

ANALYSE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES
INCLUSIONS FLUIDES PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE

N. DESCHAMPS, C. SABOURAUD, I.N. BOURRELLY,
J.C. TOURAY et M. TREUIL

Laboratoire d'Analyse par Activation Pierre SUE
C.E.N./SACLAY B.P. n° 2 - 91 GIF/YVETTE (FRANCE).

Laboratoire de Géologie de l'E.N.S.
Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 45
46, rue d'Ulm - 75 PARIS 5ème (FRANCE)

Laboratoire de Géologie Appliquée
Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 45
Université d'Orléans - 45 ORLEANS O2 (FRANCE)

Les auteurs décrivent les possibilités de détermination de la composition chimique des inclusions fluides par activation neutronique. A titre d'exemple, on décrit l'application de la méthode à la mesure du rapport Cl/Br dans les inclusions fluides des gypses actuels d'origine marine.

L'étude optique ou microcristallographique des remplissages des cavités intracristallines montre qu'il s'agit souvent de témoins fossilisés de solutions minéralisantes salines (1-2). L'analyse chimique de telles inclusions est à la base d'interprétations fécondes relatives à l'origine des fluides minéralisants. Les difficultés d'une telle analyse sont liées d'une part à la faible concentration de ces fluides en certains éléments (terres rares) et d'autre part à la masse très petite de fluide contenu dans des cavités qui sont toujours très petites (quelques μ). Par ailleurs l'impossibilité technique de déterminer la masse des inclusions fluides analysées impose la détermination du rapport des concentrations des éléments présents entre eux, seule grandeur représentative du fluide analysé qu'il soit possible de connaître avec une précision suffisante.

L'analyse par activation neutronique est une méthode particulièrement bien adaptée à la détermination de ces rapports de concentration. En effet, l'analyse par activation est une méthode très sensible pour les éléments généralement recherchés : Na, K, Cs, Cl, Br, I, Mn, Lanthanides. D'autre part, le principe même de l'analyse par activation permet d'éviter les risques de pollution au cours de l'extraction des fluides inclus. Enfin grâce à sa très grande sensibilité, elle permet d'effectuer une analyse semi-quantitative des éléments présents dans l'échantillon.

Nous décrivons, à titre d'exemple, la mesure du rapport Cl/Br dans les inclusions fluides du gypse. En effet, la détermination de ce rapport (qui à notre connaissance n'a pas encore été entreprise de façon

PROVENANCE NOUVELLE-CALEDONIE				PROVENANCE AIGUES-MORTES			
N° échantillon	Cl(µg)	Br(µg)	Cl/Br	N° échantillon	Cl(µg)	Br(µg)	Cl/Br
1	4	0,02	190	1	237,9	0,70	340
2	17,4	0,11	158	2	52,2	0,16	326
3	21,5	0,14	153	3	170,1	0,81	209
4	38,4	0,45	85	4	: 79,6	0,20	398
5	: 13,8	0,09	155	5	: 129,6	0,37	350
	: 15,2	0,10	152		189,6	0,78	243
6	: 19,8	0,13	152	M Cl/Br = 311			
	: 16,1	0,10	161				
7	17,6	0,11	160				
M Cl/Br = 151							

TABLEAU n° 1

systématique (3-4) complète l'ensemble des techniques d'étude des fluides anciens (5). Du point de vue des résultats on peut s'attendre à priori à trouver des rapports différents selon l'origine des solutions, comme le montre l'examen des analyses de solutions superficielles et de subsurface (6-7-8). Notre travail a porté sur des gypses actuels d'origine marine dont nous présentons les résultats.

TECHNIQUE ANALYTIQUE/

1) Préparation des échantillons

Les inclusions liquides étant en général irrégulièrement distribués dans les cristaux, une sélection préalable d'esquilles riches en cavités a été effectuée. Afin d'éliminer les éléments apportés par la manipulation des échantillons, on a soigneusement lavé ces derniers à l'éther puis à l'eau distillée pour éliminer les dépôts de surface. Les échantillons d'un poids compris entre 100 et 900 mg sont ensuite conditionnés dans des sachets de polyéthylène que l'on soude. Des étalons de NH_4Cl et NH_4Br sont soigneusement pesés, conditionnés de la même façon et irradiés dans le même "cartouche" que les échantillons.

2) Irradiation

L'irradiation est effectuée dans le réacteur EL3 de Saclay dans un flux de 7.10^{12} n.cm⁻².s⁻¹ pendant des durées variant de 30 à 60 minutes.

