



RAPPORT 2009

Projet SC29

Méthode de calibration des éléments mineurs et traces dans les magnétites par LA-ICP-MS

Par

Fabien Rabayrol*, Sarah-Jane Barnes**

*Département des Géosciences, Institut Polytechnique LaSalle Beauvais, Beauvais, France ; fabien.rabayrol@etu.lasalle-beauvais.fr

**Département des Sciences Appliquées – Module des Sciences de la Terre, UQAC, Québec, Canada ; Sarah-Jane_Barnes@uqac.ca

Table des matières

Liste des figures	2
Liste des tableaux	3
Résumé :	3
Introduction	4
1 Méthode d'analyse de la magnétite par LA-ICP-MS	6
1.1 Choix des sections polies	6
1.2 Matériaux de référence certifiés (MRC)	7
1.3 Moniteur d'ablation	7
1.4 Choix des éléments chimiques à analyser	8
1.5 Paramètres d'analyse par LA-ICP-MS	10
1.6 Echantillon de reproductibilité	11
2 Traitement des résultats	12
2.1 Méthode de calibration	12
2.2 Les inclusions	13
2.2.1 Détection et correction	13
2.2.2 Limites	14
2.3 Les interférences	15
2.3.1 Types d'interférences	15
2.3.2 Détections	15
2.3.3 Corrections	16
3 Analyse des résultats	16
3.1 Limite de détection – limite de quantification	16
3.2 Qualité des matériaux de référence certifiés	16
3.3 Résultats de concentrations	18
3.4 Comparaison avec les résultats obtenus à la microsonde électronique	19
3.5 Magnétites du Bushveld	23
3.6 Magnétites de Sept-Îles	24
3.7 Zonation chimique des magnétites	25
Synthèse et discussion	26
Remerciements	28
Références bibliographiques	28
Annexe 1 : résultats échantillon de référence (Kiruna)	31
Annexe 2 : concentration des isotopes analysés par LA-ICP-MS (1/3)	32
Annexe 3 : concentration des isotopes analysés par LA-ICP-MS (2/3)	33
Annexe 4 : concentration des isotopes analysés par LA-ICP-MS (3/3)	34
Annexe 5 : comparaison ICP-MS – INAA et XRF (Bushveld 1561m)	35

Liste des figures

Figure 1 : classification des oxydes de fer à travers ses solutions solides (Deer, <i>et al.</i> , 1997).	5
Figure 2 : graphiques représentant le rayon ionique de chaque ion en fonction de leur coefficient de partage dans la magnétite. Le cercle rouge représente les éléments susceptibles d'être présents dans la magnétite. Une droite verticale en trait plein représente le rayon ionique du Fe, dans chaque site, sans coefficient de partage (élément majeur) et les droites en pointillés représentent les limites de rayon ionique acceptable ($\pm 15\%$ du rayon ionique du Fe); A : projection des ions de coordination tétraédrique ; B : projection des ions de coordination octaédrique.	9
Figure 3 : A : photo au microscope optique à lumière réfléchie montrant un grain de magnétite ($< 100\mu\text{m}$) dans un échantillon venant de Richelieu ; B : photo au microscope optique à lumière réfléchie montrant un grain de magnétite ($> 200\mu\text{m}$) dans un échantillon venant de Voisey's Bay ; Légende : Si = silicate, Mt = magnétite, Py = pyrite, Po = pyrrhotite ; C : spectre d'analyse issu du logiciel Thermo PlasmaLab montrant l'évolution du nombre de coups en fonction du temps de l'analyse. La zone de bruit de fond, celle du signal analysé et le pic initial exclu de l'analyse ont aussi été représentés.	11
Figure 4 : photo au microscope optique à lumière réfléchie des grains de magnétite de l'échantillon de Kiruna.	12
Figure 5 : A : courbe de calibration des « Fully-Quant » pour le ^{52}Cr à partir des valeurs mesurées par les standards : NIST-361, GOR-128-G et NIST-610 ; B : courbe de calibration des « Semi-Quant » obtenue à partir des éléments en « Fully-Quant ».	13
Figure 6 : A : schéma 3D d'un cratère d'ablation réalisé dans une magnétite et interceptant une inclusion de nature quelconque affectant l'analyse (modifiée d'après (Nadoll et Mauk, 2009)); B : spectre d'une analyse, faite par LA-ICP-MS, issue de Thermo PlasmaLab et mettant en évidence des inclusions.	14
Figure 7 : <i>Peak scan</i> réalisé comme essai au début des expériences et montrant la proportion respectée entre le ^{69}Ga (60%) et le ^{71}Ga (40%).	16
Figure 8 : graphique représentant la sensibilité moyenne (cps/ppm) en fonction des isotopes pour A : NIST-610 ; B : GOR-128-G ; C : NIST-361.	18
Figure 9 : graphique comparant les concentrations obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique (Gosselin, <i>et al.</i> , 2006) pour les isotopes suivants : ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{47}Ti , ^{51}V , $^{52-53}\text{Cr}$ et ^{56}Mn	21
Figure 10 : graphique comparant les mesures obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique (Gosselin, <i>et al.</i> , 2006) pour les isotopes suivants : ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , $^{90-94}\text{Zr}$ et ^{93}Nb	22
Figure 11 : graphique comparant les mesures obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique (Gosselin, <i>et al.</i> , 2006) pour les isotopes suivants : ^{95}Mo , ^{105}Ag , ^{121}Sb , ^{197}Au , ^{208}Pb et ^{209}Bi	23
Figure 12 : graphique comparant les analyses obtenues par LA-ICP-MS et celles obtenues par INAA et XRF (Barnes, <i>et al.</i> , 2004) pour l'échantillon du Bushveld (1561,77m).	24
Figure 13 : graphique comparant les mesures obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique et INAA (Nabil, 2003) sur les magnétites de Sept-Îles.	25
Figure 14 : photo prise à partir d'un microscope optique à lumière réfléchie et représentant la localisation des trois ablations au laser sur un grain de magnétite de Voisey's Bay ; Légende : Mt = magnétite, Po = pyrrhotite, Py = pyrite.	26

Liste des tableaux

Tableau 1 : liste des échantillons analysés par LA-ICP-MS et leur paramètre d'analyse.....	7
Tableau 2 : bilan de la présence (+) des différents isotopes pour chaque échantillon (BV = Bushveld).	19
Tableau 3 : bilan des moyennes (n=10) des concentrations obtenues par LA-ICP-MS pour chaque isotope, avec leur limite de détection, et les analyses d'activation neutronique et fluorescence-X (Nabil, 2003) sur un échantillon de magnétite de Sept-Îles.	25
Tableau 4 : représentation de la différence de concentration entre le cœur et les bordures des magnétites de Kiruna.....	26

Résumé :

Les oxydes de fer sont des minéraux présents dans la plupart des gisements du monde et leur analyse pourrait permettre d'établir une classification des différents types de gîte en fonction de la présence et de la quantité d'éléments mineurs et traces présents dans ces oxydes. Cette classification servirait alors d'outil à l'industrie dans l'exploration minière. Une étude, menée dans le cadre du projet Divex, vise justement à établir cette classification. De nombreux échantillons ont déjà été analysés à la microsonde électronique et des diagrammes de discriminations ont même été élaborés (Dupuis et Beaudouin, 2007 ; Gosselin, *et al.*, 2006). L'intérêt, maintenant, est d'élargir ces analyses et ses diagrammes aux éléments traces et l'ICP-MS à ablation au laser apparaît comme un outil adapté à ce genre de recherche. Ce court projet présenté ici vise à proposer une méthode de calibration des éléments mineurs et traces dans les oxydes de fer, et plus particulièrement dans la magnétite, par LA-ICP-MS. Quatorze échantillons venant de partout dans le monde et de tout type de gisement ont permis d'effectuer des essais de calibration. Ainsi une combinaison homogène de matériaux de référence certifiés a été choisie. Il s'agit du NIST-610 (verre artificiel), du GOR-128-G (verre naturel de komatiite) et du NIST-361 (acier). Le ^{57}Fe a servi de moniteur d'ablation. Une liste précise d'isotopes à analyser a été déterminée : ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{34}S , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{74}Ge , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{94}Zr , ^{95}Mo , ^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{108}Pd , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{185}Re , ^{190}Os , ^{193}Ir , ^{195}Pt , ^{197}Au , ^{208}Pb & ^{209}Bi . Certains éléments comme le S, Si et Ca sont mesurés pour identifier les inclusions frappées au cours de l'ablation. De plus, certains éléments comme le Ga, Cr, Zr et Hg présentent deux isotopes dans la liste dans le but d'identifier et de corriger les éventuelles interférences créées lors des analyses. Après différents essais, les réglages d'ablation ont été fixés notamment au niveau du laser : faisceau à 40 ou 80 μm selon la taille des grains de magnétite, une puissance de 62 ou 95% et une énergie aux environs de 0,3mJ. Au niveau du signal, une fréquence 10Hz et une durée de 80s ont été choisies. En ce qui concerne les résultats obtenus, les limites de détection descendent jusqu'à 2-3 ppb et tous les éléments de la liste citée précédemment ont été détectés, selon les échantillons, sauf les EGP. Seul la Si, S, Ca, Cu, Pb, Hg et I n'appartiennent pas au réseau cristallin de la magnétite mais sont plutôt liés à la présence d'inclusions (silicates, sulfures et apatites) ou à des anomalies non expliquées entre le gaz et le laser. Des graphiques de type sensibilité (cps/ppm) en fonction de chaque isotope pour chaque matériau de référence certifié ont permis de confirmer la bonne calibration réalisée. De plus, des comparaisons entre les différentes méthodes (microsonde électronique, INAA et XRF) sur des mesures effectuées sur les mêmes échantillons ont approuvé les résultats obtenus par LA-ICP-MS.

Cette méthode établie pour calibrer les éléments mineurs et traces dans la magnétite a montré une fiabilité en termes de résultats, comparables aux autres méthodes mais aussi une

performance inégalée en termes de limite de détection pouvant atteindre quelques ppb. Cependant quelques recommandations sont proposées notamment au niveau de l'impact du changement de faisceau du laser qui n'a pas pu être considérée mais également la présence d'He et d'O dans les analyses pouvant être à l'origine d'interférences non-repérées.

Introduction

Les oxydes de fer sont des minéraux présents dans la plupart des gisements du monde, que ce soit sous leur forme primaire ou secondaire. Leur présence en elle-même apporte peu d'information sur le contexte, le type de gisement ou sur la minéralogie associée. En revanche, la caractérisation de leur chimie pourrait apporter plus de réponses. En effet, présents dans tous les types de gîtes, magmatiques ou hydrothermaux, les oxydes de fer, essentiellement représentés par la magnétite et l'hématite, sont capables d'incorporer des éléments mineurs et traces propres au gîte et pouvant donc varier d'un site à un autre en terme de nature et de quantité. La caractérisation géochimique des oxydes de fer pourrait être un outil majeur dans l'exploration minière et serait donc un atout pour l'industrie minière mais également pour la science fondamentale.

Ce projet, d'une durée de trois ans, s'inscrit dans le cadre de Divex (Diversification dans l'exploration minérale au Québec) et a pour objectif, à terme, d'établir une classification des types de gisements dans le monde en fonction de la nature et de la quantité des éléments mineurs et traces présents dans les oxydes de fer (magnétite et hématite). Cela passe dans un premier temps par la caractérisation chimique, au niveau de ces oxydes de fer, de tous les types de gisement à travers le monde en essayant de comprendre les facteurs contrôlant la concentration de certains éléments mineurs et traces dans ces oxydes.

Cette étude chimique ci-présente, par LA-ICP-MS (*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer*), fait suite à celles menées à la microsonde électronique auparavant (Dupuis et Beaudouin, 2007 ; Gosselin, *et al.*, 2006). Ces dernières ont pu donner une première estimation des éléments présents dans les échantillons mis à disposition et en quelle quantité proposant ainsi une première classification à l'aide de diagrammes discriminants. Ce travail a néanmoins présenté des limites notamment au niveau des limites de détection parfois beaucoup trop élevées rendant la détermination des éléments traces impossible.

Ce rapport présente les fruits d'un travail de trois mois réalisé sur la calibration de l'ICP-MS à ablation au laser de l'Université du Québec à Chicoutimi (UQAC) utilisée sur les magnétites. Concrètement, le but de ce travail était de paramétrer la machine (choix des éléments chimiques à analyser, corrections d'interférence, ...), de choisir la combinaison de matériaux de référence certifiés (MRC) la mieux adaptée et de déterminer les limites de l'ICP-MS au niveau des éléments quantifiés et des limites de détection dans le but au final de déterminer quels sont les éléments, mineurs et traces, pouvant être calibrés. Ce travail à petite échelle, c'est-à-dire réalisé avec peu d'échantillons, est primordial avant même de débiter une étude plus large basée davantage sur le quantitatif.

Dans un premier temps, après une brève présentation des oxydes de fer, une description plus précise sera faite sur la méthodologie employée lors des expériences réalisées par LA-ICP-MS. Puis, la phase de traitement puis d'analyse des résultats seront présentées suivie d'une synthèse finale concluant sur les résultats obtenus en insistant davantage sur les problèmes rencontrés ainsi que sur les solutions proposées.

Connue depuis l'Antiquité grecque où elle doit son nom au Mont *Magnetos*, particulièrement riche en ce minéral, la magnétite est surtout reconnue pour ses caractéristiques magnétiques. De formule chimique Fe_3O_4 , elle appartient au groupe des spinelles et cristallise dans le système cubique (Deer, *et al.*, 1962). Ce groupe, de la famille des oxydes, est caractérisé par une formule générale du type XY_2O_4 où X correspond à un cation divalent (2+) de coordination tétraédrique et Y à un cation trivalent (3+) de coordination octaédrique. D'un point de vue cristallographique, cette règle n'est pas toujours respectée. En effet, il est possible de distinguer deux catégories de spinelles : les spinelles normaux correspondant à la règle citée précédemment et les spinelles inverses où le site X est cette fois-ci occupé par un cation trivalent de coordination tétraédrique alors que le site Y est, quant à lui, occupé par un cation divalent et un cation trivalent tout deux de coordination octaédrique (Lindsley, 1976 ; Waychunas, 1991). Par exemple, la magnétite est un spinelle inverse de formule structurale : $[Fe^{3+}]^{IV}[Fe^{2+}Fe^{3+}]^{VI}O_4$.

De plus, vue la variété de cations divalents et trivalents présents dans la nature, il est effectivement possible que de nombreux assemblages et substitutions se réalisent formant alors différentes espèces de spinelles (figure 1). Ainsi, trois séries majeures de spinelles se distinguent en fonction de la nature du cation trivalent (Al^{3+} , Cr^{3+} et Fe^{3+}). La différenciation se fait ensuite par la nature du cation divalent (Deer, *et al.*, 1962) :

- Al^{3+} : série des spinelles avec le spinelle *s.s.* ($MgAl_2O_4$), l'hercynite ($FeAl_2O_4$), la gahnite ($ZnAl_2O_4$) et la galaxite ($MnAl_2O_4$).
- Cr^{3+} : série des chromites avec la chromite *s.s.* ($FeCr_2O_4$) et la magnésiochromite ($MgCr_2O_4$).
- Fe^{3+} : série des magnétites avec la magnétite *s.s.* (Fe_3O_4), la magnésioferrite ($MgFe_2O_4$), la franklinite ($ZnFe_2O_4$), la jacobsite ($MnFe_2O_4$) et la trevorite ($NiFe_2O_4$).

Les spinelles peuvent être utilisés comme minéraux pétrogénétiques du fait de leur composition chimique contrôlée par l'environnement dans lequel ils se développent (Barnes et Roeder, 2001 ; Sack et Ghiorso, 1991).

