

Caractérisation du complexe granitique d'Issia (Centre-ouest de la Côte d'Ivoire) par la méthode de la fluorescence X portable (pXRF)

[Characterization of the Issia granitic complex (Central-West of Côte d'Ivoire) by the portable X-ray fluorescence (pXRF) method]

Brou Koffi Joseph¹, Teha Koffi Raoul¹, Kouassi Brice Roland², and Kouamelan Alain Nicaise²

¹Laboratoire de géologie, ressources minérales et énergétiques, UFR Sciences de la terre et des ressources minières, Université Félix Houphouët-Boigny (UFHB, Abidjan-Cocody), 22 B.P. 582 Abidjan 22, Côte d'Ivoire

²Département de Géosciences, UFR Sciences Biologiques, Université Peleforon Gon Coulibaly de Korhogo, Côte d'Ivoire

Copyright © 2024 ISSR Journals. This is an open access article distributed under the **Creative Commons Attribution License**, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

ABSTRACT: In recent decades, the use of new field technologies used in the mining world and very little used in academia has become very important in several research disciplines. The recent development of portable field measuring instruments makes it possible to acquire a large amount of data without the need for costly sampling and analysis campaigns. As part of the «Geochemistry Geophysics Technology in Mining Exploration (T2GEM)» project, the acquisition of a portable X-ray fluorescence at the Petrology-Metallogeny laboratory at the STRM UFR of the Félix Houphouët-Boigny University (Côte d'Ivoire) has made it possible to promote the use of these new technologies as part of a scientific project whose research focus is the distribution of rare metals in columbian-tantaliferous placers in the Issia region. This study is therefore based on the contribution of x-ray fluorescence in the characterization of Nb-Ta placers in the Issia region by the analysis of rare metals in the surrounding formations. This technology provides real-time decision support for operational decisions in the field (exploration, mining), offers a cost-effective alternative to conventional laboratory analysis programs, and effectively addresses remote or difficult field conditions. The ability to rapidly collect large numbers of samples and replicate analyses facilitates the acquisition of higher data density.

KEYWORDS: Nb-Ta placers, Colombo-tantaliferous, New technologies.

RESUME: Au cours de ces dernières décennies, l'utilisation de nouvelles technologies de terrain employées dans le monde minier et très peu utilisées dans le milieu académique est devenue très importante dans plusieurs disciplines de recherche. Le développement récent d'instruments de mesures portatifs de terrain permet d'acquérir un grand nombre de données en s'affranchissant de campagnes d'échantillonnage et d'analyses coûteuses. Dans le cadre du projet « Technologie Géochimie Géophysique en Exploration Minière (T2GEM) », l'acquisition d'une fluorescence x portable au laboratoire de Pérologie-Métallogénie à l'UFR STRM de l'Université Félix Houphouët-Boigny (Côte d'Ivoire) a permis de promouvoir l'utilisation de ces nouvelles technologies dans le cadre d'un projet scientifique dont l'axe de recherche est la distribution des métaux rares dans les placers colombo-tantalifères dans la région d'Issia. Cette étude est donc basée sur l'apport de la fluorescence x dans la caractérisation des placers Nb-Ta dans la région d'Issia par l'analyse des métaux rares des formations environnantes. Cette technologie fournit une aide à la décision en temps réel pour les décisions opérationnelles sur le terrain (exploration, exploitation minière), offre une alternative économique aux programmes d'analyse de laboratoire classiques et traite efficacement les conditions de terrain éloignées ou difficiles. La capacité de collecter rapidement un grand nombre d'échantillons et de répliquer les analyses facilite l'acquisition d'une densité de données plus élevée.

MOTS-CLEFS: Placers Nb-Ta, Colombo-tantalifère, Nouvelles technologie.

1 INTRODUCTION

Cet article passe en revue l'importance de la spectrométrie de fluorescence X portable, ou XRF portable (pXRF) obtenue à l'Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan grâce au projet T2GEM. Ce projet se propose de développer l'utilisation de nouvelles technologies, employées

dans le monde minier, peu exploitées dans le monde académique, et absentes jusqu'à ce jour des laboratoires publics en Côte d'Ivoire. Il examine également son potentiel et ses limites actuels, et comment tirer le meilleur parti de cette technologie flexible tout en évitant les écueils courants. La capacité des premiers instruments à analyser de manière fiable certains éléments chimiques tels que le Pb, le Zn, le Cu et l'As a prévalu leur utilisation sur les sites contaminés ainsi que dans les zones minières [1]. Dans les deux applications, ils ont été utilisés comme outil de dépistage et de cartographie rapide. Dans le secteur minier, ils ont d'abord été utilisés pour l'exploration régionale, et les demandes de reconnaissance des teneurs plus tard. Dans les études environnementales, ils ont d'abord été utilisés pour des enquêtes de portée sur le sol et les sédiments. Cependant, leurs capacités d'identification qualitative ont rapidement été utilisées pour la gestion des déchets [2].

