



Développement des mesures isotopiques in situ Rb-Sr et K-Ca par LA-ICP-MS et microsonde ionique pour la datation à petite échelle des processus géologiques hydrothermaux

Thèse réalisée au sein des laboratoires GeoRessources et CRPG (Nancy)

Période : 1 novembre 2018-octobre 2021 (36 mois)

Encadrement : Julien Mercadier (GeoRessources) et Etienne Deloule (CRPG)

Financement : allocation ministérielle de 36 mois

Résumé : L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux outils basés sur les systèmes isotopiques K-Ca et Rb-Sr pour dater à petite échelle les processus géologiques de basse à moyenne températures. Une partie significative des ressources minérales, pétrolières et gazières connues au niveau mondial sont en effet liées à des circulations massives et à grande échelle de fluides hydrothermaux ($T < 400^{\circ}\text{C}$) dans la croûte terrestre. La compréhension des conditions géologiques exceptionnelles qui ont permis le transport et le dépôt de ces matières premières est fortement liée à nos capacités de définir l'âge et la durée de ces processus. Pourtant le paramètre temps dans les modèles de formation de ces ressources est actuellement mal contraint car i) les minéraux et méthodes communément utilisés pour dater les processus géologiques ne sont pas adaptés du fait de l'absence de ces minéraux (zircons, monazites,...) en conditions hydrothermales, ii) les minéraux présents et potentiellement datables par méthodes globales sont très souvent de petite taille et zonés (enregistrement de plusieurs processus temporellement découplés), iii) les minéraux peuvent présenter des altérations qui ont perturbés leur signature isotopique. Apporter des informations temporelles pertinentes pour les phénomènes hydrothermaux nécessite donc des géochronomètres adaptés à ces conditions de températures et des méthodes applicables à petite échelle (micromètre) et en contexte. C'est l'objectif de ce projet de thèse.

Objectifs : Le projet de thèse est axé sur le développement de datations *in situ* basées sur deux systèmes isotopiques : K-Ca et Rb-Sr. K et Ca sont en effet des éléments ubiquistes dans les systèmes hydrothermaux et présents dans de nombreuses phases minérales. Néanmoins l'utilisation de ces deux systèmes isotopiques était limitée par les interférences liées à certains isotopes (^{87}Rb et ^{87}Sr par exemple) qui ne permettaient leur application à petite échelle (quelques micromètres). Ce projet propose de développer ces géochronomètres uniques adaptés aux processus hydrothermaux grâce à l'utilisation et la comparaison i) de la dernière génération de microsonde ionique à hautes résolutions et ii) de la nouvelle génération d'ICP-MS type QQQ permettant la gestion spécifique des interférences isotopiques par LA-ICP-MS. Ce projet de thèse comporte un volet important de développement analytique et de comparaison des capacités des deux instruments pour l'applicabilité des deux systèmes isotopiques visés. Suite à l'établissement des procédures d'analyse, ces deux systèmes seront appliqués sur des cibles géologiques précédemment étudiés à Nancy afin d'apporter de nouvelles informations temporelles sur ces ressources hydrothermales. La première zone d'étude proposée est la chaîne hercynienne européenne et ces nombreux gisements hydrothermaux à Pb-Zn, W-Sn, Sb, U et métaux critiques associés (Ge, In, Ga, REE, F, Li, Nb, Ta). L'application pourra nécessiter des missions de terrain pour échantillonner les objets d'intérêt.

Contexte : Le doctorant sera accueilli à Nancy dans l'équipe Ressources Minérales du laboratoire GeoRessources (<http://georessources.univ-lorraine.fr/>) et au CRPG (<http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/index.php>). Le projet de thèse proposé s'intègre dans les thèmes de recherche Magma et Fluides profonds (MFP) et Tectonique, érosion et évolution du relief (TEER) du CRPG et dans l'axe « Matières Premières » de GeoRessources. Le doctorant développera ces datations avec les outils les plus performants au niveau mondial, à savoir l'ablation laser couplée à un ICP-MS de type QQQ (GeoRessources) et les microsondes ioniques grand rayon équipé d'une source RF (CRPG). Ce travail de développement se fera en lien étroit avec les permanents (chercheurs et ingénieurs) des équipes sonde ionique et LA-ICP-MS des deux laboratoires. La valorisation des travaux de recherche sera principalement axée sur la publication d'articles scientifiques dans des revues à comité de lecture reconnues internationalement, ainsi que lors de conférences internationales (Goldschmidt et assimilées). Le doctorant sera affilié à l'école doctorale SIRENa.

