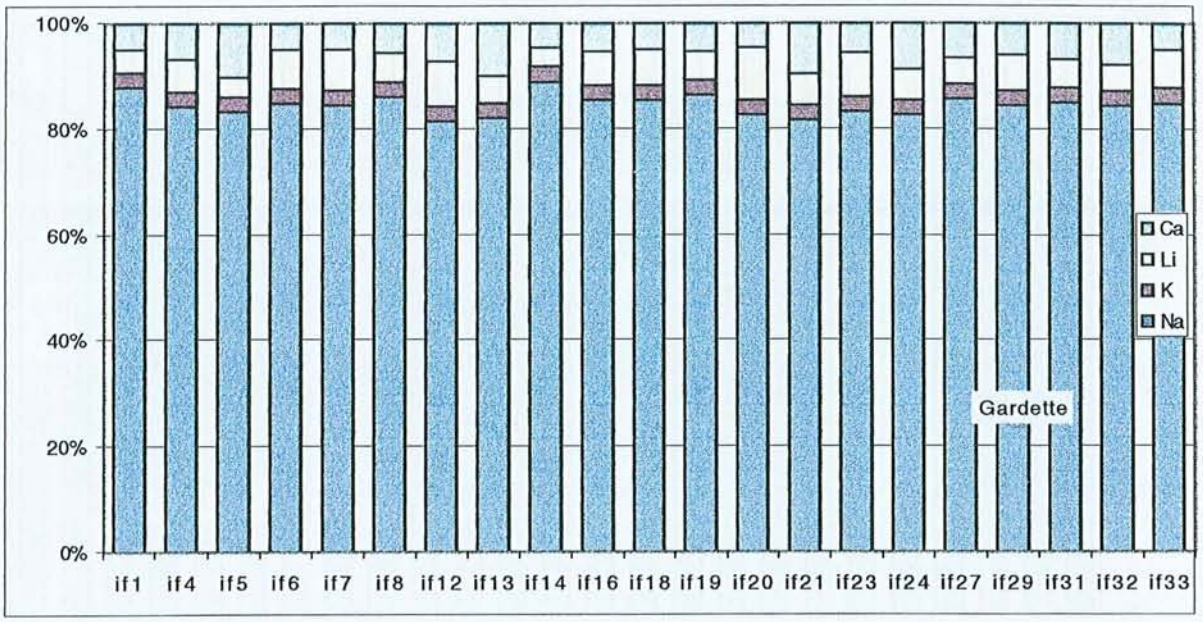


Figure VI-57 : Reconstitution de la composition chimique du contenu cationique de la phase aqueuse (mole/kg H_2O) des inclusions fluides de ***La Gardette*** *et représentée schématiquement sous forme de pourcentages relatifs*

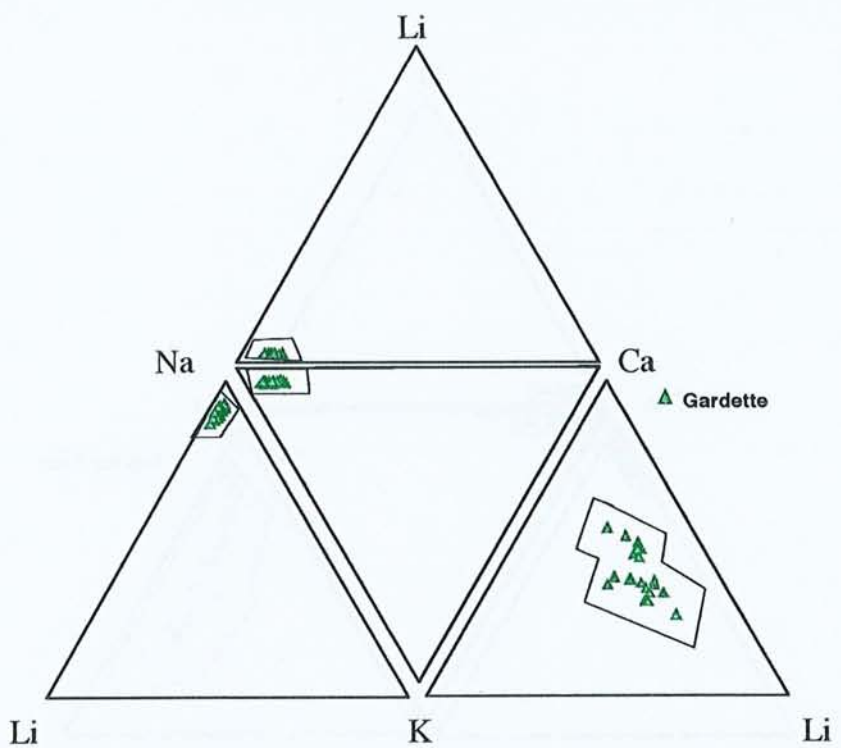


Figure VI-58 : Diagramme combiné des différents ternaires obtenus pour les compositions des éléments présents dans la phase aqueuse des inclusions fluides de ***La Gardette***

3.3. Évolution de la chimie des fluides piégés dans les quartz des cavités alpines des massifs cristallins externes

Les reconstitutions des fluides piégés dans les quartz des fentes alpines du Massif du Mont-Blanc, dans le diagramme ternaire Na-Ca-Li, permettent de mettre en évidence les différents pôles déjà observés (Figure VI-59 et Figure VI-60). On retrouve le pôle (A) riche en lithium, le pôle (B) riche en calcium et le pôle à dominance sodique (C). L'influence des pôles est plus ou moins marquée selon les localités étudiées. Ainsi, le fluide des quartz de P.Joseph semble être moins influencé par les différents pôles. Au contraire, les fluides des Mottets, de Pte Améthystes ou de Hellbronner présentent des évolutions de compositions chimiques plus marquées, essentiellement vers le pôle calcique (B). Nous pouvons noter que le fluide de C.Cristaux est particulièrement affecté par la présence des deux pôles (A, lithium) et (B, calcium), les circulations de fluide dans cette localité ont été probablement plus prononcées.

Il ne semble donc pas exister un réservoir homogène, mais plutôt un phénomène de mélange local à partir des trois pôles fluides. Ces processus ont probablement lieu par intermittence et lors de pulses locaux. Cette hypothèse a été par ailleurs développée par Kirschner et al. (1999) concernant les migrations de fluides dans les massifs de l'Aar et du Gotthard (Alpes suisses). Les auteurs proposent une *migration des fluides par des failles*. Ces fluides, à dominance aqueuse, seraient alors issus de la déshydratation des roches sédimentaires et de réactions métamorphiques "prograde" dans la zone d'enracinement des nappes. Ces fluides ont alors été chenalisés le long du charriage profond. Kirschner et al. (1999) concluent sur l'existence d'un système hydrogéologique interconnecté de conduits étroits largement étendus. Ces chenaux transportent les fluides depuis les sédiments subductés vers la marge de l'avant-pays de l'orogène. Le phénomène de *déshydratation de sédiments* (mésozoïques), est par ailleurs envisagé par Polliand et Moritz (1999), comme étant la source des fluides minéralisateurs dans le massif des Aiguilles Rouges. Les fluides issus de ce processus seraient canalisés le long des failles majeures du massif, et ramenés en surface suite à des phénomènes tectoniques. Cette circulation prendrait place le long des nappes. De plus, ces sédiments seraient la source la plus probable en strontium, barium, soufre et métaux.

Cependant, on peut noter une homogénéité du point de vue de la salinité des fluides sur la plus grande partie du massif du Mont-Blanc, qui peut s'expliquer par une minéralogie des gneiss ou des granites très constante, une variation importante de salinité ne peut donc pas en résulter. Les fluides peuvent circuler dans des chenaux jusqu'à leur endroit de piégeage et la roche encaissante, très percolée, n'impose pas ses propres rapports cationiques.

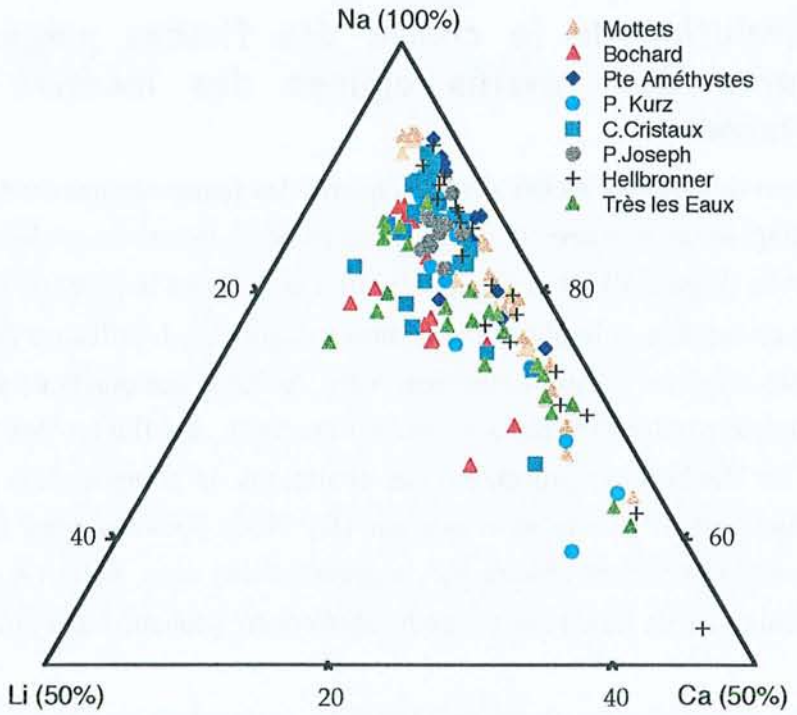


Figure VI-59 : Diagramme ternaire Na-Ca-Li des compositions chimiques des inclusions fluides des quartz du massif du Mont-Blanc

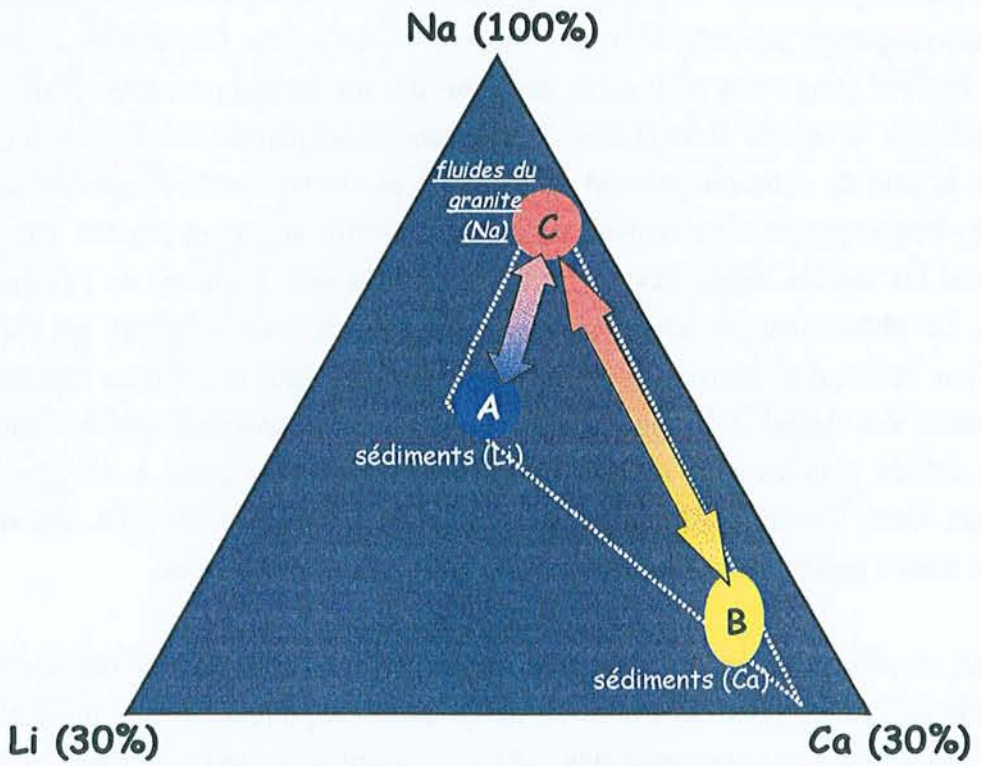


Figure VI-60 : Diagramme schématique Na-Ca-Li des compositions chimiques des fluides les quartz des fentes du Mont-Blanc

3.4. Concentrations en éléments majeurs le long du profil d'étude choisi

Un graphique montrant les contenus ioniques des fluides est présenté dans la Figure IV-61. Les contenus en potassium sont variables, le plus élevé dans les gneiss à Bochard (0.25 mol/kg H_2O) et dans les granites à P. Joseph (0.17 mol/kg H_2O), les plus faibles sont observés dans les massifs des Aiguilles Rouges et des Grandes Rousses (0.04 mol/kg H_2O),

Les variations des contenus en Ca sont moins marquées que celles en K. Quel que soit le contexte géologique, les teneurs sont comprises entre 0.04 et 0.10 mol/kg H_2O.

Les teneurs en Li sont relativement constantes pour les fluides des quartz du granite et sont de l'ordre de 0.04 mol/kg H_2O. Il est intéressant de noter des teneurs élevées en Li qui peuvent atteindre 0.13 mol/kg H_2O pour les fluides de Bochard. Ce dernier fluide semble bien caractériser le fluide le moins influencé par les circulations d'autres fluides ; ce fluide étant le plus salé.

Les contenus en Cl et Na traduisent l'évolution de la salinité. Les fluides salés sont observés dans les encaissants à gneiss et proches des sédiments. Les fluides qui présentent une salinité quasi constante sont localisés dans les fentes du granite.

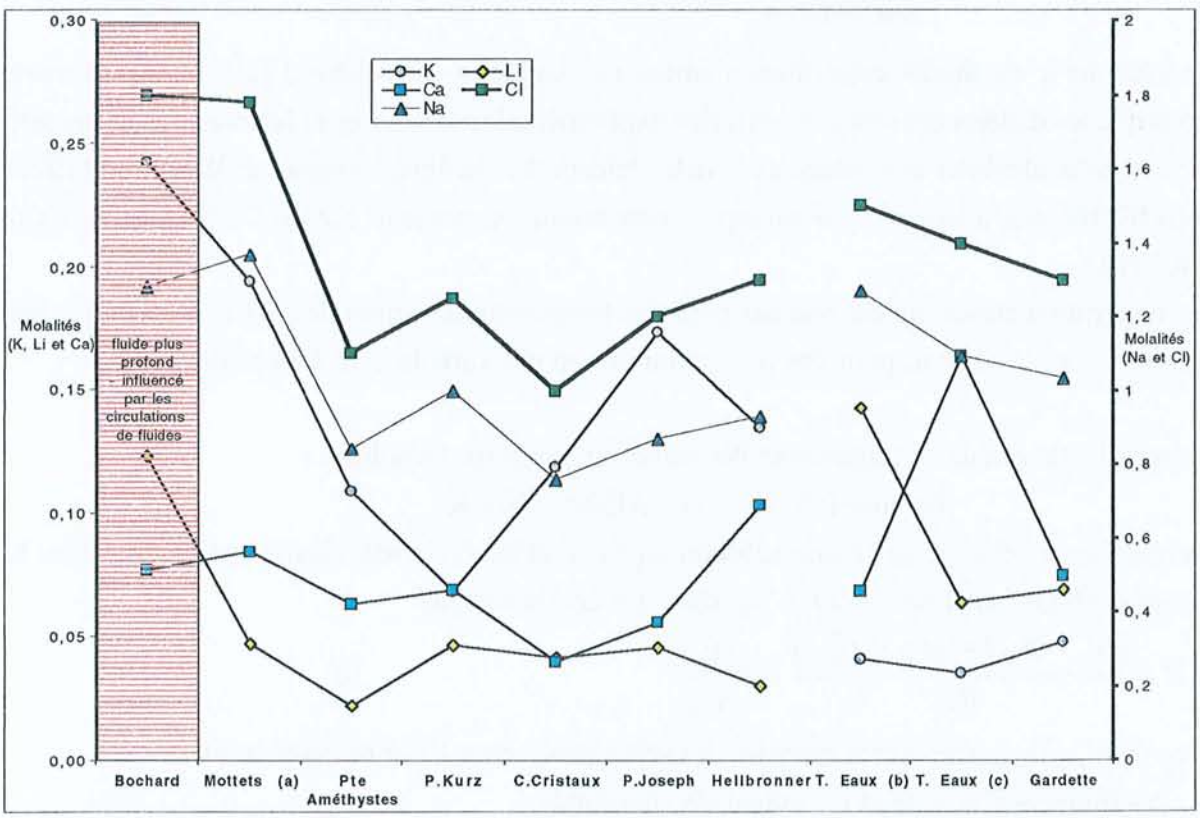


Figure IV-61 : Molalités (par kg H_2O) moyennes des cations et du chlore dans les paléofluides étudiés (Mottets (a)=population if à Na/Ca élevé ; T.Eaux(b)= population if à Ca/Li<1 ; T.Eaux(c)= population if à Ca/Li>1)

4. Implications géochimiques

4.1. Application à la géothermométrie

4.1.1. Les différents géothermomètres et leurs principes

Différents géothermomètres utilisant les données géochimiques sur les fluides ou des rapports cationiques en solution, ont été proposés dans la littérature (Fournier et Truesdell, 1973, Lagache et Weisbrod, 1977, Fournier et Potter, 1979, Fouillac et Michard, 1981). Plus récemment ces données ont été synthétisées par Verma et Santoyo (1997). Les géothermomètres empiriques sont basés sur des données des fluides de systèmes géothermiques. Les résultats concernent globalement les équilibres solution-roche, et leur résultante en milieu naturel. En revanche, le géothermomètre de Lagache et Weisbrod (1977) est uniquement fondé sur des données expérimentales.
Plusieurs géothermomètres cationiques sont présentés dans les paragraphes suivants.

a. Le géothermomètre Na/K : le système « Deux feldspaths alcalins-KCl-NaCl-H_2O »

Ce système a été étudié expérimentalement par Lagache et Weisbrod (1977). Après avoir remarqué les différences entre les données expérimentales existantes et les mesures effectuées sur des eaux alcalines coexistant avec deux feldspaths alcalins, Lagache et Weisbrod (1977) ont effectué des analyses systématiques concernant le système $KAlSi_3O_8$-$NaAlSi_3O_8$-KCl-NaCl-H_2O.
Les expérimentations ont été menées pour des températures variant de 300°C à 660°C, et des pressions de 0.2 à 2kbar, pour des concentrations en chlorure de 0.05 à 14 mole/kg H_2O.

L'approche théorique de Lagache et Weisbrod est basée sur l'équilibre :

$$\text{Orthose (Or)} + Na^+ \leftrightarrow \text{Albite (Ab)} + K^+$$

La réaction d'échange entre une solution aqueuse et un feldspath alcalin est étudiée dans le système Ab-Or-NaCl-KCl-H_2O. L'équilibre est atteint lorsque

$$\ln C = \frac{(\mu_{Or} - \mu_{Ab}) - (\mu^*_{K^+} - \mu^*_{Na^+})}{RT} - \ln \frac{\dot{\nu}_{K^+}}{\dot{\nu}_{Na^+}} \qquad 30$$

avec $C=m_{KCl}/m_{NaCl}$ (molalités globales des sels aqueux dans l'état de référence)
ν : coefficients d'activité et μ : potentiels chimiques
On pose alors $J = \ln \frac{a_{Or}}{a_{Ab}}$ comme fonction d'énergie libre le long de la courbe du solvus.

La synthèse des résultats permet la mise en place d'une droite pouvant se réduire à l'équation suivante (Figure VI-62):

$$\ln C_{max} - J = \frac{219}{T} + 1{,}314 \qquad 31$$

L'équation 31 permet alors d'obtenir une estimation de la température de piégeage du fluide, si l'on suppose qu'il existe un équilibre entre le fluide et les deux feldspaths.

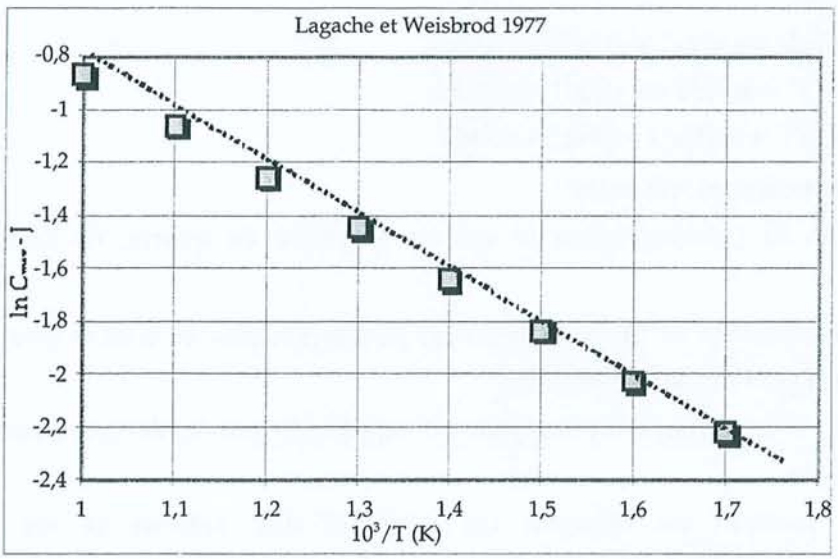


Figure VI-62 : Droite de détermination des températures d'équilibre du système Ab-Or-NaCl-KCl-H_2O étudié par Lagache et Weisbrod (1977)

b. Le géothermomètre Na-K-Ca

Le géothermomètre de Fournier et Truesdell (1973) est basé sur une étude empirique des températures d'équilibre eau-roche. Elle est basée en effet, sur les concentrations molaires en sodium, potassium et calcium, de fluides naturels. La gamme de températures concernée est de 4 à 340°C.

L'équilibre utilisé pour le calcul des températures ne fait pas intervenir de nombreux minéraux, ce qui peut expliquer des écarts à la droite pour certaines eaux qui sont en équilibre avec d'autres minéraux que des feldspaths. Or, il existe des possibilités infinies de relation entre Na et K en fonction de la température et des minéraux qui peuvent contrôler la composition de la solution étudiée. Les auteurs prennent l'exemple d'une réaction avec un plagioclase s'altérant en présence de feldspath potassique. Il y a alors libération de Na^+ et Ca^{2+}, dans un équilibre de type :

$$K^+ + Na_xCa_y\text{plagioclase} + 4y\text{Qz} \leftrightarrow K - \text{feldspath} + xNa^+ + yCa^{2+}$$

Il faut noter que dans la plupart des systèmes naturels, la quantité de calcium est contrôlée par un carbonate tel que la calcite dans des conditions de température, pression partielle de CO_2 et pH donnés. Toutefois son influence sur le géothermomètre Na-K reste peu importante à faible concentration. Les relations Na-K-Ca pourront être considérées uniquement par l'utilisation de réactions entre silicates bien que la quantité absolue de calcium dissous puisse être contrôlée par la solubilité de carbonate. Les équilibres possibles entre ces trois éléments et des solides seront les suivants :

$(x+2y)\mathrm{K}^+ + \text{solide} \leftrightarrow x\mathrm{Na}^+ + y\mathrm{Ca}^{2+} + \text{solide}$

$(2y-x)\mathrm{K}^+ + x\mathrm{Na}^+ + \text{solide} \leftrightarrow y\mathrm{Ca}^{2+} + \text{solide}$

$(x-2y)\mathrm{K}^+ + y\mathrm{Ca}^{2+} + \text{solide} \leftrightarrow x\mathrm{Na}^+ + \text{solide}$

Si l'on fait les hypothèses suivantes :

① saturation en Si (généralement le cas en présence de quartz, de calcédoine ou de cristobalite)

② présence d'aluminium se trouvant dans les phases solides, et dont la phase aqueuse est négligeable (au regard des autres cations)

③ la formation d'un minéral hydroxyde est équilibrée par la décomposition d'un autre minéral hydroxyde.

Les résultats mettant en relation les rapports des cations et les températures ($\log\left(\frac{\mathrm{Na}^+}{\mathrm{K}^+}\right)+\beta\log\left(\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}^{++}}}{\mathrm{Na}^+}\right)$ en fonction de T(°C)), se placent le long d'une droite et la forme générale de l'équation du géothermomètre est alors :

$$\log\mathrm{K}^* = \log\left(\frac{\mathrm{Na}^+}{\mathrm{K}^+}\right)+\beta\log\left(\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}^{++}}}{\mathrm{Na}^+}\right) \qquad 32$$

Les concentrations de l'équation 32 sont données dans l'échelle des molalités, et β=1/3 si $\log\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}^{++}}}{\mathrm{Na}^+}<0$, sinon β=4/3.

Il est important de noter que ce géothermomètre n'est pas applicable aux eaux riches en sulfate (comme les eaux acides) et pauvres en chlore.

Le rapport Na/K peut être utilisé pour l'estimation des températures pour des eaux neutres et alcalines, ou pour des eaux dont le rapport $\log\frac{\sqrt{\mathrm{Ca}^{++}}}{\mathrm{Na}^+}$ est inférieur à 0.5.

c. Le géothermomètre Na-Li

Le géothermomètre Na/Li a été défini sur des eaux naturelles par Fouillac et Michard (1981) et repris par Verma et Santoyo (1997). Deux équations de régression sont disponibles suivant la teneur en chlore des solutions étudiées (supérieures ou inférieures à 0.3 mole). Leurs travaux sont basés sur de nombreuses données acquises sur des eaux de réservoirs

géothermiques. Il est essentiel de signaler que ce géothermomètre empirique n'est valide que dans la gamme de température allant de 50 à 320°C.

4.1.2. Géothermométrie appliquée aux fluides alpins étudiés

L'obtention des rapports cationiques Na/K et Na/Ca de la phase liquide contenue dans les inclusions fluides naturelles permet l'utilisation des géothermomètres précédemment décrits. L'estimation des températures d'équilibre fluide-roche, par l'étude des inclusions fluides, est de première importance pour la reconstitution des conditions pression-température de circulations fluides et pour contraindre toute modélisation des interactions eau-roche.

L'exploitation des différents géothermomètres sera faite sur la base des paragenèses observées dans les cavités des fentes alpines étudiées (paragraphe 1.3, p133). Le feldspath sodique des roches entourant les veines du massif du Mont-Blanc est généralement l'albite. Mais la présence d'albite dans ces roches indique clairement une instabilité au profit de l'albite, et une dissolution irréversible du plagioclase. Le calcium libéré précipite alors sous forme d'épidote ou de calcite. Adulaire et l'albite sont les deux feldspaths néoformés à l'équilibre avec les fluides (altération des épisyénites bordant les fentes) (Poty et al., 1974).

L'application systématique du géothermomètre Na-K implique que, pour chaque cible, l'équilibre entre les deux feldspaths soit réalisé. Il est alors possible, par l'utilisation des géothermomètres expérimentaux ou empiriques, d'estimer les températures d'équilibre des fluides percolants. Les températures moyennes d'équilibre pour les différentes cavités des fentes alpines étudiées sont reportées dans le Tableau VI-11. *Les températures ont été calculées d'après les rapports molaires moyens estimés en LIBS*, excepté pour les localités de P.Kurz, Très les Eaux et La Gardette, où les estimations des rapports Na/K n'ont pu être effectuées, mais pour lesquelles on dispose de celles issues de la technique globale d'écrasement.

	Lagache et Weisbrod Na/K (1977)	Fournier et Truesdell Na/K (1973)	Fournier et Truesdell Na/K/Ca (1973)	Verma et Santoyo Na/Li (1997)
Domaine d'application	*300-660°C*	*Jusqu'à 340°C*	*Jusqu'à 340°C*	*50-320°C*
Mottets	350	305	305	390
Bochard	405	345	360	590 ☹
Pte Améthystes	330	295	290	355
P. Kurz*	260	230	205	440
C. Cristaux	365	320	325	470
P. Joseph	420	350	370	460
Hellbronner	355	310	310	380
Très les Eaux*	210	175	170	630 ☹
Très les Eaux*	210	175	160	470
La Gardette *	230	200	165	505 ☹

*Tableau VI-11: Estimations de températures d'équilibre en °C calculées à l'aide des différents géothermomètres disponibles (*rapport Na/K par technique globale) (☹ : estimations irréalistes)*

Les deux estimations obtenues grâce aux géothermomètres empiriques basés sur les concentrations reliant Na-K-Ca et Na/K (Fournier et Truesdell, 1973) sont en bon accord (Tableau VI-11). La correction liée à la contribution de Ca était soit négligeable, soit de +15°C à 20°C (P.Joseph et Bochard).

Le géothermomètre expérimental de Lagache et Weisbrod (1977) donne les températures les plus élevées, mais son domaine d'application (jusqu'à 600°C) est le mieux adapté à notre étude. En principe, celui de Fournier et Truesdell (1973) est limité à 350°C, expliquant la sous-estimation croissante de la température de ce thermomètre par rapport à celui de Lagache et Weisbrod (1977) à haute température (Figure VI-63). Les températures décrites ultérieurement feront référence aux estimations obtenues par le géothermomètre de Lagache et Weisbrod (1977).

Les températures estimées pour Très les Eaux et La Gardette sont les plus basses (210-230°C) alors qu'elles avoisinent les 370°C pour la plupart des autres localités. *Les températures les plus basses sont obtenues pour les localités situées dans les gneiss, et les plus élevées dans les fentes localisées dans le granite (335-420°C).* On peut signaler que l'échantillon de P.Kurz présente une température plus basse (260°C). Cette localité, proche de la zone de compression majeure du massif du Mont-Blanc, correspond de même que pour La Gardette, aux teneurs en CO_2 (gaz) les plus élevées, avec une présence de HCO_3^- en solution. Les teneurs en CO_2 peuvent donc modifier les résultats obtenus par le géothermomètre, ce qui expliquerait les différences obtenues. *De plus, l'utilisation du géothermomètre Na/K implique l'équilibre entre le fluide et deux feldspaths. Cette hypothèse n'est pas nécessairement vérifiée pour P. Kurz, et*

nous pouvons supposer une paragenèse à muscovite et non à adulaire, et donc une absence d'équilibre avec les feldspaths.

L'utilisation du géothermomètre Na/Li semblerait risquée à priori (Verma et Santoyo, 1997; d'après les données de Fouillac et Michard, 1981), compte tenu de son domaine de définition initial (< 320°C). Cependant, les températures estimées par les géothermomètres Na/Li (Verma et Santoyo, 1997) et Na/K (Lagache et Weisbrod, 1977) pour les échantillons présents dans le granite, ne présentent pas des différences de températures considérables (Mottets, Pte Améthystes et Hellbronner) (Figure VI-64). Le bon accord entre les estimations obtenues par les deux géothermomètres (Na/K et Na/Li), témoigne probablement du maintien d'un ensemble d'équilibres entre les fluides et les minéraux environnants, pour des gammes de températures supérieures à celles ayant servi à la définition des géothermomètres. Des teneurs anormalement élevées en lithium (rapports Na/Li faibles) donnent, par l'utilisation du géothermomètre de Verma et Sanotyo (1997), des températures élevées et parfois irréalistes. C'est particulièrement le cas pour les localités de Bochard (590°C) dans les gneiss ainsi qu'à Très les Eaux (630°C) et La Gardette (505°C). De tels résultats laissent supposer qu'il existe une source en lithium dans la roche encaissante.

Un profil N-S de températures, dans la zone de compression majeure du massif du Mont-Blanc, peut être présenté (Figure VI-65). La variation entre les différentes températures obtenues pour les fluides des fentes du granite est l'ordre de 50°C (excepté le cas particulier de P.Kurz, déséquilibre entre fluide et minéraux probable). Ces températures sont en accord avec celles reportées par Poty (1969) et Poty et al. (1974) dans le massif du Mont-Blanc, où la température moyenne dans le granite est estimée entre 400 et 420°C.