La pXRF étant avérée être l'une des techniques de terrain les plus pratiques, permettra donc de caractériser chimiquement les formations granitiques de la région d'Issia dont leur mise en place serait à l'origine des métaux rares des placers alluvionnaires, colluvionnaires et éluvionnaires [3-5,6]. Il s'agira donc dans cette étude de faire ressortir les limites et contraintes d'application selon l'usage et définir des critères d'applicabilité de la mesure des métaux et autres minéraux des granites et pegmatites hôtes à l'aide de la spectrométrie de fluorescence X portable.

2 MATERIEL ET METHODES

2.1 PRESENTATION DU FPXRF NITON XL3T GOLDD+

2.1.1 PRINCIPE

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire non destructrice de l'échantillon. Le principe consiste à irradier l'échantillon pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence dans le domaine des rayons X (Fig. 1A). Un photon est émis depuis la source (générateur de rayons X). Ce photon chargé d'énergie rencontre un électron de la couche K par exemple. Ce dernier est éjecté de l'atome qui se trouve alors dans un état instable. Un électron de couche L va donc descendre sur la couche K. Ce réarrangement amène un surplus d'énergie qui se traduit par l'émission d'un photon X. La fluorescence X se caractérise donc par l'émission de photons X secondaires dont l'énergie peut être reliée à un élément. Les spectres sont obtenus par mesure de l'énergie de chaque photon de fluorescence capté (Fig. 1B). Plus le détecteur récupère de photon, plus la concentration est élevée.

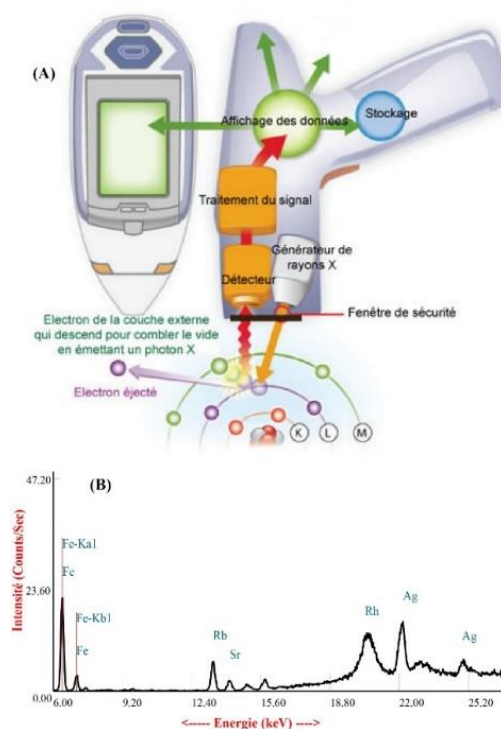


Fig. 1. A-Principe du spectromètre portable par fluorescence X (source Niton). B-Spectre d'émission de fluorescence X d'un échantillon de roche (poudre, IS24)

2.1.2 APPAREIL DE MESURE

Le spectromètre de fluorescence X portable (FPXRF: Field Portable X-Ray Fluorescence) utilisé pour cette étude est le Niton XL3t GOLDD+ (Fig. 2A). Cet appareil de type pistolet permet le transport et l'utilisation rapide sur le site afin de déterminer rapidement la teneur en élément

Caractérisation du complexe granitique d'Issia (Centre-ouest de la Côte d'Ivoire) par la méthode de la fluorescence X portable (pXRF)

d'un sol ou d'un échantillon de roche (Fig. 2B). Un dispositif permet d'utiliser l'appareil de type pistolet en mode laboratoire en le plaçant sur un poste de mesure démontable. L'appareil se fixe alors sous le poste et l'échantillon est placé dessus, sous un capot plombé; l'analyse ne peut débuter que si le capot est correctement fermé. Le lancement des analyses peut alors être piloté depuis l'ordinateur. Le système de sécurité prévoit deux gâchettes qui doivent être maintenues enclenchées durant toute l'analyse en mode terrain, et un bouton poussoir près de la fenêtre d'analyse (Fig. 2D) qui confirme que l'échantillon obstrue bien la fenêtre d'analyse. En mode laboratoire, un capot plombé assure la protection des opérateurs (Fig. 2C).

L'appareil de type pistolet est un analyseur de terrain portable léger (1,4 kg avec batterie) à fluorescence X permettant des mesures sur sites rapides, précises et non destructives. (Fig. 2A). Les résultats obtenus sont présentés sous forme graphique (spectre RX) ou sous forme de concentrations et extrait avec le logiciel Excel à l'aide d'un ordinateur par un port USB et série ou par Bluetooth. Plus de 10000 mesures peuvent être stockées dans l'appareil (spectres et images compris).

La gamme d'analyse quantitative de l'appareil va, du plus léger au plus lourd, du magnésium à l'uranium. Le programme fourni permet la mesure de plus de 29 éléments allant du magnésium (Mg) à l'uranium (U) (Fig. 2E) avec quatre types de filtres:

- Main « éléments lourds »: Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Sb, Ba, Hg et Pb
- Low
- High
- Light « éléments légers »: Al, Ca, Si et Mg

Ces filtres sont repartis en deux types de calibrations à savoir:

- Calibration Mining qui utilise tous les quatre filtres et qui se subdivise en deux sous modes: Hf/Ta et Ni/Cu et les concentrations obtenues sont exprimées en %;
- Calibration Soil qui utilise uniquement trois filtres (le filtre light n'est pas utilisé) et les concentrations sont obtenues en ppm.