Prérequis : le candidat devra aimer travailler en équipe et au sein d'environnements différents. Le candidat devra avoir un bagage scientifique solide, avec des connaissances en spectrométrie de masse en particulier. Une expérience en LA-ICP-MS et/ou microsonde ionique serait un plus. Le candidat devra avoir un niveau d'anglais lui permettant d'écrire des articles scientifiques dans des revues anglophones.

Contacts : CV et lettre de motivation à envoyer à Julien Mercadier (julien.mercadier@univ-lorraine.fr) et Etienne Deloule (etienne.deloule@univ-lorraine.fr)

Dates limites

Les candidatures doivent être envoyées pour le 1er juillet

Les auditions auront lieu en juillet et/ou août

Date de début : 1 novembre 2018

Site internet de GeoRessources: georessources.univ-lorraine.fr

Iste internet du CRPG: <http://www.crbg.cnrs-nancy.fr/index.php>



Development of in-situ isotopic measurements of Rb-Sr and K-Ca by LA-ICP-MS and SIMS for small-scale dating of hydrothermal geological processes

PhD at GeoRessources and CRPG laboratories (Nancy)

timeline: 1 novembre 2018-octobre 2021 (36 mois)

Supervision : Julien Mercadier (GeoRessources) et Etienne Deloule (CRPG)

Funding: grant from the French Ministry of Higher Education and Research (36 months)

Summary: the objective of the PhD is to develop new tools based on the K-Ca and Rb-Sr isotopic systems to date low to medium temperature geological processes at micro-scale. A significant part of mineral, petroleum and gas resources known worldwide can be linked to large-scale circulation of hydrothermal fluids ($T < 400^{\circ}\text{C}$) in the crust. The understanding of the exceptional geological conditions which favored the transport and deposition of the resources is strongly linked to our capacity to define the age and duration of these processes. The temporal parameter is poorly constrained in the model of formation of resources because: i) the minerals and methods commonly used to date the geological processes cannot be adopted due to absence of these minerals (e.g. zircon, monazite) in hydrothermal conditions; ii) the potentially datable minerals by bulk methods are often too small and complex (several temporally disconnected processes potentially registered); iii) minerals could present alteration that perturbed their isotopic systems. Providing new temporal constraints for hydrothermal processes thus requires geochronometers that are adaptable to such conditions and applicable at small scale (micrometer) and *in situ*.

Objectives: the PhD project is centered on the development of *in-situ* dating based on K-Ca and Rb-Sr isotopic systems. K and Ca are two ubiquitous elements in hydrothermal systems and thus are present in numerous mineral phases. The use of these two isotopic systems is however limited by isotopic interferences linked to nearby masses of several isotopes (^{87}Rb and ^{87}Sr for example) which did allow their application at small-scale. This project proposes to establish the conditions of use of these two isotopic systems using the recent advances in the analytical capacities of secondary ion mass spectrometer (SIMS) and LA-ICP-MS, for *in situ* and high-resolution dating of minerals. Our project proposes to take a new step in the development of geochronometers adapted for analysis of hydrothermal processes through the use and comparison of i) the last generation of high-resolution SIMS and ii) new generation of QQQ (triple Quadrupole)-ICP-MS allowing the specific management of isotopic interferences by La-ICP-MS. Following the establishment of the analytical procedure, the two isotopic systems will be applied to geological materials previously studied at Nancy. The first target is the European Variscan belt and its numerous hydrothermal deposits enriched in Pb-Zn, W-Sn, Sb, U and related critical metals (Ge, In, Ga, REE, F, Li, Nb, Ta). The application on these objects could necessitate field trips for sampling.

Context: the PhD student will co-located in GeoRessources lab (<http://georessources.univ-lorraine.fr/>) and at CRPG (<http://www.crpq.cnrs-nancy.fr/index.php>) at Nancy (France). The project fits into the research research themes Magma and deep fluids and Tectonic, erosion and evolution of relief of CRPG, and in the research theme "Ore Deposit" of GeoRessources lab. The development part will be done in close association with permanent researchers and engineers from the LA-ICP-MS and SIMS teams of the two labs. The PhD student would

mentor Master student from Université of Lorraine to help him. The student will develop K-Ca and Rb-Sr dating using the best tools worldwide, i.e. the LA-QQQ-ICP-MS (GeoRessources) and large geometry SIMS equipped with RF source (CRPG). The results will be published in top scientific journals including specialized journals in analytical developments and geosciences, and in conferences (Goldschmidt and equivalent).

Prerequisite: the candidate enjoy working in team and in different environments. The candidate has a solid scientific background, with knowledges in mass spectrometry in particular. A previous experience with LA-ICP-MS and/or SIMS would be an advantage.

Contacts : CV and cover letter to be sent to Julien Mercadier (julien.mercadier@univ-lorraine.fr) et Etienne Deloule (etienne.deloule@univ-lorraine.fr)