☞ *Les fluides les plus chauds sont ceux de Bochard (pôle plus pur) et de Pierre-Joseph.*

☞ *Les fluides les plus froids sont ceux qui sont présents dans les gneiss et proches des sédiments (Très les Eaux et La Gardette).*

☞ *Le groupe de fluides plus mélangés regroupe les fluides de Pte Améthystes, C. Cristaux et Hellbronner.*

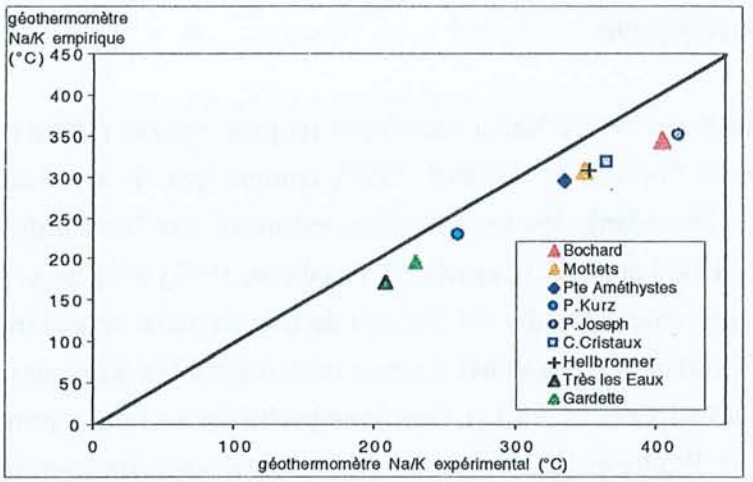


Figure VI-63 : Comparaisons des températures calculées suivant les données de Lagache et Weisbrod (1977) et de celles d'après Fournier et Truesdell (1973)

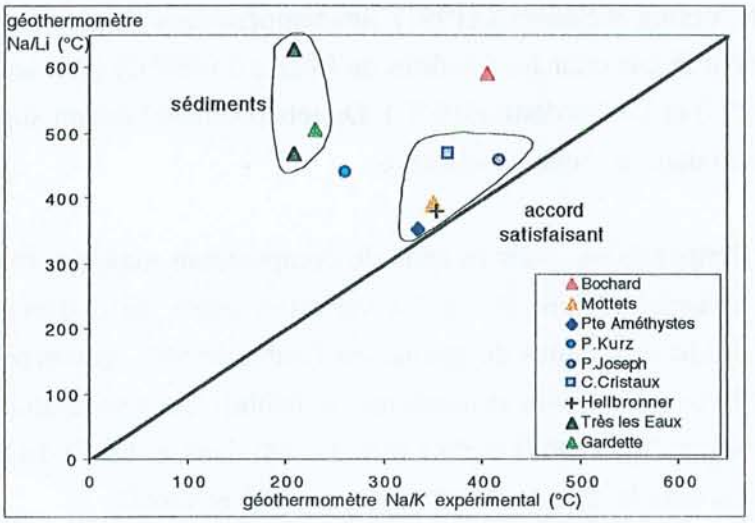


Figure VI-64 : Utilisation du géothermomètre Na/Li (Verma et Santoyo, 1997) en comparaison du géothermomètre empirique Na/K (Lagache et Weisbrod, 1977)

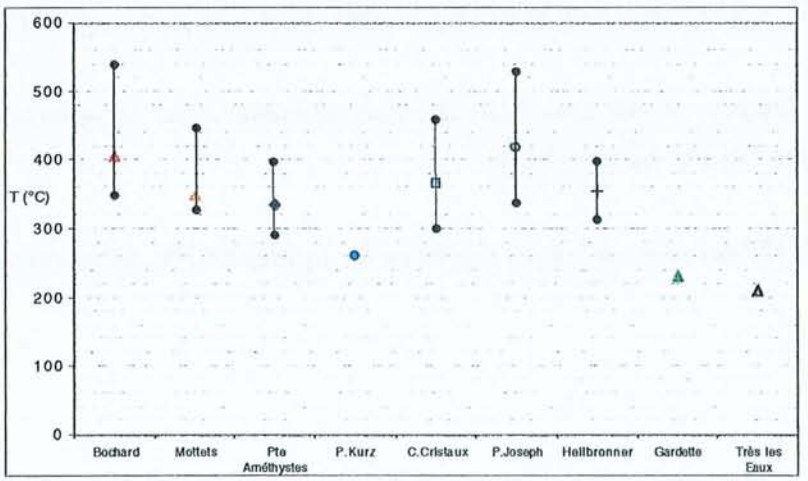


Figure VI-65 : Températures de piégeage des fluides déduites du géothermomètre expérimental Na/K de Lagache et Weisbrod (1977) avec indication des extrêmes

4.2. Signification des analyses réalisées à température ambiante et simulation thermodynamique par le code de calcul EQ3/6

Le fluide piégé sous forme d'inclusion était initialement un fluide issu d'une interaction avec les minéraux et à l'équilibre avec les minéraux qu'il précipitait. Après piégeage dans la matrice de quartz, le fluide a évolué au sein de l'inclusion dans un système à volume constant jusqu'à la température ambiante. Or les constantes thermodynamiques des réactions de solubilité des minéraux varient avec la température. Ceci est connu pour le système H_2O-NaCl pour lequel des inclusions peuvent présenter à température ambiante des cubes de halite à l'équilibre avec les phases liquide et vapeur alors que le fluide initial n'était pas saturé par rapport à la halite dans les conditions de piégeage. La halite présente à température ambiante est le minéral fils et le liquide aqueux possède une salinité inférieure à celle qu'il avait dans les conditions de piégeage.

Pour les systèmes chimiques plus complexes, la question posée est la même. Y aurait-il des minéraux difficilement détectables au microscope optique qui pourraient modifier la composition du fluide ? Ceci concerne-t-il certains éléments plutôt que d'autres et si oui, lesquels? Pour répondre à ces questions, nous avons fait appel à la modélisation thermodynamique réalisée à l'aide du code de calcul EQ3/6 (Wollery, 1979, et 1992).

4.2.1. Equilibre de la solution piégée avec le minéral hôte

Nous avons considéré un fluide ayant interagi avec un granite, dans les conditions de pression-température définis pour les différents échantillons étudiés : ces compositions fluides ont été déterminées par Guerci (1998). La modélisation a été réalisée pour un refroidissement de 350°C à 25 °C d'une solution en équilibre avec un granite. La composition chimique du fluide est celle obtenue par les analyses effectuées en crush-leach sur l'échantillon de quartz de la localité de Col des Cristaux (aluminium non dosé). Ce fluide paraissait typique des fluides alpins étudiés dans le granite. Le fluide de l'inclusion étant en contact avec le quartz, nous avons imposé au minéral la dissolution possible du seul quartz, à température ambiante.

Les résultats du code de calcul EQ6 donne comme minéraux principaux qui précipitent (pour un kilogramme de solution) :

- la dawsonite ($NaAlCO_3(OH)_2$) : 3 10^{-3} mole/kg H_2O
- du quartz : 12 10^{-3} mole/kg H_2O

Les quantités de minéraux susceptibles de précipiter sont donc très faibles, au regard de la concentration moyenne en sodium du fluide originel piégé (environ 1 mole/kg H_2O). Par

conséquent, les quantités de matière produites sont négligeables, ce qui ne modifie que très sensiblement la composition du fluide analysé, comme l'ont montré les compositions calculées à température ambiante.

4.2.2. Saturation de la calcite : étude du fluide de Bochard

Certaines inclusions fluides de la localité de Bochard, présentent des petits cristaux de calcites. Afin de tester cet équilibre, une modélisation a été entreprise.
La composition chimique de départ est celle obtenue sur l'échantillon de Bochard : concentrations en ions majeurs (Cl^-, Na^+, K^+, Ca^{++} et Li^+), ainsi que des estimations de la concentration en ion bicarbonates (HCO_3^-) et en CO_2 dissous. Ce fluide est mis en équilibre avec le quartz à 25°C.
Cette modélisation par *le code de calcul EQ3NR confirme la saturation de la solution vis à vis de la calcite*, l'indice de saturation logQ/K obtenu d'après nos compositions étant de 0.3.

4.2.3. Estimations de pH du fluide de Bochard à température ambiante

Les compositions des éléments majeurs ainsi que les teneurs obtenues pour le CO_2 dissous, ($\pm CO_2$ gazeux) et les ions bicarbonates (HCO_3^-) sont intégrées au code de calcul EQ3RN, afin d'estimer le pH de la solution piégée, à température ambiante. Aussi, deux calculs ont été effectués, suivant que l'on intègre ou non, le CO_2 contenu dans la phase gazeuse.
Les concentrations du fluide de Bochard sont les suivantes : 0.3 mol/kg H_2O de CO_2 dissous et 0.025 mol/kg H_2O de CO_2 gazeux. Les concentrations des ions majeurs sont les mêmes que précédemment.

En équilibre avec de la calcite piégée, le fluide de Bochard présente un pH de l'ordre de 5.6 (pH=5.4 sans l'intégration du CO_2 gazeux). Cette valeur est très proche de la valeur (5.3 ± 0.3) obtenue d'après le rapport HCO_3^-/CO_2 estimé en spectroscopie Raman, en prenant les coefficients d'activité égaux à 1. Cette dernière méthode est donc validée par la modélisation entreprise.

4.2.4. Estimations du pH du fluide de Bochard à plus haute température

Le pH du fluide dans l'inclusion fluide de Bochard à température ambiante a donc été estimé. L'étape suivante a consisté à estimer le pH du fluide lors de son piégeage, et ceci dans les conditions de pression-température dérivées de l'interprétation P-T du site.
Une estimation du pH du fluide du quartz de Bochard a donc été réalisée, pour une température de 200°C (température limite du code de calcul utilisé). La composition de départ

est celle de la solution obtenue lors de la modélisation précédente pour une pression égale à la pression de vapeur saturante.
Le pH calculé est de 7.4. Il est intéressant de noter que la calcite ne semble pas se dissoudre, mais qu'au contraire, il y a précipitation de calcite lors de l'augmentation de la température.

4.3. Estimations des conditions pression-température

4.3.1. Le principe du tracé des isochores

L'homogénéisation totale de l'inclusion fluide est la transition d'un état bisaphique à un état monophasique. A température ambiante, l'inclusion fluide à deux phases évolue le long de la courbe liquide-vapeur, jusqu'à ce que l'inclusion quitte le domaine biphasique. Cette température est celle de l'homogénéisation (Th). Elle correspond à la température minimale de piégeage du fluide dans la roche. Elle permet de déterminer la densité, le volume molaire global du fluide piégé. Ainsi, celui-ci a été piégé à une condition P-T inconnue, mais nécessairement le long de l'isochore s'appuyant sur la courbe à deux phases à la température d'homogénéisation. Ces isochores sont caractéristiques des propriétés V-x du fluide. Les températures et pressions réelles de piégeage nécessitent une interprétation basée sur les contraintes P ou T complémentaires.

4.3.2. Interprétation des isochores

Les isochores des fluides des différentes localités ont été tracés en intégrant les données microthermométriques (densité, salinité) et l'équation d'état définie par Zhang et Frantz (1987) pour le système H_2O-NaCl (Figure VI-66). Les gradients géothermiques (30, 33 et 40°C/km) en considérant des régimes lithostatiques (température de 10°C à la surface) sont aussi représentés.

Les estimations de températures déduites de l'utilisation du géothermomètre de Lagache et Weisbrod (1977) ont permis de définir les températures de piégeage du fluide. Ces températures permettent d'obtenir des estimations de la pression de piégeage du fluide (Figure VI-66 et Tableau VI-12).

Les pressions estimées pour l'ensemble des localités varient entre 2800 bars (Mottets) et 3600 bars (Pte Améthystes) pour une gamme de température comprise entre 330 et 420°C. Les profondeurs estimées en considérant un régime lithostatique (densité des roches : 2.7) sont comprises entre 10.4 et 13.3 km.

Il est important de remarquer que les intersections des isochores et des températures de piégeage des fluides observées à Mottets, Bochard, C.Cristaux et P.Joseph suivent le géotherme 33°C/km. La chute de pression observée est relativement faible (0.7 kb). Ce phénomène semble décrire l'évolution du système lors d'une remontée du massif (refroidissement) sans beaucoup de perturbation. Le fluide s'équilibre avec le granite environnant et cicatrise les fissures des cristaux de quartz, qui enregistrent ainsi l'évolution pression-température du massif.

Par ailleurs, les localités de Hellbronner et de Pte Améthystes présentent des conditions P-T particulières (Figure VI-66 et Tableau VI-12). En effet, les pressions calculées sont plus élevées que les autres localités (>3400 bars) pour des températures de piégeage plus faibles (<350°C). Ces deux localités présentent les pressions plus élevées se situent aux extrémités du profil Nord-Sud dans le granite.

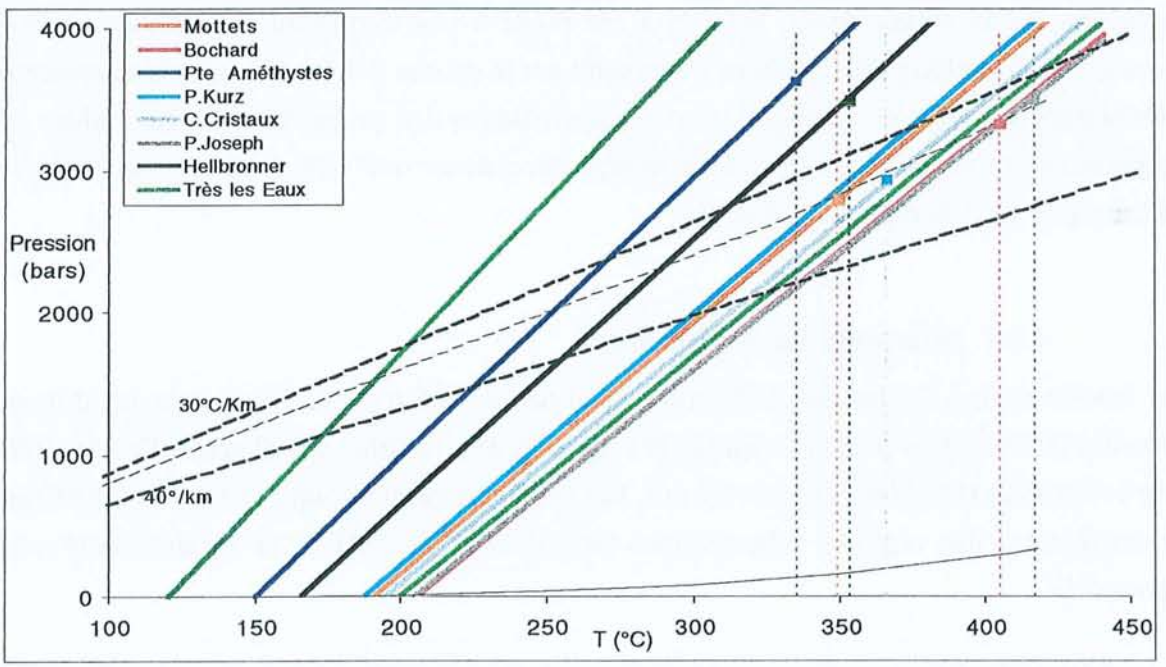


Figure VI-66 : Isochores des différents paléofluides des Alpes analysés, et les gradients lithostatiques de 30°C/km, 33°C/km et 40°C/km

	Pression (bars)	Températures, Lagache et Weisbrod (1977)	Profondeur d'enfouissement
Mottets	2800	350 °C	10.4 km
Bochard	3350	405 °C	12.4 km
Pte Améthystes	3600	330 °C	13.3 km
P.Kurz	-	255 °C	
C.Cristaux	2900	365 °C	10.7 km
P.Joseph	3450	420 °C	12.8 km
Hellbronner	3450	355 °C	12.8 km
T. les Eaux	-	210 °C	

Tableau VI-12 : Estimations des pressions et températures de piégeage des fluides des massifs cristallins externes ainsi que les estimations de profondeurs d'enfouissement

4.4. Comparaisons des paléofluides des cavités alpines étudiées avec différents fluides de la croûte terrestre

L'ensemble des données analytiques (LIBS et crush-leach) a permis la reconstitution de la composition chimique des paléofluides. Ces données seront discutées en termes :

- d'origine des fluides et de sources des différents cations ;
- des équilibres fluides - minéraux et des implications géothermométriques.

Afin de mieux comprendre la signification géochimique des fluides analysés, leur composition a été comparée à des compositions de fluides actuels ou anciens. Une compilation des principales valeurs des rapports Br/Cl, Na/K, Na/Li.... a été réalisée en collaboration avec M.C. Boiron, à partir de données de la littérature obtenues sur des grands réservoirs crustaux du chlore : eau de mer, eau de bassins évaporitiques, eaux de bassins sédimentaires, et de réservoirs géothermiques...

Les sources bibliographiques sont les suivantes :

- eau de mer et sa composition lors de son évaporation (Fontes et Matray, 1993);
- ① fluides de bassins pétroliers (Carpenter et al., 1974, Kharakha et al., 1987);
- ② fluides profonds de bassins sédimentaires (Fisher et Kreitler, 1987);
- ③ sources chaudes intra-granitiques (Michard, 1990);
- ④ fluides de Soultz/Forêt (Pauwels et al., 1993);
- ⑤ fluides de systèmes géothermiques (Salton Sea, in Barnes, 1979, Henley et al., 1984);
- ⑥ fluides de bassins évaporitiques : exemple de bassins espagnols (inclusions fluides dans la halite) (Ayora et al, 1994).

A titre de comparaison, sont également reportées dans les diagrammes les compositions des fluides rencontrés dans les massifs alpins: Massif du Mont-Blanc (localité de Mont-Chemin, Marshall et al., 1998), Massif de Monte Rosa, zone de Brusson (Nord-Ouest des Alpes italiennes) (Yardley et al., 1993).

Au regard des données de la littérature, les rapports cationiques des fluides des quartz du massif du Mont Blanc sont relativement similaires quelles que soient les localités (Figure VI-67 et Figure VI-68) : Na/K compris entre 5 et 8, Na/Ca entre 9 et 20 et Na/Li entre 10 et 37.
Ces rapports cationiques sont très comparables à ceux qui ont été obtenus par analyse crush-leach sur les autres fentes du massif du Mont Blanc (Yardley et al., 1996, Cathelineau et al., 1996). Les rapports obtenus sur la localité de Mont-Chemin dans le massif du Mont-Blanc (Marshall et al., 1998) encadrent les données obtenues sur l'ensemble des massifs cristallins externes. Il est à noter que les fluides analysés à P.Kurz présentent un Na/K plus élevé (14.5). Ce rapport plus élevé peut s'expliquer par le fait que les feldspaths sodiques et potassiques ne contrôlent pas la composition du fluide (Voir discussion géothermométrie). De plus, on peut penser à un apport rapide de fluide moins salé.
En ce qui concerne les massifs des Aiguilles Rouges et des Grandes Rousses, on note des rapports Na/K plus élevés (24-30) du même ordre de grandeur que ceux qui ont été obtenus à Brusson (Yardley et al., 1993).
Les rapports Na/K des fluides étudiés sont proches de ceux obtenus sur des fluides ayant interagi avec du granite dans des conditions proches de celles observées dans un système géothermique (④ et ⑤). Si l'on considère l'existence d'un équilibre entre le fluide et les deux feldspaths. Le rapport Na/K diminue quand la température augmente. Il en est de même pour le rapport Na/Li (Figure VI-67). En effet, les points représentatifs de ces rapports dans la Figure VI-67 se situent dans une zone où on attribue des températures entre 280°C et 420°C, comme le prédisent les géothermomètres.

Les rapports Na/Li sont plus faibles que toutes les données de référence présentées. Une source de lithium est à rechercher. Le granite n'apparaît pas comme une source possible car il est peu lithinifère. Des mélanges de fluides interagissant avec les métasédiments (Trias évaporitique) peuvent être invoqués, comme dans le cas du Graben du Rhin (Pauwels et al., 1993). Des présences de montmorillonites riches en lithium sont aussi suspectées.

Les rapports Na/Ca relativement élevés (>10) témoignent d'une faible disponibilité du calcium dans les roches percolées (présence de Ca et Na dans l'épidote).

Les fluides de référence disponibles dans la littérature (fluides de bassins, fluides profonds, fluides intra-granitiques), sont plutôt des fluides de basse température ce qui explique leurs rapports cationiques différents de ceux du massif cristallin externe. Les signatures cationiques (Na, K, Ca, Li) sont particulières, par rapport aux fluides crustaux pour lesquels des analyses sont disponibles, car ils représentent des équilibres eaux-roches dans un domaine de températures élevées.

Les rapports Cl/SO_4 sont compris entre 30 et 500 pour les fluides du massif du Mont Blanc, et de 10 à 100 pour ceux des massifs des Aiguilles Rouges et des Grandes Rousses (Figure VI-69). Les valeurs les plus basses (<100) s'apparentent aux valeurs obtenues pour des fluides de bassins évaporitiques (Ayora et al., 1994).
Une contribution de fluides de bassins contenant des paragénèses de type évaporitique peut être envisagée.

☞ *La particularité des compositions chimiques des fluides des quartz des fentes alpines étudiées, laisse supposer qu'ils ont circulé à la fois au contact des gneiss et des sédiments (tendance à un enrichissement en chlore) et au contact de granite (rapport Na/K témoignant d'un équilibre avec deux feldspaths alcalins).*

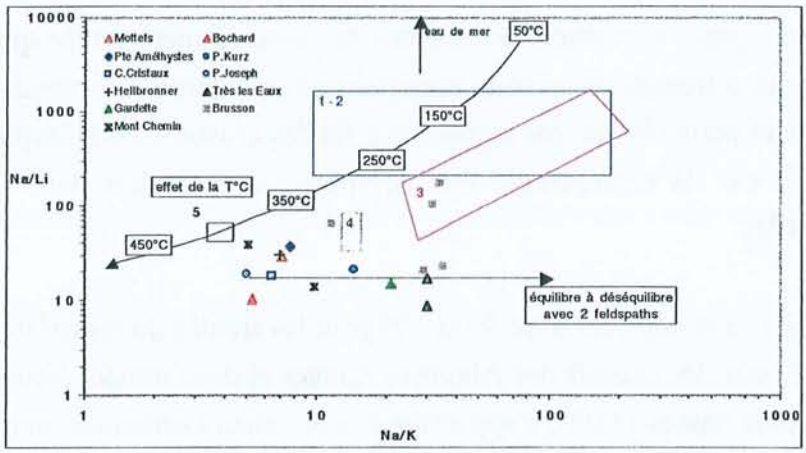


Figure VI-67 : Comparaisons des rapports cationiques Na/K et Na/Li des paléofluides étudiés avec ceux des fluides de différents environnements géologiques et représentations des estimations des températures

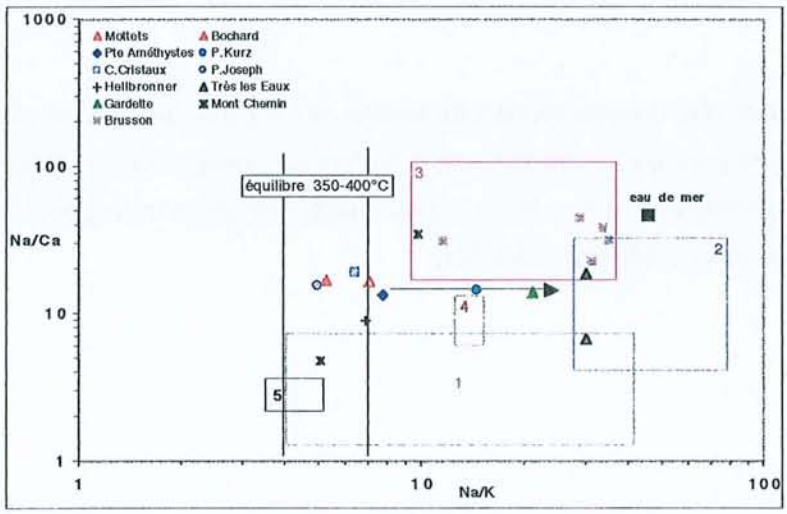


Figure VI-68 : Comparaisons des rapports cationiques Na/K et Na/Ca des paléofluides étudiés avec des fluides de différents environnements géologiques

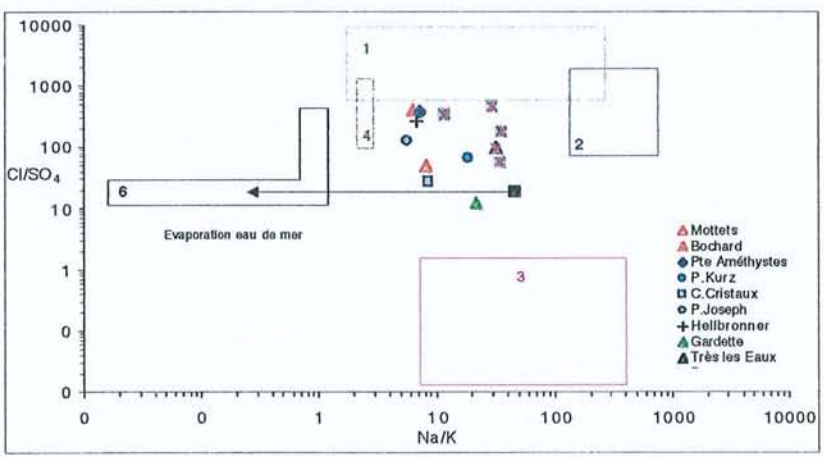


Figure VI-69 : Comparaisons des rapports cationiques Na/K et Cl/SO_4 des paléofluides étudiés avec ceux des fluides de différents environnements géologiques ① fluides de bassins pétroliers - ② fluides profonds de bassins sédimentaires - ③ sources chaudes intra-granitiques - ④ fluides de Soultz/Forêt - ⑤ fluides de systèmes géothermiques - ⑥ fluides de bassins évaporitiques

5. Bilan sur les circulations de fluides dans le massif du Mont-Blanc

L'intégration des données obtenues par plusieurs techniques d'analyse sur des paléofluides observés dans les cristaux de quartz des fentes alpines du Massif du Mont-Blanc, a permis d'établir les conclusions suivantes (Figure VI-70 et Figure VI-71) :

➢ Des variations de salinité des fluides ont été mises en évidence selon les encaissants. Les fluides les plus salés proviennent des cavités situées à proximité des sédiments (Très les Eaux) ou des gneiss (Mottets et Bochard). Leur salinité moyenne est de 10 à 11 % pds eq. NaCl. *Le fluide de Bochard est caractéristique des fluides les moins mélangés (pôle pur). Le fluide le moins salé, présent dans le quartz de la localité de C.Cristaux*, de salinité 5.5 % pds eq. NaCl *est caractéristique d'un fluide ayant subit de fréquentes influences de passages d'autres fluides*. Les autres échantillons, localisés dans les fentes dans le granite, (Pte Améthystes, P.Kurz, P.Joseph, Helbronner) se situent dans une gamme de salinité intermédiaire (8.5 % pds eq. NaCl) (Figure VI-70). L'homogénéité des salinités des fluides peut s'expliquer par une minéralogie des gneiss ou des granites relativement constante. *L'ensemble des données microthermométriques (Tfg, Th) acquises dans ce travail est très comparable à celles de la littérature, obtenues pour le même type de quartz de fentes alpines* (Poty, 1969, Poty et al., 1974, Ayt Ougougdal et al., 1997, Marshall et al., 1998 et Polliand et Moritz, 1999).

➢ *Les compositions globales de l'ensemble des fluides analysés sont relativement homogènes.* H_2O varie de 94.5 mole% (P. Kurz) à 95.5 mole% (C. Cristaux). Le CO_2 est le gaz dominant dans la phase volatile (excepté à Bochard, où la moitié de la phase vapeur est composée de CH_4). Le contenu en gaz varie entre 1.1 mole% (Bochard) et 3.5 mole% (P. Kurz).

➢ On observe un *enrichissement en gaz des fluides, suivant leur contexte géologique, à salinité constante.* Ce phénomène est plus particulièrement marqué pour les fluides des quartz localisés près d'une zone plus compressée dans le massif du Mont-Blanc (P.Kurz et P.Joseph). Les fluides contenant du CO_2 peuvent être considérés comme les fluides présents lors de remontées de gaz au niveau des fractures et des failles verticales (Poty et al., 1974). Ces variations de composition, principalement celles des teneurs en CO_2 et des salinités, témoignent de *l'évolution du fluide ayant circulé d'une part dans les sédiments et les gneiss, et d'autre part dans le granite du massif du Mont-Blanc* (Figure VI-71).

➢ Les différences de composition en gaz peuvent être mises en relation avec la pétrographie des roches encaissantes. La présence de CH_4 dans les fluides est directement liée à la proximité de sédiments (Figure VI-71).

➢ Les variations des rapports cationiques ont permis de mettre en *évidence différentes tendances d'évolution des fluides. Trois pôles sont identifiés* à partir de la reconstitution de la composition chimique des paléofluides : *un pôle riche en lithium, un pôle riche en calcium et un pôle à dominance sodique. L'influence des pôles est plus ou moins marquée selon les localités étudiées.* Ainsi, le fluide des quartz de la localité de P.Joseph semble être moins influencé par les différentes circulations de fluides. Au contraire, les fluides des Mottets, de Pte Améthystes ou de Hellbronner présentent des évolutions de compositions chimiques plus marquées, essentiellement vers le pôle calcique. *Le fluide de Bochard semble être le fluide caractéristique des fluides profonds et peu contaminés par des circulations.*

➢ *Il ne semble donc pas exister un réservoir homogène, mais plutôt un phénomène de mélange local* à partir des trois pôles fluides. Ces processus ont probablement eu lieu par intermittence à la faveur de venues de fluides, probablement associées aux différents évènements tectoniques ayant affecté le massif (Figure VI-71). Les signatures cationiques (Na, K, Ca, Li) ne permettent pas d'associer ces fluides à un type particulier. *Ceci confirme l'hypothèse d'un fluide résultant de percolations successives dans un granite et dans un ensemble sédimentaire qui s'équilibre en fonction des paragenèses du granite.*

➢ Il est à noter qu'une estimation du pH du fluide a pu être réalisée grâce à la mesure de la concentration en bicarbonates. Le pH est estimé à 5.3 à température ambiante. La modélisation thermodynamique a permis de calculer un pH de 7.4 pour une température de 200°C, la plus proche des conditions de piégeage du fluide.

➢ Les *pressions* estimées pour l'ensemble des localités varient entre *2800 bars* (Mottets) et *3600 bars* (Pte Améthystes) pour une gamme de température comprise entre 330 et 420°C. *Les profondeurs* estimées en considérant un régime lithostatique sont comprises entre *10.4 et 13.3 km* (Figure VI-70).

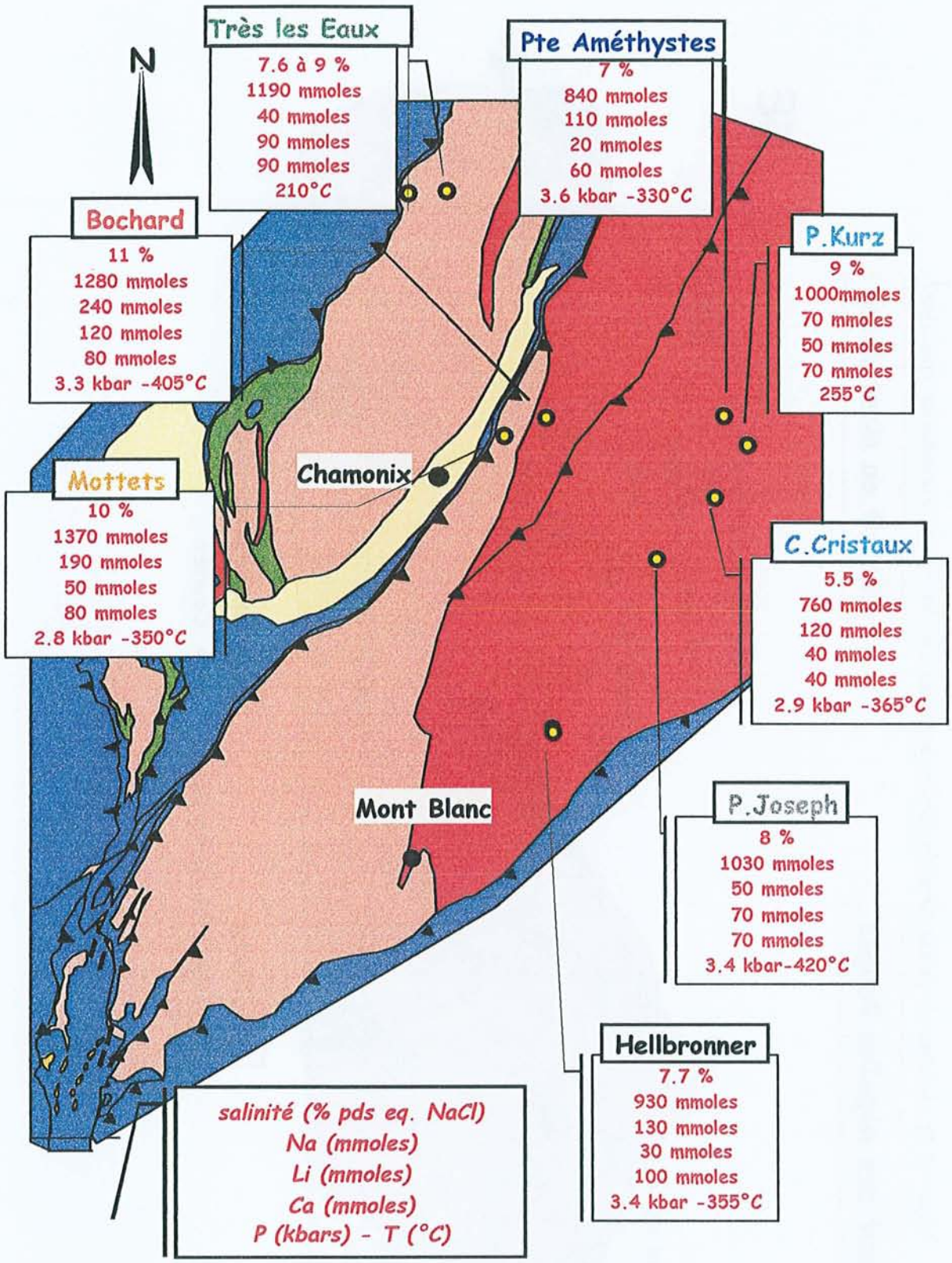
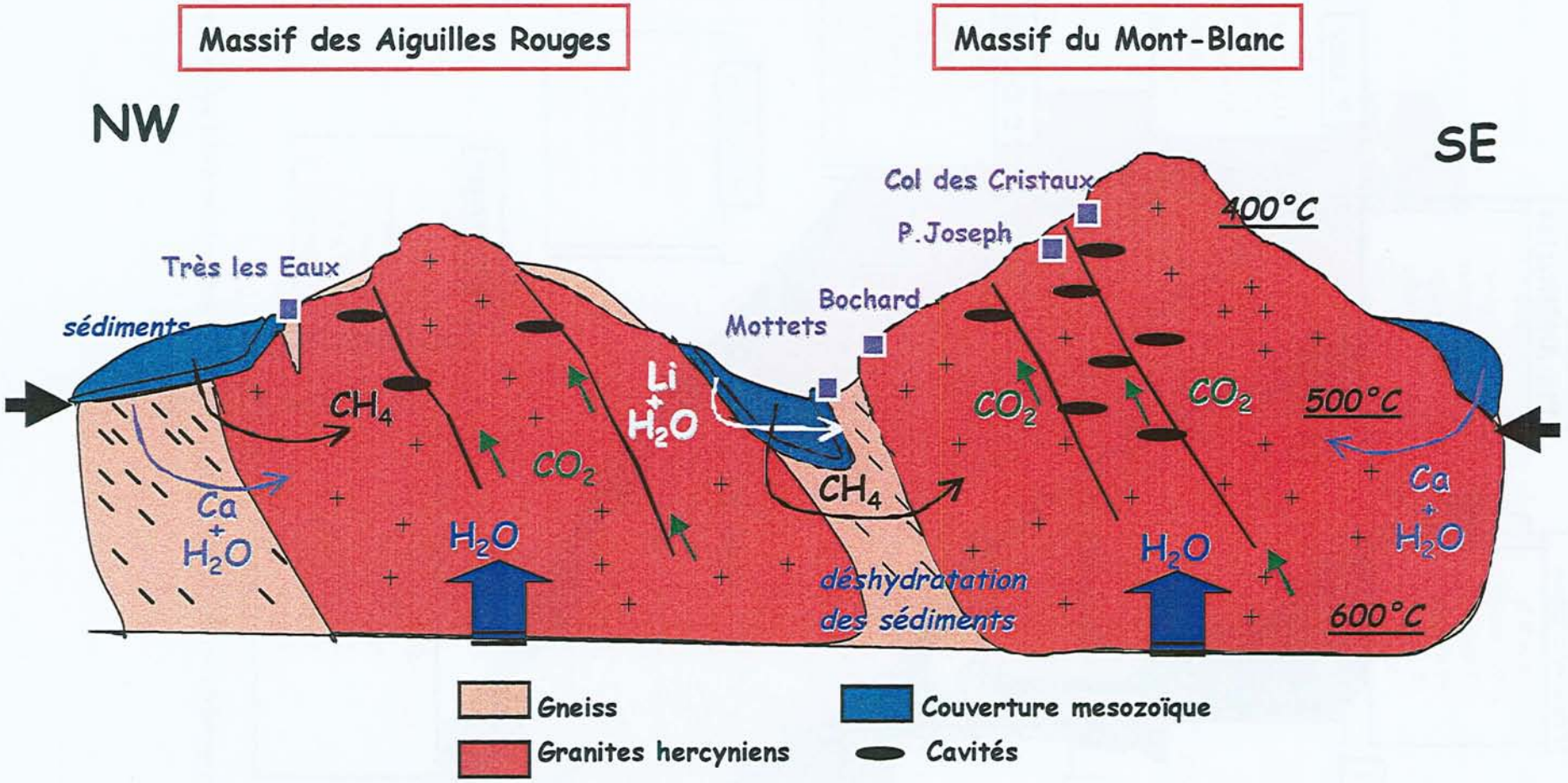


Figure VI-70 : Récapitulatif des données obtenues sur les fluides des quartz de fentes alpines étudiées

Figure VI-71 : Schéma récapitulatif des circulations de fluides dans les massifs cristallins externes alpins



VII. CIRCULATION DE FLUIDES DANS UN BASSIN SEDIMENTAIRE

1. Introduction

Le contact entre un bassin sédimentaire et un socle cristallin est un lieu privilégié de percolations de fluides. Les fluides peuvent être d'origine diagenétique, météorique ou profonde. Ils peuvent être responsables d'altérations importantes du toit du socle et de sa couverture. Les contrastes lithologiques entre socle et couverture peuvent conduire à la genèse de certains gisements métallifères.