Le temps d'acquisition pour chaque filtre d'analyse est de 30s. La fenêtre d'analyse est de 3 et 8 mm de diamètre pour le mode mining et 8 mm pour le mode soil (Fig. 2B).

Les échantillons peuvent se présenter sous forme compacte ou en poudre. Pour des mesures *in situ* ou *on site*, il n'existe pas de contrainte de taille de l'échantillon. En revanche, en mode laboratoire, la taille de l'échantillon est limitée par la dimension de la chambre de mesure. Les rayonnements sont émis à travers une fenêtre de mesure en polypropylène lorsque le tube est en fonctionnement. L'excitation de l'échantillon se fait grâce à une unité électronique renfermant un générateur électrique de rayons X (pas de source radioactive). La tension maximale du tube est de 50kV.

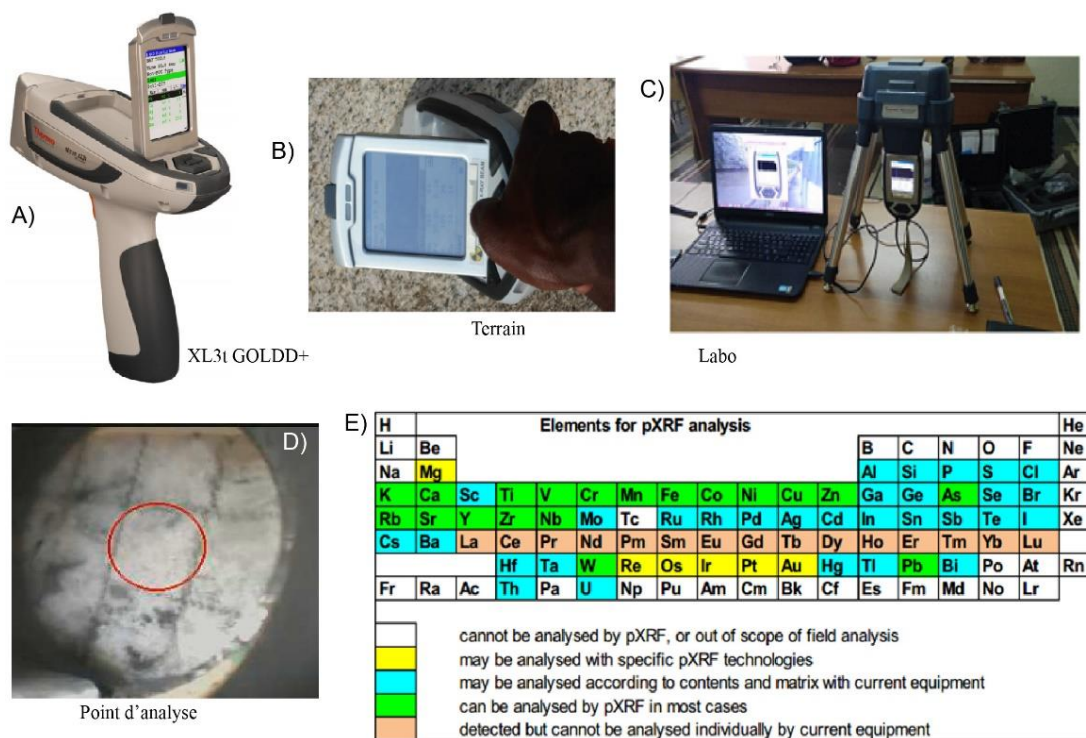


Fig. 2. A, B, C-Photographies du spectromètre portable de fluorescence x. D-Point d'analyse du pXRF. E- Eléments accessibles par les analyses FPXRF

2.2 INTERFERENCES

Les interférences rencontrées en spectrométrie de fluorescence X sont connues depuis longtemps [7-10], les principales sont dues aux:

- Effets physiques de la matrice (taille des particules, homogénéité, effet de surface);
- Humidité et porosité de l'échantillon;
- Effets chimiques de la matrice (diminution ou augmentation de l'intensité d'une raie d'un élément causée par la présence d'un autre élément);
- Interférences entre les raies (interférence $K\alpha/K\beta$) et
- Interférences entre les raies K/L, K/M et L/M.

Le logiciel intégré dans le spectromètre de fluorescence X tient compte des interférences entre les différents éléments chimiques pour le calcul des teneurs mais il ne permet pas toujours de toutes les compenser et les teneurs de certains de ces éléments sont sous ou surestimées par rapport aux teneurs réelles. Dans le cas des interférences entre les raies K/L, K/M et L/M, celles-ci apparaissent quand, par exemple, la raie $K\alpha$ d'un élément 1 chevauche la raie $L\alpha$ d'un autre élément 2 (Fig. 3). Pour pouvoir déterminer la concentration exacte des éléments 1 et 2, il est possible d'utiliser les raies $K\beta$ et $L\beta$ de ces mêmes éléments. En utilisant des raies de moindre intensité, l'appareil de mesure perd en sensibilité.