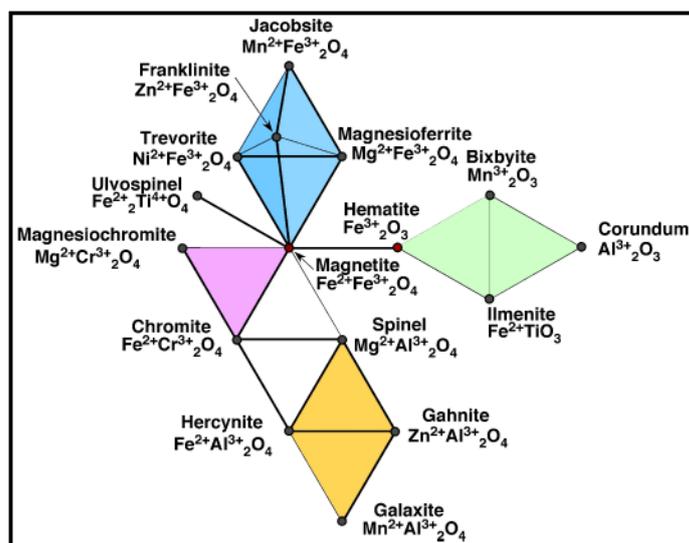


Figure 1 : classification des oxydes de fer à travers ses solutions solides (Deer, *et al.*, 1997).

Le sous-groupe des magnétites abrite également l'ulvöspinelle (Fe_2TiO_4). Il existe différentes solutions solides complètes entre la magnétite et la magnésioferrite mais aussi entre la magnétite et l'ulvöspinelle où des exsolutions d'ulvöspinelle apparaissent sous les $600^\circ C$ (Kawai, *et al.*, 1954 ; Vincent, 1957 ; Wright, 1959). De plus, des solutions solides

partielles existent aussi entre la magnétite et la franklinite, la jacobsite et la trévorite, tout comme des solutions solides avec des minéraux de d'autres séries tels que la gahnite, l'hercynite, la galaxite, la magnésiochromite et la chromite (Deer, *et al.*, 1962) (figure 1). D'autres substitutions en plus faible quantité peuvent également se réaliser notamment avec les ions Zn^{2+} , Ni^{2+} , V^{3+} et Co^{2+} (Howie, 1955 ; Wager et Mitchell, 1951). La silice peut également se retrouver en faible quantité dans la magnétite mais sa présence serait due à la contamination des silicates généralement présents en association avec la magnétite et correspondrait alors à la présence de micro-inclusions (Vincent et Phillips, 1954).

D'un point de vue général, ce minéral est essentiellement présent dans les gisements de Fe-Ti, skarns, porphyres, IOCG et plus rarement dans les VMS, SEDEX et Ni-Cu-EGP.

L'hématite, autre membre de la famille des oxydes de fer et de formule chimique Fe_2O_3 , cristallise dans le système trigonal. Souvent issue d'un produit d'altération, l'hématite est peu présente dans les roches magmatiques mais peut former d'importants gisements de fer dans des milieux sédimentaires ou métamorphiques (Deer, *et al.*, 1962). Son nom vient du grec *haema*, qui signifie « sang » en référence à sa couleur rouge foncée.

D'un point de vue cristallographique, l'hématite se distingue des spinelles par la coordination octaédrique de ses cations Fe^{3+} : il n'y a donc pas d'alternance de coordination tétraédrique et octaédrique (Waychunas, 1991). De plus, elle possède un faible magnétisme et forme une solution solide complète avec l'ilménite ($FeTiO_3$) où des exsolutions d'hématite apparaissent sous les 950°C. Il existe une solution solide partielle entre l'hématite, la magnétite, le corindon (Al_2O_3) et la bixbyite ($(Mn, Fe)_2O_3$) (Deer, *et al.*, 1962) (figure 1). Lorsque l'hématite remplace la magnétite, le terme « martite » est utilisé alors que dans le cas contraire, il s'agit du terme « mushketovite ». L'hématite et l'ilménite forment une solution solide partielle avec la geikielite ($MgTiO_3$) et la pyrophanite ($MnTiO_3$) (Ghiorso, 1990).

L'hématite, qui peut incorporer dans sa structure des éléments tels que le Fe^{2+} et le Mn^{2+} , constitue le minerai principal de fer exploité dans le monde (Deer, *et al.*, 1962). Essentiellement issue du remplacement de la magnétite, elle se trouve principalement dans des formations de fer métamorphisées en tant que minéral secondaire. C'est pour cette raison que seuls des minéraux de magnétite vont être analysés dans cette étude. Cependant, une grande quantité d'hématite est d'ailleurs exploitée à Olympic Dam en Australie, gisement de type IOCG ainsi que dans les autres gisements du même type. Elle peut cependant être un minéral primaire comme dans les gisements de type magmatique ou hydrothermal.

1 Méthode d'analyse de la magnétite par LA-ICP-MS

1.1 Choix des sections polies

Quinze sections polies provenant de divers type de gîte ont été utilisées pour ces analyses. Les échantillons ont été gracieusement prêtés par Sarah-Jane Barnes (UQAC), Georges Beaudouin Marc Constantin, Marjorie Simard (Université Laval), Michel Jebrak, Michel Gauthier, Renan Furic (UQAM), Larry Meinert (Smith College), Doug Kirwin (Ivanhoe Resources Ltd.), Mark Cruise (Cardero Resources Corp.) et Peter Lightfoot (Inco Technical Services Ltd.). Les échantillons proviennent de divers gîtes venant de partout dans le monde et représentent différents types de gîte : IOCG, BIF, VMS, Cu-Porphyre, Ni-Cu et magmatique. Le tableau 1 précise leur provenance, leur type de gisement, le nombre de grains utilisés pour l'analyse et le nombre de mesures réalisées. Le terme IOCG est à prendre au sens large puisqu'en effet, il existe plusieurs variétés d'IOCG avec, par exemple, les gîtes IOCG *s.s.* et les gîtes Kiruna. Mais pour cette expérience, cette distinction n'est pas nécessaire vue qu'il s'agit de déterminer une liste d'éléments chimiques détectables par LA-ICP-MS, l'objectif étant bien évidemment le qualitatif et non le quantitatif.

Liste des échantillons						Paramètres de LA-ICP-MS					
Type	Gîtes	Provenance	Nb sections polies	Nb grains	Nb analyses	Beam (µm)	Fréquence (Hz)	Puissance laser		Energie laser (mJ)	Dwell (ms)
								(%)			
IOCG	Olympic Dam	Southern Australie, Australie	1	14	14	40	10	95		0,3	7,0
	Ernest Henry	Queensland, Australie	1	6	10	80	10	62		0,3	7,0
	Candelaria	Chili	1	3	9	80	10	62		0,3	7,0
	Kiruna	Suède	1	27	33	40-80	10	62-65-95		0,3	7,0
BIF	Richelieu	Minnesota, USA	1	4	9	40	10	95		0,3	7,0
	Spruce	Minnesota, USA	1	3	9	40	10	95		0,3	7,0
Cu-Porphyre	Oyu Tolgoï	Mongolie	1	7	9	40	10	95		0,3	7,0
	Bingham Canyon	Utah, USA	1	8	11	40	10	95		0,3	7,0
VMS	Ansil	Québec, Canada	1	4	9	40	10	95		0,3	7,0
	Bell Allard	Québec, Canada	1	4	9	40	10	95		0,3	7,0
Ni-Cu	Voisey's Bay	Labrador, Canada	1	3	9	80	10	62		0,3	7,0
	Mc Cready	Ontario, Canada	1	5	9	40	10	95		0,3	7,0
Magmatique	Sept-Îles	Québec, Canada	1	3	10	80	10	65		0,3	7,0
Magmatique	Bushveld	Afrique du Sud	2	7	20	80	10	65		0,3	7,0
TOTAL			15	98	170						

Tableau 1 : liste des échantillons analysés par LA-ICP-MS et leur paramètre d'analyse.

1.2 Matériaux de référence certifiés (MRC)

L'objectif de départ de ces travaux fut de calibrer l'ICP-MS à ablation au laser. Pour cela, il a fallu trouver les bons matériaux de référence permettant de calibrer l'ensemble des éléments choisis. Après avoir réalisé quelques essais, trois matériaux de référence ont été sélectionnés. Il s'agit du NIST-610, GOR-128-G et du NIST-361. Ces trois matériaux proposent une calibration homogène et adaptée à l'analyse des magnétites. Le NIST-610 (~0,05% de Fe) est un verre artificiel (National Institute of Standards and Technology, 2006), le GOR-128-G (7,6% de Fe) est un verre naturel issu d'une komatiite (Jochum, *et al.*, 2000) et le NIST-361 (95,6% de Fe) est un acier (National Institute of Standards and Technology, 2001). D'autres matériaux de référence ont cependant été testés au préalable comme le JSS-150-15, le JSS-155-14, le PS-1 et l'ATHO-G. Ces quatre matériaux ont présenté une certaine hétérogénéité de calibration. Par conséquent, ils ne sont pas adaptés à la calibration des magnétites. Toutefois, il est important de noter que le NIST-361 présente des hétérogénéités au niveau du Zr et parfois du V et Ti.

1.3 Moniteur d'ablation

Contrairement au choix des matériaux de référence certifiés, le choix du moniteur d'ablation fut au contraire bien plus facile. Le ^{57}Fe a été choisi puisqu'il s'agit du seul élément dont la concentration est connue ou peut être estimée par stœchiométrie (72,28%) dans la magnétite. Elle correspond à la proportion molaire du fer dans la magnétite (Fe_3O_4). En revanche, concernant les échantillons du Bushveld, le fer se trouve en plus petite proportion (52,2%) du fait de la concentration plus élevée de Ti, Al, V et Cr (Barnes, *et al.*, 2004). Dans l'échantillon de Sept-Îles, la proportion de fer est de 61,8% (32,3% de Fe_2O_3 et 29,5% de FeO) (Nabil, 2003). Par la suite, les résultats des concentrations obtenues après analyse donneront, un pourcentage de récupération du ^{57}Fe peu élevé variant entre environ 40 et 75%, pour les gisements d'hydrothermaux et environ 75 à 120% pour les gisements magmatiques. Cela signifie que l'ablation est plus difficile à effectuer pour les gisements hydrothermaux que pour les gisements magmatiques.

1.4 Choix des éléments chimiques à analyser

Dans un premier temps, avant même de débiter les analyses, il est absolument nécessaire d'établir une liste théorique des éléments susceptibles de se substituer au Fe^{2+} et au Fe^{3+} dans la magnétite. Quatre critères sont donc déterminants dans le choix de ces éléments :

- Degré d'oxydation (2^{ème} règle de Goldschmidt) : l'élément substitué doit avoir la même charge que l'ion initial (ici 2+ ou 3+).
- Taille de l'ion (1^{ère} règle de Goldschmidt) : deux éléments peuvent se substituer seulement s'ils possèdent une taille approximativement équivalente ($\pm 15\%$). Il faut donc comparer les rayons ioniques des éléments (Shannon et Prewitt, 1970). Ainsi le Fe^{2+} en coordination 6 possède un rayon ionique de 0,78Å, le Fe^{3+} en coordination 4 un rayon ionique de 0,49Å et le Fe^{3+} de coordination 6 un rayon ionique de 0,64Å.
- L'électronégativité : capacité d'un ion à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément. Ce critère, ici, permet de différencier les éléments lithophiles (présents dans les silicates) et les éléments chalcophiles (présents dans les sulfures). En règle générale, pour qu'un élément soit lithophile, il faut que son électronégativité soit inférieure à celle du Fe (1,83) sur l'échelle d'électronégativité de Pauling. C'est donc le cas des éléments suivants : Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Zn, Ga, Al, Rb, Sr, Y, REE, Zr, Nb, Cs, Ba, Hf, Ta et Tl (Pauling, 1932).
- La compatibilité de l'élément : déterminer si l'élément est compatible ou incompatible, c'est-à-dire s'il est en mesure de pouvoir d'entrer dans la structure cristalline de la magnétite. Il suffit de comparer les coefficients de partage de chaque élément dans la magnétite pour une roche donnée. Le coefficient de partage est le rapport entre la concentration de l'élément dans le minéral et sa concentration dans le liquide. Ainsi si ce rapport est supérieur à 1, l'élément sera dit « compatible ». En revanche, si ce rapport est inférieur à 1, l'élément sera dit alors « incompatible ». Il est à noter qu'un élément peut avoir des propriétés adéquates permettant de prétendre pouvoir rentrer dans le réseau cristallin de la magnétite mais si cet élément est absent dans le liquide d'origine, il ne pourra être présent dans les magnétites lors de leur formation. Cependant, deux graphiques théoriques (figure 2) ont été créés pour chaque type de site dans la magnétite (tétraédrique et octaédrique) et où chaque élément a été projeté en fonction de son rayon ionique (Shannon et Prewitt, 1970) et de son coefficient de partage. Les valeurs de coefficient de partage sont issues d'étude déjà existantes et proviennent de différents types de roche parmi les plus différenciées possibles (Ewart et Griffin, 1994 ; Latourrette, *et al.*, 1991 ; Luhr, *et al.*, 1984 ; Mahood et Hildreth, 1983 ; Nielsen et Beard, 2000 ; Okamoto, 1979 ; Streck et Grunder, 1997). Ainsi, plus un élément a un rayon ionique proche de celui du fer ($\pm 15\%$) et un fort coefficient de partage, plus il aura de chance de se substituer au fer et donc rentrer dans la structure cristalline de la magnétite. De plus, il est aussi possible grâce à cette méthode d'éliminer certains éléments, ne respectant pas cette règle, comme potentiellement absents dans la magnétite. C'est le cas du K^+ , Na^+ , Si^{4+} et Ca^{2+} . Les deux graphiques présentent les mêmes tendances. Concernant le V, il existe plusieurs ions susceptibles de pouvoir intégrer le réseau de la magnétite d'après la figure 2B, comme le V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} et V^{5+} . Des études récentes (Balan, *et al.*, 2006 ; Canil, 2002) ont montré l'existence de V^{3+} et V^{4+} dans les magnétites avec une large présence de V^{3+} et où des réactions d'équilibre peuvent se produire : $\text{Fe}^{2+} + \text{V}^{4+} = \text{Fe}^{3+} + \text{V}^{3+}$ (Papike, *et al.*, 2005).