Les applications présentées dans ce chapitre concernent, d'une part les gisements d'uranium appelés "de type discordance" en Australie (Caramal) et d'autre part, le gisement d'uranium d'Oklo, dans le bassin de Franceville (Gabon).

2. Fluides de bassin du gisement uranifère de Caramal (Australie)

2.1. Contexte géologique

Une étude intégrée concernant les caractéristiques physico-chimiques des fluides associés à la formation des brèches à quartz géodique de Caramal en relation avec l'évolution diagénétique de l'encaissant notamment gréseux a été menée par Derome (1999). Des observations de terrain montrent l'existence d'une intense fracturation hydraulique due à un régime de surpression hydrostatique. L'importance de la pression des fluides se caractérise par l'épaisseur des recristallisations parallèles aux couches dans les grès.

L'étude des fluides a été essentiellement réalisée sur les recristallisations siliceuses diagénétiques et tardives dans les grès, et des veines de quartz prélevées dans les gneiss et les méta-arkoses du substratum métamorphique (Derome, 1999).

2.2. Résultats obtenus pour le gisement de Caramal

Toutes les inclusions fluides étudiées sont biphasées (L+V) et la phase vapeur ne dépasse pas 20% du volume total de l'inclusion. Au sein d'un même échantillon, les températures de fusion de la glace (Tfg) des inclusions fluides varient de –60°C à –3°C. L'étude microthermométrique couplée à la détermination des hydrates par spectroscopie Raman, a pu mettre en évidence la présence de cations divalents (Ca^{2+} et Mg^{2+}). L'étude de la chlorinité par spectroscopie Raman montre une corrélation forte entre les concentrations en chlorure ainsi calculées et les températures de fusion de glace. Les températures d'homogénéisation sont relativement constantes.

Les inclusions fluides destinées à l'analyse par LIBS ont été soigneusement sélectionnées afin d'obtenir une bonne représentativité de tous les fluides.

Les différents spectres obtenus par spectrométrie d'émission optique nous permettent de déterminer les différents rapports cationiques des éléments présents dans la phase liquide. Deux gammes spectrales du spectromètre ont été utilisées:

- un centrage du spectromètre à 685 nm pour le rapport Na/Ca (Figure VII-1)
- un centrage du spectromètre à 385 nm pour le rapport Ca/Mg (Figure VII-2).

Les résultats obtenus en LIBS confirment les premières hypothèses déduites des études microthermométriques et spectroscopiques, et en particulier la présence de divalents ($CaCl_2$ et $MgCl_2$).

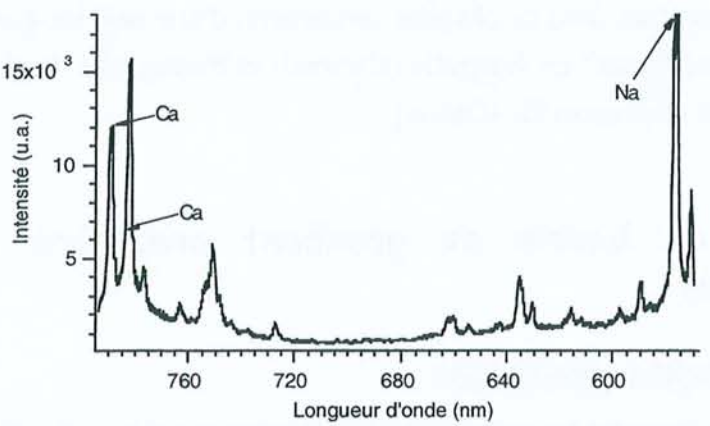


Figure VII-1: Spectre d'émission optique obtenu après un tir dans une inclusion de Caramal, présentant les raies d'émission caractéristiques du calcium (raie à 393 nm présente dans le second ordre du réseau) et du sodium (590 nm). Les autres pics sont à attribuer au silicium

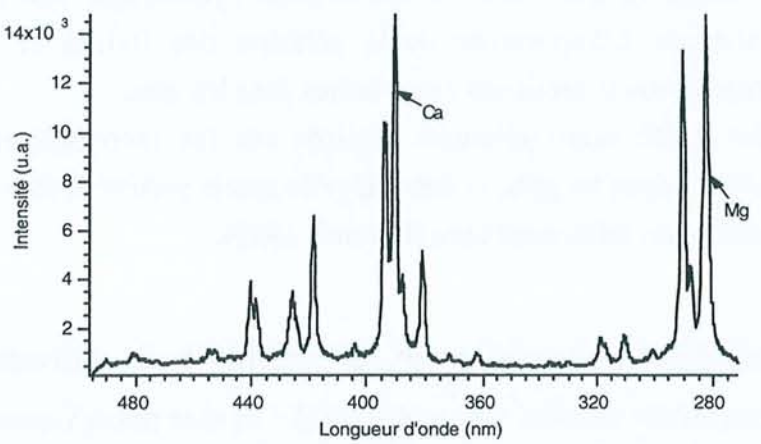


Figure VII-2 : Spectre d'émission optique obtenu après un tir dans une inclusion fluide de Caramal, présentant les raies d'émission caractéristiques du calcium (393 nm) et du magnésium (290nm)

Les rapports molaires Na/Ca varient de 0.1 à 10.5, et les rapports Ca/Mg de 0.3 à 17.5. Les RSD obtenues sur les rapports (de l'ordre de 25-30%) sont essentiellement dues au faible nombre de tirs effectués pour une même inclusion (Figure VII-3). Il faut noter que les

inclusions fluides présentes à Caramal sont relativement petites puisqu'elles ne dépassent pas 30 micromètres.

Deux fluides peuvent être distingués :

1- des inclusions fluides de rapport molaire Na/Ca de l'ordre de 0.1 dont les Tfg sont inférieures à –40°C.

2- des inclusions fluides de rapport molaire Na/Ca de 1 à 10 dont les Tfg varient de –4°C à –28°C.

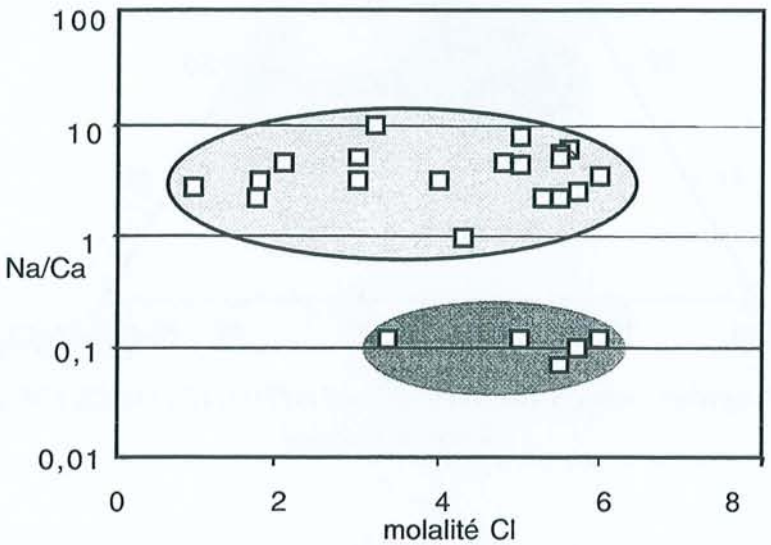


Figure VII-3 : Représentation des deux fluides principaux en fonction des molalités Cl/kg H_2O (obtenues par spectroscopie Raman), chaque carré représentant une inclusion fluide

2.3. Reconstitution de la composition chimique des paléofluides

Les fluides observés sont donc des saumures sodi-calciques et magnésiennes. Les variations des rapports Na/Ca témoignent d'un processus de dilution d'un fluide salé (saumure A: 2<Na/Ca<8) avec un fluide très peu salé (pôle H_2O), dont le rapport Na/Ca ne modifie pas rapport de la saumure A, compte tenu de sa faible salinité. Une deuxième saumure B, de type magnésien est mise en évidence et un mélange entre cette dernière et la saumure A est observé. Ces différents fluides sont replacés dans un diagramme ternaire de type H_2O-NaCl-$CaCl_2$+$MgCl_2$ (Figure VII-4).

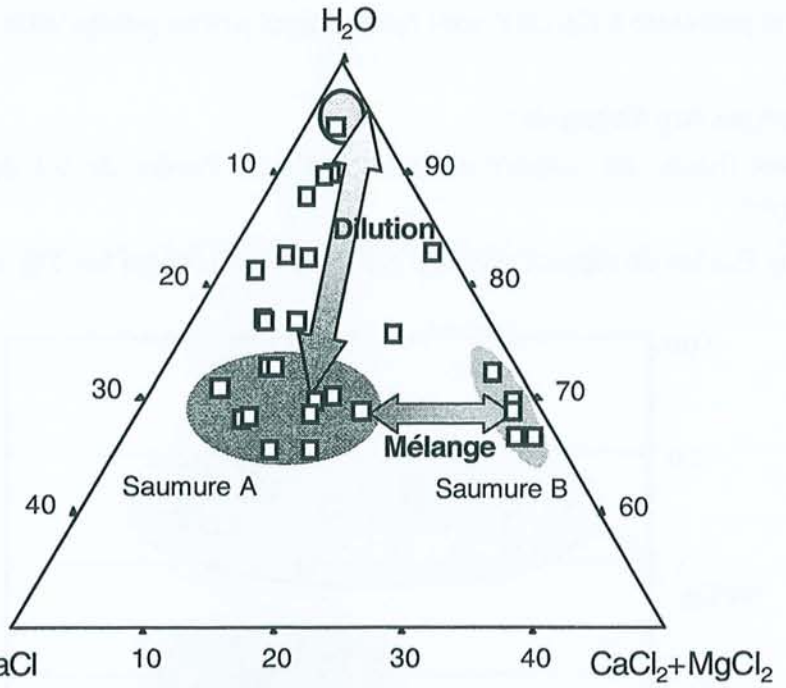


Figure VII-4 : Diagramme ternaire H_2O (100%)-NaCl (50%)-$CaCl_2$+$MgCl_2$ (50%) des fluides du bassin de Caramal

3. Fluides dans des veines de quartz-calcite dans le bassin de Franceville (Gabon)

3.1. Introduction

Depuis ces 25 dernières années, la plupart des études microthermométriques menées autour de la zone de réaction nucléaire naturelle du gisement d'uranium d'Oklo, sont focalisés sur la mise en évidence de fluides chauds, issus du fonctionnement du réacteur ayant entraîné de forte perturbation dans les grès. La plupart de ces travaux ont décrit la présence d'une part de fluides relatifs à la diagenèse et d'autre part, de fluides hydrothermaux produits du fonctionnement des réacteurs et des évènements tectono-métamorphiques majeurs (Openshaw et al., 1978, Dubessy et al., 1988, Savary et Pagel, 1997).

Mathieu (1999) a obtenu des résultats structuraux et géochimiques concernant l'étude de plans d'inclusions fluides dans des veines de quartz et calcites, qui ont été échantillonnées dans les grès du bassin de Franceville, et en particulier dans la mine d'Oklo. Sur cet échantillonnage, il a été entrepris l'analyse des rapports cationiques des différents types de fluides reconnus dans ces veines de quartz.

3.2. Les données analytiques obtenues pour le site d'Oklo

L'observation pétrographique des inclusions fluides, les données microthermométriques, la détermination des rapports Na/Ca ainsi que les compositions en gaz, ont permis de classifier les inclusions fluides en cinq familles de fluides (nomenclature décrite dans Mathieu et al., 2000).

Les données microthermométriques sont en accord avec les résultats obtenus par spectroscopie Raman quant à l'estimation des molalités de chlore. La gamme de salinité s'étend de 0.2 à plus de 25 % poids eq. NaCl. Les salinités des cinq familles, les rapports Na/K, Na/Ca et Na/Li obtenus en LIBS, ainsi que les données d'écrasement lessivage sont reportés dans le Tableau VII-1.

Fluides	Phase vapeur[1]	Phase liquide					Données globales (crush-leach)				
		Chlorinité[1]	Rapports cationiques				Cl	Na	Na/K	Cl/SO_4	Cl/Br
			n	Na/K	Na/Ca	Na/Li					
Lwh1		>6	5	-	0.7	4	2394	1743	9	27	82
Lwh2		>6	6	-	3.3	1.8	4496	3394	10	40	71
Lw_{mix}		2.3-5.8	8	-	5.4-9	Pas de Li–1.5	-	-	-	-	-
LwRf	CO_2-H_2-O_2-CH_4	-	2	2.8	10.5-19.5	12.2-17.4	-	-	-	-	-
Lw	CH_4	0.4-1	10	2.2	24.4	7.7	325	140	28	77	116

[1] traces des espèces volatils dans la phase gazeuse et chlorinité par spectroscopie Raman

Tableau VII-1 : Compositions chimiques des inclusions fluides typiques représentatives de chaque type de fluide, d'après Mathieu et al. (2000)

Les études en LIBS ont été menées sur des inclusions fluides de taille relativement grande (>20 µm), dépourvues de solides, proches de la surface et disposées en plan. Les RSD obtenus sur les rapports cationiques au sein d'une inclusion fluide sont de l'ordre de 25%.

Les inclusions fluides de type Lwh (inclusions aqueuses avec cube de halite) ont été distinguées selon deux groupes sur la base des rapports cationiques : i) Lwh1 sont riches en calcium et montrent des rapports Na/Ca <1 et des rapports Na/Li de l'ordre de 4. ii) Lwh2 présente des contenus en calcium plus faibles, avec des rapports Na/Ca de l'ordre de 3.5. Par contre, ces fluides sont plus riches en Li et leurs rapports Na/Li, plus faibles sont d'environ 1.8. Dans les deux cas, le rapport Na/K n'a pas pu être mesuré. Les fluides riches en calcium sont interprétés comme une saumure d'origine sédimentaire.

Les inclusions fluides LwRf sont interprétées comme les fluides du réacteur. Elles contiennent du CO_2, CH_4, H_2, et O_2 dans la phase vapeur. La phase liquide est caractérisée par

des rapports Na/K de l'ordre de 2.8, des rapports Na/Ca variant entre 10 et 20 et des rapports Na/Li compris entre 12 et 17.

Les inclusions fluides de type Lw sont interprétées comme les fluides de recharge météorique. CH_4 a été identifié dans leur phase gazeuse. Les rapports Na/K sont relativement bas (2.2), Na/Ca est de l'ordre de 24 et Na/Li de l'ordre de 7.

Des fluides de type Lw_{mix} sont interprétés comme un mélange de fluides entre les types Lwh1-Lwh2 et les fluides météoriques Lw. Ils présentent des rapports cationiques intermédiaires (Na/Ca compris entre 5 et 9) . Li n'est pas systématiquement détecté dans ces fluides. Lorsque le rapport Na/Li est mesuré, il est de l'ordre de 1.5.

L'étude détaillée des paléocirculations autour de la mine d'Oklo a permis de mettre en évidence plusieurs types de fluides et de caractériser leur origine notamment grâce à la détermination des rapports cationiques qui peuvent être discriminants. L'intégration de l'ensemble des données concernant la géochimie de chaque génération de fluide (grâce aux données de microthermométrie, Raman, LIBS, FTIR sur inclusion fluide individuelle, et par technique globale (crush-leach) a permis de proposer un nouveau modèle de dépôt d'uranium d'Oklo décrit en détail par Mathieu, (1999) et Mathieu et al., (2000).

VIII. APPLICATIONS AUX SOLIDES

1. L'intérêt du LIBS pour l'analyse du lithium

L'un des principaux intérêts de l'utilisation de l'émission optique est la détection d'éléments légers tel que le lithium. En effet, les éléments légers ne sont pas analysés à la microsonde électronique, ce qui rend l'intérêt de la technique LIBS d'autant plus important.
Le lithium est par ailleurs souvent considéré comme un important traceur concernant la géochimie des fluides mais aussi des roches. Le caractère localisé de l'analyse LIBS, avec la formation de cratères d'ablation d'environ 5 µm, permet la réalisation de profils dans des matrices (verre, minéraux), ou une quantification du lithium dans des objets relativement petits.
Différents travaux ont été réalisés afin de connaître la faisabilité de la technique sur les solides, et plus précisément le potentiel du LIBS sur l'étude du lithium. Une première étude sur des inclusions vitreuses et leurs minéraux fils a été menée, puis deux profils de lithium dans du quartz sont présentés (l'un à titre qualitatif et le second pour des données quantifiées).

2. Applications aux inclusions vitreuses du gisement d'uranium de Streltsovka

Depuis quelques dizaines d'années, de nombreuses études ont porté sur l'apport des inclusions vitreuses sur la géochimie des magmas à l'origine des roches contenant ces inclusions avant tout phénomène d'altération. Ces inclusions vitreuses correspondent à une quantité de magma piégé lors de la cristallisation d'un minéral, dans une lacune de croissance. Elles peuvent être soit monophasées (constituées uniquement d'une phase vitreuse) ou soit polyphasées. Dans ce dernier cas, elles sont constituées de verre, d'une bulle de retrait et de microcristaux pouvant provenir d'une recristallisation partielle du verre lors du refroidissement, ce qui nécessite une homogénéisation afin d'obtenir la composition du magma originel.

Un travail important concernant les gisements d'uranium de Streltsovka a été réalisé au CREGU par Chabiron (1999) à partir de l'étude d'inclusions vitreuses présentes dans des quartz dans des rhyolites fortement altérées. La caldeira de Streltsovka, connue pour ses dépôts U-Mo, est située dans la chaîne Transbaïkale proche de la frontière sino-Mongolienne. Ces gisements représentent les plus grands gisements d'uranium mondiaux associés au volcanisme.

La taille moyenne des inclusions vitreuses observées varie de 10 à 250 µm. Les plus grandes inclusions présentent pour la plupart un microcristal à l'interface verre-bulle. Ces cristaux sont

des minéraux fils, compte tenu de la constante observée entre les deux volumes. De plus ils fondent avant l'homogénéisation complète de l'inclusion.

Les premiers tests sur ces minéraux ont été effectués par microscopie optique, MEB (microscopie électronique à balayage), spectroscopie Raman et microsonde électronique, mais leur petite taille limite la faisabilité des techniques. Différents minéraux ont été identifiés dont des micas riches en fluor contenant probablement des teneurs élevées en lithium (Chabiron et al., 2000). A l'aide de méthodes d'estimations du lithium, Chabiron (1999) a montré que les teneurs de lithium avoisinaient les 2 poids % pour les verres des inclusions vitreuses de Streltsovka. Afin de confirmer cette première hypothèse, des tests en LIBS ont été réalisés sur le verre d'une inclusion vitreuse typique et sur son minéral fils.

La droite de calibrage en lithium (présentée dans le Chapitre I), qui permet une estimation des teneurs en lithium depuis quelques ppm, à quelques pourcents, est utilisée afin d'obtenir des données quantitatives dans les deux types de matrices.
Nous présenterons ici plus particulièrement l'analyse d'une inclusion vitreuse présentant un minéral inclus d'environ 5µm de long. Plusieurs tirs ont pu être réalisés dans l'inclusion vitreuse. Nous avons pris soin de ne pas ablater à la fois le verre et le minéral.

Pour *l'inclusion vitreuse* (Figure VIII-1), l'estimation par LIBS donne *des teneurs en lithium variant de 110 à 230 ppm, pour une valeur moyenne de l'ordre de 200 ppm.* Ces variations sont dues à la masse ablatée qui diminue avec la profondeur du cratère. Le même ordre de grandeur de concentration a été obtenu lors des études d'autres inclusions vitreuses du même gisement d'uranium.

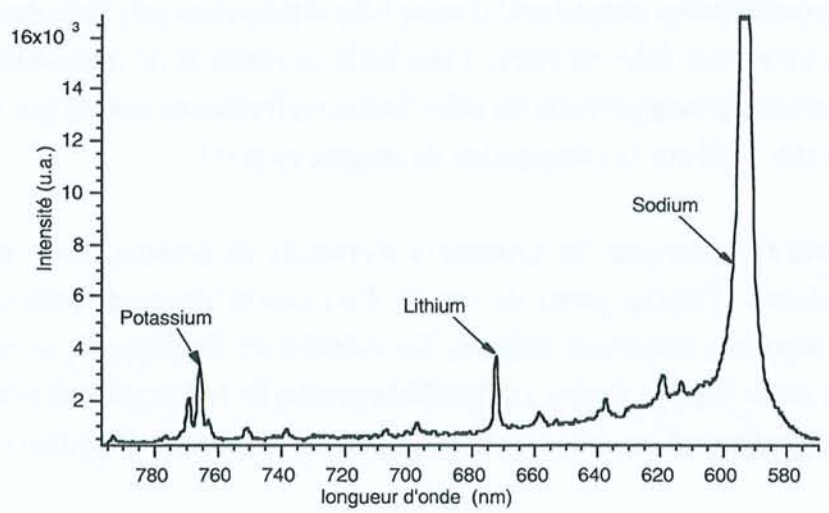


Figure VIII-1: Spectre d'émission optique obtenu dans le verre d'une inclusion vitreuse de Streltsovka

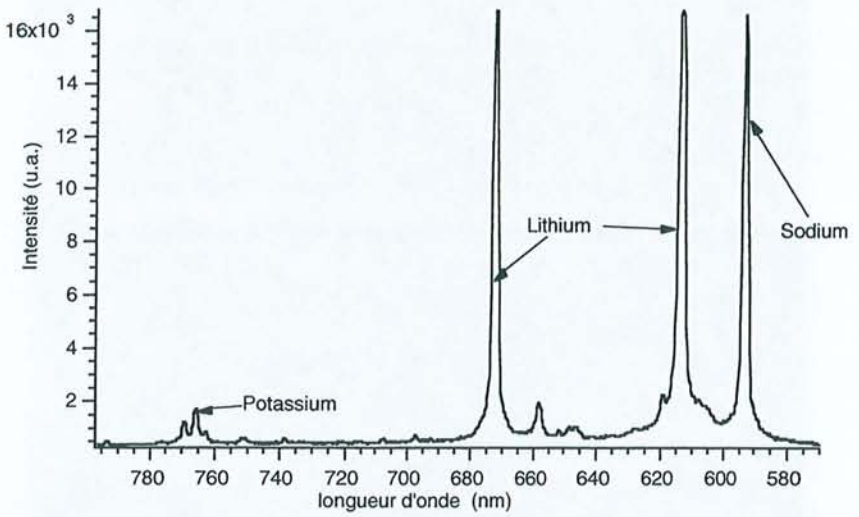


Figure VIII-2 : Spectre d'émission optique obtenu dans le minéral piégé de l'inclusion vitreuse précédemment étudiée

L'analyse en LIBS sur le *minéral* présent dans l'inclusion vitreuse, donne une *teneur en lithium de l'ordre de 1.2 % de* Li_2O (Figure VIII-2). Ce résultat est très encourageant au regard des estimations réalisées sur ce type de minéral par Chabiron et al. (2000). De plus, les raies d'émission optique du sodium et du potassium ont rendu possible le calcul du rapport molaire Na/K du solide. Ce type de mica analysé par microsonde électronique, présente un rapport Na/K de 0.05 (Chabiron et al., 2000). L'estimation du même rapport par LIBS donne une valeur de 0.031 ± 20%, ce qui est très satisfaisant compte tenu du nombre de tirs laser réalisés (5) et de la faible intensité de la raie d'émission optique du potassium.

3. Estimation du lithium dans du quartz

3.1. Etude de profils de lithium dans des auréoles de croissance de quartz

Cette étude a pour but de connaître les éléments traces responsables des variations des intensités de cathodoluminescence, dans différents types de quartz, et notamment de tester la présence de lithium et sa teneur éventuelle si il est présent. Des études par microsonde ionique réalisées sur des grès du bassin de Paris avaient suggéré la présence de lithium dans la auréoles de croissance de grès (Demars, 1994).

Cette étude a été menée sur des grès du sondage de Soultz sous Forêts. L'observation en cathodoluminescence de ce type de grès montre en effet des intensités de niveaux de gris très différents dans les quartz détritiques et dans les auréoles de croissance (Figure VIII-3).

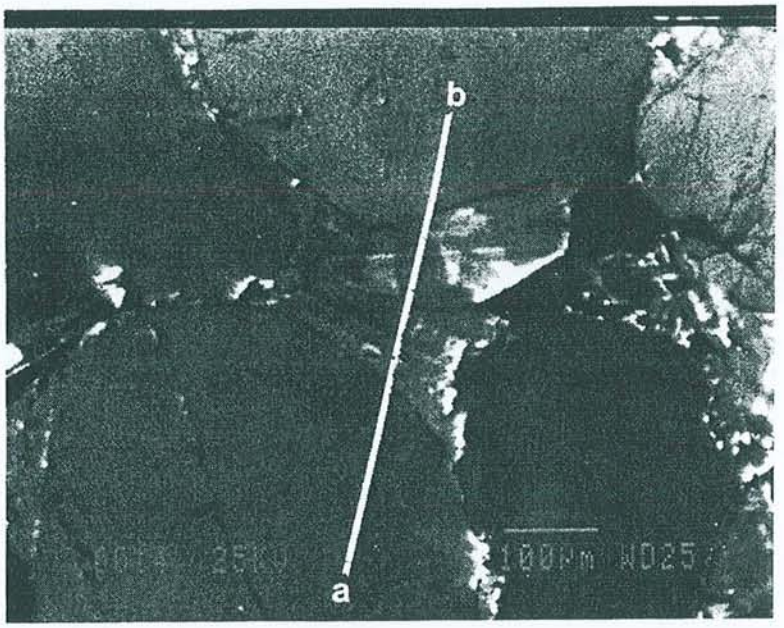


Figure VIII-3 : Photographie réalisée en cathodoluminescence dans l'auréole d'un grain détritique de grès de Soultz

Des tests d'analyses par LIBS ont été effectués afin de connaître les variations des teneurs en Li dans les différentes zones analysées. Le spectre obtenu au niveau de l'auréole de croissance montre deux raies d'émission caractéristiques du lithium, l'une à 670.7 nm relativement intense et la seconde plus faible à 608 nm (Figure VIII-4). Un profil en LIBS a pu être effectué entre les points a et b, montrant que les teneurs en Li sont 2 à 5 fois plus élevées dans l'auréole de croissance que dans le grain détritique (Figure VIII-5). Ces données ne sont pas quantifiées, car les études ont été réalisées avant la mise en place de la courbe de calibrage du lithium. Le profil ne concerne donc que des variations de rapports en fonction d'une raie du silicium. Cependant, on observe une forte relation entre les niveaux de gris obtenus en cathodoluminescence et la proportion de lithium dans la matrice. Ainsi, les teneurs les plus élevées sont localisées dans l'auréole de croissance.

Une nouvelle étude en LIBS sur les mêmes échantillons, pourrait être menée, afin d'obtenir des données quantifiées en Li ainsi qu'une détermination d'autres éléments en traces dans le quartz des auréoles de croissance. Ces études sont à relier avec les données obtenues sur la chimie des fluides piégés dans les mêmes zones de quartz et à interpréter en termes d'interaction fluide-roche. Ce premier test appliqué au cas de Soultz s/s Forêts montre la puissance LIBS concernant la détection du lithium dans une matrice de quartz.

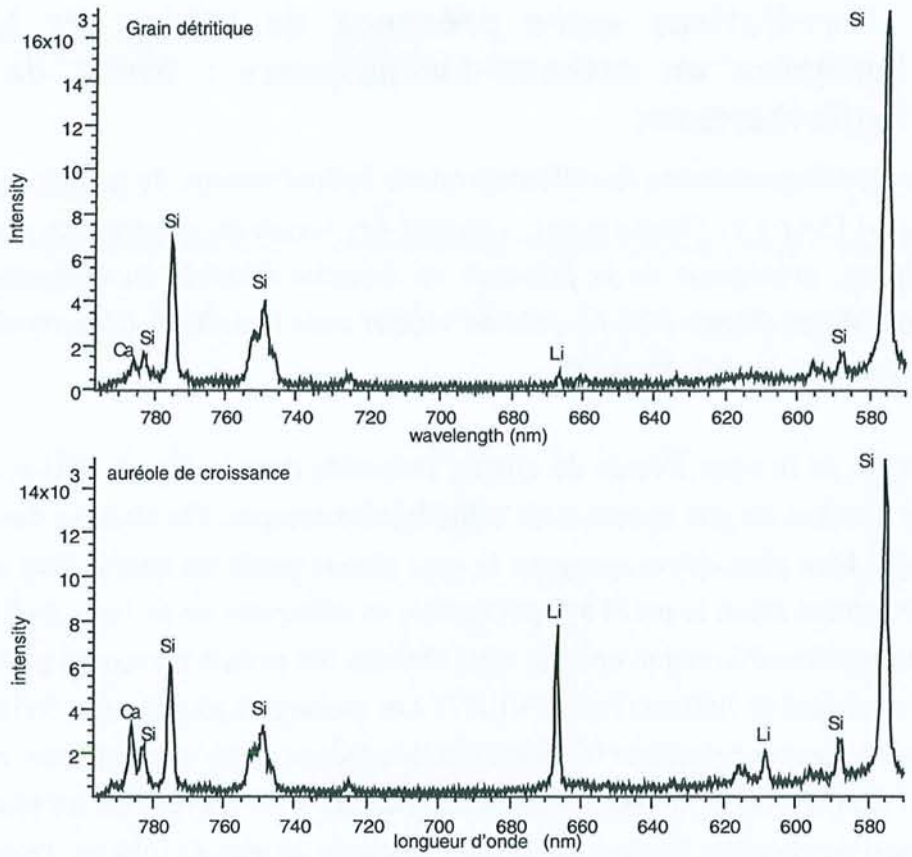


Figure VIII-4 : Spectres obtenus par LIBS sur le quartz détritique et le quartz des zones de croissance des grès de Soultz

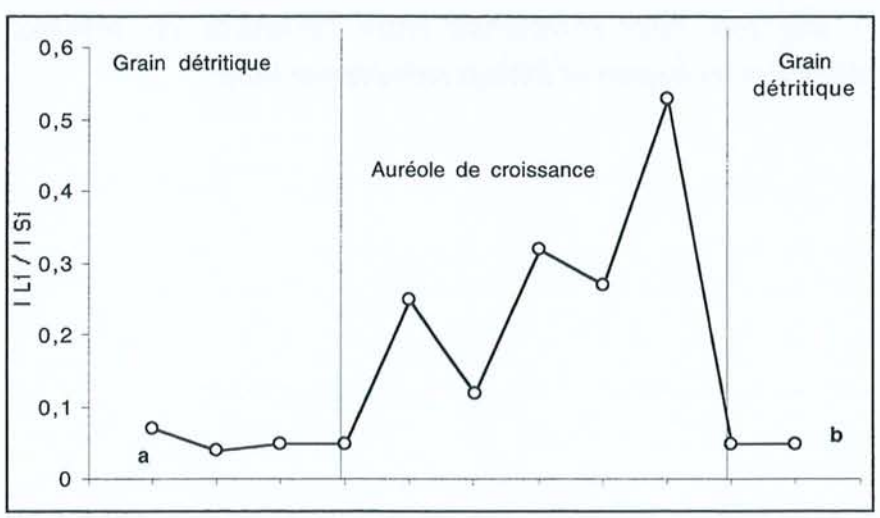


Figure VIII-5 : Profil des rapports I(Li)/I(Si) obtenus par LIBS montrant les variations des rapports d'intensité des raies d'émission de Li sur Si, suivant le profil a-b

3.2. Corrélations entre présence de lithium et intensité lumineuse en cathodo-luminescence : étude de quartz hydrothermaux

L'étude en cathodoluminescence de différents quartz hydrothermaux de la région du système central espagnol (Sierra de Guadarrama), a montré des variations importantes des intensités de luminescence, présageant de la présence en quantité variable en éléments traces et notamment en lithium (Figure VIII-6). Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons réalisé un profil transverse à la zonation des quartz.