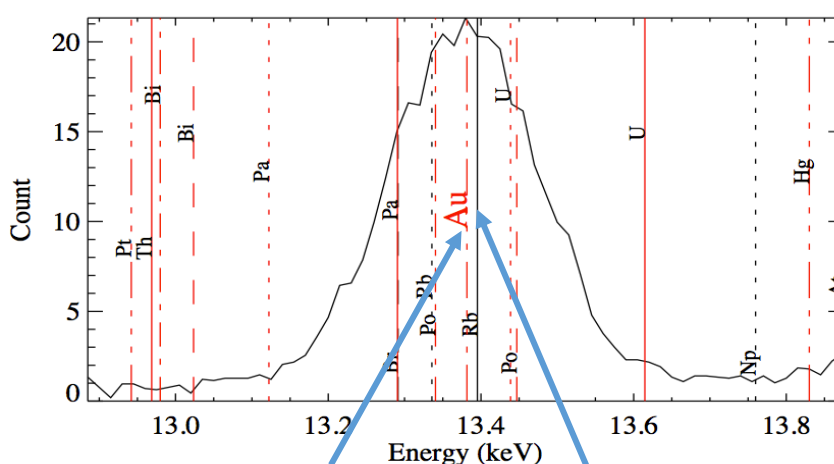


Fig. 3. Possible interférence entre Au, Rb et U vers 13.4 keV

2.3 UTILITE DE LA PXRF SUR LE TERRAIN

Sur le terrain comme étude préliminaire, nous analysons à la pXRF les minéraux des granites et pegmatites. Les analyses étaient plus portées sur les micas d'autant plus que ces minéraux sont assez de grande taille (1 à 3 mm dans les granites, plusieurs centimètres dans la pegmatite) et aussi du fait que les plus fortes teneurs en certains éléments caractéristiques (Nb et Ta) des granites fertiles étaient obtenues par les analyses de ces minéraux. Les micas étant donc d'excellents traceurs des minéralisations en Nb-Ta (lorsque la roche n'est pas minéralisée en oxydes de Nb-Ta, ces métaux sont concentrés dans les micas), nous avons ciblé les analyses pXRF sur les micas. A la pXRF, la zone d'analyse de 8 et 3 mm de diamètre ne permet pas d'analyser un minéral en particulier, mais un mélange de minéraux. Si la proportion de micas dans l'analyse est connue, même approximativement, il est possible d'obtenir des analyses pXRF représentatives des micas, surtout pour certains éléments comme Nb-Ta qui ne sont présents très souvent que dans les micas. Dans les placers, des analyses ont été également faites sur les oxydes de Nb-Ta prélevés et cela nous a permis de faire la distinction entre la colombite et la tantalite.

2.4 TECHNIQUE ANALYTIQUE DE ROCHE AU LABORATOIRE ET CARTOGRAPHIE GEOCHIMIQUE

Cette technique a pour objectif d'arriver à déterminer la composition chimique d'un échantillon de roche sans le broyer au préalable.

2.4.1 PREPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Au laboratoire, sur les échantillons de roches prélevés, plusieurs travaux sont effectués:

- Réalisation d'une grille, au crayon à papier au criterium (mine la plus fine possible) sur le sucre (Fig. 4): sur les sucres de roches coupés pour la confection de lames minces, nous traçons des grilles de mailles 3x3 mm (Fig. 4A) Cette grille servira de repère pour les mesures FPXRF (Field Portable X-Ray Fluorescence).

- La grille est prise en photo. Noter sur la photographie les lignes avec des lettres majuscules (A, B, C, D, etc...), et les colonnes avec des chiffres. Chaque mesure FPXRF doit pouvoir être identifié avec un code unique dans l'ordre lettre+nombre (ex: A4, pour 1^{ère} ligne 4^{ème} colonne) (Fig. 4A).
- Réalisation des mesures FPXRF: sur chaque maille de la grille, des mesures à la pXRF sont effectuées afin de mieux apprécier la distribution des éléments chimiques à l'échelle du sucre de roche. C'est ce qui permet également d'apprécier la distribution de Ta et de Nb dans les minéraux porteurs tels que les micas, l'ilménite, le rutile. Chaque mesure est enregistrée avec sa position dans le champ « SAMPLE » lors de la saisie des paramètres d'acquisition.