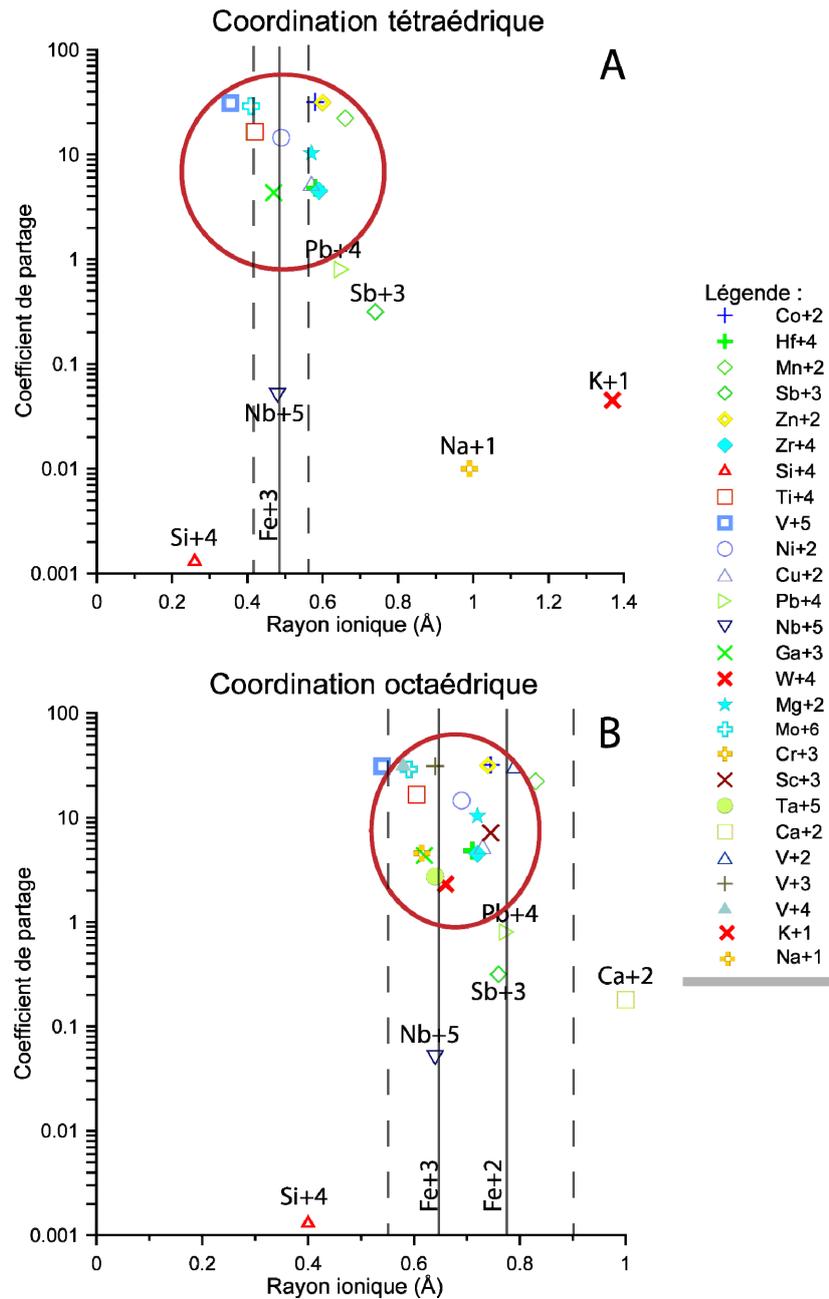


Figure 2 : graphiques représentant le rayon ionique de chaque ion en fonction de leur coefficient de partage dans la magnétite. Le cercle rouge représente les éléments susceptibles d'être présents dans la magnétite. Une droite verticale en trait plein représente le rayon ionique du Fe, dans chaque site, sans coefficient de partage (élément majeur) et les droites en pointillés représentent les limites de rayon ionique acceptable ($\pm 15\%$ du rayon ionique du Fe) ; A : projection des ions de coordination tétraédrique ; B : projection des ions de coordination octaédrique.

Suite à l'analyse de magnétite par LA-ICP-MS, (Carew, 2004 ; Singoyi, *et al.*, 2006) proposent la liste d'éléments suivant pouvant être présents dans la magnétite : Mg, Al, Ti, V, Mn, Co, Ni, Zn, Ga, Sn, Cr, As, Y, Zr, Nb, Mo, REE, Ta, W, Pb, U, A, Se, Tl, Te, Bi & Au. De plus, les résultats obtenus par microsonde électronique sur les magnétites montrent une liste réduite d'éléments mineurs présents, au dessus des limites de détection, dans les oxydes de fer : V, Ti, Mn, Cr, Ni, Si, Al, Ca et Mg (Gosselin, *et al.*, 2006). Bien évidemment, le but

de l'utilisation de l'ICP-MS à ablation au laser est d'étendre cette liste aux éléments traces notamment.

Certains éléments, tels que Si, S et Ca, sont utilisés comme indicateurs de l'éventuelle présence d'inclusions de silicates, sulfures ou apatites dans les magnétites. De plus, les Eléments du Groupe des Platines (EGP) ainsi que l'Au seront conservés à titre d'intérêt scientifique et économique.

Un premier essai a donc été réalisé à partir de toutes ces données sur les sections venant de Kiruna, Candelaria, Bell Allard et de Voisey's Bay, du fait de la pureté de leurs magnétites, à titre qualitatif en utilisant une large liste d'éléments : ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{33}S , ^{34}S , ^{44}Ca , éléments de transition, ^{71}Ga , ^{72}Ge , ^{75}As , ^{77}Se , ^{82}Se , ^{85}Rb , ^{88}Sr , ^{89}Y , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{95}Mo , EGP, ^{107}Ag , ^{109}Ag , ^{111}Cd , ^{115}In , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{126}Te , ^{127}I , ^{128}Te , ^{137}Ba , REE, ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{197}Au , ^{202}Hg , ^{205}Tl , ^{208}Pb , ^{209}Bi .

Les trois essais ont pu mettre en évidence les éléments susceptibles d'être présents ou absents dans la magnétite. L'objectif évidemment de ces essais est, outre de tester les limites de détection et la qualité des matériaux de référence certifiés, de réduire la liste d'isotopes à analyser puisque plus la liste est longue, plus le temps de balayage du spectre est long entraînant la réduction de la quantité d'information par élément (précision, limite de détection, ...). Les essais ont permis d'établir la liste finale des isotopes à analyser : ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{34}S , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{74}Ge , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{94}Zr , ^{95}Mo , ^{101}Ru , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{108}Pd , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{127}I , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{185}Re , ^{190}Os , ^{193}Ir , ^{195}Pt , ^{197}Au , ^{200}Hg , ^{202}Hg , ^{208}Pb & ^{209}Bi . Il est à noter qu'un certain nombre d'éléments sont présents sous la forme de plusieurs isotopes. Cela a pour but de repérer les éventuelles interférences (cf. § interférences). Pour les autres éléments, chaque isotope est choisi en fonction de son abondance et de sa faible capacité, dans la mesure du possible, à subir des interférences. Cela dépend également de la quantité présente dans le minéral puisqu'un élément absent ne pourra pas créer d'interférences.

1.5 Paramètres d'analyse par LA-ICP-MS

Les paramètres choisis, dans le meilleur des cas, pour l'analyse de la magnétite par LA-ICP-MS sont les suivants : faisceau à 80 μm , puissance du laser à 62-65%, fréquence de coups de 10Hz et énergie du laser de 0,3 mJ. La durée d'une analyse est de 80 secondes (figure 3C). Le signal est séparé en deux parties où les premières vingt secondes sont consacrées à la mesure du bruit de fond et après ces vingt secondes, l'ablation démarre. Au démarrage de l'ablation, un pic initial apparaît et n'est pas pris en compte dans la zone d'analyse puisque les valeurs sorties à ce moment-là sont trop élevées par rapport au reste du signal. La zone d'analyse est utilisée pour calculer les valeurs de concentration et sa durée dépend de la présence ou non d'inclusions.

Dans le meilleur des cas, les grains ont été choisis suivant leur taille (figure 3B), c'est-à-dire permettant d'effectuer trois points de laser de 80 μm , et leur qualité, sans inclusions et trous causés par le polissage. A défaut d'avoir ces critères remplis, le faisceau a donc été modifié pour certaines analyses en passant à 40 μm et à une puissance de laser de 95% (figure 3A). Ce changement engendre généralement l'augmentation des limites de détection. Un test non-concluant a même été réalisé avec un faisceau de 15 μm et une fréquence de 20 Hz.

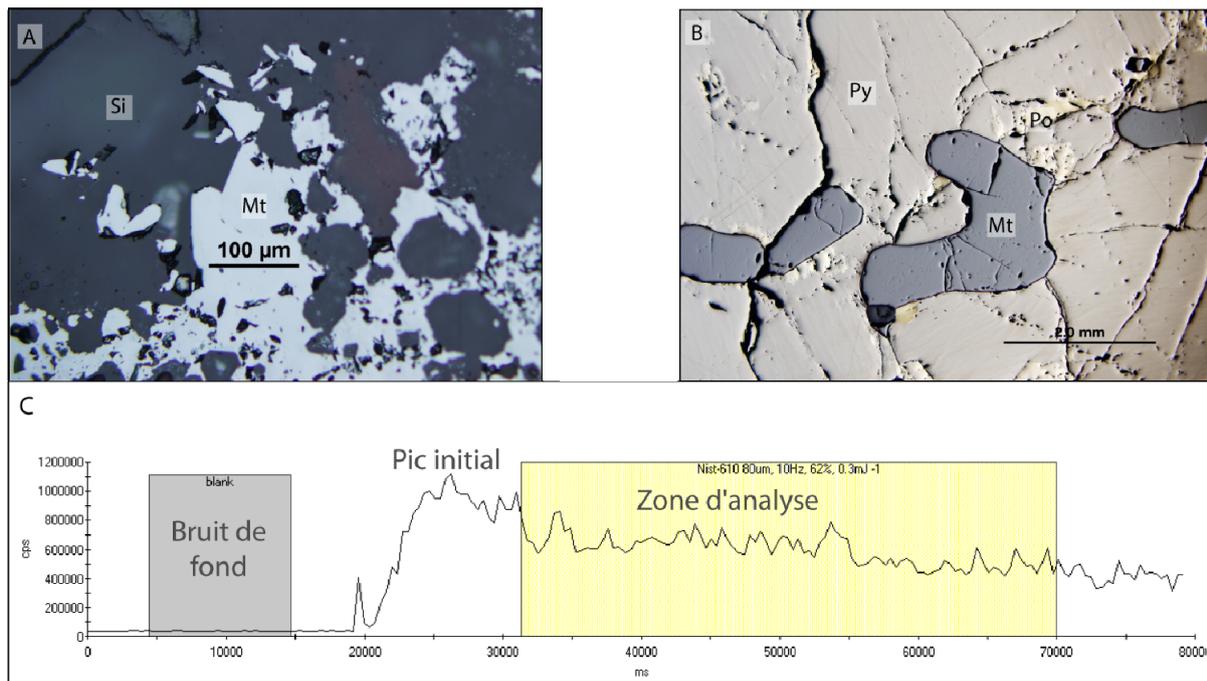


Figure 3 : A : photo au microscope optique à lumière réfléchie montrant un grain de magnétite (<100µm) dans un échantillon venant de Richelieu ; B : photo au microscope optique à lumière réfléchie montrant un grain de magnétite (>200µm) dans un échantillon venant de Voisey's Bay ; Légende : Si = silicate, Mt = magnétite, Py = pyrite, Po = pyrrhotite ; C : spectre d'analyse issu du logiciel Thermo PlasmaLab montrant l'évolution du nombre de coups en fonction du temps de l'analyse. La zone de bruit de fond, celle du signal analysé et le pic initial exclu de l'analyse ont aussi été représentés.

1.6 Echantillon de reproductibilité

Au cours de ces analyses, un échantillon de référence a été choisi et utilisé afin d'évaluer la fiabilité d'une analyse en particulier, à savoir si les résultats fournis sont cohérents avec ceux des autres analyses ou pas. L'échantillon venant du gîte de Kiruna (ou Kiirunavaara, Suède) a été sélectionné comme échantillon de reproductibilité, d'une part pour la qualité de ses grains (peu d'inclusion), hormis les trous et traces d'arrachement dus au polissage, et d'autre part pour la quantité de magnétite présente (>90%) (figure 4). De plus, cette roche, à partir de laquelle la section polie a été fabriquée, a été métamorphisée entraînant la polygonisation des cristaux de magnétite. Ceux-ci présentent peu d'inclusions (silicates et sulfures) au microscope optique. La taille des polygones de magnétite est plurimicrométrique et donc suffisante pour effectuer une quantité importante d'analyses par LA-ICP-MS. Cette section polie a pu alors servir, dans un premier temps, d'échantillon test lors des essais préliminaires de matériaux de référence certifiés puis, dans un deuxième temps, d'échantillon de reproductibilité lors de l'analyse des autres sections polies.

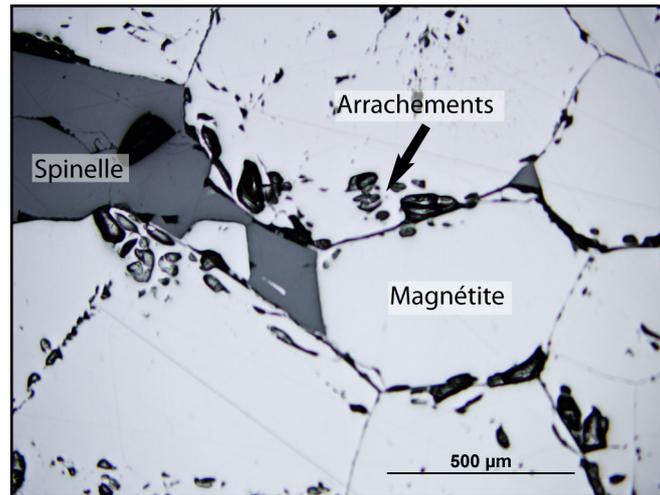


Figure 4 : photo au microscope optique à lumière réfléchie des grains de magnétite de l'échantillon de Kiruna.

2 Traitement des résultats

2.1 Méthode de calibration

Le calcul des concentrations analysées par LA-ICP-MS se fait avec le logiciel Thermo PlasmaLab.

Tous les éléments dont une valeur de matériau de référence certifié existe sont considérés comme « Fully Quant ». Ils permettent de calibrer les isotopes analysés lors des analyses par LA-ICP-MS. Ainsi pour chaque isotope en « Fully-Quant », une courbe est obtenue à partir des données d'analyse des matériaux de référence certifiés utilisés (figure 5A). Plus les points projetés sont alignés formant ainsi une droite, plus la calibration est bonne. De plus, ces éléments « Fully-Quant » serviront à construire la courbe des « Semi-Quant », c'est-à-dire courbe permettant d'estimer les valeurs des éléments dits « Semi-Quant » dont aucune valeur de référence n'est fournie pas les matériaux de référence certifiés ou présentant des hétérogénéités de concentration comme pour le S et le Ga (figure 5B). La liste des « Semi-Quant » est complétée par les isotopes suivants : Ru, Pd, I, Hg, Os et Ir. Les autres isotopes appartiennent donc à la liste des « Fully-Quant ». Cette courbe des « Semi-Quant » doit présenter l'allure de la figure 5B, c'est-à-dire qu'elle doit être croissante et présenter un plateau pour les éléments lourds. Cela correspond au fait que plus un élément est lourd, plus la sensibilité du spectromètre de masse (cps/ppb) sera élevée.

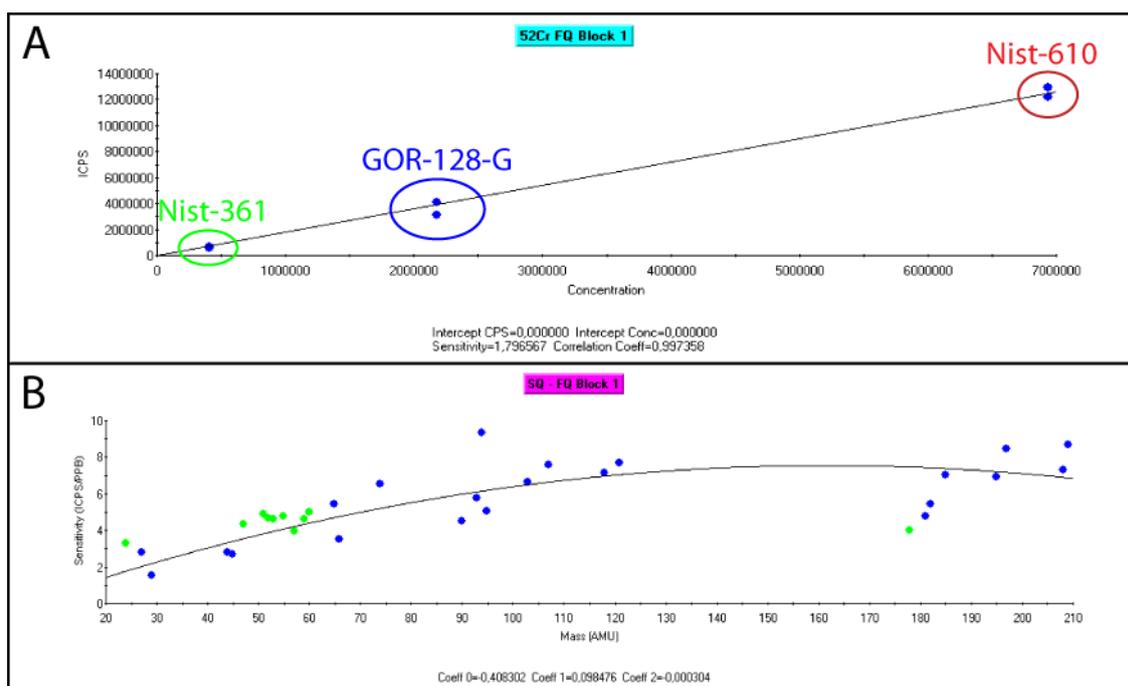


Figure 5 : A : courbe de calibration des « Fully-Quant » pour le ^{52}Cr à partir des valeurs mesurées par les standards : NIST-361, GOR-128-G et NIST-610 ; B : courbe de calibration des « Semi-Quant » obtenue à partir des éléments en « Fully-Quant ».