La photographie de la zone d'étude du quartz, présentée dans la Figure VIII-6, illustre les variations de niveaux de gris obtenues en cathodoluminescence. On observe des bandes de niveaux de gris bien plus claires que pour la plus grande partie du quartz. Des analyses en LIBS ont été menées selon le profil a-b représenté, en effectuant un tir laser tous les 50 µm. Les différents spectres d'émission optique ainsi obtenus ont permis la mise en place du profil a-b suivant les teneurs en lithium (Figure VIII-7). Les teneurs les plus élevées en lithium, sont observées dans le quartz présentant les bandes de luminescence les plus intenses, et les zones où le lithium est présent en moindre quantité, coïncident avec les régions les plus sombres. Les teneurs sont de quelques dizaines à quelques centaines de ppm de lithium. Tous les profils réalisés présentent une évolution de ces concentrations en corrélation avec la luminescence enregistrée en cathodoluminescence.

Il existe donc une très forte corrélation entre l'intensité des niveaux de gris en cathodoluminescence et les teneurs en lithium estimées par LIBS.

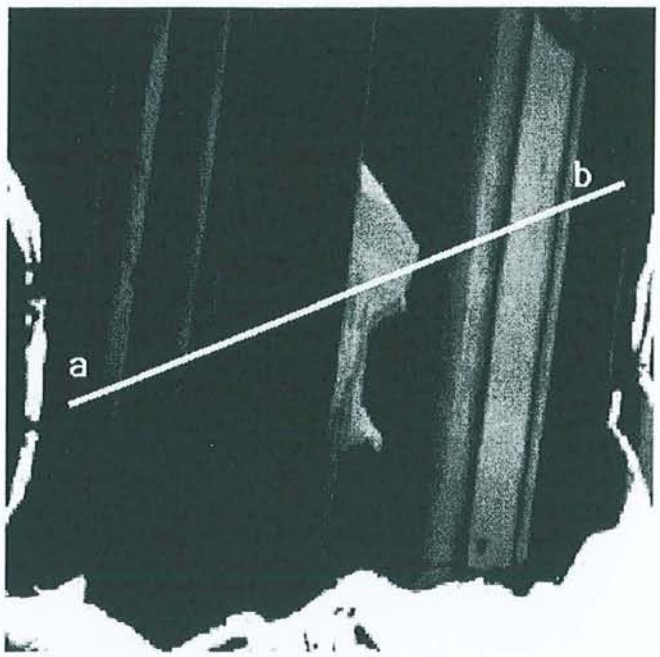


Figure VIII-6 : Photographie en cathodoluminescence du quartz QTM présentant une zonation très marquée du quartz, le profil a-b réalisé est représenté

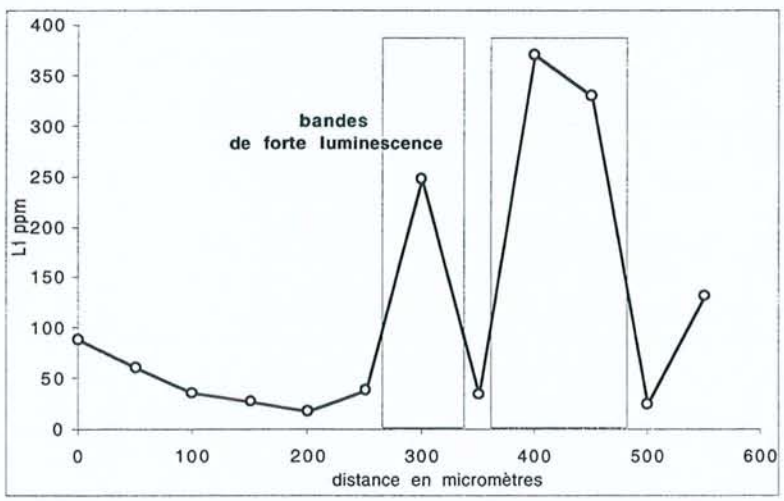


Figure VIII-7 : Profil a-b des teneurs en lithium réalisé par LIBS dans le quartz hydrothermal zoné

CONCLUSION GENERALE

Développement de l'analyse élémentaire par LIBS

Les collaborations initiées dès 1991, entre le CREGU, le laboratoire du LSLA de Saclay du CEA et la firme Dilor, avaient permis la réalisation d'un prototype de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy) couplant l'ablation laser à la spectrométrie d'émission optique d'un plasma permettant l'analyse élémentaire localisée. Le but de ces travaux était d'appliquer cettte nouvelle technique d'analyse élémentaire localisée, aux matériaux géologiques, les inclusions fluides, les verres et le quartz. L'effort principal a porté sur l'analyse du contenu cationique des inclusions fluides.

Le calibrage de cette méthode, pour les éléments Na, Li, K, Ca, Mg, Sr et Ba, a été réalisé sur des verres silicatés de synthèse fabriqués au laboratoire et dont la composition a été contrôlée. La température moyenne du plasma, déterminée à l'aide deux transitions du cuivre, est identique pour les solutions aqueuses ou les verres silicatés. Ce résultat valide l'utilisation des verres comme matériel de calibrage pour les inclusions fluides. En outre, certains minéraux de composition bien comme ont été utilisés pour le lithium.

Compte tenu de la variation de la masse ablatée, qui est par ailleurs inconnue, pour chaque ablation d'inclusions fluides, seul le rapport des concentrations peut être déterminé. C'est pourquoi des courbes de calibrage spécifiques, mettant en relation des rapports de concentrations élémentaires en fonction des rapports d'intensités d'émission optique respectives, ont été réalisées (Na/Li, Na/K, Na/Ca, Ca/Mg...). Les limites de détection cationiques sont celles qui sont requises pour l'analyse des inclusions fluides naturelles (Na et Li : 10 ppm ; Ca : 20 ppm ; Mg et Sr : 50 ppm ; K : 750 ppm ; Ba : 200 ppm).

L'intégration de différentes données acquises par les études menées en microthermométrie, spectroscopie Raman et LIBS, permet une reconstitution de la composition chimique des paléofluides piégés dans les inclusions fluides (salinité, gaz, chlorinité, rapports cationiques).

Applications aux cibles naturelles

Fluides des cavités alpines

Des variations de salinité des fluides observés dans les quartz des cavités alpines, ont été mises en évidence selon les encaissants. Les fluides les plus salés proviennent des cavités situées dans les gneiss ou à proximité des sédiments. Ils présentent des salinités moyennes de 10.5 % pds eq. NaCl. Les échantillons localisés dans les fentes dans le granite se situent dans une gamme de salinité d'environ 8.5 % pds eq. NaCl. L'ensemble des données microthermométriques (salinité, Th) acquises dans ce travail sont très comparables à celles obtenues pour le même type de quartz des massifs cristallins externes (Poty, 1969, Poty et al., 1974, Ayt Ougougdal et al., 1996, Marshall, 1998, Polliand et Moritz, 1999).

L'intégration des différentes données analytiques a permis d'établir la composition globale qui est relativement homogène pour tous les fluides étudiés (H_2O de 94.5 à 95.5 mole%). Le cation majeur est dans tous les cas le sodium puisqu'il représente au minimum 74% des cations analysés (Bochard) et près de 85% pour les localités de P.Kurz, Très les Eaux et Gardette. Les concentrations en sodium varient de 0.8 (C.Cristaux) à 1.4 mole/kg H_2O (Mottets). Pour les échantillons localisés dans le granite (excepté celui de P.Kurz), le second cation est le potassium avec des concentrations comprises entre 0.1 et 0.17 mole/kg H_2O. Le calcium et le lithium présentent respectivement des concentrations variant de 0.04 à 0.1 mole/kg H_2O et de 0.02 à 0.05 mole/kg H_2O. Pour les localités situées à proximité des gneiss et des sédiments dans les massifs des Aiguilles Rouges et des Grandes Rousses (Très les Eaux et Gardette), le potassium ne représente que 3 à 4% des cations majeurs, mais la proportion en lithium dépasse 5%. Les fluides les plus riches en lithium sont donc situés dans les gneiss et proches des sédiments, et ils correspondent aux fluides les plus salés (Très les Eaux et Bochard). Les rapports cationiques moyens estimés en LIBS, pour chaque échantillon de quartz étudié, sont en accord avec les données acquises par la technique globale d'écrasement-lessivage sur les mêmes échantillons.

Trois pôles de fluides ont été identifiés à partir de la reconstitution de la composition chimique des paléofluides : un pôle riche en lithium, un pôle riche en calcium et un pôle à dominance sodique. Il ne semble donc pas exister un réservoir homogène, mais plutôt des mélanges locaux de fluides à partir de ces pôles. Ces processus ont probablement eu lieu par intermittence et lors de pulses locaux qui sont à lier à des évènements tectoniques du massif alpin.

Les variations des compositions globales, principalement celles des teneurs en CO_2 et des salinités, témoignent d'une variation chimique du fluide ayant circulé d'une part dans les gneiss et les sédiments et d'autre part, dans le granite des massifs cristallins externes. Les fluides contenant du CO_2 peuvent être considérés comme les fluides présents lors de remontées de gaz au niveau des fractures et failles verticales.

L'utilisation de géothermomètres (rapports Na/K) couplée avec les résultats déduits du tracé des isochores pour chaque localité, a permis d'estimer les conditions pression-température de piégeage du paléofluide. Les températures de piégeage des fluides du granite sont comprises entre 330°C et 420°C pour des pressions estimées pour l'ensemble des localités entre 2800 bars et 3600 bars. Les profondeurs estimées, en considérant un régime lithostatique, sont comprises entre 10.4 et 13.3 km. Nos résultats sont similaires à ceux précédemment obtenus pour la même région d'étude (Poty et al., 1974 ; Ayt Ougougdal et al.,1996 ; Marshall et al., 1998).

Des calculs préliminaires d'équilibres chimico-minéralogique ont été réalisés à partir des résultats analyses. Ainsi, le pH du fluide piégé des inclusions a été estimé à 5.3 à température ambiante. La phase aqueuse d'inclusions fluides contenant des cristaux de calcite présente un indice de saturation proche de zéro. L'estimation du pH de ce fluide à 200°C, à l'équilibre avec la calcite, est de 7.

Circulations de fluides dans des bassins sédimentaires

Des résultats très encourageants ont été obtenus pour les études menées sur les circulations de fluides dans les bassins, dans le site du gisement d'uranium de type discordance de Caramal (Australie) et dans la zone du réacteur d'Okélobondo (Gabon).

Les échantillons du site de Caramal présentent des fluides de compositions très contrastées au sein même qu'un quartz (Derome, 1999). Les rapports Na/Ca estimés par LIBS, varient de 0.1 à 10. L'intégration des différentes données permet d'établir la présence de deux types de saumures (une sodique et la seconde à tendance magnésienne) ainsi qu'un pôle dilué. La reconstitution de la composition chimique de la phase liquide du paléofluide est caractéristique de mélanges et/ou d'une dilution entre les différents pôles décrits.

L'étude détaillée des paléocirculations autour de la mine d'Oklo et l'intégration des rapports cationiques des compositions chimiques des inclusions fluides, ont permis de mettre en évidence plusieurs types de fluides. Les origines de ces différents fluides, aux

compositions chimiques très contrastées, ont pu être déterminées (saumures sédimentaires, fluides de réacteur, fluides de recharge météorique et fluides de mélange) (Mathieu, 1999 et Mathieu et al, 2000).

Estimations de teneurs en lithium dans des solides

Le lithium a été analysé par LIBS dans des verres naturels et du quartz. Ainsi, un travail sur des inclusions vitreuses du gisement d'uranium de Streltsvoska (Russie) a montré qu'il était possible d'estimer les teneurs en lithium depuis la centaine de ppm dans le verre silicaté jusqu'à quelques pourcents de lithium pour le minéral inclus (mica) (Chabiron, 1999). Ces valeurs sont en accord avec les estimations réalisées d'après des données obtenues en microsonde électronique.

Les premiers tests effectués dans des auréoles de croissance et dans des quartz détritiques (grès de Soultz-en-Forêts) et des quartz hydrothermaux du système central espagnol (Sierra de Guadarrama), ont montré que les teneurs en lithium (depuis la dizaine de ppm de lithium à plusieurs centaines de ppm) varient selon les types de quartz. Il existe une corrélation entre ces teneurs et les intensités de niveau de gris obtenues en cathodoluminescence.

Perspectives analytiques

Le développement de nouveaux spectromètres, dénommés "spectromètres à échelle" qui permettent de couvrir une gamme spectrale de 200 nm à 1000 nm, avec une résolution de l'ordre de 50 pm, ouvre de nouvelles perspectives analytiques. En effet, l'acquisition d'un spectre multi-élémentaire pourrait être obtenue après un seul tir laser. De plus, l'investigation de nouveaux éléments (métaux) permet de compléter l'information géochimique des éléments contenus dans les paléofluides, et notamment celle qui concerne les éléments traces.

Cette nouvelle génération de spectromètres devrait permettre d'analyser un plus grand nombre d'éléments (meilleure résolution spectrale) et d'abaisser les limites de détection. L'application de cette technique d'analyse localisée devrait ouvrir des voies novatrices dans l'analyse multi-élémentaire de solides (minéraux, métaux, alliages...).

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Anderson, A. J., Clark, A. H., Max, P., Palmer, G. R., Macarthur, J. D. et Roedder, E. (1989): Proton-induced X-ray and gamma-ray emission analysis of unopened fluid inclusions. *Economic Geology*, **84**, 924-939.

André, N. (1995): Etude de plasmas produits par laser à pression atmosphérique en vue de l'analyse élémentaire dans les solides. Thèse Paris Sud.

Angus, S., Armstrong, B. et Reuck, K.M.(1976): *International Thermodynamic Tables of the Fluid State : Carbon Dioxide*, Pergamon Press, vol3, p385.

Arca, G., Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S. et Tognoni, E. (1997): Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique. *Applied Spectroscopy*, **54**, 265-273.

Audétat, A., Günther, D. et Heinrich, C. (1998): Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit : insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science*, **279**, 2091-2094.

Autin, M. (1990): Caractérisation par spectrométrie d'émission et de flurorescence d'un plasma produit par ablation laser à pression atmosphérique. Application à l'analyse élémentaire dans les solides. Thèse Lyon I.

Ayora, C. et Fontarnau, R. (1990): X-ray microanalysis of frozen fluid inclusions. *Chem. Geol.*, **89**, 135-148

Ayora, C., Garcia-Veigas, J. et Pueyo, J. J. (1994): X-ray microanalysis of fluid inclusions and its application to the geochemical modeling of evaporite basins. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 43-55.

Ayt Ougougdal M., Cathelineau M., Banks D., Boiron M.C., Poty B. (1997): Fluid and mass transfer around alpine fissures : A comparison between the Mont-Blanc granite and the Aar granodiorite. Proc. ECROFI XIV, Nancy, Boiron et Pironon Eds, 19-20.

Bakker, R.J., Dubessy, J. et Cathelineau, M. (1996): Improvements in clathrate modelling : I. The H_2O-CO_2 system with various salts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 1657-1681.

Banks, D. A. et Yardley, B. W. D. (1992): Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 245-248.

Banks, D. A., Yardley, B.W.D., Campbell, A.R. et Jarvis, K.E. (1994): REE compositions of an aqueous magmatic fluid : a fluid inclusion study from Capitan Pluton, New Mexico, USA. *Chem. Geol.*, **113**, 259-272.

Barechewitz, P. (1971): Spectroscopie atomique et moléculaire, Tome I et II (Masson Ed.).

Bauer, H.E., Leis, F. et Niemax, K. (1998): Laser induced breakdown spectrometry with an échelle spectrometer and intensified charge coupled device detection. *Spectrochimica Acta Part B*, **53**, 1815-1825.

Barnes (1979) : *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Wiley, New York, 2nde ed., p650.

Bennett, J. N. (1980): Analysis of fluid inclusions using a pulsed laser microprobe. *Mineralogical Magazine*, **43**, 945-947.

Bodnar, R.J., Burnham, C.W. et Sterner, S.M. (1985): Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H_2O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**, 1861-1873.

Bodnar, R.J. (1989): Synthetic fluid inclusions : a novel technique for experimental water-rock studies. *Water-rock Interaction*, (Miles Ed.), 99-102.

Bodnar, R.J. (1993): Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O-NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 683-684.

Boiron, M.C., Dubessy, J., André, N., Briand, A., Lacour, J.L., Mauchien, P. et Mermet, J.M. (1991): Analysis of mono-atomic ions in individual fluid inclusions by laser-produced plasma emission spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 917-923.

Boiron, M.C. Dubessy, J., Briand, J., Mauchien, A. et Alle, P. (1992): Analysis of mono-atomic ions in fluid inclusions: a comparative study using LPES and SIMS. In M. McKibben (Ed.), PACROFI IV, Lake Arrowhead, pp. 17.

Boiron, M.C. et Dubessy, J. (1994): Determination of fluid inclusion compositions : microanalytical techniques. *In Fluid inclusions in minerals : methods and applications* (De Vivo et Frezzotti Ed.), Short course of the working group "inclusions in minerals" 45-62.

Bottrell, H.S., Yardley, B. et Buckley, F. (1988): A modified leach method for the analysis of fluid inclusions electrolytes. *Bull. Minéral.*, **111**, 279-290.

Brannon, J.C., Podosek, F.A. et McLimans, R.K. (1992): Alleghenian age of the Upper Mississippi Valley zinc-lead deposit determined by Rb-Sr dating of sphalerite. *Nature*, 356, 509-511.

Brech, F. et Cross, L. (1962): *Applied spectroscopy*, **16**, 59.

Mc Candless, T.M., Lajack, D.J., Ruiz, J. et Ghazi, A.M. (1997): Trace element determination of single fluid inclusions in quartz by laser ablation ICP-MS. *Geost. Newsl.*, **21**, 279-287.

Carpenter, A.B., Trout, M.L. et Pickett, E.E. (1974): Preliminary report on the origin and chemical evolution of lead- and-zinc-rich oil field brines in central Mississippi. *Economic Geology*, **69**, 1191-1206.

Castle, B.C., Visser, K., Smith, B.W. et Winefordner, J.D. (1997): Spatial and temporal dependence of lead emission in laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **51**, 1017-1023.

Castle, B.C., Visser, K., Smith, B.W. et Winefordner, J.D. (1997): Level populations in laser-induced plasma on a lead target. *Spectrochimica Acta Part B*, **52**, 1995-2009.

Castle, B.C., Talabardon, K., Smith, B.W. et Winefordner, J.D. (1998): Variables influencing the precision of laser-induced breakdown spectroscopy measurements. *Applied Spectroscopy*, **52**, 649-657.

Cathelineau, M., Banks, D., Ayt Ougougdal, M., Boiron, M.C. et Poty, B. (1996): Fluid penetration and faulting in alpine granites (Mont-Blanc and Aar massifs) : a multidisciplinary study of fluid inclusions and their chemistry. PACROFI VI, Madison, USA, 26-28.

Chabiron, A. (1999): Les gisement d'uranium de la caldeira de Streltsovka (Transbaïkale, Russie), Thèse Nancy II, p250.

Chabiron, A., Alyoshin, A.P., Cuney, M., Deloule, E., Golubev, V.N., Velitchkin, V.I. et Poty, B. (2000): Geochemistry of the rhyolitic magmas of the Streltsovka caldera (Transbaikalia, Russia): a magmatic inclusion study. Soumis.

Channer, D.M. et Spooner, E. T. C. (1992): Analysis of fluid inclusion leachates from quartz by ion chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 249-259.

Channer, D.M., Bray, C.T. et Spooner, E.T.C (1999): Integrated cation-anion / volatile fluid inclusions analysis by gas and ion chromatography : methodology and examples. *Chem. Geol.*, **154**, 59-82.

Chpolski, (1978): Physique atomique II (Mir Ed.), 410 pp.

Christie, A.B., Goguel, R.L., et Robinson, B. (1989): Problems of crush-leach analyses of low salinity inclusions-poor material. *Chemical Geology*, **78**, 35-49.

Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., Barbini, R., Colao, F., Fantoni, R., Palucci, A., Ribezzo, S. et Van der Steen, H.J.L. (1996): Trace pollutants analysis in soli by time-resolved laser-induced breakdown spectrometry technique., *Appl. Phys.*, **63** , 185-190.

Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., Tognoni, E., Fantoni, R. et Borgia, I. (1998): Fast and precise determination of painted artworks composition by laser induced plasma spectrometry, compte rendu interne au IFAM.

Cline, J.S., Vanko, D.A., Ghazi, A.M., Sutton, S.R. et Roedder, E. (1993): Synchroton X-ray fluorescence analysis of dense brine and lower salinity inclusions from the Questa porphyry molybdenum deposit, Questa, New Mexico, USA. *ECROFI XII*, 39-41.

Collins, P.L.F. (1979): Gas hydrates in CO_2-bearing fluid inclusions and the use of freezing data for estimation of salinity. *Economic Geology*, **74**, 1453-1444.

Cramer, S.D. (1982): The solubility of methane, carbon dioxide, and oxygen in brines from 0°C to 300°C. *Rep. U.S. Bur. Mines*, **8706**, 1-14.

Crawford, M.L. (1981): *Fluid inclusions : applications to petrology*, **6**, 75-111.

Cremers, D.A. et Radziemski, L.J. (1983): *Applied Spectroscopy*, **55**, 1252.

Cremers, D.A., Radziemski, L.J. et Loree, T.R. (1984): Spectrochimical analysis of liquids using the laser spark. *Applied Spectroscopy*, **38**, 721-729.

Cremers, D.A. et Radziemski, L.J. (1985): Direct detection of beryllium on filters using the laser spark. *Applied Spectroscopy*, **39**, 57-63.

Cremers, D.A. (1987): The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **41**, 572-579.

Cremers, D.A., Barefield II, J.E. et Koskelo, A.C. (1995): Remote elemental analysis by laser-induced breakdown spectroscopy using a fiber-optic cable. *Applied Spectroscopy*, **49**, 857-860.

Cremers, D.A., Ferris, M.J. et Davies, M. (1995): Transportable laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrument for field-based soil analysis. *SPIE*, **2835**, 190-200.

Cremers, D.A. et Pichahchy, A.E. (1998): Laser-induced breakdown spectroscopy. In encyclopedia of enviromental analysis and remediation, Meyers, R.A. Ed., John Wiley & Sons Inc.

Darke, S.A. et Tyson, J.F. (1993): Interaction of laser radiation with solid materials and its significance to analytical spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, **8**, 145-209.

Delcroix, J.L et Bers, A. (1988): Physique des plasmas I (Savoirs Actuels Ed.)

Deloule, E. et Eloy, J.F. (1982): Improvements in laser probe mass spectrometry for the chemical analysis of fluid inclusions in ores. *Chem. Geol.*, **37**, 191-202.

Demars, C. (1994): Evolution diagénétique, paléofluides et paléothermicité dans les réservoirs du Keuper et du Dogger du Bassin de Paris, thèse INPL, Nancy, p393.

Derome, D. (1999): Etude de l'évolution P, T, x des fluides associés aux gisements d'uranium sous discordance d'Australie, comparaison avec la zone indicielle des Sayans (Russie). DEA, Nancy, p34.

Diamond, L.W., Marshall, D.D., Jackman, J.A. et Skippen, G.B. (1989): Elemental analysis of individual fluid inclusions in minerals by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): application to cation ratios of fluid inclusions in an Archean mesothermal gold-quartz vein. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**, 545-552.

Diamond, L.W., Jackman, J.AZ. et Charoy, B. (1990): Cation ratios of fluid inclusions in a gold-quartz vein at Brusson, Val d'Ayas, northwestern Italian Alps : comparison of bulk crush) leach results with SIMS analyses of individual inclusions. *Chemical Geology*, **90**, 71-78.

Duan, Z., Moller, N. et Weare, J.H. (1992): An equation of state for the CH_4-CO_2-H_2O system: I. Pure systems from 0 to 1000°C and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2605-2617.

Duan, Z., Moller, N. et Weare, J.H. (1992): An equation of state for the CH_4-CO_2-H_2O system: II. Mixtures from 50 to 1000°C and 0 to 1000 bar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 2619-2631.

Dubessy, J., Audeoud, D., Wilkins, R.W.T. et Kosztolanyi, C. (1982): The use of Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in aqueous phase of fluid inclusion. *Chem. Geol.*, 37, 137-150.

Dubessy, J., Pagel, M., Beny, J.M., Christensen, H., Hickel, B., Kosztolanyi, C. et Poty, B. (1988): Radiolysis evidenced by H_2-O_2 and H_2-bearing fluid inclusions in three uranium deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 1155-1167.

Dubessy, J., Poty, B. et Ramboz, C. (1989) : Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions. *Eur. J. Mineral.*, **1**, 517-534.

Dubessy, J., Boiron, M.C., Moissette, A., Monnin, C. et Sretenskaya, N. (1992): Determinations of water, hydrates and pH in fluid inclusions by micro-Raman spectrometry. *Eur. J. Mineral.*, 47, 1-10.

Dubessy, J., Thiery, R. et Canals, M. (1992): Modelling of phase equilibria involving mixed gas clathrates : applications to the determination of molar volume of the vapour phase and salinity of aqueous solution in fluid inclusions. *Eur. J. Mineral.*, **4**, 873-884.

Dudragne, L., Adam, P. et Amouroux, J. (1998): Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy: application for qualitative and quantitative detection of fluorine, chlorine, sulfur and carbon in air. *Applied Spectroscopy*, **52**, 1321-1327.

Durrant, S.T. (1999): LA ICP MS : achievements, problems, prospects. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1385-1403.

Ellis, A.J. et Mahon, W.A.J. (1967): Natural hydrothermal systems and experimental hot water/rock interactions (Part II). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**, 519-538.

Fabre, C., Boiron, M.C., Dubessy, J. et Moissette, A. (1999): Ion analysis in individual fluid inclusions by laser ablation - optical emission spectroscopy (LA-OES): development and applications to natural fluid inclusions. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 913-922.

Fichet, P., Mauchien, P. et Moulin, C. (1999): Determination of impurities in uranium and plutonium dioxides by laser-induced breakdown spectroscopy, *Applied Spectroscopy*, **53**, 1111-1117.

Fisher, R.S. et Kreitler, C.W. (1987): Geochemistry and hydrodynamics of deep-basin brines, Palo Duro Basin, USA. *Applied Geoch.*, **2**, 459-476.

Fontes J.C. et Matray J.M. (1993): Geochemistry and origin of formation brines from Paris Basin, France. 1. Brines associated with triassic salts. *Chemical Geol*, **109**, 149-175

Fouillac, C. et Michard, G. (1981): Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs, *Geothermics*, **10**, 55-70.

Fournier, R.O. et Potter II, R.W. (1979): Magnesium correction to the Na-K-Ca geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**, 1543-1550

Fournier, R.O. et Truesdell, A.H. (1973): An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **37**, 1255-1275.

Frantz, J. D., Mao, H. K., Zhang, Y. G., Wu, Y., Thomson, A. C., Underwood, J. H., Giauque, R. D., Johns, K. W. et Rivers, M. L. (1988): Analysis of fluid inclusions by X-ray fluorescence using synchrotron radiation. *Chem. Geol.*, **69**, 235-244.

Frantz, J.D. (1998): Raman spectra of potassium carbonate and bicarbonate aqueous fluids at elevated temperatures and pressures: comparison with theoretical simulations. *Chem. Geol.*, **152**, 211-225.

Geertsen, C. (1996): Etude de la microablation laser à pression atmosphérique en vue de la cartographie élémentaire des solides. Thèse Paris Sud.

Geertsen, C. Lacour, J-L., P. Mauchien, P. et Pierrard, L. (1996): Evaluation of laser ablation optical emission spectrometry for microanalysis in aluminium samples. *Spectrochimica Acta*, **51**, 1403-1416.

Ghazi, A. M., Vanko, D.A., Roedder, E. et Seeley, R.C. (1993): Determination of rare earth elements in fluid inclusions by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 4513-4516.

Guerci, A. (1998): Modélisation géochimique des intercatins fluide-roche et du comportement de l'uranium: applications à des paléo-circulations hydrothermales et à l'environnement des sites miniers. Thèse, p. 225.

Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R. et Heinrich, C.A (1998): Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using LA-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **13**, 263-273.

Haisch, C., Panne, U. et Niessner, R. (1998): Combination of an intensified charge coupled device with an echelle spectrograph for analysis of colloidal material by laser-induced plasma spectroscopy. *Spectrochimica Acta*, **53**, 1657.

Handbook of Chemistry and Physics. (1980): Robert C. Weast (Ed.), CRC Press, Boca Raton, FL.

Hedenquist, J.W. et Henley, R.W. (1985): The importance of CO_2 on freezing point measurements of fluid inclusions : evidence from active geothermal systems and implications for epithermal ore deposition. *Economic Geology*, **80**, 1379-1406.

Heinrich, C.A., Ryan, C.G., Mernagh, T.P. et Eadington, P.J. (1992): Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, **87**, 1566-1583.

Heinrich, C.A., Günther, D., Audétat, A., Ulrich, T. et Frischknecht, R. (1999): Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, **27**, 755-758.

Henley, R.W., Truesdell, A.H. et Barton, Jr P.B., (1984): Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Reviews in *Economic Geology*, p267.

Jeing, S.H., Greif, R. et Russo, R.E. (1997): Laser heating of metal targets including the influence of the background pressure. *ASME international*, **351**, 63-73.

Kirschner, D.L., Masson, H. et Sharp, Z.D. (1999): Fluid migration through thrust faults in the Helvetic nappes (Western Swiss Alps). *Contrib. Mineral Petrol.*, **136**, 169-183.

Kharaka, Y.K., Maest, A.S., Carothers, W.W., Law, L.M., Lamothe, P.J. et Fries, T.L. (1987): Geochemistry of metal-brines from Central Mississippi Salt Dome basin (USA). *Applied Geoch.*, **2**, 543-561.

Knauth, L.P. et Beeunas, M.A. (1986): Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 193-203.

Knopp, R., Scherbaum, F.J. et Kim, J.I. (1996): *Fresenius Chem*, **355**, 16.

Königsberger, J et Müller, W.J. (1906): Über die Flussigkeitseinschlusse im Quarz alpiner Mineralklüfte. *Zbl. Mineral. Geol. Paläontol.*, 72-77.

Königsberger, J et Müller, W.J. (1906): Versuche über die Bildung von Quarz und silikaten. *Zbl. Mineral. Geol. Paläontol.*, 339-348.

Königsberger, J (1917-1919): Über die alpine Minerallagerstätten I-III. Teil. Abh. Bayer. *Accad. Wiss. Math-phys.* Kl28, Abh, 72-77.

Lacroix A. (1900-1909): Minéralogie de la France et de ses anciens territoitres d'outre-mer. A.Blanchard ed., Paris, 1962.

Laemmlein, C.G. (1956): Formation of fluid inclusions in minerals and their use in geological thermometry. *Geochemistry*, 630-642.

Lagache, M. et Weisbrod, A. (1977): The system alkali Feldspars-KCl-NaCl-H_2O at moderate to high temperatures and low pressures. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **62**, 77-101.

Lazar, B. et Holland, H.D. (1988): The analysis of fluid inclusions in halite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **52**, 485-490.

Leung, A.P.K., Chan, W.T., Mao, X.L. et Russo, R.E. (1998): Influence of gas environment on picosecond laser ablation sampling efficiency and ICP conditions. *Anal. Chem*, **70**, 4709-4716.

Leutwein, F., Poty, B. et Zimmermann, J.L. (1970): Age des cavités à cristaux du massif du Mont-Blanc. *C. R. Acad. Sci. Paris.*; **271**, 156-158.

Lhomme, T., Dubessy, J. et Rull, F. (1999): Determination of chlorinity in aqueous fluid using Raman spectroscopy at room temperature : application to fluid inclusion. *Proceedings of the 4th International Conference Georaman on « Raman spectroscopy applied to the Earth Science »*, Valladolid (Espagne), 9-11.