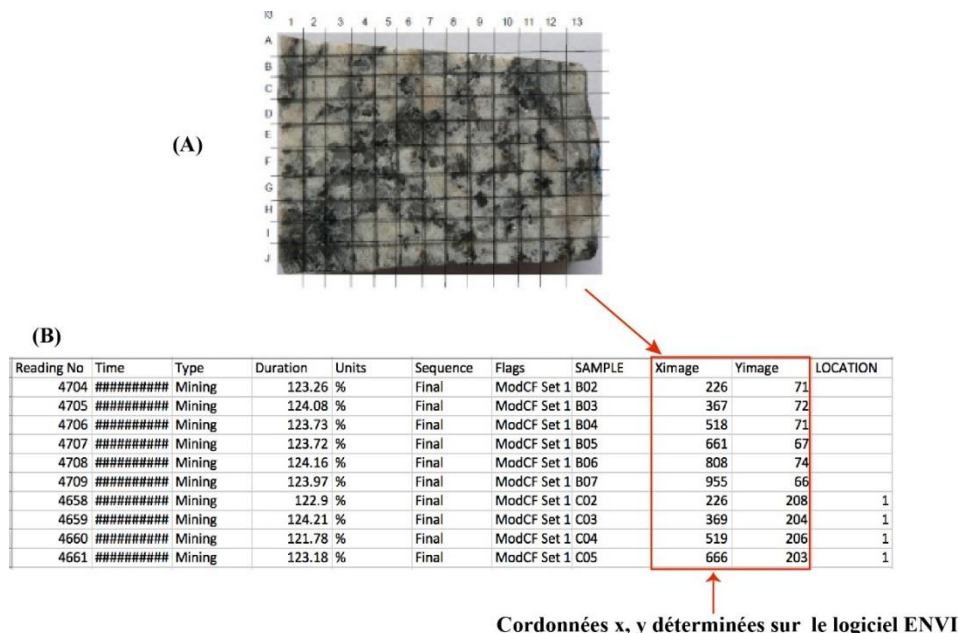


Fig. 4. A- Grilles de mailles 3x3 mm sur le sucre de roche. B-Présentation du fichier FPXRFgrid.csv

2.4.2 TRAITEMENT INFORMATIQUE DES MESURES

- Exportation des mesures FPXRF au format csv. On vérifie que la colonne « SAMPLE » comporte bien la position des mesures notées avec une lettre et un nombre. Ce fichier est nommé ici **FPXRFgrid.csv** pour pouvoir y faire référence dans la suite du document.
- Afin de réaliser une reprojexion des données FPXRF précise sur la grille tracée manuellement, et donc irrégulière, il est nécessaire de prendre les coordonnées du centre de chaque case de la grille. Pour cela, on procède de la manière suivante:
 - Découper la photo du sucre avec la grille de manière à couvrir la zone de mesure. Il est possible d'inclure une petite marge, de manière à être sûr de bien couvrir toute la zone de mesure FPXRF. Cette photo doit être enregistrée au format jpeg. On la nomme ici **grid.jpg** pour y faire référence dans la suite du document.
 - Ouvrir la grille sous un logiciel de traitement d'image (ENVI, ou SNAP) et déterminer les coordonnées x et y en pixel du centre de chaque case (Fig. 4B).
 - Ajouter deux colonnes au fichier FPXRFgrid.csv après SAMPLE.
- Exécution du programme FPXRFgrid.py sur Python faisant appel aux routines stockées dans le fichier FPXRF.py.
- Les fenêtres contenant les reprojexion des concentrations chimiques sur l'image du sucre s'ouvre. Les graphiques peuvent être sauvegardés selon différents format (jpg, png, pdf, etc...).

3 RESULTATS ET DISCUSSIONS

3.1 CARTOGRAPHIE DES ELEMENTS CHIMIQUES A L'ECHELLE DU SUCRE DE ROCHE

Comme expliqué dans la partie méthodologie, les analyses effectuées sur les mailles réalisées sur les sucres de roche, permettent d'obtenir les teneurs des différents éléments chimiques à l'échelle du sucre, de cartographier la distribution des éléments en trace (Fig. 5) et de les corrélérer avec la minéralogie. Cette technique permet donc à un faible coût de se faire une idée de la répartition des teneurs des éléments chimiques

dans la roche à l'échelle du sucre de roche. Ce qui nous permet de localiser au préalable les endroits où un élément intéressant pourrait se situer. C'est l'exemple du Nb et Ta dont les minéraux hôtes sont attribués aux micas.

Sur les grilles réalisées sur les sucres de roches (granites), ont été effectuées au total 86 mesures pXRF (Tableau 1). Les échantillons ayant servis d'essai sont les granites IS03 et IS24. La moyenne des 86 analyses pour chaque élément a été comparée par les teneurs de ces éléments obtenues par ICP-MS. Les résultats sont ainsi présentés sous forme d'histogramme (Fig. 6). Ainsi à l'aide des diagrammes de corrélation (Fig. 6), nous constatons que les analyses roches totales (ICP-MS) des granites sont comparables à la moyenne des analyses pXRF réalisées sur des sucres de ces mêmes échantillons.