SEPARATION DU CHLORE ET DU BROME/

Après irradiation, les échantillons de gypse sont découpés dans de l'acide acétique dilué puis broyés dans un mortier de porcelaine en présence d'un mélange eau-alcool. On ajoute ensuite 5 ml d'une solution de NH_4Br et NH_4Cl à 1g/litre et l'on centrifuge la solution surnageante. Après centrifugation, les halogénures d'argent sont précipités dans la solution par addition de 15 ml d'une solution de nitrate d'argent à 10g/litre dans de l'acide nitrique normal.

Le précipité filtré est soigneusement lavé afin d'éliminer certains ions adsorbés, en particulier les radioisotopes ^{24}Na et ^{56}Mn toujours présents dans les inclusions et dont la très grande radioactivité empêche le dosage non destructif de Cl et Br.

Les étalons irradiés sont dissous et traités de la même façon que les échantillons.

MEASURE DE LA RADIOACTIVITE DES PRECIPITES D'HALOGENURES/

On mesure la radioactivité γ émise par les radioisotopes du chlore et du brome à l'aide d'un détecteur NaI (71) de 100 x 75 mm relié à un sélecteur d'amplitude multicanaux. La première mesure est effectuée le plus rapidement possible afin d'obtenir une sensibilité de détection maxima pour le ^{38}Cl qui est le radioisotope de plus courte période.

RESULTATS/

Les cristaux de gypse étudiés proviennent d'une part des mangroves de Nouvelle Calédonie (marais de Mara ; échantillons de F. BALTZER), d'autre part des marais salants d'Aigues-Mortes. Il s'agit dans les deux cas de cristaux actuels. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau n° 1.

Au cours de nos expériences et malgré la faible teneur en Cl et Br nous pouvons estimer à $\pm 15\%$ la précision sur le dosage de Br et Cl.

CONCLUSIONS/

Les cristaux analysés ayant été soigneusement examinés au microscope avant l'analyse, on peut considérer que les rapports Cl/Br

mesurés correspondent bien à ceux des solutions en inclusion. En effet : C 26
les résultats des dosages effectués sur des lamelles de gypse pourvus en inclusions fluides sont très inférieurs à ceux des autres expériences, en outre nous n'avons jamais observé la présence de cristaux de halite dans les échantillons analysés.

Les moyennes des rapports Cl/Br sont respectivement de 151 pour le gisement de Mara et 311 pour celui d'Aigues-Mortes.

Les résultats moyens obtenus pour les cristaux d'Aigues-Mortes indiquent un rapport Cl/br très proche de celui de l'eau océanique moyenne (Cl/Br = 290). Ce résultat est normal, car le gypse a cristallisé par évaporation de l'eau de la Méditerranée, avant précipitation de la halite.

Les résultats obtenus pour les gypses de Nouvelle-Calédonie indiquent des saumures mères significativement enrichies en brome par rapport à l'eau de mer. Toutefois, les observations de terrain (9) comme les études microscopiques (10) montrent qu'il s'agit bien d'eau marine concentrée par évaporation. Pour expliquer cette contradiction apparente, il est plausible de penser à un enrichissement en brome d'origine biologique (11) vues les conditions de gisement assez particulières des cristaux de gypse.

BIBLIOGRAPHIE/

- (1) J. YAJIMA et J.C. TOURAY (1970) Mineral. Deposit. 5 - 23-28
- (2) E. ROEDDER (1971) Econ. Geol. 777-791
- (3) F.J. SAWKINS (1968) Econ. Geol. 63 - 935-942
- (4) F.E. WICKMANN, K.M. KHATTAB, Econ. Geol. 67 - 236-239
- (5) G.K. CZAMANSKE, E. ROEDDER et F.C. BURNS (1963) Science 140 401-403
- (6) E.T. DEGENS et D.A. ROSS (1969) Hot Brines and Recent heavy metal deposits in the red sea - Springer Verlag Berlin
- (7) W.T. HOLJER (1966) In "Second Symposium on salt" 249-275
The Northern Ohio geological society (Cleveland, Ohio)
- (8) H. SCHOELLER (1956) Geochimie des eaux souterraines - Technip. (Paris)
- (9) F. BALTZER (1970) Etude sédimentologique du marais de Mara et des formations quaternaires voisines (Fondation Singer-Polignac).
- (10) C. SABOURAUD-ROSSET A paraître
- (11) A.G. COLLINS (1969) Chem. Geol. 4 169-187.