Lhomme, T., Dubessy, J., Boiron, M.C. et Rull, F. (2000): Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature : application to fluid inclusions. Soumis à Chemical Geology.

Mc Limans, R.K., Brannon, J.C et Podosek, F.A. (1992): Upper Mississippi Valley Zn-Pb district : geochemistry of ore fluids and age of mineralization as determined from studies of fluid inclusions. *PACROFI IV*, **4**, 59.

Lindblom, P. (1999): New compact echelle spectrographs with multichannel time-resolved recording capabilities. *Analytica Chimica Acta*, **380**, 353-361.

Marshall, D. (1995): Hydrothermal conditions of mineralisation in the Mont Chemin area, Mont-Blanc massif, Valais, Switzerland. Thèse de doctorat, Université de Lausanne. P150.

Marshall, D., Pfeiffer, H.R., Hunziker, J.C. et Kirschner, D. (1998): A pressure-temperature-time path for the NE Mont-Blanc massif : fluid inclusion, isotopic and thermobarometric evidence. *Eur. J. Mineral.*, **10**, 1227-1240.

Mathieu, R. (1999): Reconstitution des paléocirculations fluides et des migrations élémentaires dans l'environnement des réacteurs nucléaires naturels d'Oklo (Gabon) et des argilites de Tournemire (France). Thèse, INPL, Nancy, p519.

Mathieu, R., Cathelineau, M., Cuney, M, Gauthier-Lafaye, F., Pourcelot, L., Pironon, J., Boiron, M.C., Vallance, J., Fabre, C. et Banks, D.A. (2000): Geochemistry of fluid paleocirculations in the Franceville basin associated to diagenesis and uranium mineralization (Oklo, Gabon), *Econ. Geol.*.

Mathieu, R., Fabre, C. et Cathelineau, M. (1999): Fluids typology in quartz-calcite veins from the Franceville basin around Okélobondo reactor zone (Gabon) : Structural relations and geochemical approach by coupled Microthermometry - Laser Ablation-Optical Emission Spectroscopy (LA-OES), In: *Proceedings of "Fluids and Fractures in the lithosphere" meeting*, Nancy (France), 26-27 March, 1999, Abstracts. p 93.

Mauchien, P. et co-auteurs (1991-1992): Etude de spectroscopie d'émission sur plasma produit par laser pour l'analyse élémentaire dans les solides. Rapport d'activités.

Mauchien, P. et co-auteurs (1994): Couplage ablation laser-spectroscopie optique pour l'analyse élémentaire dans les solides. *Spectra Analyse*, **180**, 33-37.

Mauchien, P. et co-auteurs (1995): Study of emission spectroscopy laser produced plasma for localised multielement analysis in solids with surface imaging. Second annual report.

Mauchien P. et co-auteurs (1996): Study of emission spectroscopy on laser produced plasma for localised multielemental analysis in solids with surface imaging. Rapport final du programme Européen « Measurement and Testing », MAT1-CT-93-0029.

Mavrogenes, J. A., Bodnar, R. J., Anderson, A. J., Bajt, S., Sutton, S. R. et Rivers, M. L. (1995): Assessment of the uncertainties and limitations of quantitative elemental analysis of individual fluid inclusions using synchrotron X-ray fluorescence (SXRF). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3987-3995.

Ménez, B., Philippot, P., Chevallier, P., Gibert, F., Legrand, F. et Populus, P. (1997): Synchrotron X-Ray microfluorescence analysis of individual fluid inclusions : $(K\alpha/K\beta)_i$ used as an absorption correction term for concentrations estimates. XIV ECROFI, , M.C. Boiron et J. Pironon eds, Nancy, p207.

Ménez, B. (1999): Les microsondes photon et proton appliquées à l'analyse ponctuelle d'inclusions fluides : un outil pour reconstituer l'évolution des paléosystèmes hydrothermaux. Thèse de Géochimie, Paris VII, p208.

Ménez, B., Philippot, P., Monnin-Mosbah, M. et Gibert, F. (1999): Fluid inclusion depth and thickness estimates using a Na nuclear reaction resonance and Si elastic scattering. *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, **158**, 533-537.

Mernagh, T.P. et Wilde, A.R. (1989): The use of the laser Ramn microprobe for the determination of salinity in fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**, 765-771.

Michard, G. (1990): Beahaviour of major elements and some traces elements (Li, Rb, Cs, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.*, **89**, 117-134.

Moenke-Blankenburg, L. (1986): Laser micro analysis, *Program analytical spectroscopy*, **9**, 335-427.

Moenke-Blankenburg, L. (1989): *Laser microanalysis. Chemical Analysis, a series of monographs on analytical chemistry and its applications*, **105**, Wiley Interscience, New York.

Moissette, A., Shepherd, T.J. et Chenery, S.R. (1996): Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by LA-ICP MS. *J. Anal. At. Spectrom.*, **11**, 177-185.

Moissette, A., Boiron, M-C, Dubessy, J., Fabre, C., Mauchien, P. et Lacour, J-L (1997): Laser ablation - optical emission spectroscopy (LA-OES) and its application to individual fluid inclusion analysis : State of the art. Proc. XIV ECROFI, M.C. Boiron et J. Pironon eds, Nancy, 211-212.

Mullis, J., Dubessy, J., Poty, B. et O'Neil, J. (1994): Fluid regimes during late stages of continental collision : physical, chemical and stable isotope mesurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, (Switzerland). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 2239-2267.

Mullis, J. (1996): P-T-t path of quartz formation in extensional veins of the Central Alps. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, **76**, 159-164.

Neuilly, M. (1996): Modélisation et estimation des erreurs de mesures (Techniques et Documentations Ed.), CETEMA, 640 pp.

Nigli, P., Koenisgsberger, J., Parker, R.L. (1940): Die Mineralien der Scweizer-alpen, Band I und II, Wepf & Co, Bâle, p661.

Oliver, B.G. et Davis, A.R. (1973): Vibration spectroscopic studies of aqueous alkali metal bicarbonate and carbonate solutions. *Can. J. Chem.*, **51**, 698-702.

Openshaw, R., Pagel, M., et Poty, B. (1978): Phases fluides contemporaines de la diagenèse des grès, des mouvements tectoniques et du fonctionnement des réacteurs nucléaires d'Oklo (Gabon). *Les réacteurs de fission naturels*, IAEA (Vienne) TC-119/9, 267-296.

Panne, U., Clara, M. Haisch, C., et Niessner, R. (1998): Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part II : Process analysis. *Spectrochimica Acta Part B*, **53**, 1969-1981.

Panne, U., Haisch, C., Clara, M. et Niessner, R. (1998): Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I : normalization and plasma diagnostics. *Spectrochimica Acta Part B*, **53**, 1957-1968.

Parker, R.L. (1954): Die Mineralfunde der Schweizer alpen. Welpf & Co, Bâle, p331.

Pauwels, H., Fouillac, C. et Fouillac, A.M. (1993): Chemistry and isotopes of deep geothermal saline fluids in the upper Rhine Graben: origin of compounds and water-rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **57**, 2737-3749.

Philippot P., Menez B., Chevallier P., Gibert F., Legrand F., Populus P. (1998): Absorption correction procedures for quantitative analysis of fluid inclusions using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Chem. Geol.*, **144**, 121-136.

Pichahchy, A.E., Cremers, D.A. et Ferris, M.J. (1997): Elemental analysis of metals under water using laser induced breakdown spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part B*, **52**, 25-39.

Polliand, M. et Moritz, R. (1999): Basement-hosted quartz-barite sulfide veins in the French Alps : A record of alpine tectonic fluid expulsion in the external crystalline massifs – Structural, fluid inclusion and isotope (S and Sr) evidences. *Economic Geology*, **94**, 37-56.

Pots, P.J. (1997): Geoanalysis: past, present and future. *Analyst*, **122**, 1179-1186.

Poty, B. (1969): La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de la Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du Massif du Mont-Blanc. Mémoire de thèse, p 162, France, Nancy.

Poty, B.P. et Stadler, H.A. (1970): Kryometric Bestimmungen der Salz- und Gas-gehalte eingschlossner Lösungen in Quarzkristallen aus Zeerklüften der Schweizer alpen. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **50**, 141-1452.

Poty, B.P., Stadler, H.A. et Weisbrod, A.M. (1974): Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Min. Petr. Mitt.*, **54**, 717-752.

Poty, B., Leroy, J., et Jachimovicz, L. (1976): Un nouvel appareil pour la mesure des températures sous le microscope : l'installation de la platine microthermométrique CHAIXMECA. *Bulletin de la SFMC*, **99**, 182-186.

Poty, B. et Cathelineau, M. (1999) : La formation des cristaux dans les fentes alpines du massif du Mont-Blanc. *Le Règne Minéral, minéralogie du massif du Mont-Blanc.* Hors-série, V, Edition du Piat, 19-21.

Radziemski L.J. et Cremers D.A. (1989) : *Laser-induced plasmas and applications*. Radziemski & Cremers Eds. Marcel Dekker, Inc., New York and Basel.

Rankin, A.H., Ramsey, M.H., Coles, B., van Langvelde, et Thomas, C.R. (1992): The composition of hypersaline, iron-rich granitic fluids based on laser-ICP and Synchrotron-SRF microprobe analysis of individual fluid inclusions in topaz, Mole granite, eastern Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **56**, 67-79.

Roedder, E. (1958): Techniques for extraction and partial chemical analysis of fluid filled inclusions from minerals. *Economic Geology*, **53**, 235-269.

Rusak, D.A., Castle, B.C., Smith, B.W. et Winefordner, J.D. (1997): Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **27**, 257-290.

Rusak, D.A., Castle, B.C., Smith, B.W. et Winefordner, J.D. (1998): Recent trends and future of laser-induced plasma spectroscopy. *Trends in analytical chemistry*, **17**, 453-461.

Russo, R.E. (1995): Laser ablation. *Focal point*, **49**, p14A-28A.

Ryan, C. G., Cousens, D.R., Heinrich, C.A., Griffin, W. L., Sie, S.H. et Mernagh, T.P. (1991): Quantitative PIXE microanalysis of fluid inclusions based on a layered yield model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **B54**, 292-297.

Ryan, C. (1999): Advances in fluid inclusion analysis using the nuclear microprobe. *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, **158**, 523-532.

Sattmann, R., Sturm, V. et Roll, R. (1994): Laser induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd-YAG laser pulses. *J. Phys D : Appl. Phys B*, **28**, 2181-2187.

Savary, V. et Pagel, M. (1997): The effect of water radiolysis on local redox conditions in the Oklo, Gabon, natural fission reactors 10 and 16. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **61**, 4479-4494.

Shepherd, T.J. et Chenery, S.R. (1995): LA-ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions : an evaluation study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3997-4007.

Shepherd, T., Ayora, C., Cendon, D., Chenery, S., Moissette, A. et Zimmermann, H. (1997): Interlaboratory evaluation of techniques for the chemical analysis of single fluid inclusion. . Proc. XIV ECROFI, M.C. Boiron et J. Pironon eds, Nancy, 304-305.

Shepherd, T.J. et Rankin, A.H. (1998): Fluid inclusion techniques of analysis. In: Techniques in hydrothermal ore deposits geology, eds. J.P. Richard & P.B. Larson. Econ. Geol. Publ. Co. USA. *Reviews in Economic Geology*, **10**, 125-149.

Singh, J.P., Zhang, H., Yueh, F-Y. et Carney, K.P. (1996): Investigation of the effects of atmospheric conditions on the quantification of metal hybrides using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **50**, 764-773.

Singh, J.P., Yueh, F-Y., Zhang, H., et Cook, R.L (1997): Study of laser induced breakdown spectroscopy as a process monitor and control tool for hazardous waste remediation. *Process control and Quality*, **10**, 247-258.

Sneddon, J et Lee, Y-I. (1999): Novel and recent applications of elemental determination by laser-induced breakdown spectrometry. *Analytical letters*, **32**, 2143-2162.

Soave, G. (1972): Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 1197-1203.

Stalder, H.A. (1964): Petrographische und mineralogische Untersuchungen in Grimselgebiet. *Schweiz. Miner. Petr. Mitt.*, **44**, 187-398.

Sterner, S. M. et Bodnar, R. J. (1984): Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesised and applications to experimental geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 2659-2668.

Stolarski, D.J., Hardman, J., Bramlette, C.M., Noojin, G.D., Thomas, R.J., Rockwell, B.A. et Roach, W.P. (1995): *SPIE*, **2391**, 100.

Thiem, T.L., Salter, R.H., Gardner, J.A., Lee, Y. et Sneddon, J. (1994): Quantitative simultaneous elemental determination in alloys using LIBS in an ultra vacuum, *Applied Spectroscopy*, **48**, 58.

Thiem, T. et Wolf (1994): *Microchemical Journal*, **50**, 244.

Thiéry, R. et Dubessy, J. (1996): Improved modelling of vapour-liquid equilibria up to the critical region. Applications to the CO_2-CH_4-N_2 system. *Fluid Phase Equilibria*, **121**, 111-123.

Timofeeff, M.N., Lowenstein, T.K. et Blackburn, W.H. (2000): ESEM-EDS: an improved technique for major element chemical analysis of fluid inclusions, *Chemical Geology*, **164**, 171-182.

Tsui, T.F. et Holland, H. D. (1979): The analysis of fluid inclusions by laser microprobe. *Economic Geology*, **74**, 1647-1653.

Turrel, G. et Corset, J. (1996): Raman microscopy, developments and applications (Academic Press), 70-73.

Vadillo, J.M. et Laserna, J.J. (1995): Laser induced breakdown spectroscopy of silicate, vanadate and sulfide rocks. *Talanta*, **49**, 1149-1154.

Vadillo, J.M., Palenco, S., Romero, M.D. et Laserna, J.J. (1996): Applications of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in surface analysis *Fresenius Chem*, **355**, 909-912.

Vanko, D. A., Sutton, S. R., Rivers, M. L. et Bodnar, R. J. (1993): Major-elements ratios in synthetic fluid inclusions by synchrotron X-ray fluorescence microprobe. *Chem. Geol.*, **109**, 125-134.

Verma, S. et Santoyo, E. (1997): New improved equations for Na/K, Na/Li and SiO_2 geothermometers by outlier detection and rejection. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, **79**, 9-23.

Volfinger M., Choï C.G., Ramboz C., Aissa M. et Edon, M. (1997): Tracing fossil and present day fluids in rocks : applications of the nuclear microprobe. *Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. B*, **130**, 533-537.

Volfinger M., Ramboz C., Aissa M., Choï C.G. (1997): Some pratical aspects of the quantitative analysis of fluid inclusions by the PIXE method. Proc. XIV ECROFI, M.C. Boiron et J. Pironon eds, 344-345.

Von Raumer, J.F. (2000): Les massifs du Mont-Blanc et des Aiguilles-Rouges. *Le Règne Minéral, minéralogie du massif du Mont-Blanc.* Hors-série, **V**, edition du Piat, 5-8.

Wachter, J.R. et Cremers, D.A.(1987): Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, **41**, 1042-1047.

Wollery, T.J. (1979): Calculation of chemical equilibrium between aqueous solution and minerals : the EQ3/6 software package. Lawrence Livermore National Laboratory, Doc. UCRL-52658, Livermore, University of California, p41.

Wollery, T.J. (1992): EQ3/6, a software package for geochemical modeling of aqueous systems :Package overview and installation guide (Version 7.0) : Lawrence Livermore National Laboratory, Doc. UCRL-MA-110662-PT-I, Livermore, University of California, p66.

Wu, J.D., Pan, Q. et Chen, S.C. (1997): Investigation of the dynamics of copper plasma generated from a laser-ablated target using optical emission analysis. *Applied Spectroscopy*, **51**, 883-888.

Yardley, B.W.D., Banks, D.A., Bottrell, S.H. et Diamond, L.W. (1993): Post-metamorphic gold quartz veins from NW Italy: the composition and origin of the ore fluid. *Mineralogical Magazine*, **57**, 407-422.

Yardley, B.W.D. et co-auteurs (1996): Fluid behaviour in the upper crystalline crust : a multidisciplinary approach. Final Report, contrat n°JOU-CT93-0318.

Yoon, Y.Y., Kim, T.S., Chung, K.S., Lee, K.Y. et Lee, G.H. (1997): Application of laser induced plasma spectroscopy to the analyses of rock samples. *Analyst*, **122**, 1223-1227.

Zhang, Y-G et Frantz, J.D (1987): Determination of the homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-$CaCl_2$-H_2O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.*, **64**, 335-350.

ANNEXE I : TESTS STATISTIQUES

1 - Comparaison de deux objets analysés : *t*-test

Le test utilisé est le test de Student, appelé plus communément *t*-test. Son utilisation permet de déterminer si deux valeurs sont significativement différentes ou au contraire si elles peuvent être considérées comme égales.

Considérons deux échantillons E_1 et E_2 de deux populations P_1 et P_2 qui ont les caractéristiques suivantes :

1°) N_1 nombre de données de E_1, de moyenne m_1, d'écart-type calculé σ_1 et de variance s_{bi}^2

2°) N_2 nombre de données de E_2, de moyenne m_2, d'écart-type calculé σ_2 et de variance s_{b2}^2

Le but de ce test est donc ici de savoir si les moyennes m_1 et m_2 sont différentes ou non.

Si les deux échantillons sont assez grands, les moyennes m calculées pour n données, obtenus à partir de la distribution normale de variance σ^2, ont également une distribution normale de variance σ^2/n.

On calcule l'écart type des deux populations

$$\sigma^2 = \frac{s^2_{b1}}{N_1} + \frac{s^2_{b2}}{N_2}$$

La fonction discriminante t est alors :

$$t = \frac{m_1 - m_2}{\sigma}$$

Ces deux valeurs sont considérées comme égales à un intervalle de confiance 0.95 si la fonction discriminante t est comprise entre $\pm t_{(1-\alpha/2)}$ où $t_{(1-\alpha/2)}$ est donné par la loi de Student pour α est l'intervalle de confiance et $\nu=(N_i+N_j-4)$ le degré de liberté.

Ce test étant directement lié à la variance de l'échantillon, ce critère sera très sensible pour les séries de données dont l'écart type sera réduit. L'acceptation du critère sera plus difficile à obtenir pour deux séries très reproductibles.

2 - Contrôle de la qualité des données

Avant de passer à une quelconque utilisation de données analytiques ou à la mise en place de courbes de calibrage, il est important d'avoir une idée des données qui sont "erronées" et des données exploitables. Pour ce tri, il existe de nombreux tests qu'il ne faut pas utiliser sans avoir une idée précise de ce que l'on cherche (Faber et Kowalski, 1997, Neuilly, 1993 et 1996, Verma, 1997).

La décision d'acceptation ou de rejet d'une valeur faible de probabilité est délicate car elle entraîne une sous-estimation de la variance, le choix du rejet est difficile si n est petit et il peut y avoir pénalisation dans le cas de séries très reproductibles. Une élimination aveugle de certains résultats peut donner une distribution tronquée.

2-1 Détection de valeurs aberrantes

Le passage de la courbe de calibrage à l'exploitation des résultats est délicat, et nécessite une étude précise de la statistique et du traitement des données. Pour utiliser une droite de calibrage, il faut tenir compte de toutes les erreurs commises jusqu'à l'obtention du graphe. Pour notre étude, on fera l'hypothèse que les erreurs sur les données de référence, c'est-à-dire les rapports de concentrations sont nuls.
Si on admet que tous les résultats proviennent d'une même population, on peut utiliser le test de Dixon pour la mise en évidence de valeurs aberrantes.

2-2 Principe du test de Dixon

La détection de valeurs aberrantes est réalisée par l'utilisation du test de Dixon. Prenons le cas de série de données x. Les données sont calassées par ordre croissant : $x_1<x_2<x_i....<x_n$
Suivant que le résultat suspecté se trouve être le plus faible x_1 ou le plus fort x_n et que le nombre de mesures est supérieur ou non à 10, la fonction discriminante est donnée par l'expression r_1 et r_2 présentée dans le tableau 1.

	x_1 douteux	x_n douteux
$n \leq 10$	$r_1 = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$r_1 = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$
$n > 10$	$r_2 = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$r_2 = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

Tableau 1 : Fonction discriminante du test de Dixon

Si le résultat trouvé r se trouve hors limite, soit la valeur douteuse est bien une valeur aberrante, soit la distribution n'est pas normale.

2-3 Courbe de calibrage

Après avoir éliminé les points douteux d'une série de données, on peut passer à l'intégration de ces données pour l'exploitation des résultats. Pour chaque moyenne obtenue pour un rapport de concentrations donné, on calcule l'écart type et le RSD (Relative Standard Deviation). La représentation de la courbe de calibrage peut être faite de deux façons:
- soit avec des barres d'erreurs provenant des écart types et des RSD obtenus sur chaque point
- soit avec une courbe d'intervalles de confiances

Cette dernière solution permet de mieux visualiser l'erreur lors de l'utilisation de la courbe de calibrage. L'incertitude du résultat déduit de la courbe d'étalonnage provient donc de l'erreur commise sur les rapports d'intensités.
- s représente l'écart type obtenu sur le rapport d'intensités
- b est la pente de la courbe de tendance de la droite
- n_o le nombre de tirs effectués pour déterminer le rapport
- m la moyenne des rapports de concentrations

On a donc l'écart type total:

$$s_{tot} = \frac{s}{|b|}\sqrt{\frac{1}{no} + \frac{(xo-m)^2}{\sum ni(xi-m)^2}}$$

L'intervalle de confiance est alors $xo \pm t_1\text{-}\alpha/2 * s_{tot}$ avec t_1 calculé par la loi de Student pour un degré de liberté égal à ν=n-2 (n représente le nombre de rapports de concentrations). On obtient une hyperbole dont le minimum sera au centrage de la courbe d'étalonnage x_o=moyenne.

3 -Test de normalité d'une série de données

Ce test de Shapiro - Wilk permet de statuer sur la normalité d'un ensemble de données.
Il n'est applicable que si le nombre de résultats n est tel que n<50. Les résultats étant classés par valeurs croissantes :

$x_1 \leq x_2 \leq x_3 .... \leq x_{n-1} \leq x_n$,

Le test fait intervenir les différences successives :

$d_1 = x_n - x_1$, $d_2 = x_{n-1} - x_2$, $d_3 = x_{n-2} - x_3$, ...

D'une façon générale

$d_j = x_{n-j+1} - x_j$ avec j=1,2,...n/2 si n est pair ; j=1,2,...(n-1)/2 si n est impair.

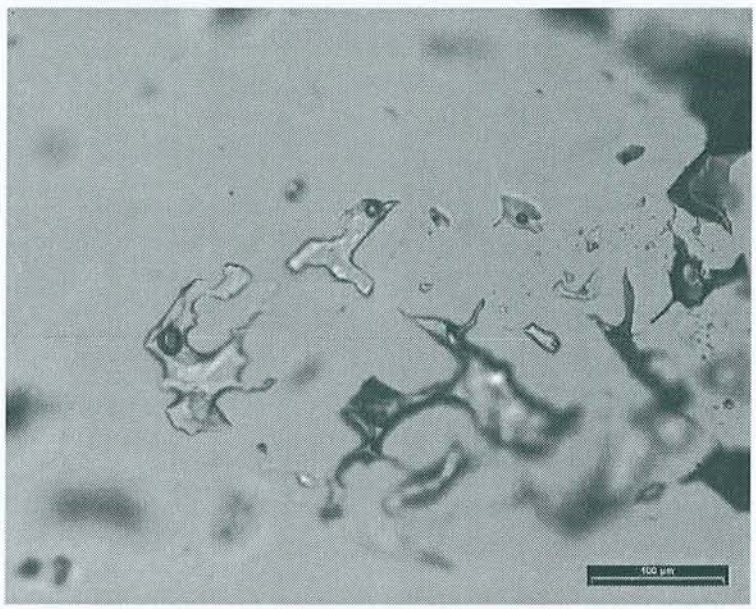
La fonction discriminante du test est W où :

$$W = \frac{\left[\sum_j ajdj\right]^2}{\sum_i \left(xi - \bar{x}\right)^2} \text{ avec } \sum_i \left(xi - \bar{x}\right)^2 = \frac{n\sum xi^2 - \left(\sum xi\right)^2}{n}$$

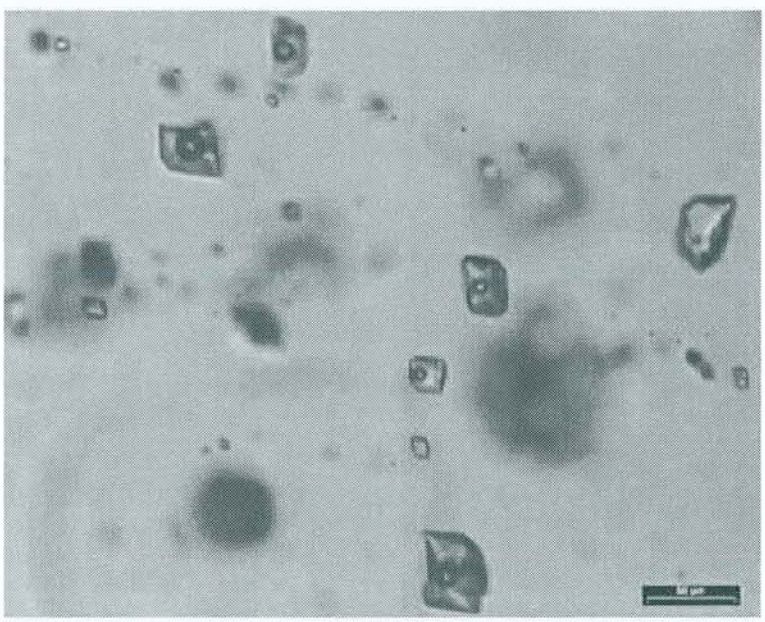
Une table reporte les coefficients a_j et les valeurs W_p telles que, pour une loi normale Prob(W<W_p)=P.
Si le risque d'erreur choisi est α, on admettra que la distribution ne suit pas la loi normale quand la valeur expérimentale W est extérieure à l'intervalle $W_{\alpha/2}$ $W_{1-\alpha/2}$.

Cette étude permet de mettre en évidence, par un écart flagrant à la normalité, la présence de plusieurs familles de données au sein d'une même série.

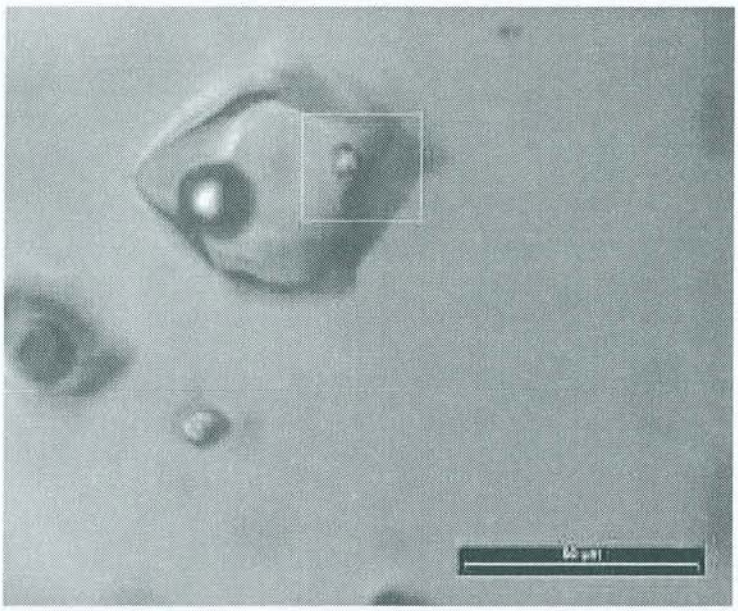
ANNEXE II : PLANCHES PHOTOGRAPHIQUES



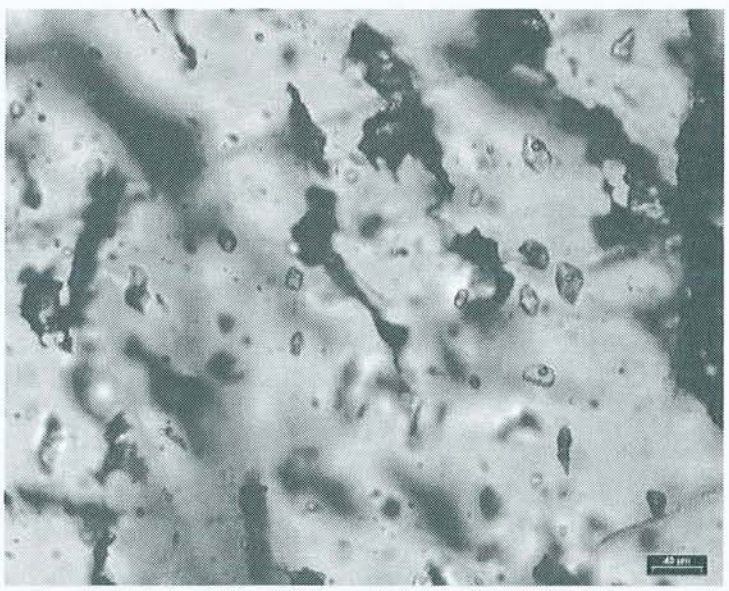
Photographie 1: Inclusions fluides aux formes irrégulières (if6 à if12) de la localité des ***Mottets*** *(l'échelle correspond à 100 micromètres)*



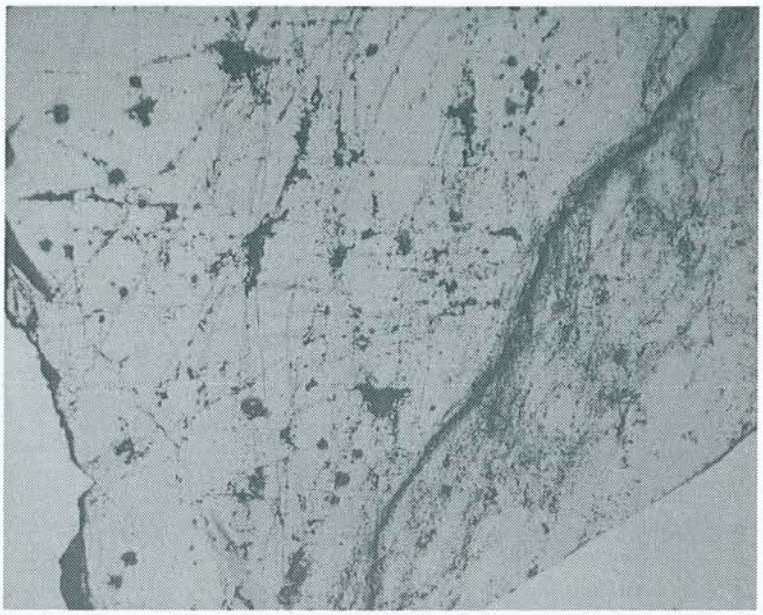
Photographie 2 : Inclusions fluides alignées en plan de la localité de ***Bochard*** *montrant des formes proches de pyramides de cristaux négatifs (l'échelle correspond à 40 micromètres)*



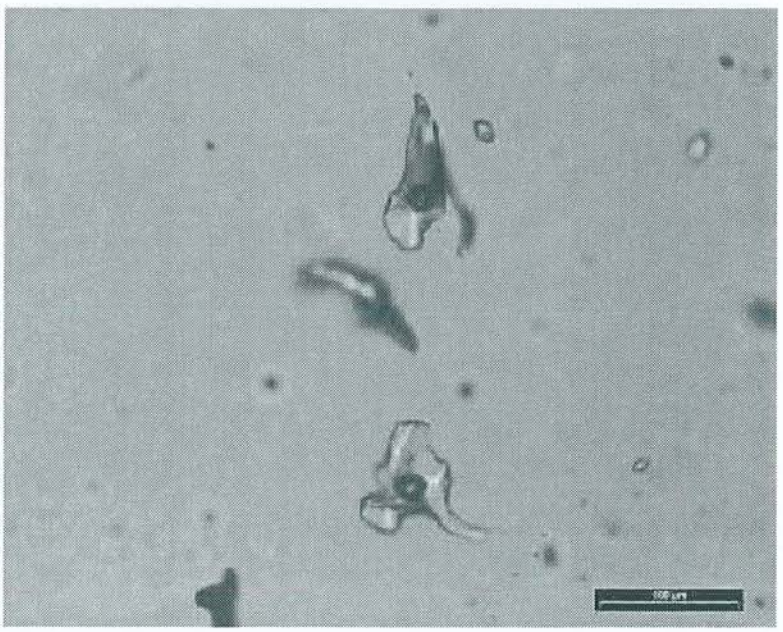
Photographie 3 : Inclusion fluide de la localité de ***Bochard*** *présentant dans sa phase aqueuse de la calcite identifiée par spectroscopie Raman (l'échelle correspond à 50 micromètres)*



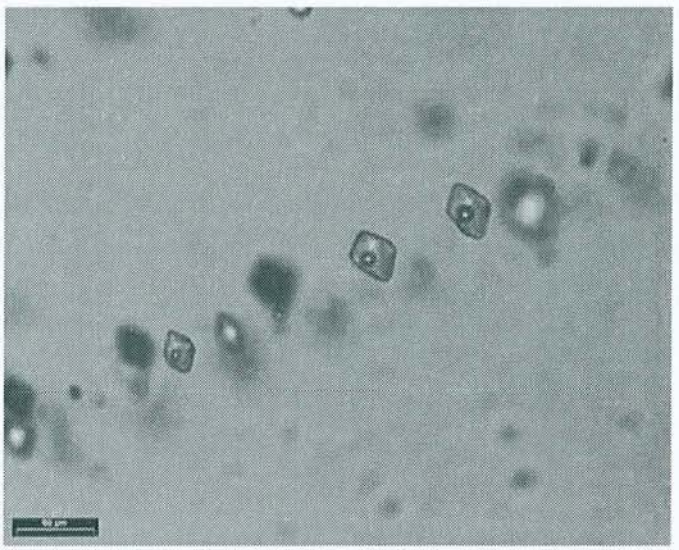
Photographie 4 : Zone du quartz de ***Pointe des Améthystes****, présentant de nombreuses fractures et des inclusions fluides (if1 à if11) (l'échelle correspond à 40 micromètres)*