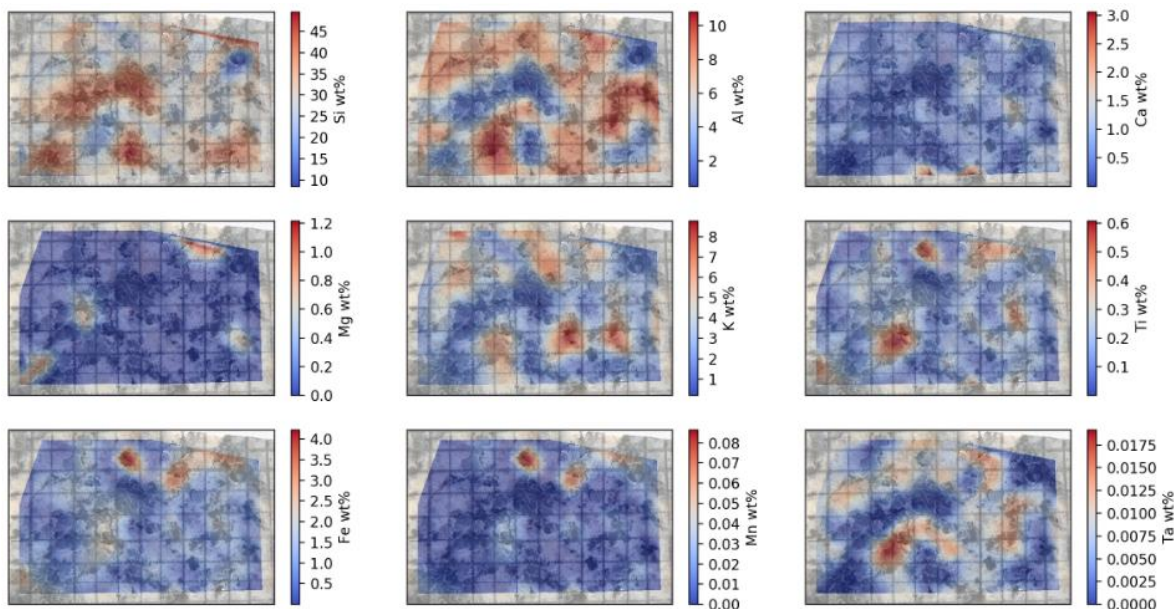


Fig. 5. Cartographie réalisée à l'échelle d'un sucre de granite montrant la distribution des éléments chimiques (granite IS03)

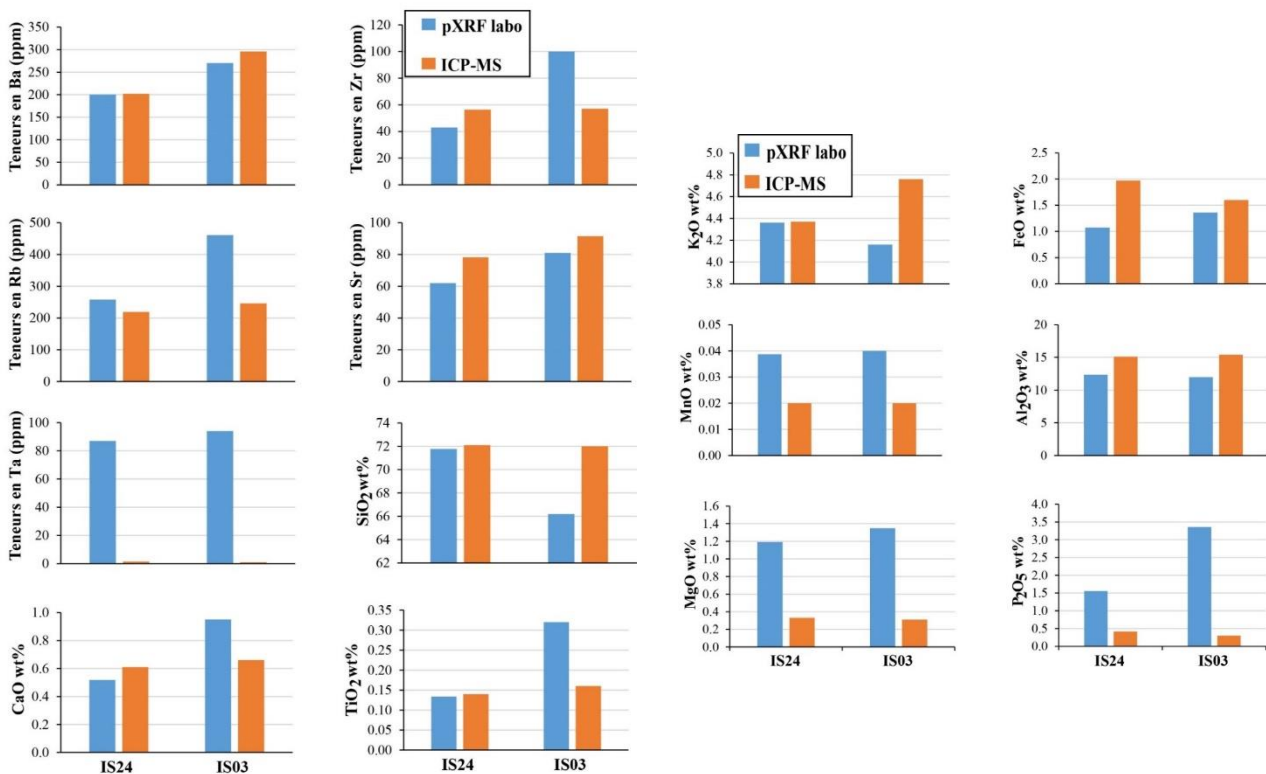


Fig. 6. Comparaison entre la moyenne de 86 analyses FPXRF réalisées sur des sucres de roches avec l'analyse roche totale ICP-MS des mêmes échantillons (IS24, IS03)