2.2 Les inclusions

Elles correspondent à la présence de minéraux micrométriques voire nanométriques de silicates, de sulfures ou de nature différente que les oxydes de fer au cœur des grains de magnétite. Elles contaminent effectivement la magnétite et faussent ainsi les résultats obtenus par LA-ICP-MS. Il est nécessaire d'en tenir compte du fait de la largeur relativement importante du faisceau du laser.

2.2.1 Détection et correction

Dans un premier temps, il est possible d'éliminer une grande partie des risques liés aux inclusions lors du choix du grain à analyser au microscope optique à lumière réfléchi. Il suffit de choisir un grain qui paraît le plus pur possible en grossissant jusqu'à 200 fois.

Cependant certaines inclusions ne sont pas visibles en surface et peuvent être interceptées par le laser au cours de l'ablation (figure 6A), elles se verront alors dans les résultats obtenus après analyse. Tout d'abord, au niveau des spectres d'analyse où des pics anormaux apparaissent mettant en évidence une inclusion comme dans la figure 6B où deux inclusions apparaissent dans le spectre du soufre mettant ainsi en évidence la présence de sulfures lors de l'ablation. Puis dans les résultats numériques, des concentrations plus élevées apparaissent au niveau du soufre, de la silice ou du calcium dans le cas d'inclusions de sulfures, de silicates ou d'apatite respectivement. Pour faire face à ce problème, il suffit tout simplement d'éliminer les pics dans les spectres d'analyse en les excluant de la zone « signal » servant à calculer les résultats numériques (figure 6B).

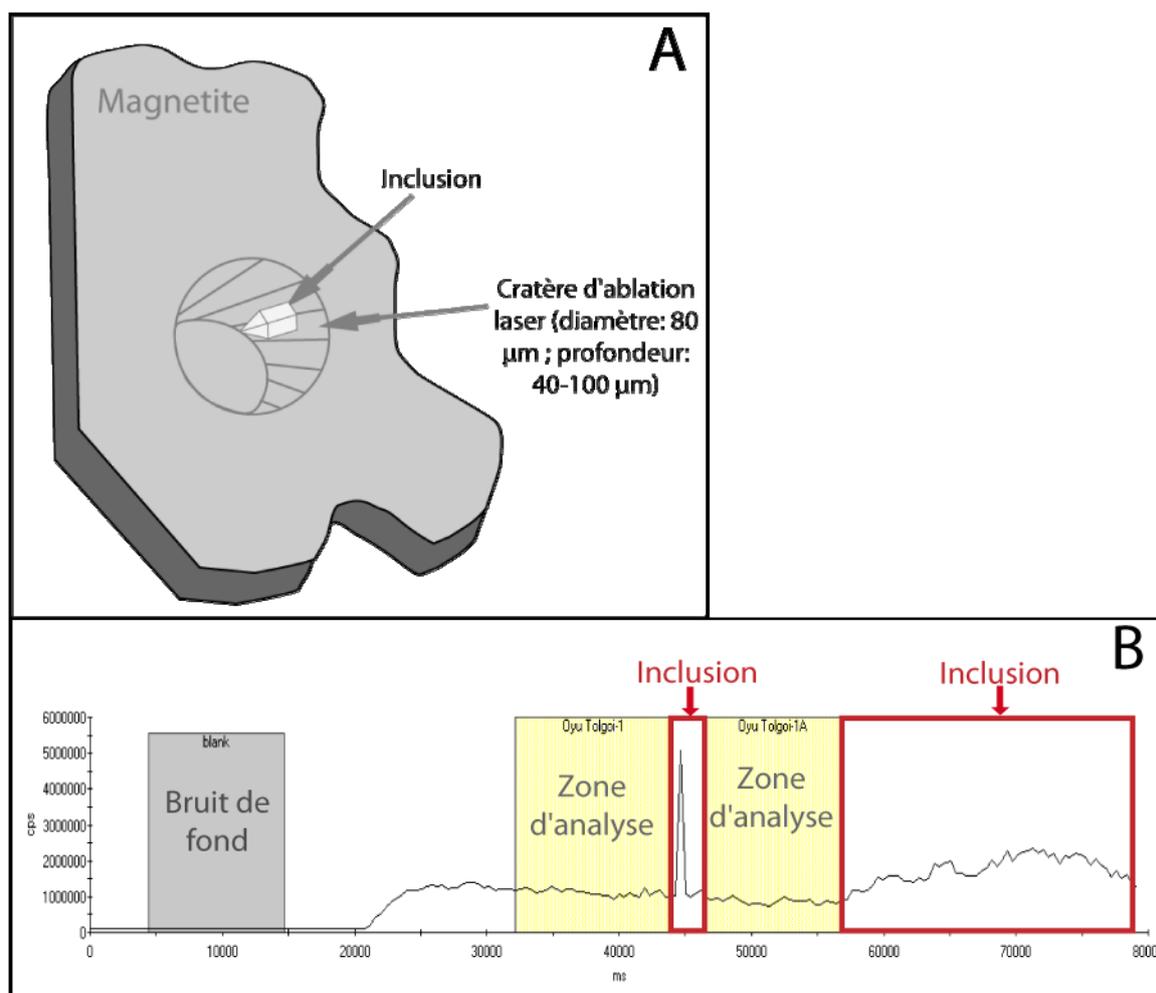


Figure 6 : A : schéma 3D d'un cratère d'ablation réalisé dans une magnétite et interceptant une inclusion de nature quelconque affectant l'analyse (modifiée d'après (Nadoll et Mauk, 2009)); B : spectre d'une analyse, faite par LA-ICP-MS, issue de Thermo PlasmaLab et mettant en évidence des inclusions.

2.2.2 Limites

Au niveau du microscope optique, il est parfois impossible d'éviter les inclusions du fait de leur abondance. Ce fut le cas, par exemple, pour Oyu Tolgoï et Olympic Dam. Ensuite, au niveau de Thermo PlasmaLab, il est parfois impossible de choisir une plage de signal commune à tous les isotopes d'une même analyse. En effet, lorsque plusieurs types d'inclusions sont frappés au cours de l'analyse, dans le cas du soufre et de la silice par exemple, les pics localisés à des endroits différents ne laissent aucune zone commune entre les deux pouvant être utilisée pour le traitement du signal. Il est important de souligner le fait qu'une ablation au laser se fait en trois dimensions et que la sélection du grain de magnétite ne peut se faire qu'en deux dimensions où la qualité du grain n'est jugée que par sa surface (figure 6A). Il est donc tout à fait possible d'intercepter des inclusions au cours de l'ablation. De plus, il est impossible d'éliminer toute la quantité de silice, de soufre ou de calcium détectée constituant des impuretés mesurables au même titre que les autres éléments tels que le Ti, V, Mn, ... Dans le meilleur des cas, la concentration mesurée de ces éléments sera inférieure à la limite de détection.

Au final, la seule chose possible pour éliminer au mieux le problème des inclusions est tout d'abord de choisir un grain de la meilleure qualité apparente possible, c'est-à-dire

exempte d'inclusions, puis d'analyser les isotopes ^{29}Si , ^{34}S et ^{44}Ca servant d'indicateurs pour la présence d'inclusions de sulfures, silicates et d'apatite respectivement. Les pics seront ensuite exclus de la zone d'analyse du spectre d'analyse.

2.3 Les interférences

2.3.1 Types d'interférences

Les interférences posent généralement de grands problèmes lors des manipulations par LA-ICP-MS. Il existe tout d'abord, les interférences directes correspondant au cas où deux isotopes de nature différente mais de masse identique vont être confondu par le spectromètre de masse. C'est le cas pour le ^{108}Cd et le ^{108}Pd . Ensuite, il y a les interférences moléculaires où deux isotopes s'associent formant un complexe moléculaire plus lourd mais dont la masse est identique à un isotope naturel comme par exemple l'association du ^{65}Cu et de l' ^{40}Ar formant un complexe de masse identique au ^{105}Pd . L' ^{40}Ar constitue avec l'He le gaz servant à conduire les particules dans le plasma. Puis, il existe un dernier type d'interférence, plus rare, pouvant intervenir lors de l'ablation, il s'agit des ions portant d'une double charge. Dans ce cas-là, le spectromètre de masse va les interpréter comme des éléments deux fois plus légers qu'ils ne le sont réellement comme pour un ^{90}Zr pouvant être interprété comme un ^{45}Sc . Ce dernier type d'interférence n'a pas été pris en compte dans l'interprétation des résultats.

2.3.2 Détections

Face à ces nombreux types d'interférence, il existe différentes méthodes permettant de les résoudre mais montrant toutefois des limites. Toutes les équations chimiques pouvant engendrer d'éventuelles interférences étant connues, il est possible, grâce à la connaissance également de l'abondance de chaque isotope choisi, d'établir une probabilité pour que tel ou tel isotope puisse être issu d'une interférence ou que lui-même interfère sur un autre. Quand un isotope possède un grand risque d'interférence comme le ^{69}Ga d'abondance 60% et pouvant être issu de l'association $^{29}\text{Si} + ^{40}\text{Ar}$, il est préférable d'utiliser un deuxième isotope comme le ^{71}Ga d'abondance 40% qui, lui, servira de témoin puisque l' ^{40}Ar doit réagir avec le ^{31}P , absent dans les magnétites, pour causer une interférence avec cet isotope. Il est donc nécessaire dans ce cas d'analyser ces deux isotopes. L'exemple du Ga a été repris pour : Zr, Cr, Pd, et Hg. Le moyen le plus facile pour détecter d'éventuelles interférences est d'observer les résultats obtenus notamment au niveau des matériaux de référence certifiés où une concentration trop élevée comparée à celle fournis par les certificats met en évidence une interférence.

Les interférences peuvent également être repérées grâce au *peak scan* (figure 7). Il s'agit d'une opération supplémentaire qui consomme du temps et du matériel, mais que c'est une solution alternative qui peut être utilisée en cas de problème majeur. Ainsi, un graphique peut être obtenu montrant deux courbes, une première, en trait plein, correspondant aux mesures du détecteur numérique et l'autre aux mesures du détecteur analogique. Des pics situés à chaque numéro atomique Z sont présents et l'amplitude des courbes de mesure renseignent sur la présence ou non d'un isotope. Pour deux isotopes d'un même élément, l'amplitude des pics doit être proportionnelle à l'abondance des isotopes respectifs. Par exemple, pour le ^{69}Ga d'abondance 60% et le ^{71}Ga d'abondance 40%, dans le cas d'absence d'interférence, les courbes doivent présenter l'allure suivante (figure 7). Cependant si le ratio des pics n'est pas représentatif de leur abondance, cela indique une interférence sur l'un des isotopes.

Plus simplement, par une autre méthode, toujours dans le cas de deux isotopes d'un même élément chimique, il suffit d'observer les résultats numériques et s'il y a absence d'un isotope mais que l'autre est bel et bien présent, il y a donc eu une interférence.

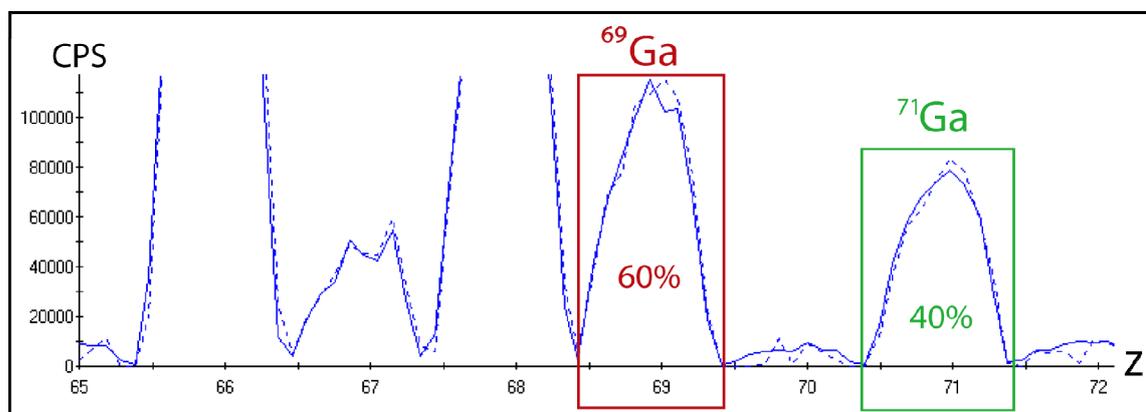


Figure 7 : Peak scan réalisé comme essai au début des expériences et montrant la proportion respectée entre le ^{69}Ga (60%) et le ^{71}Ga (40%).

2.3.3 Corrections

Bien qu'il soit impératif de repérer ces interférences, il est bien évidemment nécessaire de devoir les corriger. Sur le logiciel Thermo PlasmaLab, il est possible d'affecter un coefficient correctif à un isotope à partir d'un autre. Par exemple, grâce aux méthodes présentées précédemment, une anomalie a été repérée sur le ^{105}Pd . Vu que l' ^{40}Ar se combine avec le ^{65}Cu , il est donc nécessaire de trouver un facteur permettant de diminuer le ^{105}Pd . Un facteur de -0,0002 a été utilisé et calculé à partir d'études faites sur un échantillon de Cu pur. Ce cas-ci est possible puisque le ^{105}Pd et le ^{65}Cu ont été analysés. En revanche, ce n'est pas le cas du ^{111}Cd qui aurait permis de corriger le ^{108}Pd .

3 Analyse des résultats

3.1 Limite de détection – limite de quantification

La limite de détection a été calculée pour chaque série d'analyse puisque, dès que les sections à analyser doivent être changées, la calibration doit être refaite modifiant en même temps les conditions d'analyse. Donc, finalement, une limite de détection sera propre à une ou deux sections polies. Cette limite a été calculée en prenant trois fois l'écart-type des mesures de bruit de fond effectuées automatiquement avant chaque analyse. Cette méthode a été choisie au lieu de trois fois la racine carrée de la moyenne du bruit de fond. Cela vient du fait que les valeurs de bruit de fond étaient parfois hétérogènes faussant alors la moyenne. De plus, la sensibilité de l'ICP-MS à ablation au laser étant très haute, les éléments traces, du ^{90}Zr au ^{209}Bi , ont pu être détectés jusqu'au ppb. Mais lorsqu'une analyse se trouvait sous la limite de détection, elle s'est vue attribuée, pour les calculs, la valeur correspondant à la moitié de celle de la limite de détection elle-même.

En ce qui concerne la limite de quantification, dix fois l'écart-type des mesures de bruit de fond a été choisi.