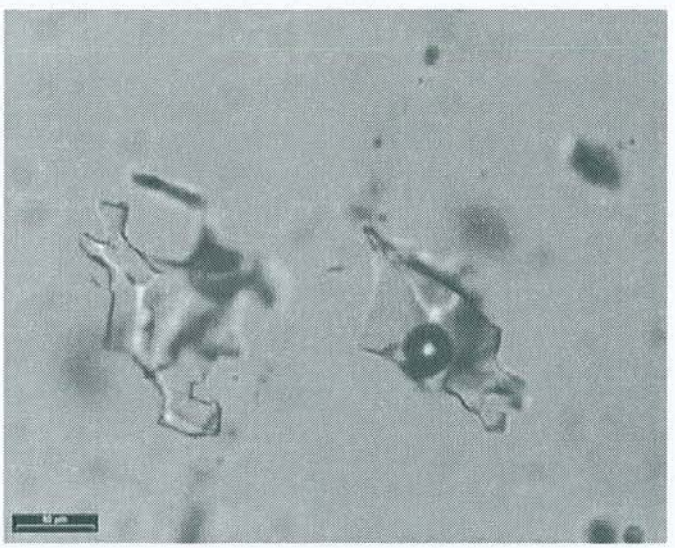
Photographie 5 : Quartz de la localité ***de P.Kurz****, présentant de nombreuses fractures et des plans d'inclusions fluides (la dimension de la figure correspond à 5 mm)*



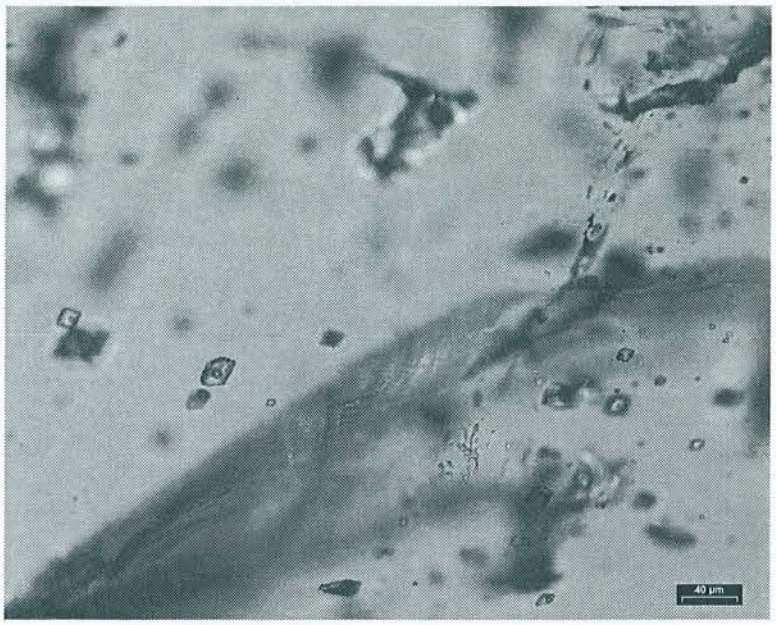
Photographie 6 : Inclusions fluides de l'échantillon de quartz de la localité de ***C.Cristaux*** *(l'échelle correspond à 100 micromètres)*



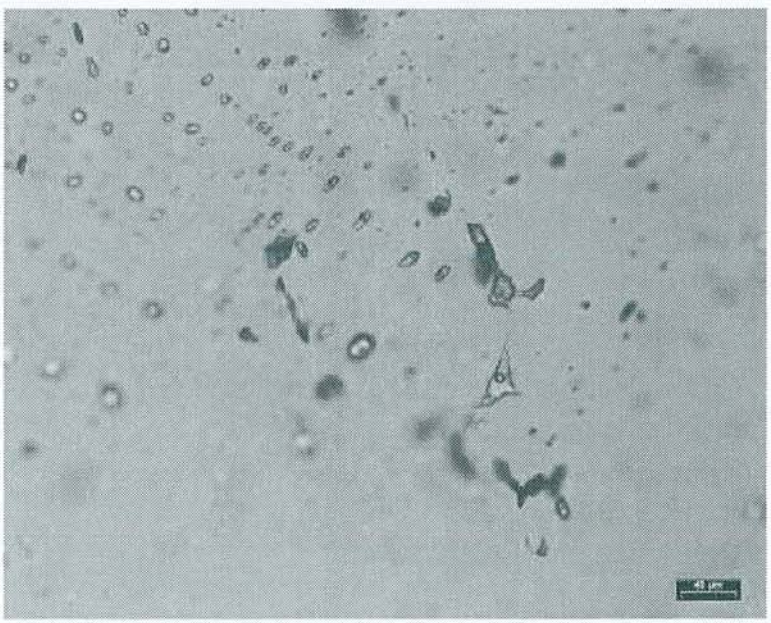
Photographie 7 : Plans d'inclusions fluides dans le quartz de la localité de ***P.Joseph*** *(l'échelle correspond à 40 micromètres)*



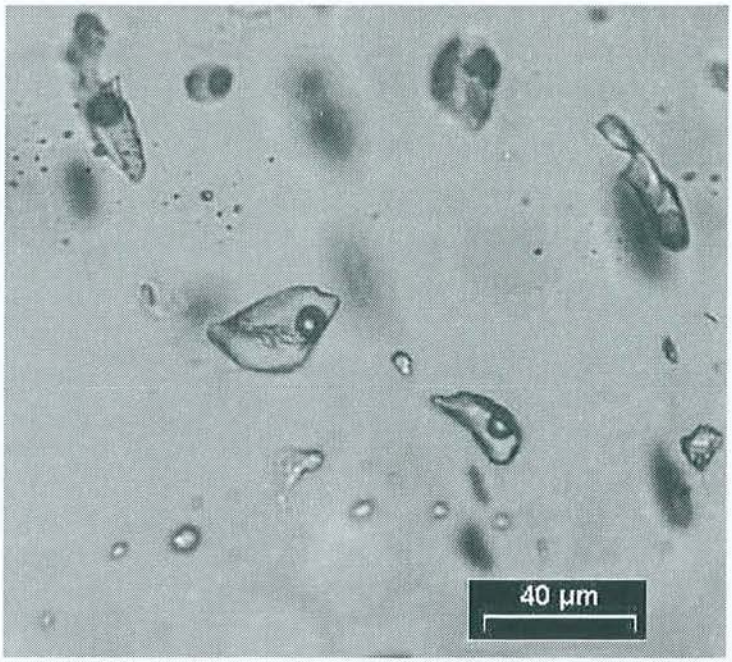
Photographie 8 : Inclusions fluides aux formes plus irrégulières de la localité de ***P.Joseph*** *(l'échelle correspond à 40 micromètres)*



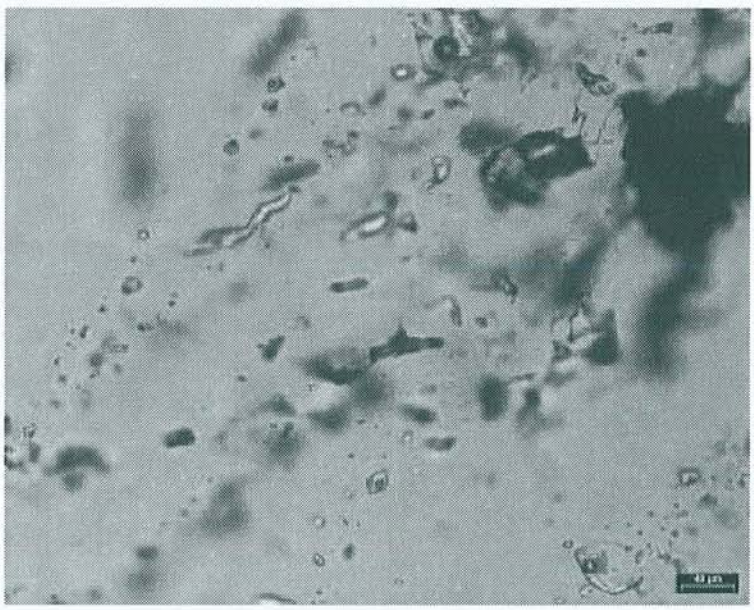
*Photographie 9 : Quartz de **Hellbronner**, présentant des inclusions fluides dans des zones de fractures (l'échelle correspond à 40 micromètres)*



*Photographie 10 : Plans d'inclusions fluides de la localité de **Très les Eaux** (l'échelle correspond à 40 micromètres)*



Photographie 11 : Inclusions fluides contenant des solides (muscovites) dans le quartz de la localité de ***Très les Eaux*** *(l'échelle correspond à 40 micromètres)*



Photographie 12 : Inclusions fluides localisées en plan dans le quartz de ***La Gardette*** *(l'échelle correspond à 50 micromètres)*

ANNEXE III : DONNEES ANALYTIQUES

1- Données des inclusions fluides de l'échantillon des Mottets

1-1 Résultats obtenus en microthermométrie, et par spectroscopie Raman sur les inclusions fluides de l'échantillon Mottets

n° if	*Tfg (°C)*	*% poids equ. NaCl*	*Cl mole/kg H_2O (Tfg)*	*Cl mole/kg H_2O Raman*	*CO_2*	*CH_4*	*N_2*
if1	-6.7	10.1	1.7				
if2	-6.7	10.1	1.7				
if3	-6.9	10.4	1.8				
if4	-6.9	10.4	1.8				
if5	-7	10.5	1.8				
if6	-6.9	10.4	1.8	1.8	78.6	6.0	15.3
if7	-6.7	10.1	1.7	1.8	81.5	5.2	13.4
if8	-7	10.5	1.8				
if9	-6.8	10.2	1.7				
if10	-6.8	10.2	1.7				
if11	-6.6	10.0	1.7		89.8	3.3	6.9
if12	-6.7	10.1	1.7				
if13	-6.8	10.2	1.7	1.8	82.5	5.8	11.7
if14	-6.8	10.2	1.7		80.0	6.8	13.2
if15	-6.7	10.1	1.7				
if16	-6.8	10.2	1.7	1.7	83.0	6.2	10.8
if17	-7	10.5	1.8	1.8			
if18	-6.8	10.2	1.7	1.7	85.0	4.8	10.2
if19	-6.7	10.1	1.7				
if20	-7	10.5	1.8				
if21	-6.6	10.0	1.7	1.4			
if22	-6.6	10.0	1.7				
if23	-6.7	10.1	1.7				
if24	-6.6	10.0	1.7	1.8			
if25	-6.6	10.0	1.7	1.4			
if26	-6.3	9.6	1.6		81.7	5.7	12.6
if27	-7	10.5	1.8		89.1	6.6	4.3
if28	-7.2	10.7	1.8		85.1	6.9	8.0
if29	-7	10.5	1.8				
if30	-6.8	10.2	1.7	1.7	90.3	3.8	6.0
if31	-7.3	10.9	1.9	1.9			
if32	-7.4	11.0	1.9				
if33	-7.3	10.9	1.9	2.1	90.5	6.2	3.3

1-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS pour les inclusions fluides de l'échantillon Mottets

Mottets	*Na/ Li*	*Na/ Ca*	*Na/ K*
if1	17.4	5.8	
if2	18.8	5.1	
if3	13.7	4.7	
if4	38.3	8.5	
if5	33.8	3.7	
if7	22.1	4.8	
if8	32.2	8.8	
if9	24.2	7.5	
if10	36.8	12.4	
if11	22.1	5.8	
if12	21.4	7.2	
if13	24.8	7.1	
if14		9.9	
if15	26.5	9.8	
if16	30.4	6.3	
if17	26.9	10.4	
if18	22.6	20.6	
if19		7.1	
if20		10.6	
if21	14.3	12.0	
if22	24.4	17.6	
if23	23.1	17.5	
if24	22.2	9.8	
if25	22.5	6.7	
if26	21.3		
if33	35.9	9.0	
if27	40.1	11.9	
if28		8.6	
if29	23.3	8.7	
if30	30.2	28.5	
if31	27.5	8.3	
if32	20.1	9.1	
if34	20.7	20.8	
if35	23.0	13.2	
if36	17.0	10.8	
if37	31.5	23.1	
if38	21.0	24.2	
ifB	28.9	38.9	6.5

ifC	16.6	19.0	4.7
ifD	21.3	40.5	2.6
ifE	21.0	17.9	4.2
ifF	27.3	20.4	
ifG		31.8	
Inclusions étudiées en microthermométrie et spectroscopie Raman			
if7	40.3		
if8	53.0		
if13	28.9	26.8	10.0
if14	25.7	47.1	6.0
if16	45.1	21.0	7.5
if21	59.8		4.8
if22	50.4		
if26	32.9	36.2	7.7
if28	62.5		7.4
if24	34.4	42.0	7.4
if31	17.7		
if33	38.9	38.3	11.2

2- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Bochard

2-1 Résultats obtenus par spectroscopie Raman et microthermométrie pour les inclusions fluides de l'échantillon Bochard

N° if	CO_2	CH_4	N_2
1	45.4	29.2	25.4
3	46.4	25.5	28.1
4	26.6	30.6	42.9
5	28.9	40.1	31.0
6	31.7	26.3	42.0
7	21.7	27.2	51.1
8	26.5	38.4	35.1

	Molalités Cl
71-33a	2.0
71-33b	1.7
71-33c	1.7
71-33d	1.7

N° if	*Tfg (°C)*
a1	-7.8
a2	-7.6
a3	-7.4

a4	-7
a5	-7.4
a6	-7

2-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon Bochard

Bochard	*Na/ Li*	*Na/ Ca*	*Na/ K*
7133A	12.7	8.3	
7133B	9.6	5.9	
7133D	5.7	22.7	
7133E	7.9	10.7	2.8
7133F	7.4		2.2
7133G	8.8	11.7	
7133H	6.8	19.8	4.7
7133I	13.2	23.5	5.8
7133J	7.7	10.7	
7133K	6.3		
7133L	5.5	6.0	
B	15.5		10.3
D	8.0	11.8	3.4
E	13.4		6.7
BOCB	11.2	22.7	3.2
BOCC	12.3	15.8	
BOCD	13.4	21.3	6.6
BOCE	14.1	25.3	8.1
BOCF	14.0		6.1
BOCG	9.2		4.3
BOCH	11.2	11.7	
BOCI	10.8	26.7	
BOCJ	12.9	26.6	4.2

3- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Pointe des Améthystes

3-1 Résultats obtenus en microthermométrie, et par spectroscopie Raman pour les inclusions fluides de l'échantillon Améthystes

n° if	*Tfg (°C)*	*% poids equ. NaCl*	*Cl mole/kg H_2O (Tfg)*	*Cl mole/kg H_2O Raman*	*CO_2*	*CH_4*	*N_2*
if1	-4.1	6.6	1.1		52.1	0.0	47.9
if2	-4.5	7.2	1.2	1.1	49.1	0.0	50.9
if3	-4.3	6.9	1.2	1.2			
if4	-4.3	6.9	1.2				
if5	-4.5	7.2	1.2				
if6	-4.3	6.9	1.2				
if7	-4.2	6.7	1.2				
if8	-4.2	6.7	1.2				
if9	-4.2	6.7	1.2				
if10	-4.2	6.7	1.2	1.2			
if11	-4.5	7.2	1.2				
if12	-4.5	7.2	1.2				
if13	-4.2	6.7	1.2	1.1	62.9	0.0	37.1
if14	-4.0	6.4	1.1				
if15	-4.2	6.7	1.2				
if16	-4.1	6.6	1.1	1.2	47.0	0.0	53.0
if17	-4.1	6.6	1.1	1.0			
if18	-4.4	7.0	1.2	1.1	66.3	0.0	33.7
if19	-4.2	6.7	1.2		70.1	0.0	29.9
if20	-4.5	7.2	1.2	1.2			
if21	-4.4	7.0	1.2	1.1	87.9	0.0	12.1
if22	-4.4	7.0	1.2				
if23	-4.6	7.3	1.2		55.1	0.0	44.9
if24	-4.4	7.0	1.2				
if25	-4.3	6.9	1.2				
if26	-4.3	6.9	1.2	1.1	50.0	0.0	50.0
if27	-4.3	6.9	1.2	1.0	52.6	0.0	47.4
if28	-4.4	7.0	1.2				
if29	-4.2	6.7	1.2	1.0			
if30	-4.1	6.6	1.1				
if31	-4.5	7.2	1.2				
if32	-4.3	6.9	1.2	1.3			
if33	-4.4	7.0	1.2				
if34	-4.6	7.3	1.2	1.1	69.7	0.0	30.3
if35	-4.4	7.0	1.2		49.3	0.0	50.7
if36	-4.4	7.0	1.2		63.2	0.0	36.8
if37	-4.5	7.2	1.2				
ifA				1.0			

3-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS pour les inclusions fluides de l'échantillon Améthystes

Améthystes	*Na/Li*	*Na/Ca*	*Na/K*
if1		20.1	
if2		12.6	
if3		10.4	
if4	20.1	8.5	
if5	25.9	12.6	
if6		15.1	
if7		18.9	
if8	10.4	12.1	
if10		9.4	
if11		10.1	
if12		12.0	
if13		12.1	
if14		9.2	
if15		12.4	
if16	25.4	9.6	
if17		14.3	7.0
if18		9.4	
if19		9.5	
if20		9.2	4.0
if21	29.2		
if25	48.8		
if26	24.0		
if29	25.0		
if30	26.1		
if31	44.6		
if32	24.8		11.0
if33		13.3	
if34		7.8	
if35		10.0	5.2
if36	29.2	12.9	5.4
Inclusions étudiées en microthermométrie et spectroscopie Raman			
if1	37.8	6.7	10.2
if13	54.4	24.3	10.8
if15			5.7
if16	71.5	13.5	6.6
if25	30.4		8.4
if26	49.5	23.1	

if30		12.4	
if32	66.7	30.0	11.2
if34	49.3	14.0	
if36	46.5	21.3	
ifA	45.3	8.5	6.9

4- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Pointe de Kurz

4-1 Résultats obtenus en microthermométrie, et par spectroscopie Raman pour les inclusions fluides de l'échantillon P.Kurz

n° if	*Tfg (°C)*	*% poids equ. NaCl*	*Cl mole/kg H_2O (Tfg*	*Cl mole/kg H_2O Raman*	*CO_2*	*CH_4*	*N_2*
if1	-6.1	9.3	1.6	1.4	bulle bouge		
if2	-6.4	9.7	1.7		bulle bouge		
if3	-6.5	9.9	1.7		92.9	0.0	7.1
if4	-6.5	9.9	1.7				
if5	-6.1	9.3	1.6	1.3	90.4	0.0	9.6
if5c	-6.2	9.5	1.6	1.3	94.0	0.0	6.0
if5d	-6.2	9.5	1.6	1.2	93.8	0.0	6.2
if6	-6.3	9.6	1.6	1.3	92.0	0.0	8.0
if7	-6.0	9.2	1.6		95.8	0.0	4.2
if8	-5.9	9.1	1.6	1.3	80.3	0.0	19.7
if9	-6.0	9.2	1.6		92.4	0.0	7.6
if10	-5.2	8.1	1.4	1.3	74.7	0.0	25.3
if11	-6.2	9.5	1.6		bulle bouge		
if12	-6.4	9.7	1.7		bulle bouge		
if13	-6.4	9.7	1.7		96.5	0.0	3.5
if14	-6.9	10.4	1.8		bulle bouge		
if15	-7.1	10.6	1.8	1.3	98.2	0.0	1.8
if16	-6.4	9.7	1.7	1.3	bulle bouge		
if17	-6.4	9.7	1.7	1.2	95.4	0.0	4.6
if18	-6.1	9.3	1.6	1.5	bulle bouge		
if19	-6.0	9.2	1.6	1.5	bulle bouge		
if20	-5.3	8.3	1.4				
if21	-6.5	9.9	1.7				
if22	-6.3	9.6	1.6				
if23	-6.2	9.5	1.6				
if24	-6.3	9.6	1.6				
if25	-6.3	9.6	1.6				
if26	-6.3	9.6	1.6				
if27	-6.1	9.3	1.6				

4-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon P. Kurz

P. Kurz	*Na/Li*	*Na/Ca*	*Na/K*
if1		4.8	
if2	14.5	13.1	
if3	18.5		
if4	18.7	22.9	
if5	13.0	12.6	
if6	24.4	18.9	
if7	7.1	3.6	
if8	14.2	13.0	
if9		12.3	
if10	16.1	4.9	
if11	12.3	14.7	
if13	22.9	3.8	
if14	18.8		
if15		13.0	
if16		12.3	
if17	19.4	6.7	
if18		5.3	
if19	17.8	18.7	
if20	20.6	19.4	
if21		21.6	
if22	24.6		
if23	27.4	16.3	
if24	9.4	9.5	
if25	24.5	19.8	
if26	24.0	26.0	
if27	19.2	24.4	
if28	20.5	25.5	
if29	20.7	17.2	
if31	22.8	14.5	
Inclusions étudiées en microthermométrie et spectroscopie Raman			
if5d	25.9		
if8	36.7		
if10	28.8		
if11	28.7		
if15	13.5		
if18	39.5		
if19	39.2		
ifA	13.7		13.7
ifB	19.3		15.3

5- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Col des Cristaux

5-1 Résultats obtenus en microthermométrie, et par spectroscopie Raman sur les inclusions fluides de l'échantillon C.Cristaux

n° if	*Tfg (°C)*	*% poids equ. NaCl*	*Cl mole/kg H_2O (Tfg)*	*Cl mole/kg H_2O Raman*
if1	-3.6	5.9	1.0	1.0
if10	-3.6	5.9	1.0	1.0
if11	-3.7	6.0	1.0	1.1
if12	-3.7	6.0	1.0	1.1
if13	-3.8	6.2	1.1	1.2
if14	-3.4	5.6	1.0	1.1
if16	-3.5	5.7	1.0	0.8
if18	-3.3	5.4	0.9	1.0
if19	-3.3	5.4	0.9	1.1
IF2	-3.6	5.9	1.0	1.2
if20	-3.4	5.6	1.0	1.1
if20'	-3.7	6.0	1.0	1.0
if21	-3.3	5.4	0.9	1.1
if22	-3.5	5.7	1.0	1.1
if23	-3.4	5.6	1.0	1.0
if24	-3.4	5.6	1.0	0.8
if25	-3.4	5.6	1.0	1.0
if3	-3.5	5.7	1.0	1.0
if31	-3.8	6.2	1.1	1.0
if32	-3.8	6.2	1.1	1.0
if33	-3.4	5.6	1.0	1.0
if34	-3.4	5.6	1.0	1.1
if4	-3.5	5.7	1.0	1.0
if5	-3.9	6.3	1.1	1.1
if6	-3.3	5.4	0.9	1.0
if7	-3.7	6.0	1.0	1.1
if8	-3.8	6.2	1.1	1.0
if9	-3.8	6.2	1.1	1.1

N° if	*CO_2*	*CH_4*	*N_2*
if2	64.7	0.0	35.3
if1	83.9	0.0	16.1
if3	57.9	0.0	42.1
if4	75.1	0.0	24.9

5-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon C.Cristaux

C.Cristaux	*Na/Li*	*Na/Ca*	*Na/K*
87-19A	14.4		9.7
87-19C	17.7		8.9
87-19D			6.5
87-19E	23.4		4.7
87-19F	34.7		9.5
87-19G	18.1		
87-19B	23.2		7.8
8719f	18.3	27.0	8.4
8719g	20.6	26.1	8.3
8719h	15.2	22.3	8.6
8719i			
8719j	23.6	18.9	4.9
8719k	24.8	23.2	5.5
8719l	10.6		2.2
8719a	12.7		
8719b		26.5	
8719c	18.3	18.1	6.8
8719d	21.2	26.0	
8719e	30.9	24.6	8.0
8719m	7.8	14.4	2.6
8719n	10.5	26.8	2.6
8719o		26.8	
8719p	18.6		3.9
8719q		20.5	6.7
8719r		26.1	4.0
8719s	21.3	22.9	5.7
8719t	20.9	21.1	3.6
8719u	18.9	20.9	3.8
Inclusions étudiées en microthermométrie			
if1	38.4	25.3	8.7
if3	7.4	12.6	5.4
if4	11.1	22.4	2.7
if5	10.4	14.3	7.3
if6	6.8	28.6	7.8
if7	11.9	21.6	8.3
if8	23.0	11.6	8.2
if9	24.9	12.6	
if10	11.8	8.1	

if11		13.9	
if12	4.0		
if13		32.3	
if14		36.7	
if16	25.8	13.7	6.4
if18	31.2	15.1	8.4
if19	14.7		
if20	16.3	20.2	13.2
if20'	35.6	28.9	
if21		12.3	7.4
if22	9.0	5.0	2.4
if23		11.4	13.1
if24		12.2	
if25	18.2	12.7	
if31	19.4	6.6	5.0
if33	0.8	1.0	3.8
if34	19.6	12.1	4.5

6- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Pierre-Joseph

6-1 Résultats obtenus par spectroscopie Raman et microthermométrie sur les inclusions fluides de l'échantillon P.Joseph

N° if	CO_2	CH_4	N_2
1	84.6	0.0	15.4
2	46.9	0.0	53.1
3	80.3	0.0	19.7
4	80.5	0.0	19.5
5	77.9	0.0	22.1

N° if	Molalités Cl
71-47-1	1.0
71-47-2	1.2
71-47-3	1.3
71-47-4	1.6
71-47-5	1.2
71-47-6	1.3
71-47-7	1.1
71-47-8	1.1
71-47-9	1.2
71-47-10	1.3
71-47-11	1.2
71-47-12	0.9
71-47-13	1.1
71-47-14	1.2

N° if	*Tfg (°C)*
a1	-5.4
a2	-5.2
a3	-5.3
a4	-5.3
a5	-5.3
a6	-5.3
a7	-4.8
a8	-5.3
a9	-5.3

6-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon P.Joseph

P.Joseph	*Na/ Li*	*Na/ Ca*	*Na/ K*
71-47A		18.4	4.8
71-47B	19.9		2.9
71-47C	37.4	18.2	4.7
71-47D	21.1	16.4	3.1
71-47E	15.5		2.8
71-47F	31.6	14.6	5.5
71-47G	18.9	11.7	4.0
71-47H		20.4	6.0
71-47I	13.8	13.5	
71-47J	15.9	13.8	
71-47A	21.0	16.4	5.7
71-47b	19.3	16.9	5.6
71-47c		12.9	
71-47d	14.5	16.7	6.5
71-47e	16.7	19.1	
71-47f	14.3	16.2	
71-47g	26.0	14.2	
71-47h		11.7	
71-47i		18.6	
71-47j		14.6	
71-47k	12.4	17.1	
71-47l		16.4	
71-47m		10.2	
71-47n		19.7	
71-47o	9.1		
71-47p	17.5	16.3	
71-47q		14.6	
71-47r			
71-47s		7.7	
71-47t		16.6	8.3

7- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Hellbronner

7-1 Résultats obtenus en microthermométrie, et par spectroscopie Raman sur les inclusions fluides de l'échantillon Hellbronner

n° if	*Tfg (°C)*	*% poids equ. NaCl*	*Cl mole/kg H_2O (Tfg)*	*Cl mole/kg H_2O Raman*	*CO_2*	*CH_4*	*N_2*
if1	-4.7	7.4	1.3				
if2	-4.9	7.7	1.3				
if3	-4.9	7.7	1.3	1.3	78.0	0.0	22.0
if4	-4.9	7.7	1.3	1.2	87.6	0.0	12.4
if5	-4.9	7.7	1.3		79.6	0.0	20.4
if6	-4.9	7.7	1.3				
if7	-4.9	7.7	1.3				
if8	-4.8	7.6	1.3		75.7	0.0	24.3
if9	-4.9	7.7	1.3				
if10	-4.9	7.7	1.3				
if11	-5.0	7.9	1.3				
if12	-4.8	7.6	1.3		83.7	0.0	16.3
if13	-4.8	7.6	1.3		82.1	0.0	17.9
if14	-5.0	7.9	1.3	1.1	81.9	0.0	18.1
if15	-4.8	7.6	1.3				
if16	-4.8	7.6	1.3				
if17	-4.9	7.7	1.3				
if18	-4.8	7.6	1.3				
if19	-4.8	7.6	1.3		68.9	0.0	31.1
if20	-4.7	7.4	1.3		69.4	0.0	30.6
if21	-4.8	7.6	1.3				
if22	-4.7	7.4	1.3				
if23	-5.1	8.0	1.4				
if24	-4.9	7.7	1.3	1.4	70.5	0.0	29.5
if25	-4.8	7.6	1.3	1.3	73.0	0.0	27.0
if26	-4.9	7.7	1.3	1.4	34.4	0.0	65.6
if27	-4.9	7.7	1.3				
if28	-4.8	7.6	1.3	1.4	82.1	0.0	17.9
if29	-4.9	7.7	1.3				
if30	-4.9	7.7	1.3		78.1	0.0	21.9
if31	-5.0	7.9	1.3	1.3	79.8	0.0	20.2
if32	-4.9	7.7	1.3				
if33	-4.6	7.3	1.2				
if34	-4.6	7.3	1.2				
if35	-4.8	7.6	1.3				
if36	-4.8	7.6	1.3				
if37	-4.9	7.7	1.3				
if38	-4.9	7.7	1.3	1.5	31.0	0.0	69.0
if39	-4.8	7.6	1.3				
if40	-4.6	7.3	1.2				
if41	-5.0	7.9	1.3				

7-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon Hellbronner

Hellbronner	*Na/Li*	*Na/Ca*	*Na/K*
if1		6.2	
if2	28.4	3.5	
if3		3.9	
if4	22.9	2.4	
if5	22.1	5.5	
if6		9.2	
if7		3.8	
if8		2.9	
if9	27.9	8.2	
if10	39.3	5.0	
if11	25.1	10.0	
if12		6.3	
if13	35.6	8.8	
if14		4.8	
if15		4.6	
if16	14.7	8.9	
if17		5.6	
if18		11.1	
if19		4.9	
if20		7.5	
if21		10.3	
if22		4.1	
if23		4.7	
if24		8.5	
if25		5.3	
if26		6.9	
if28		6.8	
if29		5.3	
if30		4.2	
if31		6.4	
if32		5.4	
if33		9.0	
if34		5.8	
if35		9.4	
if36		8.0	
if37		4.3	
if38		4.8	

if39		5.3	
if40		6.3	
if41		11.8	
if42		5.9	
ifa	33.1	16.4	5.2
ifb	17.4	7.7	
if43			
if44		4.9	
Inclusions étudiées en microthermométrie et spectroscopie Raman			
if1	31.7	6.1	
if4	27.2		
if12	39.2	21.5	8.3
if14	23.8		
if17	23.4		
if18	27.9	27.4	7.5
if19	24.1	19.9	5.1
if20	31.7		7.5
if22	23.7		
if23	30.1	20.9	7.6
if26	20.2	12.8	4.3
if27	29.2	14.9	7.3
if28	45.9	33.7	9.3
if30	55.2	20.4	
if31	51.5	28.6	
if38	32.1	15.9	
if41	37.9	13.5	

8- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Très les Eaux

8-1 Résultats obtenus en microthermométrie, et par spectroscopie Raman sur les inclusions fluides de l'échantillon Très les Eaux

n° if	*Tfg (°C)*	*% poids equ. NaCl*	*Cl mole/kg H_2O (Tfg)*	*Cl mole/kg H_2O Raman*	*CO_2*	*CH_4*	*N_2*
if1	-5.8	8.9	1.5	1.3	75.4	0.3	24.3
if2	-5.8	8.9	1.5	1.3	71.5	0.4	28.1
if3	-5.8	8.9	1.5		74.6	0.4	25.0
if4	-5.9	9.1	1.6		75.8	0.6	23.6
if5	-5.8	8.9	1.5				
if6	-5.8	8.9	1.5	1.5	74.1	0.4	25.5
if7	-6.0	9.2	1.6				
if8	-5.9	9.1	1.6				
if9	-5.9	9.1	1.6	1.6	75.7	0.4	23.9
if10	-5.9	9.1	1.6	2.0			
if11	-5.9	9.1	1.6	1.7	73.8	0.6	25.6
if12	-5.9	9.1	1.6	1.4			
if13	-6.1	9.3	1.6	1.6			
if14	-5.9	9.1	1.6	2.0			
if15	-5.9	9.1	1.6				
if16	-6.0	9.2	1.6				
if17	-6.0	9.2	1.6				
if18	-6.1	9.3	1.6				
if19	-6.0	9.2	1.6				
if20	-6.0	9.2	1.6				
if21	-6.0	9.2	1.6				
if22	-6.0	9.2	1.6	1.7			
if23	-6.0	9.2	1.6				
if24	-6.0	9.2	1.6				
if25	-5.9	9.1	1.6				
if26	-6.0	9.2	1.6				
if27	-5.9	9.1	1.6				
if28	-5.8	8.9	1.5	1.9			
if29	-6.0	9.2	1.6				
if30	-6.0	9.2	1.6				
if31	-6.0	9.2	1.6				
if32	-4.8	7.6	1.3				
if33	-4.8	7.6	1.3				
if34	-5.3	8.3	1.4				
if35	-5.3	8.3	1.4				
if36	-5.4	8.4	1.4		69.4	4.2	26.4
if37	-5.3	8.3	1.4		74.5	4.2	21.3
if38	-5.6	8.7	1.5		63.4	3.9	32.7
if39	-5.6	8.7	1.5	1.1	70.4	4.2	25.4
if40	-4.9	7.7	1.3				
if42	-4.8	7.6	1.3	1.7			

if43	-5.3	8.3	1.4	1.7	61.8	5.0	33.2
if44	-5.8	8.9	1.5	1.8	75.5	3.5	21.0
if45	-4.8	7.6	1.3	1.3	24.9	11.3	63.8
if46	-5.5	8.5	1.5				
if47	-4.8	7.6	1.3		83.7	1.9	14.4
if48	-4.8	7.6	1.3		70.6	3.4	26.1
if49	-4.9	7.7	1.3	1.4			
if50	-4.9	7.7	1.3				
if51	-5.4	8.4	1.4				
if52	-4.9	7.7	1.3	1.6			
if53	-4.8	7.6	1.3				
if54	-4.8	7.6	1.3				