Tableau 1. Moyenne de 86 analyses FPXRF réalisées sur les sucres de granites et résultats des analyses ICP-MS

		IS24	IS03
SiO ₂	pXRF	71,77	66,19
	ICP-MS	72,1	72
Al ₂ O ₃	pXRF	12,34	12
	ICP-MS	15,1	15,4
CaO	pXRF	0,52	0,95
	ICP-MS	0,61	0,66
K ₂ O	pXRF	4,36	4,16
	ICP-MS	4,37	4,76
FeO	pXRF	1,07	1,36
	ICP-MS	1,97	1,6
MgO	pXRF	1,19	1,35
	ICP-MS	0,33	0,31
MnO	pXRF	0,04	0,04
	ICP-MS	0,02	0,02
TiO ₂	pXRF	0,13	0,32
	ICP-MS	0,14	0,16
P ₂ O ₅	pXRF	1,56	3,36
	ICP-MS	0,42	0,3
Ba	pXRF	200	270
	ICP-MS	202	296
Zr	pXRF	43	100
	ICP-MS	56,4	57,1
Sr	pXRF	62	81
	ICP-MS	78,2	91,6
Rb	pXRF	258	461
	ICP-MS	219,2	246,1
Ta	pXRF	87	94
	ICP-MS	1,5	1

3.2 FIABILITE DES ANALYSES PXRF PAR COMPARAISON AUX ANALYSES ROCHE TOTALE PAR ICP-MS

Afin de vérifier la fiabilité des analyses pXRF, nous avons sélectionné 13 échantillons de poudre de granites qui ont été analysés par la méthode de l'ICP-MS au bureau Veritas à Vancouver au Canada [4]. Sur ces échantillons, ont été effectuées au laboratoire des analyses pXRF en mode soil et mining (3 mm et 8 mm; Tableau 2). Ce type d'exercice nous permet ainsi de vérifier la fiabilité de la méthode pXRF. Les résultats des analyses ainsi obtenus sont présentés sous forme d'histogramme (Fig. 7 et 8).

Les histogrammes de certains éléments montrent que les teneurs en certains éléments données par les analyses pXRF sont satisfaisantes. En effet les teneurs en ces éléments sont très proches de leurs valeurs obtenues par ICP-MS. Il s'agit de Ba, Rb, Sr, Fe, Ca, K, Si, Ti et Mn. On constate à travers ces histogrammes que le mode soil c'est-à-dire la calibration qui permet de quantifier la majorité des éléments en traces permet d'obtenir des teneurs plus satisfaisantes en certains éléments tels que Ba, Zr, Rb et Sr par rapport au mode mining. Le mode mining de diamètre 3 mm donne des teneurs en Fe, Ca et K plus proches de celles obtenues par ICP-MS, par contre les teneurs satisfaisantes en Si sont données par le mode mining 8 mm. Il apparaît donc nécessaire pour des analyses pXRF de tenir compte de ces critères. On peut cependant constater que certains éléments présentent des teneurs sous-estimées ou surestimées lorsqu'ils sont analysés par pXRF. Les teneurs obtenues par fluorescence X sur les poudres sont sous-estimées de 25 % pour Al et surestimées entre 25 et 33 % pour P. Concernant Mg, les teneurs sont surestimées d'environ 70 % par les analyses pXRF sur les granites alors que sur la poudre de la granodiorite (DAL06) elles sont sous-estimées d'environ 48 %. Ce qui nous permet de dire ainsi que ces imprécisions dans l'acquisition des données pXRF de Mg sont dues aux phénomènes d'interférences. En effet, Mg n'est pas correctement quantifié à cause de sa faible teneur mais également à cause du fait qu'il émet dans de mêmes longueurs d'ondes que As, Ge et Se qui ont tendance à créer des interférences pendant l'analyse. Le Ta également est surestimé par les analyses pXRF à cause de sa faible teneur dans les échantillons analysés mais également de l'abondance de certains éléments tels que Si et Rb avec qui il interfère.

Tableau 2. Analyses FPXRF et ICP-MS réalisées sur les poudres de granites d'Issia