3.2 Qualité des matériaux de référence certifiés

Comme le choix des matériaux de référence certifiés ait été fixé à partir des trois essais, il serait alors intéressant d'analyser les résultats obtenus après les séries d'analyses afin de déterminer quels sont les isotopes mal calibrés. Un graphique a donc été créé pour

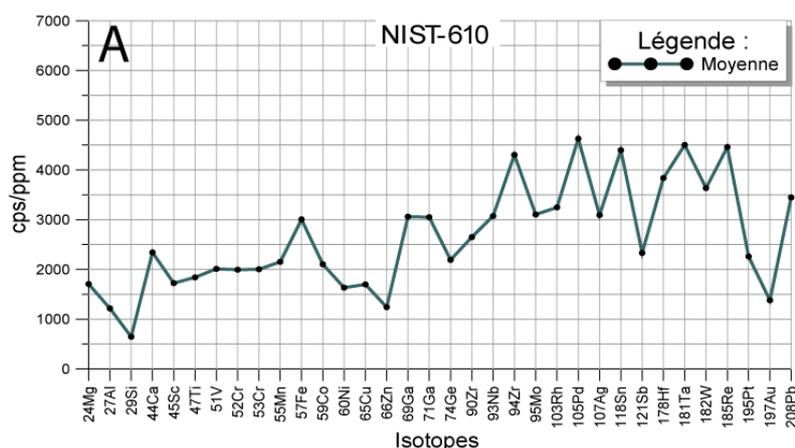
chaque matériau de référence certifié où la sensibilité moyenne (cps/ppm) a été calculée pour chaque isotope (figure 8). L'ensemble des mesures prises au cours de toutes les analyses finales réalisées ont été prises en compte pour établir des valeurs moyennes représentées dans les graphiques. Théoriquement, les courbes obtenues doivent être relativement linéaires et croissantes puisque plus un élément est lourd, plus il sera détecté par le spectromètre de masse. Ce raisonnement est similaire que celui présenté précédemment (Figure 5B). Cependant, ici, les courbes présentent des pics anormaux.

Au niveau du NIST-610 (figure 8A), le ^{108}Pd n'est pas représenté sur le graphique puisque sa sensibilité (cps/ppm) culmine à environ 17000. Malheureusement, tel qu'abordé précédemment, cette anomalie est certainement due à une interférence du ^{108}Cd , impossible à corriger du fait de l'absence de mesures du ^{111}Cd . Les pics du Ga initialement élevés ont été corrigés en considérant dans le logiciel les deux isotopes du Ga (69 et 71) comme des « Semi-Quant ». Le pic du ^{105}Pd serait dû à une interférence du ^{65}Cu qui a été corrigée mais ceci n'a pas été suffisant. Concernant la silice, lorsque que sa sensibilité était trop anormale comparée aux autres isotopes, comme pour le ^{108}Pd , elle a été retirée du graphique.

Pour le NIST-361, la courbe obtenue présente de faibles irrégularités sauf pour le ^{94}Zr dont la valeur trop élevée de sensibilité (≈ 11000 cps/ppm) a été retirée (figure 8B). Sa calibration générale est donc correcte.

Concernant le GOR-128-G, bien que le Ga ait été mis en « Semi-Quant », sa sensibilité pour ces deux isotopes demeure plus élevée que la moyenne (figure 8C). Il est à noter que le ^{94}Zr présente cette fois-ci une sensibilité correcte, de valeur relativement similaire aux autres isotopes. Ce n'est en revanche pas le cas du ^{182}W qui lui présente un pic positif assez important et pouvant être expliqué par son comportement très volatile (absence d'interférences).

Au final, bien que les essais préliminaires aient montré la complémentarité des trois matériaux de référence certifiés sélectionnés pour la calibration et leur utilisation pour l'analyse de la magnétite, les trois graphiques (figure 8) confirment le bon comportement des matériaux de référence certifiés mais qu'ils présentent également certaines hétérogénéités différentes d'un matériau de référence à un autre.



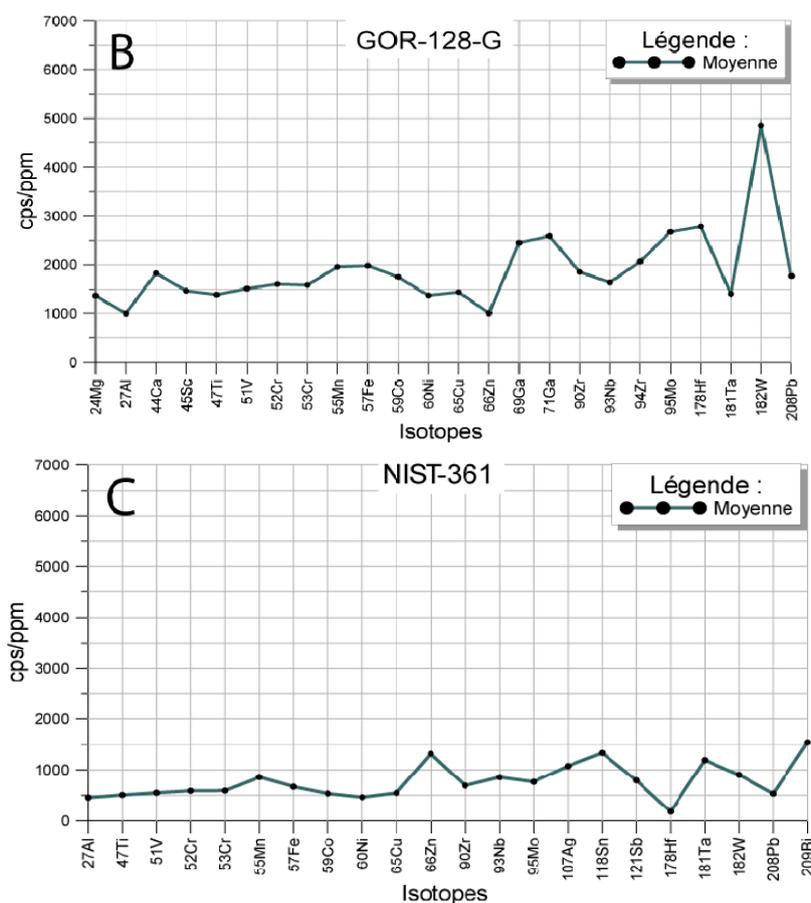


Figure 8 : graphique représentant la sensibilité moyenne (cps/ppm) en fonction des isotopes pour A : NIST-610 ; B : GOR-128-G ; C : NIST-361.

3.3 Résultats de concentrations

Quatorze sections polies, prêtées par S.-J. Barnes et G. Beaudouin, ont été analysées et proviennent de différents gisements de partout dans le monde (tableau 1). Ainsi ces analyses ont montré des résultats différents en fonction des types de gisement. Il est à noter d'emblée que la section polie provenant du gîte de McCready ne contenait pas d'oxydes de fer mais seulement des sulfures. Cet échantillon a donc été exclu des tableaux bilans et dans l'interprétation des résultats (annexes 2, 3 & 4). En revanche, pour les autres, les valeurs moyennes des concentrations obtenues pour chaque isotope a été indiquées ainsi que les limites de détection pour chaque expérience. Il existe deux catégories d'isotope permettant de différencier un type de gisement. Il y a tout d'abord les éléments mineurs, c'est-à-dire présents à chaque fois dans toutes les magnétites mais dont les concentrations varient d'un gîte à un autre. C'est le cas du Mg, Al, Ti, V, Mn, Co, Ni, Zn et Ga. Puis il y a les éléments traces, présents dans quelques échantillons et dont les quantités sont très faibles. Il s'agit du Sc, Cr, Ge, Zr, Nb, Mo, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Pb et Bi. Les éléments qui n'ont pas été cités sont soit issus d'inclusions comme le Ca, S, Si et Cu ou soient absents dans les magnétites ou ont des valeurs très proches de la limite de détection comme le Ru, Rh, Pd, Ag, Re, Os, Ir, Pt et Au. Cependant, une interrogation demeure concernant la présence du Zr dans les magnétites. Elle pourrait être normale en elle-même mais sa concentration reste une inconnue à cause du grand risque d'interférence d'éléments comme le ^{54}Fe , ^{54}Cr , ^{50}Cr , ^{50}Ti . Enfin, la présence, parfois en grande quantité, d' ^{127}I , de ^{200}Hg et de ^{202}Hg , est tout à fait anormale. Ces éléments pourraient probablement provenir de l'action du laser sur l' ^{40}Ar lors de l'ablation. Ceci n'a pu être prouvé, puisqu'en plus, ces éléments n'obéissent absolument pas aux règles

de substitutions de Goldschmidt, leurs résultats ont été mesurés mais n'ont pas été pris en compte dans les conclusions.

Le tableau 2 montre le bilan des différents isotopes présents dans les différents échantillons analysés. Ces variations d'un gîte à un autre confirment les observations faites par les études précédentes (Dupuis et Beaudouin, 2007 ; Gosselin, *et al.*, 2006). Ces diagrammes n'ont pas été testés avec les mesures obtenues lors de ces expériences. Mais les différences chimiques, à la fois quantitative avec les éléments mineurs et qualitative avec les éléments traces, ont bien été mises en évidence. Le but de cette étude est de chercher la performance des mesures par LA-ICP-MS. Aucune comparaison chimique n'a été réalisée faute d'avoir eu un grand nombre d'échantillons permettant de faire des calculs statistiques.

Isotopes	24Mg	27Al	45Sc	47Ti	51V	52Cr	53Cr	55Mn	59Co	60Ni	66Zn	69Ga	71Ga	74Ge	90Zr
Bingham	+	+	+	+	+			+	+	+	+	+	+	+	
Olympic Dam	+	+		+	+			+	+		+	+	+	+	
Oyu Tolgoï	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	
Richelieu		+		+	+			+	+	+		+	+		
Spruce		+		+	+			+	+			+	+	+	+
Ansil	+	+	+	+				+	+		+	+	+	+	+
Bell Allard	+	+		+	+			+	+		+	+	+	+	+
Kiruna	+	+		+	+			+	+	+	+	+	+	+	+
Voisey's Bay		+		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Candelaria	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ernest Henry	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BV-269	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
BV-1561	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Sept-Iles	+	+	+	+	+	+	+	+	+		+	+	+	+	+

Isotopes	93Nb	94Zr	95Mo	103Rh	105Pd	107Ag	118Sn	121Sb	178Hf	181Ta	182W	195Pt	197Au	208Pb	209Bi
Bingham		+	+				+				+				
Olympic Dam	+	+	+	+		+	+			+	+	+	+	+	+
Oyu Tolgoï	+	+	+				+	+			+			+	
Richelieu	+	+	+					+			+			+	+
Spruce	+	+	+					+	+	+	+			+	+
Ansil	+	+				+			+	+	+		+	+	+
Bell Allard	+	+			+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
Kiruna							+								
Voisey's Bay	+	+	+				+								
Candelaria	+	+	+				+	+			+			+	+
Ernest Henry		+	+						+		+				
BV-269		+	+					+		+		+			+
BV-1561	+	+						+		+	+				+
Sept-Iles	+	+	+				+		+	+					

Tableau 2 : bilan de la présence (+) des différents isotopes pour chaque échantillon (BV = Bushveld).

3.4 Comparaison avec les résultats obtenus à la microsonde électronique

Analysés dans un premier temps à la microsonde électronique (Gosselin, *et al.*, 2006), les échantillons ont ensuite été analysés par LA-ICP-MS. Ce paragraphe compare les deux méthodes à travers leurs résultats et leurs limites.

En premier lieu, au niveau de l'analyse proprement dite, il est important de préciser que la portion du grain analysé à la microsonde électronique est un point de 3 µm de diamètre alors qu'à l'ICP-MS à ablation au laser, le diamètre du faisceau varie entre 40 et 80 µm pour cette étude. Cette différence a des conséquences importantes lors de l'interprétation des résultats puisqu'à la microsonde, la largeur restreinte du faisceau permet d'éviter les inclusions lors de l'analyse.

Concernant les limites de détection, la différence entre les deux méthodes est nettement visible : la microsonde électronique peut détecter les éléments jusqu'à une dizaine de ppm alors que l'ICP-MS à ablation au laser peut descendre jusqu'à quelques ppb. Cette dernière méthode est donc largement avantageuse pour détecter les éléments traces. Par conséquent, elle permet d'élargir la gamme d'élément à analyser.

Au niveau des résultats obtenus, vue la grande différence des limites de détection entre les deux méthodes, la comparaison est parfois difficile. Cependant, une comparaison graphique a tenté d'établir des rapprochements, lorsqu'ils étaient possibles, entre les mesures obtenues à la microsonde et celles par LA-ICP-MS. Ainsi un graphique a été établi pour chaque élément chimique analysé par les deux méthodes et où tous les échantillons ont été pointés sur chaque graphique (figures 9, 10 et 11). Deux droites en pointillé et perpendiculaires à chaque axe représentent la limite de détection de chaque méthode. Il est à noter que pour les expériences réalisées à la microsonde électronique, une seule limite de détection a été fournie et est valable pour tous les échantillons. En revanche, pour l'analyse par LA-ICP-MS, la machine doit être recalibrée entre chaque série d'analyse (correspondant à deux sections polies). En conséquence, plusieurs limites de détections, calculées à partir du bruit de fond, ont été obtenues. Mais pour cette étude comparative, la moyenne des limites de détection a été utilisée pour les analyses par LA-ICP-MS. Ensuite, une autre droite, de coefficient directeur d'une valeur de 1, sert de référence. Autrement dit, si les deux méthodes proposent des résultats équivalents, la projection d'un échantillon devrait alors proche de cette droite.

Dans ces graphiques, en règle générale après projection, les points suivants sont observés :

- Les éléments mineurs, relativement abondants et détectés par les deux méthodes, présentent des résultats semblables et sont donc alignés le long de la droite de coefficient directeur de 1. C'est le cas de : Mg, Al, Ti, V et Mn.
- Certains éléments chimiques sont sous la limite de détection soit à cause de la microsonde électronique (Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Au et Bi), soit de l'ICP-MS (Si, Pb et Sb) ou soit des deux méthodes à la fois (Zr, Nb et Ag). Par conséquent, aucune corrélation n'est possible entre les méthodes. Dans ce cas, la valeur de la limite de détection est attribuée à cet élément. La Si, Pb et Sb ne peuvent être interprétées
- Il existe un stade intermédiaire où, comme pour le Mn et le V par exemple, une partie des points projetés leur graphique respectif montre une corrélation entre les deux méthodes tandis que l'autre partie non, à cause des limites de détection. Cela vient du fait que ces échantillons proviennent de contextes différents entraînant alors des résultats différents pouvant entraîner la présence ou l'absence de l'élément selon les échantillons.

Donc pour conclure sur ces comparaisons, l'ICP-MS à ablation au laser est capable d'analyser avec précision le Mg, Al, V, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Au et Bi et permet d'analyser des concentrations plus faibles qu'à la microsonde électronique. Concernant le reste des éléments, il est impossible d'obtenir des informations supplémentaires avec cette étude comparative.