8-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon Très les Eaux

Très les Eaux	*Na/ Li*	*Na/ Ca*
if1	17.4	3.7
if2	19.6	3.4
if3	22.4	6.3
if4	9.8	10.5
if5	10.8	7.8
if6		7.2
if7	6.3	17.2
if8	16.0	12.0
if9	17.3	9.1
if10		5.4
if11		
if12	29.8	5.3
if13	19.3	8.8
if14	18.0	8.1
if14		24.3
if16	11.5	23.4
if17	11.1	19.5
if18	9.4	25.0
if19	4.5	21.7
if20	7.9	
if22	19.2	20.9
if23	10.2	28.5
if25	7.4	17.4
if26	16.0	10.7
if27	16.9	5.5
if28	12.8	9.5
if29	21.8	6.6
if30	18.1	5.9
if31		
if32	10.7	11.3
if45	10.1	26.3

Inclusions étudiées en microthermométrie et spectroscopie Raman		
if21	11.3	
if24	9.1	
if39	12.7	
if44	7.9	
if52	11.0	
if54	6.6	

9- Données des inclusions fluides de l'échantillon de Gardette

9-1 Résultats obtenus en spectroscopie Raman et microthermométrie sur les inclusions fluides de l'échantillon de Gardette

	CO_2	CH_4	N_2
if1	90.8	-	9.2
if2	91	-	9

N° if	Molalités Cl
GA-1	1.3
GA-2	1.3
GA-3	1.1
GA-4	1.3
GA-5	1.3

N° if	*Tfg (°C)*
if1	-5.6
if2	-6
if3	-5.4
if4	-6
If5	-5.8
If6	-6
If7	-5.8
If8	-6
If9	-6
If10	-6
If11	-5.8
If12	-6

9-2 Rapports cationiques obtenus par LIBS sur les inclusions fluides de l'échantillon Gardette

Gardette	*Na/Li*	*Na/Ca*
if1	21.1	17.5
if2		14.4
if3	10.9	
if4	13.2	12.7
if5	22.5	8.1
if6	11.7	17.0
if7	11.2	16.6
if8	16.0	15.1
if9	17.8	
if10		9.7
if11		20.6
if12	9.4	11.5
if13	16.2	8.2
if14	24.9	19.8
if15	21.6	
if16	13.3	16.1
if17		17.8
if18	12.9	17.2
if19	15.3	16.6
if20	8.3	17.8
if21	13.7	8.5
if22		5.5
if23	10.0	14.6
if24	13.9	9.7
if25		12.5
if26	14.3	
if27	18.5	12.9
if28		9.8
if29	12.6	14.5
if30		14.7
if31	16.3	12.5
if32	16.6	11.2
if33	11.8	17.2

PUBLICATION

« Determination Of Ions In Individual Fluid Inclusions By Laser Ablation-Optical Emission Spectroscopy : Development And Applications To Natural Fluid Inclusions »

C. Fabre, M.C. Boiron, J. Dubessy and A. Moissette

Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation optical emission spectroscopy: development and applications to natural fluid inclusions

JAAS
Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Cécile Fabre,*[a] Marie-Christine Boiron,[a] Jean Dubessy[a] and Alain Moissette[b]

[a]*CREGU–UMR G2R 7566, BP 23, 54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. E-mail: cecile.fabre@g2r.u-nancy.fr; Fax: +33 (0) 3 83 91 38 01*
[b]*LASIR, UER de Chimie C8, USTL, 59655 Villeneuve d'Ascq and CREGU–UMR 7566, BP 23, 54501 Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France*

Received 30th November 1998, Accepted 1st April 1999

Chemical data on the composition of individual fluid inclusions are required to model paleofluid–rock interactions, as these inclusions are the direct remains of the former fluid circulation in the earth's crust. The proposed technique of laser ablation coupled with optical emission spectrometry (LA-OES) determines ion ratios in individual fluid inclusions. The radiations of the elements present in the plasma are analysed with a spectrometer equipped with a pulsed and gated multichannel detector. The lateral resolution is around 6 μm and the depth of the quartz crater obtained for one laser shot is around 1 μm. For fluid inclusions, the laser beam is initially focused on the surface of the sample, to drill until the inclusion is reached, then the liquid is analysed. Plasma temperature studies showed that various kinds of standards (synthetic glasses, fluid inclusions and minerals) can be used for the establishment of calibration curves for Na/K, Na/Ca and Na/Li ratios. As the emission line intensity is a function of the ablated mass, only emission line ratios between two elements are used. In addition, a self-absorption process was considered for the calibration strategy. The relative standard deviations of the calibration curves vary from 5% (glasses) to 25% (fluid inclusions) and the detection limits are those required for the determination of ions in individual inclusions (Na and Li 10, Ca 20 and K 750 ppm). Natural fluid inclusions were analysed using the LA-OES technique and it is now possible to determine the ratios of major elements in individual fluid inclusions.

Introduction

Quantitative chemical analyses of fluid inclusions are a prerequisite for understanding and modelling fluid–rock interactions as only these inclusions contain direct evidence of the composition of fluids responsible for past geological processes. Fluid inclusions with different ages and compositions (size, abundance and diversity) within a single crystal complicate the interpretation of the bulk chemical analysis of fluids extracted using crush–leach techniques. The determination of ion contents in individual fluid inclusions is a new challenge to achieve this aim.

During the last 10 years, various techniques have been developed in an attempt to determine ion ratios in individual inclusions. Some modern analytical methods are based on the analysis of electromagnetic radiation produced by excitation with accelerated particles or electrons, *e.g.*, X-ray microanalysis of frozen inclusions,[1] X-ray emission (PIXE) or gamma-ray emission (PIGE) spectroscopy[2–4] and synchrotron X-ray fluorescence spectroscopy.[5–8] PIXE, PIGE and SXRF methods, although non-destructive, are 'heavy' methods and the analytical results depend on the shape and depth of the inclusions in the host mineral. Other methods under development are destructive at the scale of a focused laser beam and are based either on ICP-MS[9–13] or optical emission spectroscopy (OES).[14–16] Both techniques are coupled with laser ablation (LA) at the microscopic scale (< 10 μm) to extract or to reach the liquid to be analysed within the inclusions. LA-ICP-MS[9–13] seems more appropriate for the determination of trace elements, although LA-OES[14–16] gives better results for major elements, especially Na and Ca (better detection limits).

This paper reports recent developments using LA-OES, previously described by Boiron and co-workers[14,15] and Moissette *et al.*[16] and applied to individual fluid inclusions. It is now possible to determine the ratios of major elements. This work consisted in establishing the analytical procedure and the calibration curves. First applications to major ion ratios to natural fluid inclusions are also described.

Principle and experimental procedure

Principle

The effects of absorption of laser radiation on a material are heating, melting, vaporisation, atomisation, excitation and ionisation, depending on the energy deposited on the sample. Lines emitted from excited atoms and ions are used in laser microanalysis based on plasma emission spectroscopy.[17–19] The incident laser radiation generates plasma of high temperature containing atoms and ions in an excited state. When atoms and ions transfer from an excited electronic level to a lower electronic level, a radiatial transition may occur with emission of photons.

The intensity of an emission line during such electronic transition can be written as:

$$I_{ij}=\frac{\Omega\hbar c N g_i A_{ij}}{4\pi\lambda_{ij}Z(T)}\exp\left(\frac{-E_i}{kT}\right) \quad (1)$$

where I is the intensity of the emission line corresponding to the transition $i\rightarrow j$, i and j are the indices of the higher and lower energetic quantum state, respectively, Ω is the collection solid angle for the plasma emission, $\hbar$ is Planck constant, c is

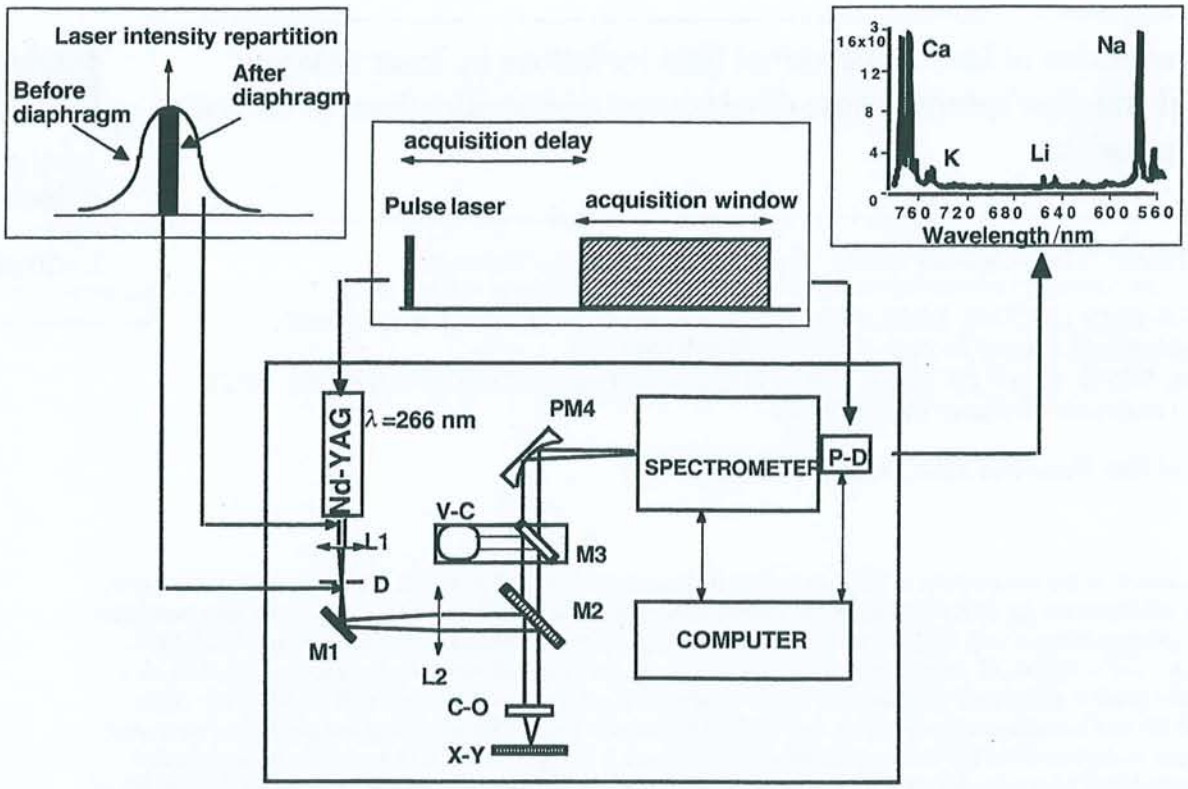


Fig. 1 Schematic diagram of the experiment set-up (built thanks to EU project program MAT1-CT-93–0029[24]) showing the Nd:YAG laser coupled with an optical emission spectrometer. M, mirror; PM, parabolic mirror; L, lens; D, diaphragm; V-C, video camera; P-D, pulsed detector, X-Y, microscope stage; C-O, Cassegrain objective.

the speed of light, N is the number of free atoms of the studied element in the plasma, g_i is the statistical weight of the quantum state i, A_{ij} is the transition probability for spontaneous emission from i to j, λ_{ij} is the wavelength of the emission line, $Z(T)$ is the partition function of the quantum state, T is the electronic excitation temperature (K) and E_i is the energy level of excited electronic level i.

Instrumentation

An Nd:YAG laser (Continuum, Minilite, Evry, France) coupled with an optical emission spectrometer (Fig. 1) delivers a laser pulse (5 ns). The operating conditions and the characteristics of the instrument are summarised in Table 1. The laser beam is focused on to the sample through a Cassegrain-type microscope objective (Dilor, Lille, France). Plasma is created during the laser–matter interaction. The typical emission lines of the elements present in the plasma are analysed directly with a spectrometer (40 mm working distance) (Dilor) equipped with a pulsed and gated multichannel detector. An adjustable time delay (between 50 and 1000 ns) is used to remove the continuous emission occurring in the first tens of nanoseconds after the laser shot and to optimise the signal-to-background ratio. The best delay is 150 ns for a temporal window of 500 ns. The monochromator has a 280 nm focal length (Spex-280; Spex, Edison, NJ, USA). It is equipped with two gratings with 300 grooves mm^{-1} blazed at 250 and 600 nm (Jobin-Yvon, Longjumeau, France). A 200 nm spectral range is simultaneously recorded, utilising the 300 grooves mm^{-1} holographic grating. The whole system was assembling by Dilor. The spectral resolution of the spectrograph is 1.2 nm.

Table 1 LA-OES operating conditions for solids and individual fluid inclusions

Laser system —	
Laser mode	Q-switched
Laser type	Nd:YAG (Minilite, Continuum)
Energy per pulse	Maximum output 2.8 mJ (266 nm)
Wavelength	UV, 266 nm (quadrupled frequency)
Pulse width	5 ns
Acquisition time	500 ns
Crater size	6–10 μm in quartz for one shot
Spectroscopic system —	
Spectrograph	Spex 270 M
Wavelength	200–800 nm
Spectral range	200 nm
Slit width	50 μm
Spectral resolution	1.2 nm
Grating	300 grooves mm^{-1}
Gas	Argon
Flow rate	0.8 l min^{-1}

Spatial resolution and ablated mass

Lateral resolution was measured for different types of mineral (quartz, halite, sylvite, calcite, fluorite) and metallic matrices. The lateral resolution (Fig. 2) is around 6 μm for each type of material even if the depth of the crater hole obtained for one laser shot can be very different, *e.g.*, from 1 μm for quartz up to 6 μm for copper. Hence the ablated mass is different for each matrix and depends on various physical parameters of the solid (thermodynamic parameters, optical and transport properties).[17,18,20] Thus the type of crater depends on the ablated mass and consequently on the heat diffusion in the matrix, the melting temperature of the material and its crystalline state.

Experimental procedure

The laser beam is initially focused on the surface of the sample progressively ablated until the inclusion is reached. The progress of the ablation is monitored using the matrix lines, Si for a quartz matrix. Once the inclusion is opened, the Si

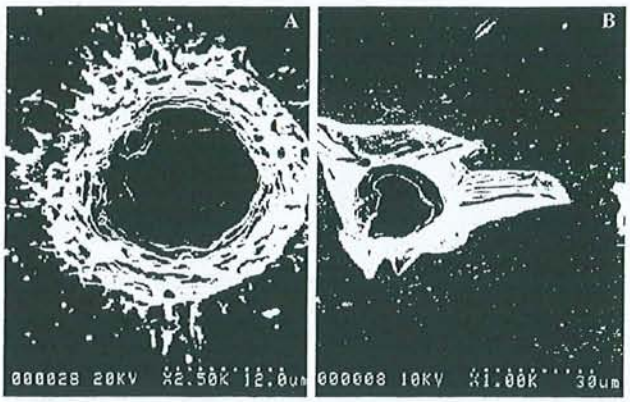


Fig. 2 Microphotographs of ablation craters made on (A) metallic copper (10 shots) and (B) quartz (100 shots).

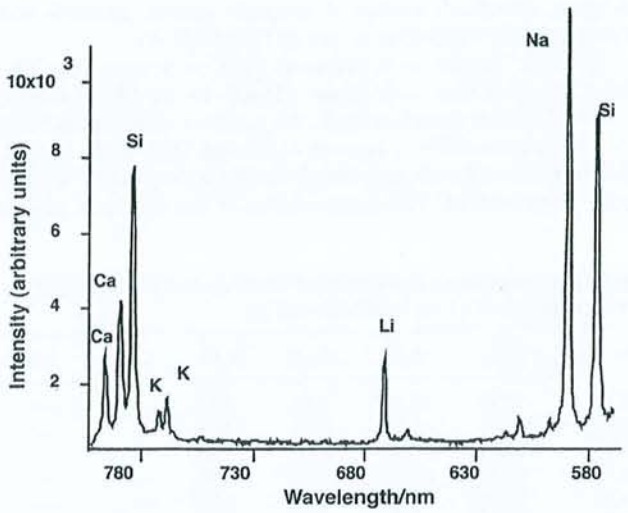


Fig. 3 Optical emission spectra obtained by LA-OES on synthetic fluid inclusion (one laser shot) for the determination of the three calibration curves, using the emission lines of sodium (588.9 nm), lithium (670.7 nm), potassium (766.5 nm) and calcium (787.2 nm).

emission lines decrease and the characteristic lines of the ions present in the liquid phase appear.

It is worth noting that at least 10 laser shots are required to empty an inclusion of 20×20 μm. With larger inclusions, 30–50 shots can readily be made. This effect is due to the short laser pulse duration (5 ns) and to the supersonic ejection of plasma (10 μm/10 ns) which prevents heat transfer to non-ablated liquid and so its vaporisation after one laser shot.

The concentrations of the ions in the liquid differ widely; sodium is often the main cation. Thus, filters are used to reduce the intensity of the Na emission doublet to prevent saturation of the intensified photodiode array. Two types of filters have been used: (i) the first filter cuts the emission lines with wavelength lower than 400 nm (Ca) and reduces the signal intensity of sodium (around 590 nm) to 40%; (ii) the second filter permits the recording of 6% Na intensity, 14% for Li and 92% for K and Ca.

Sweeping the sample with an argon flow has been proved to be very efficient in enhancing the plasma temperature and then the line intensities.[21] Thus, a cell was specially adapted to work under a constant argon atmosphere. The argon flux was optimised in order to obtain the best reproducibility of the signal. It has been demonstrated that low (<0.5 l min^{-1}) or high (>1.5 l min^{-1}) argon fluxes are not adequate for a correct and repeatable signal intensity. The optimised value of the argon flux was estimated to be around 0.8 l min^{-1}.

Calibration standards

Temperature of plasma

For a constant ablated mass of an element, the excitation temperature of the plasma controls the intensity of emission lines.[19] Consequently, the emission line ratio of two distinct elements is a function of plasma temperature.

As shown by eqn. (1), the intensity of the optical emission line is a function of excitation temperature. This temperature is of great importance and can be calculated using the following equation (considering that the plasma is in thermodynamic equilibrium):

$$kT = \frac{E_1 - E_2}{\ln\left(\frac{g_1 A_1 \lambda_1}{g_2 A_2 \lambda_2}\right) - \ln\left(\frac{I_1}{I_2}\right)} \quad (2)$$

where k is Boltzmann's constant, T is the plasma temperature (K), E_1 and E_2 are the excitation energy levels for the two considered emission lines, g_1 and g_2 are degeneration degrees of the higher level, A_1 and A_2 are transition probabilities and λ_1 and λ_2 are the wavelengths of the emission lines. Using eqn. (2) and two Cu emissions lines, it is possible to study the effect of plasma temperature in order to estimate its influence on the calibration curves. The two emission lines and their electronic transitions[22–24] are: 515.32 nm ($3d^{10}4p^1 \rightarrow 3d^{10}4d^1$) and 510.55 nm ($3d^94s^2 \rightarrow 3d^{10}4p^1$) (Fig. 3).

Experiments were carried out under an argon flow on pure metallic copper, silicate glass (Si, K, Cu, Na) containing 5% m/m of copper, copper solution (6000 ppm) and copper-rich synthetic fluid inclusions (5000 ppm) to estimate the plasma temperature. This temperature is an average temperature over time and space. Temperature is time averaged because the signal is integrated over 500 ns (T decreases slightly with time). Temperature is also space averaged because all the plasma is imaged on the entrance slit of the spectrometer and on the detector.

A study of the depth effect was carried out on copper metal. The results show that the average plasma temperature does not change until a depth of the laser focus of around 80 μm. Therefore, the fact that the plasma originating from fluid inclusions located at depths less than 80 μm is expelled through a crater of a few tens of micrometres will not have any influence on the average plasma temperature. Only the first shot creates a plasma with a temperature (9300 K) lower than those following and the temperature RSD calculated on 30 shots performed in the same crater is around 2.4%.

The calculated plasma temperatures are comparable for the different materials and around $11\,000 \pm 500$ K (solution, $11\,500 \pm 320$ K; glasses, $10\,400 \pm 540$ K). The small variation of temperature that can occur between glasses and aqueous solutions is insufficient to achieve a variation of a two-element emission lines ratio for the different temperature conditions [as shown in eqn. (1), the ratio of two emission lines is a function of temperature]. Using Student's t-test, it can be demonstrated that the temperature calculated for the metallic copper ($11\,500 \pm 230$ K) is the same than those found for the solution.

These results show that the calibration of atomic emission lines of the different elements *versus* their concentration can be performed using synthetic glasses and applied for fluid inclusion analysis.

Standards

The determination of the ion content in fluid inclusions requires the calibration of the method with standards that could be analysed under the same conditions as the natural

samples. Standards consist of synthetic glasses, minerals and synthetic fluid inclusions in quartz (Tables 2–4).

Synthetic glasses were prepared from carbonates ($CaCO_3$, Na_2CO_3, K_2CO_3) and oxide (Li_2O) in an SiO_2 matrix (Table 2). After decarbonation, the powders were heated twice in platinum crucibles in an oven at around 1300 °C for 10 min. Between the two heatings, the glasses were crushed to homogenise the standard. The compositions of the synthetic glasses were then analysed by electron microprobe analysis to check the element ratios.

Table 2 Compositions (in % m/m) of the 30 synthetic glasses used for the establishment of the calibration curves

Sample	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	CaO	Li_2O
SG1	71.25	11.15	5.68	3.82	—	—
SG2	71.99	11.10	5.69	4.03	—	—
SG3	69.59	11.28	6.26	3.80	—	—
SG4	65.35	10.81	8.72	3.18	—	—
SG5	65.69	11.30	9.50	3.20	—	—
SG6	76.96	—	20.47	4.07	—	—
SG7	71.93	10.89	4.70	4.05	—	—
SG8	66.28	—	12.67	7.28	—	—
SG9	71.04	—	18.51	4.59	3.89	—
SG10	72.47	—	15.52	5.29	4.88	—
SG11	62.64	17.44	1.19	10.87	4.68	4.13[b]
SG12	58.05	15.73	10.06	—	—	18.54[b]
SG13	74.33	—	20.78	2.80	3.06	—
SG14	69.64	—	18.17	3.28	—	—
SG15	62.00	16.34	11.37	3.49	4.17[a]	—
SG16	62.20	16.07	11.80	5.53	2.65[a]	—
SG17	59.60	15.40	11.75	3.99	6.21[a]	—
SG18	73.98	—	15.68	5.08	3.11	—
SG19	75.97	—	12.75	4.98	4.34	—
SG20	75.68	—	9.74	4.97	7.59	—
SG21	78.67	—	8.05	8.29	2.24	—
SG22	71.12	—	15.20	4.24	7.82	—
SG23	78.47	—	12.25	4.92	2.28	—
SG24	69.60	10.65	5.52	3.93	—	—
SG25	70.66	10.96	5.90	4.13	—	—
SG26	72.94	15.57	4.56	4.14	0.57[a]	0.08
SG27	50.00	14.00	5.50	0.20	7.20[a]	0.17
SG28	81.98	7.42	0.15	—	0.07[a]	13.16[b]
SG29	50.00	14.00	5.00	0.20	7.20[a]	2.09
SG30	68.19	—	16.36	4.85	6.97	—

[a]Corresponds to concentrations where emission line of calcium could not be used for the Na/Ca calibration curve owing to the interference with an emission line of aluminium. [b]Corresponds to the concentrations of lithium which could not be used for the Na/Li calibration curve owing to the self-absorption of the Li emission line at 670.7 nm.

Table 4 Compositions (molal) of synthetic fluid inclusions in quartz used for the establishment of the calibration curves

	Synthetic fluid inclusion in quartz			
Sample	Na	K	Li	Ca
FI 1	0.05	0.025	0.006	0.05
FI 2	0.1	0.01	0.005	0.05
FI 3	0.1	0.2	0.02	0.02
FI 4	1	—	—	1
FI 5	0.5	—	—	0.5
FI 6	1	—	0.1	—
FI 7	0.5	—	0.5[a]	—
FI 8	2	0.2	—	—
FI 9	0.66	0.33	—	—
FI 10	2	2	—	—
FI 11	0.08	0.02	0.005	0.014
FI 12	0.10	0.02	0.008	0.03
FI 13	0.10	—	—	1
FI 14	1	—	0.10	—

[a]Corresponds to the concentrations of lithium that could not be used for the Na/Li calibration curve owing to the self-absorption of the Li emission line at 670.7 nm.

In addition, homogeneous Li minerals (an Li mica and two muscovites; Table 3) of known compositions (analysed by ICP-AES) were used to calibrate the Na/Li and Na/K ratios. These minerals were chosen for their homogeneity in lithium and major elements.

Synthetic fluid inclusions in quartz (Table 4) were prepared by hydrothermal synthesis following the methodology of previous workers.[25] Synthetic quartz devoid of fluid inclusions was used as the raw material. After fracturing, prisms of quartz were loaded into gold tubes with the standard solutions. The capsules were heated in autoclaves at 650 °C and 250 MPa for 1 week. A series of synthetic fluid inclusions were kindly provided by K. Schmulovich, who performed the synthesis at 800 °C and 900 MPa for several days. The compositions of the solutions before and after experiments were checked by atomic absorption spectrometry. Pieces of the synthetic quartz with inclusions were analysed by the crush–leach technique to validate the compositions of the trapped fluids. In addition, microthermometry was performed on the synthetic inclusions to check their salinity using a Chaix–Meca stage.[26]

Table 3 Compositions (in % m/m) of minerals used for the establishment of the calibration curves

Component	M1 (Li mica)	M2 (muscovite)	M3 (muscovite)
SiO_2	50.3	45.73	73.04
Al_2O_3	25.74	34.89	15.32
FeO (total)	0	2.45	0.74
Fe_2O_3 (total)	—	—	0.17
MnO	0.4	0.02	<0.01
MgO	0	0.48	0.2
CaO	0	0	0.85
Na_2O	0.32	0.48	3.85
K_2O	9.94	10	4.96
TiO_2	0	0.05	0.13
P_2O_5	nd	nd	0.14
B_2O	nd	nd	0.005
F	7.36	0.19	0.086
H_2O (total)	nd	nd	nd
Rb_2O	nd	—	nd
Li_2O	11.24[a]	0.23	0.073
Sum	97.94	94.33	99.48
Formula	$[SiO_3AlO_{10}\|F_2]KLi_{1.5}Al_{1.5}$	$[SiO_3AlO_{10}\|(OH)_2]KAl_2$	$[SiO_3AlO_{10}\|(OH)_2]KAl_2$

[a]Corresponds to the concentrations of lithium which could not be used for the Na/Li calibration curve owing to the self-absorption of the Li emission line at 670.7 nm.

Calibration curves

This study was focused on the 580–780 nm spectral range, covering the main lines of major elements present in inclusions (Na, K, Ca, Mg, Li, *etc.*). Na (588.9 and 589.5 nm non-resolved by our spectrometer; for the two electronic transitions $3p \rightarrow 4d$ and $3s \rightarrow 3p$; resonance transitions), Li (670.7 nm; $1s^2 2s \rightarrow 1s^2 2p$; resonance transition), K [766.5 nm; $3p^6(1s)4s \rightarrow 3p^6(1s)$ 4p; resonance transition] and Ca [786.6 nm, second order of 393.3 nm; $3p^6(1s)$ $4s \rightarrow 3p^6(1s)$ 4p] of ionic calcium (Ca II) emission lines (Fig. 3) were used to establish the calibration curves for the different ion ratios (Na/Li, Na/Ca and Na/K) using synthetic glasses, minerals and synthetic fluid inclusions in quartz (Tables 2–4).

Self-absorption

It must be noted that the three emission lines selected for sodium, lithium and potassium are the most intense but are also resonance lines.[27] It is necessary to determine the consequence of the resonance effect on the calibration curves. The major problem which can occur with the resonance lines is the self-absorption process.[28] Self-absorption corresponds to the reabsorption of the emitted photons by atoms at the fundamental electronic level, hence the emission intensity is reduced (and no longer proportional to the measured concentration). Consequently, during the self-absorption process, the intensity of the emission increases linearly with the concentration of the element in the matrix and the probability of the electronic transition. Hence it is necessary to quantify the element concentration threshold from which self-absorption is a limiting process before any analytical application. The net intensity of the different emission lines (used for the establishment of the calibration curves) was measured *versus* the element concentration in glasses. Self-absorption can be demonstrated when the intensity of an emission line *versus* concentration is not a linear function and when the slope decreases with increase in concentration. In addition, the part of the calibration curves established for high concentrations does not pass through the origin. This kind of variation is illustrated in Fig. 4 for the self-absorption of the Na doublet at 589 nm.

The estimated ablated mass in glasses determined from the dimensions of the crater is around 2×10^{-9} g per shot. Ablation of a fluid inclusion of $10 \times 10 \times 10$ μm requires five shots to empty all the inclusion, so the calculated ablated mass (only liquid) is around 0.5×10^{-9} g. This value is based on the hypothesis that only liquid is ablated. In the case of sodium, self-absorption starts from concentrations above 7000 ppm (Fig. 4), which represents >0.05 mol kg^{-1} for aqueous solutions in fluid inclusions. The concentrations of the different standards (Tables 2–4) and those found in the natural fluid inclusions are always above this calculated value. Hence for fluid inclusion analyses, the self-absorption process is expected to occur for Na. It is worth noting that the calibration curve of the emission line of the Na doublet seems to show linear behaviour with respect to concentration in the range of concentrations where the self-absorption process occurs.

Concerning lithium, the shape of the calibration curve is similar to that of sodium and consists of two branches above and below around 3000 ppm in glasses. This threshold for self-absorption process corresponds to 0.12 mol kg^{-1} H_2O for fluid inclusions. The concentration of lithium is usually below this limit, as shown from the analysis of geothermal fluids.[29] It is worth noting that Li-rich fluids can be easily identified from low eutectic temperatures determined by microthermometric data.[30–33] As for Na, the calibration curve remains linear with concentration (Fig. 5) when the self-absorption process occurs. For the usual fluid inclusions, the self-absorption process is expected to occur for Na and not for Li.

For calcium (Fig. 6), the intensity data do not show any self-absorption: the calibration curve displays a single straight line passing through the origin. This result is in complete agreement with the fact that the emission line of calcium is not a resonance line, but a II line coupled with the fundamental state.

The calibration curve for potassium shows a regression line passing near the origin (Fig. 7). For potassium, the experimental data are more difficult to interpret because the photocathode of the intensifier has a low quantum efficiency at 766 nm. It is six times less sensitive than the emission intensity for Na at 589 nm. This can explain the fact that the self-absorption effect for potassium cannot be identified even if it really occurs

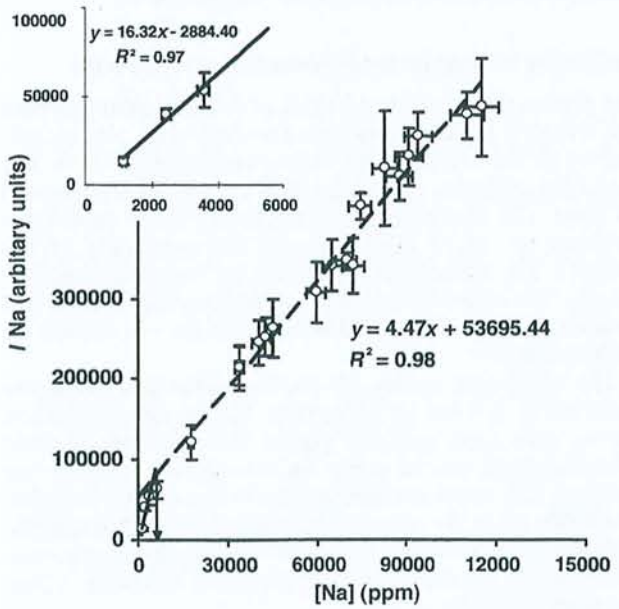


Fig. 4 Calibration of the emission line of sodium at 589 nm, to demonstrate the effect of self-absorption for this line and the limit of this effect. The arrow indicates the threshold of the self-absorption effect. An expansion for values <6000 ppm is also shown.