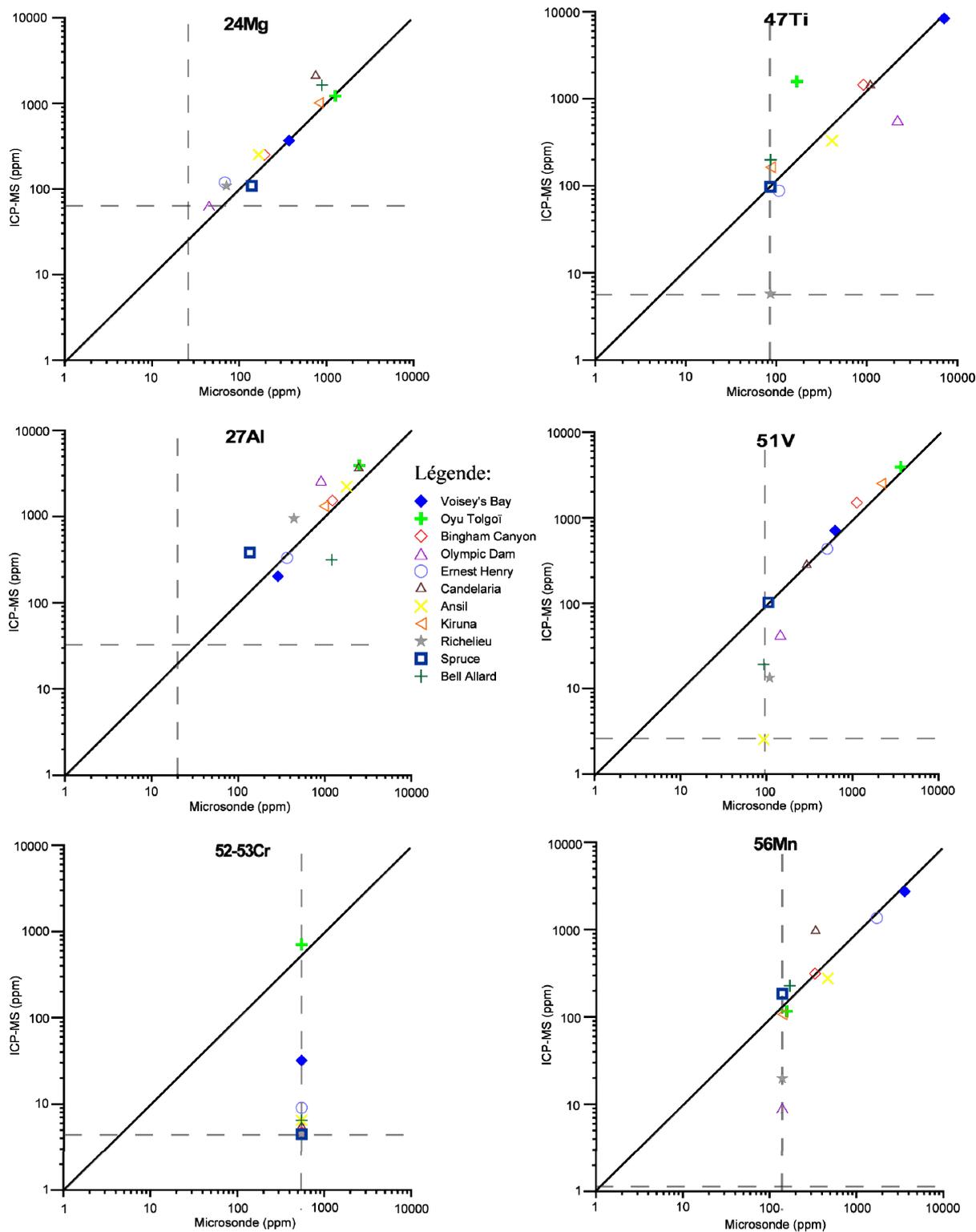


Figure 9 : graphique comparant les concentrations obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique (Gosselin, *et al.*, 2006) pour les isotopes suivants : ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{47}Ti , ^{51}V , $^{52-53}\text{Cr}$ et ^{56}Mn .

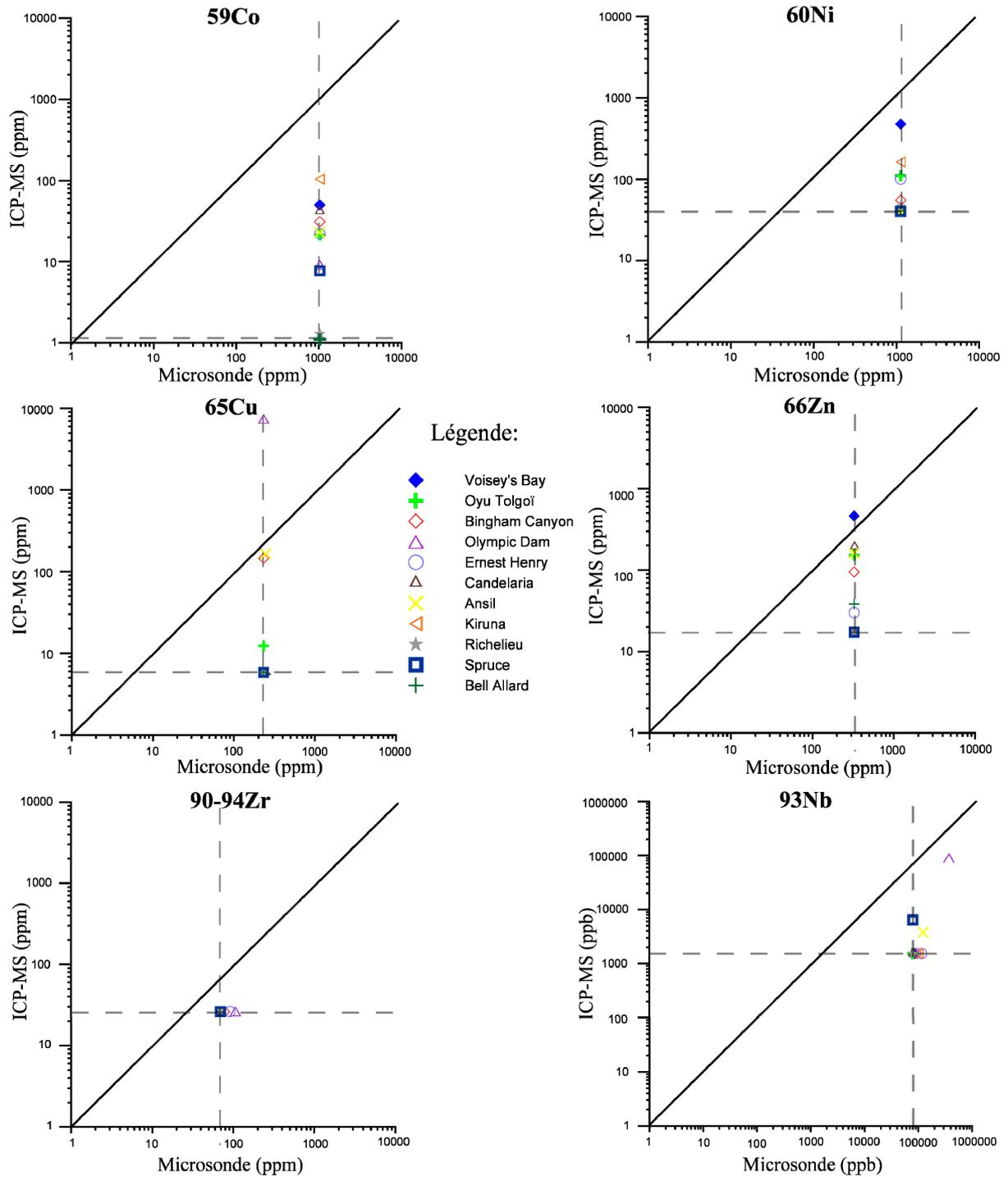


Figure 10 : graphique comparant les mesures obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique (Gosselin, *et al.*, 2006) pour les isotopes suivants : ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , $^{90-94}\text{Zr}$ et ^{93}Nb .

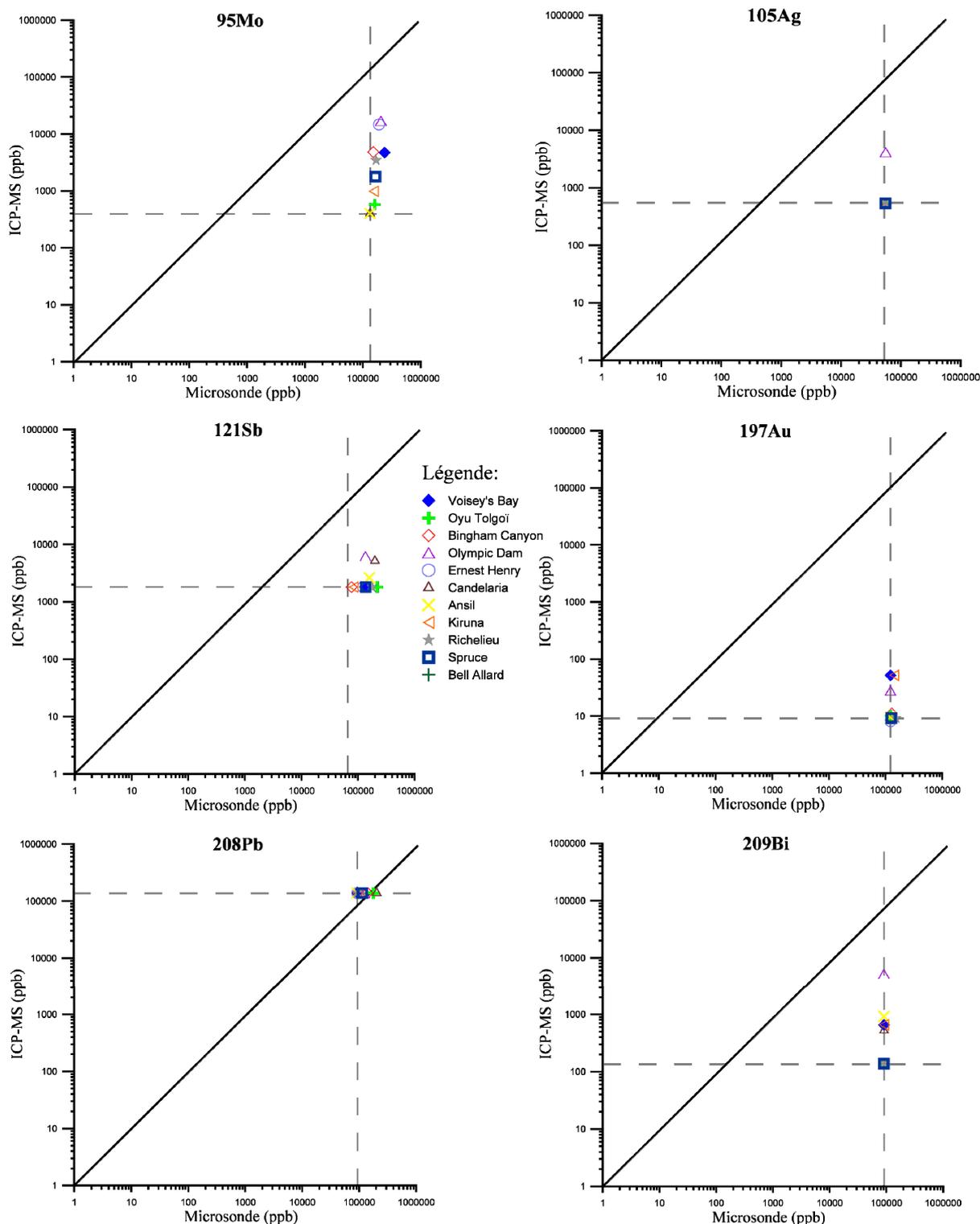


Figure 11 : graphique comparant les mesures obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique (Gosselin, *et al.*, 2006) pour les isotopes suivants : ^{95}Mo , ^{105}Ag , ^{121}Sb , ^{197}Au , ^{208}Pb et ^{209}Bi .

3.5 Magnétites du Bushveld

Une lame mince polie appartenant au Prof. S.-J. Barnes a été utilisée dans le cadre de cette étude afin de comparer les valeurs obtenues par LA-ICP-MS et celles obtenues par activation neutronique (INAA : *Instrumental Neutron Activation Analysis*) et XRF (*X-ray fluorescence*) (Barnes *et al.*, 2004). La fluorescence-X a été effectivement utilisée pour

mesurer les oxydes majeurs et l'activation neutronique pour les autres éléments mais aussi TiO_2 , Al_2O_3 , MnO , Fe_2O_3 , MgO et Na_2O . Ces deux méthodes s'associent bien entre elles et permettent de mesurer les éléments mineurs malgré la présence, en grande quantité, de fer (Barnes, *et al.*, 2004). L'échantillon provient de l'*Upper Zone* du Bushveld et a été prélevé à 1561,77 (BV-1561) mètres de profondeur. Les valeurs d'activation neutronique et de fluorescence-X des magnétites du Bushveld, utilisées pour cette étude, proviennent d'une balance de masse réalisée à partir des analyses de roche totale. Les résultats (n=10) (annexes 5) ont donc été projetés dans le graphique ci-dessous (figure 12). Une courbe théorique de coefficient directeur de 1 a été tracée et correspond au cas où la valeur mesurée par LA-ICP-MS est égale à celle mesurée par INAA ou XRF pour ce même élément.

Au final, pour cet échantillon, les résultats sont homogènes pour l'ensemble des éléments pointés hormis pour le Cu certainement dû à la présence d'inclusions de sulfures lors des manipulations par LA-ICP-MS (figure 12). Tous les isotopes analysés par LA-ICP-MS n'ont pu être pointés dans ces graphiques à cause de l'absence d'analyses par INAA ou XRF.

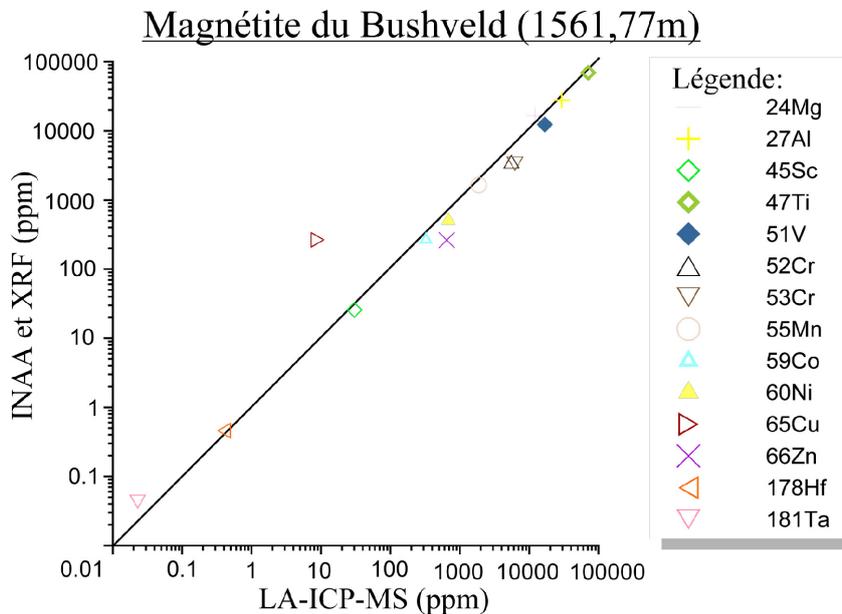


Figure 12 : graphique comparant les analyses obtenues par LA-ICP-MS et celles obtenues par INAA et XRF (Barnes, *et al.*, 2004) pour l'échantillon du Bushveld (1561,77m).

3.6 Magnétites de Sept-Îles

Comme pour le Bushveld, des magnétites provenant de la suite mafique-ultramafique de Sept-Îles (Québec, Canada) ont été analysées par LA-ICP-MS. Une étude comparative a donc été réalisée entre les résultats obtenus par LA-ICP-MS et ceux par activation neutronique et fluorescence-X (Nabil, 2003) et calculés à partir d'une roche totale (magnétite) (tableau 3). La figure 13 est un graphique permettant de faire cette comparaison comme précédemment. Une droite théorique de coefficient directeur de 1 a été tracée. L'ensemble des éléments se situent très proches de cette droite signifiant donc que les valeurs obtenues par XRF et INAA (Nabil, 2003) sont similaires à celles obtenues par LA-ICP-MS.

HN-99-40								
Isotopes	24Mg	27Al	29Si	44Ca	47Ti	51V	52Cr	53Cr
	ppm	ppm	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Lim. Dét. LA-ICP-MS	84,1	45,1	0,4	375,6	78,0	2,4	2,1	4,0
LA-ICP-MS (n=10)	22236,0	34844,0	<0,4	<375,6	121498,0	5314,7	108,3	104,7
XRF - INAA	22012,3	18946,3	0,7	1785,7	12,7	2648,0	54,0	54,0

Isotopes	55Mn	59Co	60Ni	66Zn	107Ag	178Hf	181Ta	Fe
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	%
Lim. Dét. LA-ICP-MS	1,7	0,1	51,6	3,8	49,7	40,0	25,9	
LA-ICP-MS (n=10)	2561,3	232,7	<51,6	1046,8	<49,7	1611,1	270,5	72,3
XRF - INAA	3175,3	184,0	140,0	871,0	500,0	1930,0	220,0	61,8

Tableau 3 : bilan des moyennes (n=10) des concentrations obtenues par LA-ICP-MS pour chaque isotope, avec leur limite de détection, et les analyses d'activation neutronique et fluorescence-X (Nabil, 2003) sur un échantillon de magnétite de Sept-Îles.

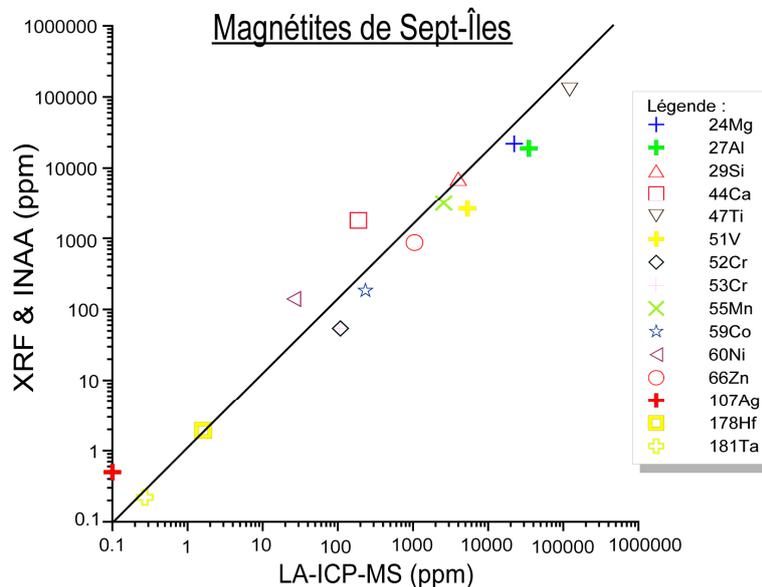


Figure 13 : graphique comparant les mesures obtenues par LA-ICP-MS et celles par microsonde électronique et INAA (Nabil, 2003) sur les magnétites de Sept-Îles.

3.7 Zonation chimique des magnétites

Une observation annexe à nos objectifs a été faite au cours de ces analyses. Une zonation chimique significative a pu être mise en évidence. Le meilleur des cas, dans la préparation des échantillons, était de trouver un grain de magnétite assez large permettant de faire trois points d'analyse au laser avec un faisceau de 80 µm. Ces conditions ont pu être respectées que dans les sections polies de Kiruna et de Voisey's Bay où trois analyses, une au centre et deux en bordure du grain, ont pu être réalisées (figure 14). Cela a été fait dans le but d'observer d'éventuelles zonations chimiques. Au total, pour les trois grains, trois mesures au cœur de la magnétite (n=3) et six en bordure (n=6) ont été réalisées pour chaque échantillon.

Pour Kiruna, une zonation chimique significative a été observée dans les trois grains analysés pour le Ti montrant un enrichissement de cet élément au cœur de la magnétite (tableau 4).

En revanche pour Voisey'Bay, des observations similaires ont été faites mais sans montrer de variation chimique significative.

Finalement, des zonations chimiques dans les magnétites peuvent être observées par LA-ICP-MS à condition d’avoir des grains de taille suffisante (>200µm). La précision de cet instrument permet de trouver des variations subtiles dans la composition chimique des magnétites. Cette expérience n’a pas pu être répétée pour les autres sections polies étant donné l’absence de grains de magnétite assez larges.

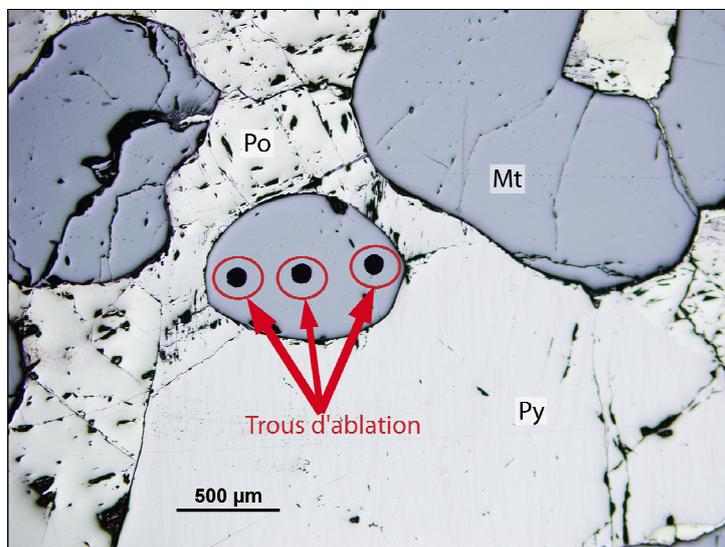


Figure 14 : photo prise à partir d’un microscope optique à lumière réfléchie et représentant la localisation des trois ablations au laser sur un grain de magnétite de Voisey’s Bay ; Légende : Mt = magnétite, Po = pyrrhotite, Py = pyrite.

		Isotope	47Ti
			ppm
		<i>limite de détection</i>	5,8
Kiruna	Cœur (n=3)	Moyenne	211,1
		Ecart-type	29,1
	Bordure (n=6)	Moyenne	163,3
		Ecart-type	15,0
Cœur/Bordure (%)			129,3%

Tableau 4 : représentation de la différence de concentration entre le cœur et les bordures des magnétites de Kiruna.

Synthèse et discussion

Cette étude s’inscrit comme la première étape d’un projet qui examine la possibilité d’une signature géochimique des éléments mineurs et traces dans les oxydes de fer par LA-ICP-MS, outil pouvant être utile pour l’industrie dans l’exploration minière. Il est évident qu’il est nécessaire de trouver une méthode à la fois précise et peu coûteuse permettant de réaliser un grand nombre d’analyses. Après avoir effectué des mesures à la microsonde électronique (Gosselin, *et al.*, 2006), la même expérience sur plusieurs sections polies, contenant des magnétites et venant de tout lieu et type de gisement, a été renouvelée par LA-ICP-MS. Cet instrument présente certains avantages correspondant aux critères recherchés par l’industrie.

Les analyses par LA-ICP-MS ont permis de détecter de faibles concentrations pouvant descendre jusqu'à quelques ppb. Ce point est l'un des plus importants puisqu'il permet de détecter les éléments traces en très faible quantité. Ainsi un grand nombre d'isotopes ont pu être détectés : ^{24}Mg , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{34}S , ^{44}Ca , ^{45}Sc , ^{47}Ti , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{55}Mn , ^{59}Co , ^{60}Ni , ^{65}Cu , ^{66}Zn , ^{69}Ga , ^{71}Ga , ^{74}Ge , ^{90}Zr , ^{93}Nb , ^{94}Zr , ^{95}Mo , ^{103}Rh , ^{105}Pd , ^{107}Ag , ^{118}Sn , ^{121}Sb , ^{178}Hf , ^{181}Ta , ^{182}W , ^{197}Au , ^{208}Pb & ^{209}Bi . De plus, une variation qualitative des éléments détectés a été montrée dans chaque type de gisement rejoignant les observations faites dans les études précédentes (Dupuis et Beaudouin, 2007 ; Gosselin, *et al.*, 2006). Une série d'essais a permis d'établir une configuration de calibration adaptée à la recherche d'éléments mineurs et traces dans la magnétite. Trois matériaux de référence certifiés ont été utilisés : NIST-610, NIST-361 et le GOR-128-G. Le ^{57}Fe a été choisi comme moniteur d'ablation. Les résultats encourageants obtenus lors de ces expériences suggèrent le maintien des paramètres d'ablation avec un faisceau à 40 ou 80 μm selon la taille des grains de magnétite, une fréquence de 10Hz, une puissance de laser de 62 ou 95% selon la taille du faisceau (respectivement 80 ou 40 μm) et une énergie de laser d'environ 0,3mJ. La fréquence et la durée du signal sont respectivement de 10Hz et 80s.

Les études comparatives entre les expériences effectuées à la microsonde électronique, INAA et XRF (Barnes, *et al.*, 2004 ; Gosselin, *et al.*, 2006) (Barnes, *et al.*, 2004 ; Gosselin, *et al.*, 2006 ; Nabil, 2003) et celles faites par LA-ICP-MS ont prouvé que la méthodologie choisie pour la calibration de l'ICP-MS à ablation au laser peut être utilisée à grande échelle.

Néanmoins, ces expériences ont montré certaines limites. En effet, la taille et la qualité des grains de magnétite sont problématiques. Le diamètre assez élevé du faisceau laser (80 μm) nécessite évidemment des grains de magnétite de taille importante (>200 μm). Cela augmente aussi nettement les risques de frapper des inclusions. Cela dit, ce dernier point est assez facile à corriger puisqu'elles repèrent facilement sur le spectre d'analyse. Cependant, l'impact du changement de faisceau en fonction de la taille des grains n'a pas pu être étudié. Normalement le passage de 80 μm à 40 μm ne devrait pas jouer sur les résultats de concentration mais plutôt sur les limites de détection. Cela reste à vérifier. De plus, d'autres recommandations sont conseillées pour la suite du projet. En effet, les problèmes liés aux interférences n'ont pas été définitivement résolus puisque le comportement de l'He et de l'O n'a pas été pris en considération. L'He constitue avec l'Ar le gaz servant à conduire les particules dans le plasma et l'O est très présent puisqu'il s'agit d'analyses d'oxydes. Les interférences dues aux doubles charges n'ont également pas été étudiées lors de ces analyses. D'autre part, il faudrait également ajouter le ^{111}Cd pour corriger l'interférence sur le ^{108}Pd . Et puis, l'étude de ^{127}I , ^{200}Hg et ^{202}Hg pourrait peut-être résoudre le problème des concentrations anormales obtenues.

Un grand nombre d'échantillon a été analysé à la microsonde électronique et des diagrammes de discrimination ont été proposés permettant de classer les types de gisement en fonction de la signature géochimique de leur oxyde de fer. Il serait donc intéressant de reproduire ces diagrammes mais en utilisant les analyses par LA-ICP-MS réalisé sur un plus grand nombre d'échantillon. Cela pourrait peut-être confirmer les modèles mis en place (diagrammes discriminants) (Dupuis et Beaudouin, 2007) et approfondir la classification grâce aux éléments traces.

Remerciements

Nous souhaitons remercier Georges Beaudouin pour le prêt de ses échantillons ainsi que tous les donateurs à leur origine : Michel Jebrak (Université Laval), Prof. Michel Gauthier (UQAM), Larry Meinert (Smith College) et Marc Constantin (Université Laval), Renan Furic (UQAM), Marjorie Simard (Université Laval), Doug Kirwin (Ivanhoe Resources Ltd.), Mark Cruise (Cardero Resources Corp.) et Peter Lightfoot (Inco Technical Services Ltd.).

Merci également à toute l'équipe du Laboratoire des Matériaux Terrestres (LabMaTer) et tout particulièrement Julie Fredette, Dany Savard pour l'utilisation de l'ICP-MS à ablation au laser et Paul Bédard.

Références bibliographiques

- Balan, E., De Villiers, J. P. R., Eeckhout, S. G., Glatzel, P., Toplis, M. J., Fritsch, E., Allard, T., Galois, L. et Calas, G., 2006. The oxidation state of vanadium in titanomagnetite from layered basic intrusions. *American Mineralogist* 91 (5-6):953-956.
- Barnes, S.-J., Maier, W. D. et Ashwal, L. D., 2004. Platinum-group element distribution in the Main Zone and Upper Zone of the Bushveld Complex, South Africa. *Chemical Geology* 208 (1-4):293-317.
- Barnes, S. J. et Roeder, P. L., 2001. The Range of Spinel Composition in Terrestrial Mafic and Ultramafic Rocks. *Journal of Petrology* 42 (12):2279-2302.
- Canil, D., 2002. Vanadium in peridotites, mantle redox and tectonic environments: Archean to present. *Earth and Planetary Science Letters* 195 (1-2):75-90.
- Carew, M. J., 2004. Controls on Cu-Au mineralisation and Fe oxide metasomatism in the Eastern Fold Belt, N.W. Queensland, Australia: Unpub. Ph.D. Thesis. James Cook University, Australia, 308 p.
- Deer, W. A., Howie, R. A. et Zussman, J., 1962. *Rockforming Minerals*, vol 5: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides, Society, G., London.
- Deer, W. A., Howie, R. A. et Zussman, J., 1997. *Rockforming Minerals*, vol 5B: Non-silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides, Society, G., London.
- Dupuis, C. et Beaudouin, G., 2007. Signature géochimique des oxydes de fer et application à l'exploration minière – 2e volet. Rapport Divex - Sous-projet SC22, 24 pp.
- Ewart, A. et Griffin, W. L., 1994. Application of proton-microprobe data to trace-element partitioning in volcanic rocks. *Chemical Geology* 117 (1-4):251-284.
- Ghiorso, M. S., 1990. Thermodynamic properties of hematite — ilmenite — geikielite solid solutions. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 104: 645-667.
- Gosselin, P., Beaudouin, G. et Jebrak, M., 2006. Signature géochimique des oxydes de fer et application à l'exploration minière. Rapport Divex SC16, 14 pp.

Howie, R. A., 1955. The geochemistry of the charnockite series of Madras, India. *Trans. Roy. Soc. Edin.* 62: 725.

Jochum, K. P., Dingwell, D. B., Rocholl, A., Stoll, B., Hofmann, A., W. , Becker, S., Besmehn, A., Bessette, D., Dietze, H. J., Dulski, P., Erzinger, J., Hellebrand, E., Hoppe, P., Horn, I., Janssens, K., Jenner, G. A., Klein, M., McDonough, W. F., Maetz, M., Mezger, K., Mürker, C., Nikogosian, I. K., Pickhardt, C., Raczek, I., Rhede, D., Seufert, H. M., Simakin, S. G., Sobolev, A. V., Spettel, B., Straub, S., Vincze, L., Wallianos, A., Weckwerth, G., Weyer, S., Wolf, D. et Zimmer, M., 2000. The Preparation and Preliminary Characterisation of Eight Geological MPI-DING Reference Glasses for In-Situ Microanalysis. *Geostandards and Geoanalytical Research* 24 (1):87-133.

Kawai, N., Kume, S. et Sasajima, S., 1954. Magnetism of rocks and solid phase transformation in ferromagnetic minerals. *Proc. Japan. Acad.* 30: 588.

Latourrette, T. Z., Burnett, D. S. et Bacon, C. R., 1991. Uranium and Minor-Element Partitioning in Fe-Ti Oxides and Zircon from Partially Melted Granodiorite, Crater Lake, Oregon. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55 (2):457-469.

Lindsley, D. H., 1976. The crystal chemistry and structure of oxide minerals. In: Rumble, D. (Ed.), *Oxide Minerals. Rev. Mineral*, vol. 3, p.L1-L60.

Luhr, J. F., Carmichael, I. S. E. et Varekamp, J. C., 1984. The 1982 eruptions of El Chichón Volcano, Chiapas, Mexico: Mineralogy and petrology of the anhydritebearing pumices. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 23 (1-2):69-108.

Mahood, G. A. et Hildreth, E. W., 1983. Large partition coefficients for trace elements in high-silica rhyolites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 47 11-30.

Nabil, H., 2003. Genèse des depots de Fe-Ti-P associés aux intrusions litées (exemples: l'intrusion mafique de Sept-Iles, au Québec; complexe de Duluth aux États-Unis). Ph.D. Université du Québec à Chicoutimi, Chicoutimi, Québec, 441 p.

Nadoll, P. et Mauk, J. L., 2009. Magnetite in hydrothermal orebodies and host rocks in the Proterozoic Belt Supergroup. Final Technical Report, The University of Auckland, Auckland, 23 p.

National Institute of Standards and Technology, 2001. Certificate of Analysis : Standard Reference Material 361, AISI 4340 Steel. https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=361.

National Institute of Standards and Technology, 2006. Certificate of Analysis : Standard Reference Material NISTSRM610. http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/sample_query_pref.asp.

Nielsen, R. L. et Beard, J. S., 2000. Magnetite-melt HFSE partitioning. *Chemical Geology* 164: 21-34.