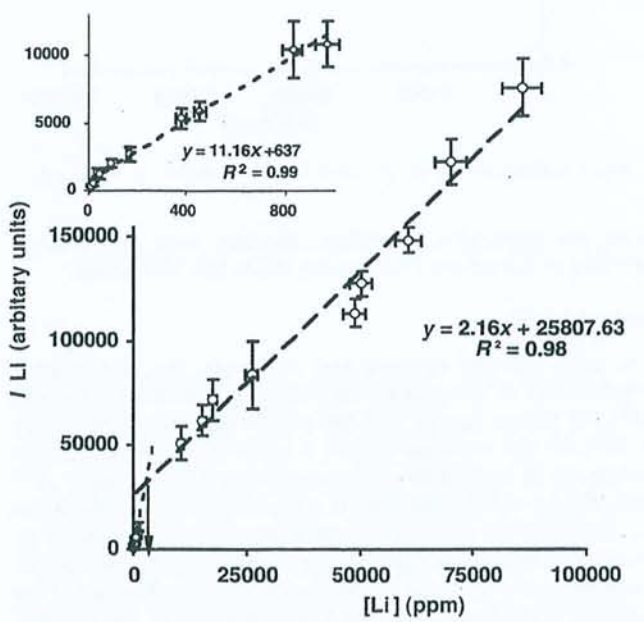


Fig. 5 Calibration of the emission line of lithium at 670.7 nm. An expansion for values <800 ppm is also represented. The arrow indicates the threshold of the self-absorption effect.

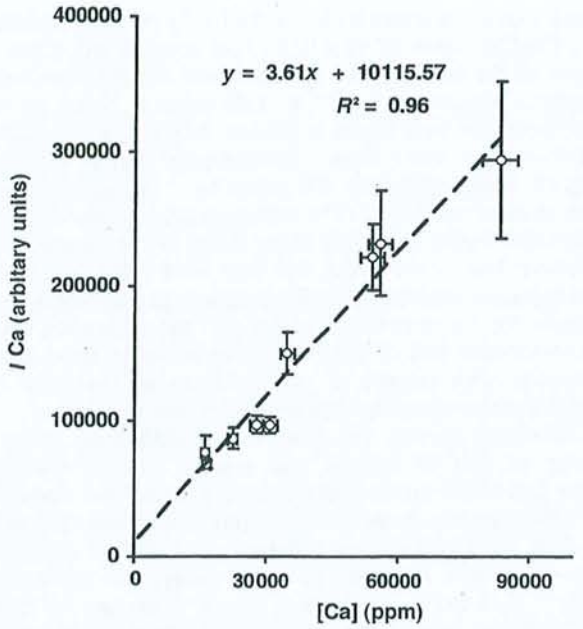


Fig. 6 Calibration of the second order of the emission line of calcium at 393.3 nm, showing no self-absorption effect.

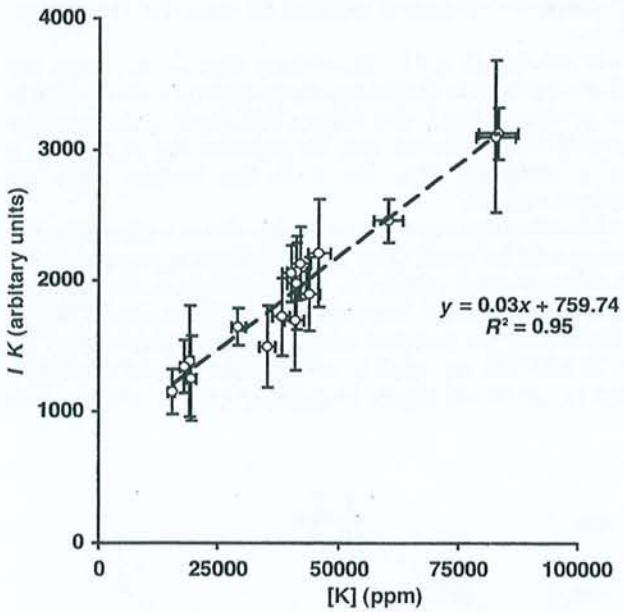


Fig. 7 Calibration of the emission line of potassium at 766.5 nm.

with our apparatus. Therefore, samples with low concentrations of potassium (<3% m/m) could not be studied.

Reproducibility

For solid samples (glasses and minerals), the shot-to-shot repeatability of the emission line absolute intensities is around 10% for glasses (up to 20% for potassium) and in the range 4–10% for the emission line for a metal (*e.g.*, copper). These values are in agreement with those found by Geertsen *et al.*[34] with the LA-OES technique. It is worth noting that the noise of the electronic detection system limits the reproducibility to about 3%. Hence the repeatability of this technique is close to the RSD found using the electron microprobe technique for the analysis of solid matrices. The reproducibility of the ablation conditions is controlled with a standard, in our case copper metal. The intensity of the line at 520 nm was selected for its shot-to-shot stability (RSD≈5%) and its good response. Before each study, a test is always carried out under the same conditions: use of the same optical filter, no argon flow and the record of the spectrum obtained at the second laser shot. This allows the identification of some variations in the focusing of the laser beam or a change in the optical coupling between the microscope and the spectrometer. In addition, this intensity measurement is used as an intensity reference for any comparison of calibration curves.

However, in the case of fluid inclusions the repeatability is very poor because the absolute intensity of the emission lines depends on the ablated mass, which can change from shot to shot. Indeed, the focusing of the laser beam on the liquid phase is difficult to optimise inside the fluid inclusion. Hence the absolute intensity of an emission line of a given element from a fluid inclusion cannot be calibrated *versus* its concentration (or with respect to water). In addition, no oxygen or hydrogen emission lines are detected which could be ratioed with the intensity of an element and linked with a direct calibration on the molality scale. Therefore, only intensity line ratios of dissolved elements are relevant and standardisation is made with respect to sodium.

It can be noted that RSDs found for emission lines ratios are lower in synthetic glasses (between 5 and 15% depending on the concentration of the elements) owing to the good reproducibility of the emission line intensity from shot to shot and the high intensity peaks.

The repeatability of ratios even in fluid inclusions is often close to that obtained with glass samples (15–20% against 10–15%), which is acceptable. Reproducibility and repeatability limitations are strongly associated with signal-to-background (S/B) values. It was demonstrated on glasses that an emission line with S/B <5 leads systematically to a repeatability worse than 20%. This can explain the high RSD for the intensity ratio when one of the two elements has a weak emission line, either due to its low concentration or because the sensitivity of the detector is poor, especially for the resonance line of potassium at 765 nm.

Detection limits have been calculated for major elements in fluid inclusions, considering an optimum signal-to-background ratio of 5. The detection limits are for Na and Li 10, Ca 20 and K 750 ppm. These values are divided by a factor of two in glasses. Such detection limits are those required for the determination of ions in individual fluid inclusions.

Calibration strategy for the determination of cation ratios

For glasses and minerals, 10 series of five shot accumulations are recorded for each standard. The ratio used for the calibration is the average value corresponding to 50 shots. For each fluid inclusion, an average ratio is obtained after around 10 shots. The final ratio for each standard is the mean value obtained on 10–12 fluid inclusions (corresponding to 100 spectra). The self-absorption process has been discussed previously. The determination of the calibration curves takes into account the possibility of self-absorption for one element or both elements.

The calibration curves for Na/Ca, Na/Li and Na/K are given in Fig. 8, 9 and 10, respectively. For the three calibration curves, data from synthetic glasses, minerals and synthetic fluid inclusions plotted along the same curve, attesting that emission line ratios are independent of the studied material. The RSDs are in the range 5–25% depending on the standards; high RSDs are found for the lowest concentrations of potassium owing to the low intensity of the signal, especially in fluid inclusion standards.

In Fig. 8, three curves are presented for Na/Ca ratios. The first (D1) is the regression line established from the standards. The second (D2) is calculated for low sodium concentrations for which the self-absorption process does not occur. The

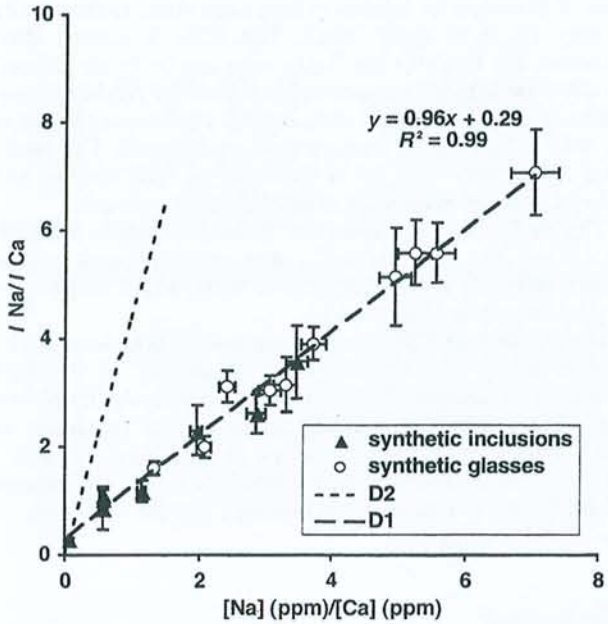


Fig. 8 Calibration curve obtained for Na/Ca ratios on synthetic glasses and synthetic inclusions.

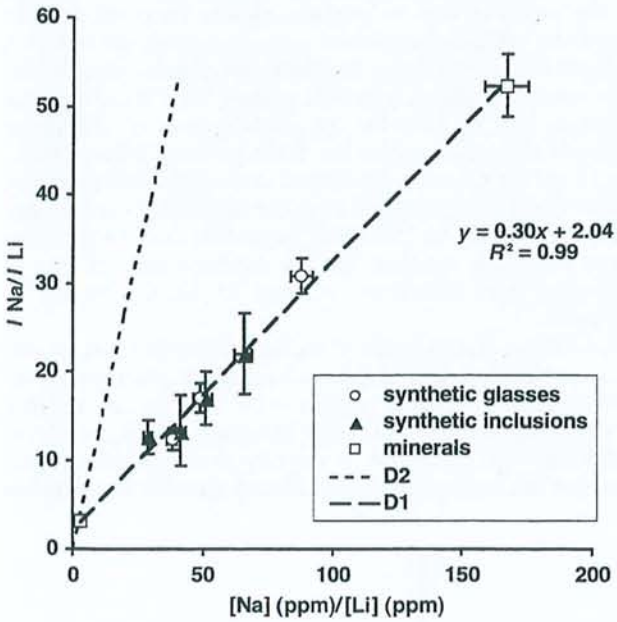


Fig. 9 Calibration curve obtained for Na/Li ratios on synthetic glasses, synthetic inclusions and minerals.

slope of line D2 is four times higher than that of D1, corresponding to high Na concentrations. This calibration curve could be used for materials with low sodium levels (0.05 mol kg^{-1} H_2O).

In Fig. 9, the calibration curve D1 for Na/Li was established from standards for which the self-absorption process occurs only for Na. The second line, D2, corresponds to the case of a low sodium concentration, below its self-absorption threshold. It can be noted that its slope is three times greater than that of line D1.

For calibration of Na/K (Fig. 10), the calibration curve shows a strong decrease in slope for Na/K >4. This effect results mainly from the strong self-absorption process of Na, because the samples used have high Na concentrations (>20% m/m Na_2O). These high Na concentrations were necessary to have a measurable potassium signal for high Na/K ratios.

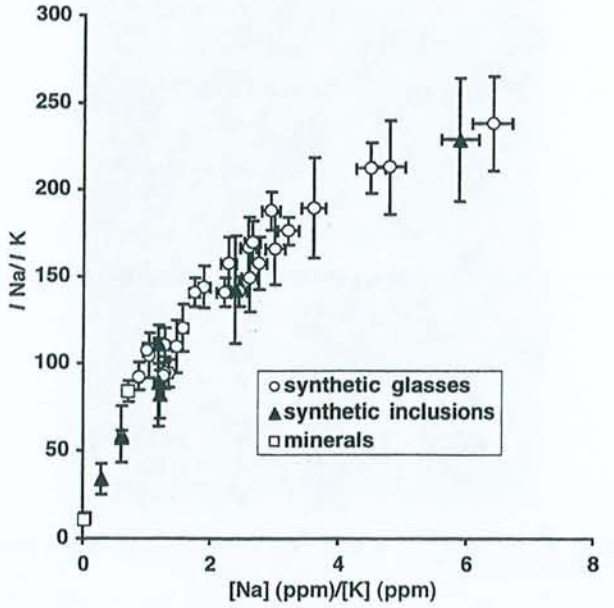


Fig. 10 Calibration curve obtained for Na/K ratios on synthetic glasses, synthetic inclusions and minerals.

Therefore, a limit of calibration for Na/K ratios of Na (ppm)/K (ppm) <4 had to be used.

Analytical strategy for natural samples

Two types of calibration curve were established for the determination of the Na/Li, Na/Ca and Na/K ratios: D1 lines for which self-absorption process occurs for Na and D2 lines with no self-absorption process. Therefore, it is necessary to determine which calibration curve is relevant. In the previous section, the threshold of concentration above which the self-absorption process occurs was established. It corresponds to a given intensity of the Na doublet emission lines. Consequently, below this intensity limit the relevant calibration curves are D2 lines and above it D1 lines are used.

Application to natural fluid inclusions

Natural fluid inclusions were analysed using LA-OES to check the validity of the method. Samples well characterised by microthermometric, Raman spectroscopic and crush–leach data were chosen for the first application of this technique (Pierre-Joseph clefts, French Alps). In addition, they were selected for their large size (30–50 μm) so as to be able to make several shots on each fluid inclusion. They are two phase inclusions, without any of solids (Fig. 11). The selection of these natural inclusions was also based on moderate salinity (7% m/m equiv. NaCl), which is commonly observed in geological fluids.

Figure 12 shows spectra obtained by several shots on the same fluid inclusion. Na, K, Li and Ca emission lines were observed. The emission line intensity varies during the ablation progress. However, it is important to note that the variations of the line intensity ratios shot to shot are within 25%; this indicates that the phenomenon has no influence on the plasma temperature.

It was not possible for all the inclusions analysed to obtain the three element ratios because (i) the detection limit for K is around 750 ppm, and the emission line intensity must be sufficiently high to obtain a good SBR which could be then used for the ion ratio; (ii) filters are necessary to decrease the Na emission line intensity to prevent saturation of the detector, but these filters simultaneously prevent Ca emission; hence in some cases Ca emission lines could not be recorded; and

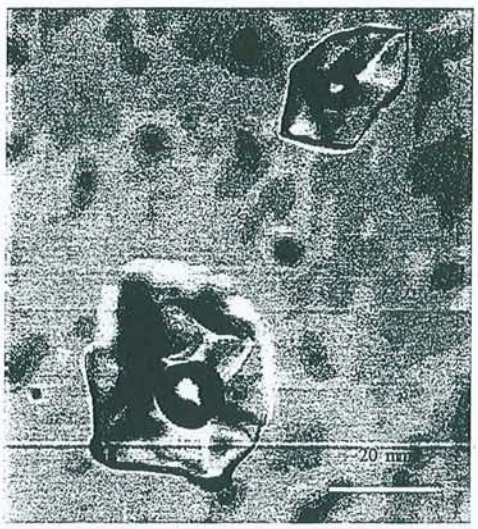


Fig. 11 Microphotograph of fluid inclusions from alpine quartz, used for the first application of the LA-OES technique.

(iii) although Li displays a good signal response, it is not always detected in all the inclusions analysed, owing to the too small size of the inclusion (<15 μm).

Around 30 fluid inclusions from the same piece of wafer were analysed by LA-OES. For each inclusion, the same procedures as those used for synthetic fluid inclusions were carried out. The Na/K, Na/Li and Na/Ca ratios were calculated using the calibration curves (Table 5).

The Na/K value found with the calibration curve is 3 with an RSD of 33% for all the analyses. This result seems to be realistic for this geological context. For Na/K ratios, the reproducibility is satisfactory although the SBR is relatively small (often <5) as the potassium concentration is too low or the ablated mass of the liquid is too small. The Na/K ratio allows the estimation of the fluid trapping temperature based on the equilibrium between fluid and K and Na feldspars.[35] The RSD of the Na/K analysis results in a temperature uncertainty of around ± 50 °C. Such a temperature determination is not accurate enough for geological interpretation. However, it could probably be optimised by using a red-sensitive detector.

The Na/Li ratio is close to 55 and it corresponds to the limit of detection for lithium in fluid inclusions, as the salinity is only 7% m/m equiv. NaCl. The RSD is around 30%. However, the RSD for the Na/Li ratio can be better (around 15–20%) for higher Li concentrations. Such an Na/Li determination is accurate enough since lithium concentration cannot be used as marker of fluid–mineral equilibrium. The Na/Li ratio is generally used as an indicator of fluid sources and only its order of magnitude is geochemically relevant.

The Na/Ca ratio calculated for 26 fluid inclusions is 9 with an RSD of 20%. For the Na/Ca ratio we have found in some cases a relatively high RSD (close to 40%), which may be due to contamination of calcium.

Despite the high RSD values, the technique gives satisfactory results, taking into account that the salinity of the fluid inclusions is around 7% m/m equiv. NaCl. Although the crush–leach technique analyses populations of thousands of fluid inclusions and LA-OES works on individual inclusions, the ratios for the four elements studied are in good agreement (Table 5). Such a result is encouraging for the validation of the LA-OES technique.

Conclusions

This work has shown that LA-OES can be used for localised analysis and especially for the quantification of ion ratios in individual fluid inclusions. The laser beam is used to drill up to the inclusion and to produce plasma from the trapped liquid. An optical spectrometer analyses directly the radiation emissions from the plasma. Plasma temperature studies showed that several standards (synthetic glasses, fluid inclusions and minerals) can be used for the establishment of calibration curves. Calibration curves for three element ratios (Na/K, Na/Li and Na/Ca) were established in the 580–790 nm spectral range. The RSDs calculated from the calibration curves range from 5% (glasses) to 25% (fluid inclusions) and the detection limits are those required for the determination of ions in individual fluid inclusions (Na and Li 10, Ca 20 and K 750 ppm).

LA-OES is probably one of the techniques that can be used to solve the challenge of determining major ion ratios in an average volume of liquid of mass $<10^{-9}$ g. It is now possible to determine the ratios of major elements (Na, K, Li, Ca) in individual fluid inclusions. A recently available echelle spectrometer has been used in LA-OES and allowed the collection

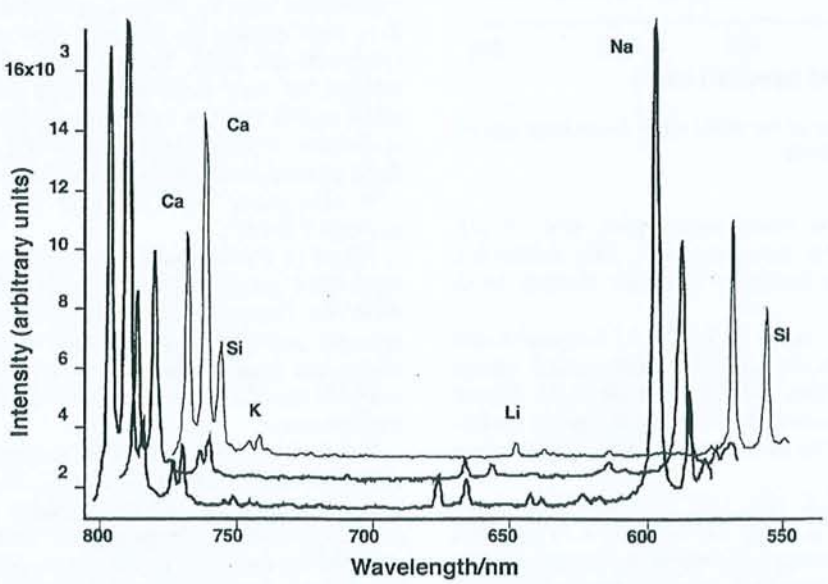


Fig. 12 Optical emission spectra obtained by LA-OES on one natural individual fluid inclusion (three laser shots). The emission lines of Na, Li, K and Ca are used for the determination of the cation ratios *via* the calibration curves.

Table 5 LA-OES data for 30 fluid inclusions from natural sample (Alpine clefts), their relative standard deviations (RSDs) and their cation ratios calculated from calibration curves

Inclusion	No. of shots	I(Na)/I(K)	RSD (%)	I(Na)/I(Li)	RSD (%)	I(Na)/I(Ca)	RSD (%)	Na/K (ppm)	±	Na/Li (ppm)	±	Na/Ca (ppm)	±
71–47A	12	166	12			10	24	3	0.3		—	11	2.5
71–47B	11	120	25	21	21	12	24	2	0.4	65	13.7		—
71–47C	9	163	13		17	10	26	3	0.3		—	10	2.7
71–47D	6	126	24	22	26	9	20	2	0.4	69	17.9	9	1.9
71–47E	14	120	23	17	18	16	29	2	0.4	51	9.4		—
71–47F	15	180	9		18	8	15	3	0.3		—	8	1.3
71–47G	18	147	16	20	18	7	40	2	0.4	62	11.4	7	2.7
71–47H	8	190	9			12	25	4	0.3		—	12	2.9
71–47I	4			16	26	8	38		—	45	11.6	8	2.9
71–47J	1	110		18	18	8	8		—	52	9.1	8	0.6
71–47a	5	183		22		9	29	3	—	69	—	9	2.7
71–47b	14	182	31	21	42	10	31	3	1.0	64	26.4	10	3.0
71–47c	1					7			—		—	7	—
71–47d	15	199	7	16	36	10	32	4	0.3	48	17.0	10	3.1
71–47e	4			18		11	19		—	55	—	11	2.1
71–47f	4			16	2	9	11		—	47	1.1	9	1.0
71–47g	2			27	19	8	7		—	85	15.9	8	0.6
71–47h	9					7	17		—		—	7	1.1
71–47i	5			7		11	25		—		—	11	2.6
71–47j	5			8	11	8	44		—	19	2.0	8	3.7
71–47k	3			14	49	10	18		—	41	19.9	10	1.8
71–47l	6					9	42		—		—	9	3.9
71–47m	4	107				6	24		—		—	6	1.4
71–47n	6					11	17		—		—	11	1.9
71–47o	5	103		11		16	27		—	30	—		—
71–47p	4			19	31	9	21		—	58	17.7	9	2.0
71–47q	3					8	37		—		—	8	3.1
71–47r	4					15	20		—		—		—
71–47s	7					5	30		—		—	4	1.3
71–47t	7	231				9	22	5	—		—	9	2.1
LA-OES								3		54		9	
σ								1.0		16.1		2	
RSD (%)								32.9		29.9		19	
Crush–leach								3		69		7	

of the emission spectrum from 200 to 800 nm.[36] Such a spectral range permits the emission lines of most chemical elements to be obtained and will make LA-OES as a multi-element analytical technique. Its use for fluid inclusion analysis will be checked in the near future.

Acknowledgements

The EU program MAT1-CT-93–0029 supported this work and P. Mauchien (CEA, LSLA, Saclay, France) is warmly acknowledged for managing the project and coordinating the teams to achieve success. J. L. Lacour (CEA, LSLA) is acknowledged for assistance during the advancement of the experimental procedure. The authors thank C. Peiffert (CREGU), S. Decitre and L. Tissandier (CRPG) for their help in the synthesis of the glasses which were used for the calibration of the technique, and K. Schmulovich for providing a series of synthetic fluid inclusions. T. Lhomme (CREGU) is thanked for her help during the experiments. The authors thank D. Banks (Leeds University) for the crush–leach analysis of fluid inclusions and M. Cathelineau (CREGU) for fruitful discussions during the progress of this study.

References

1 C. Ayora, J. Garcia-Veigas and J. J. Pueyo, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**, 43.
2 A. J. Anderson, A. H. Clark, P. Max, G. R. Palmer, J. D. Macarthur and E. Roedder, *Econ. Geol.*, 1989, **84**, 924.
3 C. G. Ryan, D. R. Cousens, C. A. Heinrich, W. L. Griffin, S. H. Sie and T. P. Mernagh, *Nucl. Instrum. Methods B*, 1991, **54**, 292.
4 M. Volfinger, C. Ramboz, M. Aissa and C. G. Choï, in *Proceedings of the XIV ECROFI Conference*, ed. M. C. Boiron and J. Pironon, Nancy, 1997, p. 344.
5 J. D. Frantz, H. K. Mao, Y. G. Zhang, Y. Wu, A. C. Thomson, J. H. Underwood, R. D. Giauque, K. W. Johns and M. L. Rivers, *Chem. Geol.*, 1988, **69**, 235.
6 D. A. Vanko, S. R. Sutton, M. L. Rivers and R. J. Bodnar, *Chem. Geol.*, 1993, **109**, 125.
7 J. A. Mavrogenes, R. J. Bodnar, A. J. Anderson, S. Bajt, S. R. Sutton and M. L. Rivers, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**, 3987.
8 P. Philippot, B. Menez, P. Chevallier, F. Gibert, F. Legrand and P. Populus, *Chem. Geol.*, 1998, **144**, 121.
9 D. Günther, A. Audétat, R. Frischknecht and C. Heinrich, in *Proceedings of the XIV ECROFI Conference*, ed. M. C. Boiron and J. Pironon, Nancy, 1997, p. 144.
10 A. Moissette, T. J. Shepherd and S. R. Chenery, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1996, **11**, 177.
11 T. J. Shepherd and S. R. Chenery, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, **59**, 3997.
12 A. Audétat, D. Günther and C. A. Heinrich, *Science*, 1998, **279**, 2091.
13 D. Günther, A. Audétat, R. Frischknecht and C. A. Heinrich, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1998, **13**, 263.
14 M. C. Boiron, J. Dubessy, N. André, A. Briand, J. L. Lacour, P. Mauchien and J. M. Mermet, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, **55**, 917.
15 M. C. Boiron, A. Moissette, C. Fabre, J. Dubessy, D. Banks and B. Yardley, in *Proceedings of the XIV ECROFI Conference*, ed. M. C. Boiron and J. Pironon, Nancy, 1997, p. 44.
16 A. Moissette, J. Dubessy, M. C. Boiron, C. Fabre, P. Mauchien and J. L. Lacour, in *Proceedings of the XIV ECROFI Conference*, ed. M. C. Boiron and J. Pironon, Nancy, 1997, p. 211.
17 L. Moenke-Blankenburg, *Laser Microanalysis. Chemical Analysis, a Series of Monographs on Analytical Chemistry and its Applications*, vol. 105, Wiley-Interscience, New York, 1989.
18 L. J. Radziemski and D. A. Cremers, *Laser Induced Plasma and Its Applications*, Marcel Dekker, New York, 1989.
19 U. Panne, C. Haisch, M. Clara and R. Niessner, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, **53**, 1957.
20 C. Chaléard, *J. Anal. At. Spectrom.*, 1997, **12**, 183.
21 CEA, *Fr. Pat.*, No. 93-13855, 1993.
22 N. André, unpublished thesis, Université Paris Sud, 1995.
23 C. Geertsen, unpublished thesis, Université Paris Sud, 1996.
24 P. Mauchien, A. Bengston, R. DeMarco, E. DaSilva, J. Dubessy, F. Noronha, C. Prieto, G. Tomandl and B. W. Yardley, in *Final Report, European Program* MAT1-CT-93–0029, 1996.
25 S. Sterner and R. J. Bodnar, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1984, **48**, 2659.
26 B. Poty, J. Leroy and L. Jackimowicz, *Bull. Miner.*, 1976, **99**, 182.
27 *Handbook of Chemistry and Physics*, ed. R. C. Weast, CRC Press, Boca Raton, FL, both edn., 1980.
28 M. Autin, unpublished thesis, Université Lyon 1, 1990.
29 A. J. Ellis, in *Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits*, ed., H. L. Barnes, John Wiley, New York, 2nd edn., 1979, p. 632.
30 W. F. Linke, *Solubilities of Inorganic and Metal–Organic Compounds*, vols. I and II, American Chemical Society, Washington, DC, 1965.
31 A. S. Borisenko, *Geol. Geophys.*, 1977, **8**, 15.
32 In *Solubility of Inorganic Substances in Water*, ed. A. N. Kirguintsev, L. N. Trouchnikova and V. G. Lavrentieva, 1972.
33 M. Cathelineau, Ch. Marignac, M. C. Boiron, G. Gianelli and M. Puxeddu, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, **58**, 1083.
34 C. Geertsen, J. L. Lacour, P. Mauchien and L. Pierrard, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1996, **51**, 1403.
35 S. Verma and E. Santoyo, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 1997, **79**, 9.
36 C. Haisch, U. Panne and R. Niessner, *Spectrochim. Acta, Part B*, 1998, **53**, 1657.

Paper 8/09338E

Université HENRI POINCARÉ
NANCY 1

Mademoiselle **FABRE Cécile**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I

en SCIENCES DE L'UNIVERS

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 02 OCT. 2000 n° 407

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 * LE PRÉSIDENT

CL. MARLET

3C-F9

Université Henri Poincaré, Nancy-I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY CEDEX
Tél. : 03 83 85 48 00 - Fax : 03 83 85 48 48

Résumé

La composition chimique des fluides géologiques peut être décrite dans le système H_2O-gaz-sels. Les travaux réalisés au CREGU puis dans l'unité G2R ont permis de bien reconstituer la composition des paléofluides dans le système H_2O-CO_2-CH_4-N_2-H_2S-NaCl. L'objectif de ce travail est d'inclure les sels alcalins et alcalino-terreux (NaCl, KCl, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$), condition nécessaire pour caractériser les équilibres entre fluides et minéraux. Pour atteindre cet objectif, une méthodologie d'analyse localisée des inclusions fluides par spectrométrie d'émission optique couplée à l'ablation laser a été développée, en utilisant un prototype, issu d'une collaboration avec le LSLA (Laboratoire de Spectroscopie Laser Analytique) du CEA et fabriqué par la société Dilor.

L'utilisation de divers standards (minéraux, verres et inclusions synthétiques) a permis d'établir plusieurs types de courbes de calibrage. Des quantifications directes de concentrations d'un élément pour l'analyse de solides et des calibrages pour des estimations de rapports cationiques (Na/K, Na/Li, Na/Ca, Ca/Mg, Ba/Sr...) pour l'application aux inclusions fluides ont été réalisées.

L'intégration de données complémentaires obtenues sur les mêmes objets grâce à la microthermométrie et la spectroscopie Raman (gaz et chlorinité) permet de connaître la composition globale des inclusions fluides. Les premières applications concernent l'étude d'inclusions fluides de quartz de cavités du massif alpin et ont permis d'obtenir des informations précieuses quant aux paléo-circulations des fluides ayant percolé dans les massifs cristallins externes alpins. Les variations de compositions chimiques des fluides alpins traduisent l'existence passée de mélanges entre différents pôles de fluides. Trois pôles ont été identifiés : un pôle riche en lithium, un pôle riche en calcium et un pôle à dominance sodique. Il ne semble donc pas exister un réservoir homogène, mais plutôt des mélanges locaux de fluides à partir de ces pôles. Ces processus ont probablement eu lieu par intermittence et lors de pulses locaux. Les températures de piégeage des fluides du granite sont comprises entre 330°C et 420°C pour des pressions estimées pour l'ensemble des localités entre 2800 bars et 3600 bars. Les profondeurs estimées, en considérant un régime lithostatique, sont comprises entre 10.4 et 13.3 km.

Des analyses d'inclusions fluides témoins d'interactions socle-couverture (gisement d'uranium à Caramal, Australie et à Oklo, Gabon) ont permis la reconstitution de la composition chimique des paléofluides présents dans les bassins sédimentaires. Elle met en évidence des phénomènes de mélange et/ou de dilution entre différents pôles pour le site de Caramal, et différentes générations de fluides aux compositions contrastées pour les fluides ayant circulé autour du réacteur d'Oklo.

Les premières applications sur des solides montrent qu'il est possible de quantifier le lithium dans différents minéraux (quartz, verre silicaté, mica).

Mots-clefs : LIBS, inclusions fluides, paléocirculation, composition chimique, Alpes

Abstract

Chemical composition of geological fluids can be described in the H_2O-gas-salt system. Previous studies at CREGU and in the G2R laboratory have permitted to reconstruct the palaeofluid composition in the H_2O-CO_2-CH_4-N_2-H_2S-NaCl system. The aim of this work consists in the addition of the alkaline and alkaline-earth species (NaCl, KCl, LiCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$), which is a necessary condition to characterise the chemical equilibrium between fluid and mineral. An analytical technique of single fluid inclusions, based on optical emission spectrometry coupled to laser ablation (LIBS) has been developed, using a prototype. This work is the result of collaboration with the LSLA (Laboratory of Analytical Laser Spectroscopy) at Saclay (CEA, France) and the Dilor firm.

Using different standards (minerals, synthetic glasses and synthetic fluid inclusions): different calibration curves were established. Direct quantification of element concentrations for analysis on solids and estimations of cationic ratios (Na/K, Na/Li, Na/Ca, Ca/Mg, Ba/Sr...) for the applications on fluid inclusions has been carried out. The integration of additional values obtained on the same samples, using microthermometry (salinity) and Raman spectroscopy (gas and chlorinity) allowed to determine the global composition of fluid inclusions.

First applications were performed on fluid inclusions from quartz samples, collected in alpine clefts in the Mont-Blanc massif. Significant data concerning the palaeo-circulation of fluids have been obtained. The variations of the chemical compositions of the alpine fluids demonstrate mixing between different end-members (Li-rich, Ca- rich and Na-rich), thus the existence of an homogenous fluid reservoir seems improbable. Fluid mixing is intermittent and local. Pressure–temperature conditions of trapping are estimated in the range of 2800 - 3600 bars and 330° and 420°C respectively, which correspond to estimated depths of 10.4 and 13.3 km, considering a lithostatic pressure.

Studies of fluid inclusions in sedimentary basin have permitted the reconstitution of chemical composition of the palaeofluid (Caramal, Australia and Oklo, Gabon). The existence of mixing and/or dilution processes between several end-members for Caramal zone has been demonstrated. The presence of different generations of fluids, with contrasted compositions for the Oklo area, has been also described.

This new analytical tool has been tested on solids. First analyses demonstrate that it is possible to quantify lithium in different matrixes (for example, quartz, glass and mica).

Key words : LIBS, fluid inclusions, chemical composition, palaeo-circulation, Alps