- Okamoto, K., 1979. Geochemical study on magmatic differentiation of Asama Volcano, central Japan. *Geochemical study on magmatic differentiation of Asama Volcano, central Japan* 85 (8):525-535.
- Papike, J. J., Karner, J. M. et Shearer, C. K., 2005. Comparative planetary mineralogy: Valence state partitioning of Cr, Fe, Ti, and V among crystallographic sites in olivine, pyroxene, and spinel from planetary basalts. *American Mineralogist* 90 (2-3):277-290.
- Pauling, L., 1932. The Nature of the Chemical Bond. IV. The Energy of Single Bond and the Relative Electronegativity of Atoms. *American Chemical Society* 54: 3570-3582.
- Sack, R. O. et Ghiorso, M., 1991. Chromian spinel as petrogenetic indicators: Thermodynamics and petrological applications. In: Lindsley, D. H. (Ed.), *Oxide Minerals: Petrologic and Magnetic Significance*. Mineralogical Society of America, vol. 25, p.323-354.
- Shannon, R. D. et Prewitt, C. T., 1970. Revised values of effective ionic radii. *Acta Crystallographica Section B* 26 (7):1046-1048.
- Singoyi, B., Danyushevsky, L., Davidson, G. J., Large, R. et Zaw, K., 2006. Determination of trace elements in magnetites from hydrothermal deposits using the LA-ICP-MS technique. In: *Abstracts of Oral and Poster Presentations from the SEG2006 Conference, Keystone, USA*, p.367-368.
- Streck, M. J. et Grunder, A. L., 1997. Compositional Gradients and Gaps in High-silica Rhyolites of the Rattlesnake Tuff, Oregon. *J. Petrology* 38 (1):133-163.
- Vincent, E. A. et Phillips, R., 1954. Iron-titanium oxide minerals in layered gabbros of the Skaergaard Intrusion, East Greenland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 6: 1-26.
- Vincent, E. A., Wright, J.B., Chevallier, R., Mathieu, S., 1957. Heating experiments on some natural titaniferous magnetites. *Mineral Magazine* 31: 624-655.
- Wager, L. R. et Mitchell, R. L., 1951. The distribution of trace elements during strong fractionation of basic magma. *Mineral Magazine* 31: 624.
- Waychunas, G. A., 1991. Crystal chemistry of oxides and oxyhydroxides. In: Lindsley, D. H. (Ed.), *Oxide minerals: Petrologic and magnetic significance*. Mineralogical Society of America, vol. 25, p.11-68.
- Wright, J. B., 1959. Some further heating experiments on natural titaniferous magnetites. *Mineral Magazine* 32 32.

Annexe 1 : résultats échantillon de référence (Kiruna)

Kiruna

Isotopes	24Mg	27Al	29Si	34S	44Ca	45Sc	47Ti	51V	52Cr	53Cr	53ClO	55Mn	57Fe
	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppm	ppm
Limite détection	74,7	38,9	0,5	0,4	372,7	2,7	30,9	3,6	11,3	10,3	0,0	2,7	758,9
Moyenne	816,0	967,9	0,3	0,4	184,3	1,8	380,0	2500,3	5,3	4,3	0,0	150,9	58,10%
Ecartype	150,8	265,2	0,1	0,1	194,0	2,1	538,1	281,8	5,3	4,3	0,0	100,2	10,76%
RSD %	18,47%	27,40%	41,39%	27,36%	105,26%	121,80%	141,63%	11,27%	100,80%	98,42%		66,41%	18,52%

Isotopes	59Co	60Ni	65Cu	66Zn	69Ga	71Ga	74Ge	90Zr	93Nb	94Zr	95Mo	101Ru	103Rh
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Limite détection	0,4	116,3	6,9	8,9	0,5	0,4	0,8	292,0	117,1	157,2	845,2	60,4	17,6
Moyenne	109,2	277,9	9,7	38,6	54,4	57,2	1,2	190,3	59,9	191,4	381,6	30,0	11,0
Ecartype	26,9	253,5	17,0	37,8	7,4	8,4	0,2	118,6	93,6	86,7	337,4	12,1	7,6
RSD %	24,63%	91,21%	174,27%	97,85%	13,59%	14,69%	18,77%	62,33%	156,14%	45,31%	88,40%	40,37%	69,26%

Isotopes	105Pd	107Ag	108Pd	118Sn	121Sb	127I	178Hf	181Ta	182W	185Re	190Os	193Ir	195Pt
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Limite détection	200,2	104,5	53,7	557,6	198,7	51738,9	93,8	79,6	123,4	22,8	16,3	5,1	13,4
Moyenne	97,0	53,6	28,6	1333,5	111,6	24576,3	48,7	40,4	88,4	11,8	8,4	3,9	9,1
Ecartype	50,2	71,9	12,9	517,0	104,4	17418,3	79,7	71,5	111,5	14,4	4,4	3,7	7,0
RSD %	51,70%	134,32%	45,19%	38,77%	93,52%	70,87%	163,54%	176,78%	126,07%	121,61%	52,39%	94,81%	77,08%

Isotopes	197Au	200Hg	202Hg	208Pb	209Bi
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
Limite détection	13,9	13646,8	14066,1	149,3	107,2
Moyenne	9,0	46833,2	47679,8	791,7	64,1
Ecartype	8,5	42321,0	42462,8	738,2	101,3
RSD %	94,94%	90,37%	89,06%	93,25%	157,95%

Annexe 2 : concentration des isotopes analysés par LA-ICP-MS (1/3)

Isotopes	24Mg	27Al	29Si	34S	44Ca	45Sc	47Ti	51V	52Cr	53Cr	55Mn	59Co	60Ni	65Cu	66Zn
	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
Bingham	250,4	1536,2	<0,9	<0,6	<161,9	12,5	1442,5	1496,4	<3,5	<4,7	314,3	31,1	55,3	145,6	94,9
Olympic Dam	45,9	2633,5	1,0	1,6	7391,9	<3,2	566,7	43,0	<3,5	<4,7	9,0	9,1	<30,8	7441,7	8,2
3σ	35,9	24,7	0,9	0,6	161,9	3,2	1,7	3,2	3,5	4,7	0,9	0,9	30,8	10,4	2,6
Oyu Tolgoi	1218,8	3926,2	0,8	0,5	<150	4,6	1582,1	3916,5	700,5	706,8	116,3	21,4	110,1	<12,3	152,0
3σ	33,5	30,9	0,8	0,2	150,0	1,1	2,3	2,6	70,1	5,8	1,6	0,2	76,9	12,3	51,7
Richelieu	<109,0	952,3	<0,5	<0,4	<232,0	<1,9	2,2	13,4	<8,3	<2,6	19,8	1,3	46,2	2,3	<12,2
Spruce	<109,0	384,1	1,0	<0,4	<232,0	<1,9	97,4	101,9	<8,3	<2,6	184,4	7,7	<15,4	<1,4	<12,2
3σ	109,0	16,8	0,5	0,4	232,0	1,9	1,4	2,9	8,3	2,6	0,7	0,2	15,4	1,4	12,2
Ansil	251,8	2231,3	3,7	0,5	820,0	3,7	328,6	<1,9	<4,7	<6,5	276,3	22,9	<26,7	165,0	160,7
Bell Allard	1633,1	315,4	0,5	0,3	<168,6	<0,9	198,4	19,2	<4,7	<6,5	227,7	1,3	<26,7	<2,4	38,4
3σ	155,3	20,1	0,5	0,2	168,6	0,9	23,6	1,9	4,7	6,5	1,3	0,2	26,7	2,4	0,6
Kiruna	1013,3	1323,7	<0,3	<0,7	<401,4	<4,1	163,3	2506,6	<7,1	<4,2	107,1	103,9	162,4	<1,6	8,7
Voisey's Bay	367,1	203,0	<0,3	<0,7	<401,4	<4,1	8348,6	706,6	31,8	32,0	2737,3	49,9	472,9	<1,6	462,4
3σ	36,4	80,1	0,3	0,7	401,4	4,1	5,8	3,0	7,1	4,2	1,5	0,6	37,9	1,6	1,3
Candelaria	2101,1	3623,3	1,0	0,2	1655,7	2,2	1423,3	280,0	<4,8	5,4	971,4	42,0	22,3	2,2	194,9
Ernest Henry	119,2	332,4	<0,4	0,3	129,6	5,0	87,7	431,8	9,1	9,1	1363,8	22,1	100,6	0,9	30,1
3σ	39,3	23,3	0,4	0,2	69,0	1,3	2,9	1,7	4,8	1,7	0,3	0,2	18,1	0,5	0,6

Annexe 3 : concentration des isotopes analysés par LA-ICP-MS (2/3)

Isotopes	69Ga	71Ga	74Ge	90Zr	93Nb	94Zr	95Mo	101Ru	103Rh	105Pd	107Ag	108Pd	118Sn	121Sb	127I
	ppm	ppm	ppm	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm
Bingham	58,2	60,8	1,7	<722,0	<48,9	1570,9	4824,0	<54,9	<22,3	<194,9	<37,1	<58,4	1255,2	<122,0	<68,6
Olympic Dam	10,7	34,5	4,9	<722,0	89572,9	5173,9	17016,6	<54,9	252,4	<194,9	4165,7	<58,4	21935,6	6272,0	92,2
3σ	0,3	0,3	0,9	722,0	48,9	84,4	265,2	54,9	22,3	194,9	37,1	58,4	634,0	722,0	68,6
Oyu Tolgoi	21,0	22,0	2,3	<125,5	81,4	343,3	577,9	<51,1	<15,7	<268,5	<34,5	<94,1	862,0	299,7	<34,4
3σ	0,7	0,5	0,7	125,5	25,0	91,3	357,0	51,1	15,7	268,5	34,5	94,1	485,3	71,8	34,5
Richelieu	0,9	0,8	<1,7	<124,1	30,3	1049,2	3462,3	<41,2	<15,2	<204,9	<31,8	<47,0	<680,7	140,2	<62,8
Spruce	2,8	2,3	40,8	15595,6	6397,6	8910,8	1783,2	<41,2	<15,2	<204,9	<31,8	<47,0	<680,7	533,5	<62,8
3σ	0,9	0,6	1,7	124,1	16,3	49,8	295,9	41,2	15,2	204,9	31,8	47,0	680,7	60,6	62,8
Ansil	59,4	61,5	7,7	457,9	3776,2	426,4	<339,0	<53,6	<20,5	<145,5	156,9	<63,5	1733,7	2619,2	<29,9
Bell Allard	59,5	62,9	21,7	26166,0	1532,5	13109,9	<339,0	<53,6	<20,5	310,9	531,5	<63,5	7421,0	1803,8	<29,9
3σ	0,8	0,5	1,0	149,4	17,7	78,9	339,0	53,6	20,5	145,5	25,2	63,5	261,7	49,2	29,9
Kiruna	55,2	57,1	1,4	<534,7	<609,7	<474,2	<986,4	<77,1	<17,7	<357,0	<478,7	<56,5	1122,5	<768,0	<4,2
Voisey's Bay	7,7	8,2	1,6	5956,5	1101,2	4157,1	4720,2	<77,1	<17,7	<357,0	<478,7	<56,5	18482,8	<768,0	<4,2
3σ	0,7	0,6	1,1	534,7	609,7	474,2	986,4	77,1	17,7	357,0	478,7	56,5	646,6	768,0	42,0
Candelaria	49,1	49,1	4,0	1296,4	916,7	880,1	311,2	<42,9	<10,0	<192,2	<134,8	<49,8	2483,6	5189,4	<32,5
Ernest Henry	27,9	29,3	0,9	16358,7	<117,2	12211,7	14646,1	<42,9	<10,0	<192,2	<134,8	<49,8	<848,4	<148,3	<32,5
3σ	0,4	0,2	0,7	112,2	117,2	85,3	211,6	42,9	10,0	192,2	134,8	49,8	848,4	148,3	32,5

Annexe 4 : concentration des isotopes analysés par LA-ICP-MS (3/3)

Isotopes	178Hf	181Ta	182W	185Re	190Os	193Ir	195Pt	197Au	200Hg	202Hg	208Pb	209Bi
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppm	ppm	ppb	ppb
Bingham	<31,4	<33,9	749,3	<10,1	<14,9	<5,8	<16,3	<11,1	24,6	24,6	<174,3	<26,5
Olympic Dam	<31,4	385,1	56438,1	<10,1	<14,9	<5,8	17,6	27,9	29,7	31,6	12648,3	5257,7
3σ	31,4	33,9	33,4	10,1	14,9	5,8	16,3	11,1	14,7	15,3	174,3	26,5
Oyu Tolgoï	<29,9	<11,4	1135,5	<12,2	<14,1	<3,9	<17,6	<10,1	24,7	24,4	622,8	<18,0
3σ	29,9	11,4	31,0	12,2	14,1	3,9	17,6	10,1	4,6	4,5	79,5	18,0
Richelieu	<11,2	<6,7	2641,2	<8,3	<17,4	<3,2	<12,4	<9,2	32,2	33,5	1191,0	13,7
Spruce	134,6	44,5	7190,6	<8,3	<17,4	<3,2	<12,4	<9,2	41,8	42,0	851,5	49,9
3σ	11,2	6,7	13,5	8,3	17,3	3,2	12,4	9,2	4,7	4,7	31,5	7,8
Ansil	29,2	178,9	1097,8	<12,3	<13,9	<5,8	<11,3	9,5	26,4	26,9	4266,3	915,4
Bell Allard	696,1	35,3	101,0	<12,3	<13,9	<5,8	11,8	<8,1	51,3	49,5	138242,4	138,0
3σ	17,5	5,3	13,2	12,3	13,9	5,8	11,3	8,1	4,1	4,0	23,2	8,6
Kiruna	<514,4	<456,5	<713,9	<98,4	<19,1	<6,3	<14,2	<51,9	<22,7	<23,2	<765,4	<652,9
Voisey's Bay	<514,4	<456,5	<713,9	<98,4	<19,1	<6,3	<14,2	<51,9	<22,7	<23,2	<765,4	<652,9
3σ	514,4	456,5	713,9	98,4	19,1	6,3	14,2	51,9	22,7	23231,4	765,4	652,9
Candelaria	<115,1	<69,1	6451,8	<17,9	<9,4	<3,3	<9,2	<6,9	14,5	14,5	5895,8	521,1
Ernest Henry	675,9	<69,1	6335,3	<17,9	<9,4	<3,3	<9,2	<6,9	17,6	18,1	<164,4	<133,7
3σ	115,1	69,1	138,4	17,9	9,4	3,3	9,2	6,9	2,8	3,1	164,4	133,7

Annexe 5 : comparaison ICP-MS – INAA et XRF (Bushveld 1561m)

BV-1561															
Isotopes	24Mg	27Al	29Si	34S	44Ca	45Sc	47Ti	51V	52Cr	53Cr	55Mn	59Co	60Ni	65Cu	66Zn
	ppm	ppm	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
XRF - INAA (moy.)	16647,2	27826,0		0,0	1163,7	25,7	69647,9	12373,4	3617,4	3617,4	1648,6	267,0	502,9	265,5	263,5
LA-ICP-MS (moy.)	11990,0	29326,7	<1,3	<0,5	<1694,0	30,3	70991,1	16775,6	5530,9	5856,3	1866,7	325,8	684,7	<17,9	648,1
Limite détection ICP-MS	111,3	129,6	1,3	0,5	1694,0	7,4	119,2	15,3	32,1	30,9	4,7	0,3	260,9	17,9	8,7

BV-1561															
Isotopes	93Nb	101Ru	103Rh	105Pd	107Ag	108Pd	121Sb	178Hf	181Ta	185Re	190Os	193Ir	195Pt	197Au	208Pb
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
XRF - INAA (moy.)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	460,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
LA-ICP-MS (moy.)	364,0	<104,1	<38,5	0,0	<90,9	0,0	<148,6	434,1	<45,7	<28,7	<37,8	<10,6	<23,7	<14,6	735,0
Limite détection ICP-MS	55,0	104,1	38,5	0,0	90,9	0,0	148,6	56,4	45,7	28,7	37,8	10,6	23,7	14,6	78,6