W%		IS03	IS14	IS24	IS25	DAL20	IS18	DAL05	DAL09	DAL11	DAL12	DAL13	DAL15	DAL06
SiO ₂	Min_8	71,19	72,69	71,22	73,1	72,38	70,26	71,84	69,23	70,69	71,7	73,54	72,38	63,41
	Min_3	68,29	70,74	70,04	69,8	69,05	68,78	71,03	67,43	69	70,01	70,06	69,05	61,53
	Rt	72	72,6	72,1	72,9	71,9	71,9	74,8	72,7	73,9	73	73,5	71,9	64
Al ₂ O ₅	Min_8	11,68	11,19	11,29	11,34	11,75	11,04	10,14	10,85	10,9	11,25	11,63	11,75	11,72
	Min_3	10,72	10,34	10,61	10,98	10,59	10,62	9,82	10,27	9,99	10,42	10,51	10,59	10,97
	Rt	15,4	14,4	15,1	14,5	15	15,1	13,7	14,9	14,8	14,6	14,6	15	14,6
K ₂ O	Min_8	4,27	4,34	3,94	4,53	4,3	4,15	3,88	3,8	3,86	3,32	4,57	4,3	2,11
	Min_3	4,69	4,76	4,3	5	4,69	4,61	4,36	4,18	4,21	3,62	4,99	4,69	2,21
	Rt	4,76	4,76	4,37	4,88	4,81	4,67	4,33	4,22	4,44	3,63	5,13	4,81	2,22
CaO	Min_8	0,6	0,65	0,56	0,55	0,58	0,62	0,73	1,09	0,64	1,18	0,54	0,58	4,29
	Min_3	0,62	0,67	0,57	0,57	0,58	0,64	0,78	1,11	0,62	1,2	0,53	0,58	4,53
	Rt	0,66	0,71	0,61	0,61	0,63	0,7	0,81	1,19	0,68	1,26	0,59	0,63	4,47
FeO	Min_8	1,41	1,71	1,76	1,46	1,54	1,55	1,18	1,43	0,91	1,48	1,29	1,54	4,76
	Min_3	1,51	1,81	1,87	1,56	1,66	1,69	1,23	1,54	0,98	1,6	1,33	1,66	5,06
	Rt	1,6	1,94	1,97	1,68	1,72	1,8	1,38	1,64	1,06	1,75	1,47	1,72	5,24
MnO	Min_8	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,07
	Min_3	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,08
	Rt	0,02	0,02	0,02	0,03	0,02	0,03	0,02	0,02	0,03	0,03	0,02	0,02	0,09
MgO	Min_8	0,81	0,69	0,82	0,72	0,72	0,72	0,65	0,7	0,69	0,64	0,7	0,72	2,38
	Min_3	1,11	1,04	1,12	1,25	0,92	1,29	1,08	1,01	0,92	1,07	1,01	0,92	2,31
	Rt	0,31	0,34	0,33	0,21	0,34	0,36	0,13	0,37	0,15	0,39	0,21	0,34	4,61
TiO ₂	Min_8	0,12	0,12	0,11	0,06	0,13	0,17	0,03	0,16	0,05	0,17	0,09	0,13	0,43
	Min_3	0,12	0,12	0,11	0,06	0,13	0,18	0,04	0,17	0,05	0,18	0,09	0,13	0,42
	Rt	0,16	0,15	0,14	0,07	0,17	0,23	0,06	0,19	0,08	0,22	0,12	0,17	0,48
P ₂ O ₅	Min_8	0,41	0,5	0,59	0,66	0,52	0,54	0,18	0,19	0,15	0,15	0,18	0,52	0,55
	Min_3	0,38	0,5	0,58	0,63	0,5	0,5	0,21	0,21	0,16	0,17	0,16	0,5	0,56
	Rt	0,3	0,4	0,42	0,51	0,41	0,4	0,11	0,08	0,1	0,07	0,1	0,41	0,4

Min_8= mode mining à 8 mm; Min_3= mode mining à 3 mm; Rt= Roche totale

Tableau 3. (Suite)

ppm		IS03	IS14	IS24	IS25	DAL20	IS18	DAL05	DAL09	DAL11	DAL12	DAL13	DAL15	DAL06
Ba	Min_8	140	156,67	98	98,33	135	185	237,14	390	178	330	216,67	135	902,5
	Min_3	140	147,5	108	112	150	156	254	400	186	340	228	150	930
	Soil	204,08	183,01	100,83	112,18	201,44	316,48	347,19	678,97	303,78	548,13	300	201,44	1408,53
	Rt	296	312	202	223	258	301	453	655	279	617	399	258	1586
Zr	Min_8	50	60	50	30	60	100	80	102	32	130	60	60	205
	Min_3	58	65	50	34	68	108	96	105	38	142	70	68	232
	Soil	57,48	67,87	53,58	35,82	69,29	118,7	88,69	111,23	37,2	143,09	67,55	69,29	217,72
	Rt	57,1	71,2	56,4	36,4	71,1	109,3	99,7	114,1	37,9	147	75,2	71,1	228,3
Sr	Min_8	60	70	50	60	60	60	144,29	160	80	170	78,33	60	842,5
	Min_3	70	80	54	70	70	66	160	175	88	184	80	70	912
	Soil	89,49	103,15	70,21	87,44	87,39	83,08	200,52	219,93	111,00	231,72	104,54	87,39	1188,89
	Rt	91,6	107,6	78,2	89,9	93,2	79,4	223	242	121	255	113	93,2	1272
Rb	Min_8	280	243,33	240	308,33	305	442,5	140	226	248	178,57	270	305	177,5
	Min_3	288	255	254	326	318	464	152	230	262	186	288	318	188
	Soil	262	229,89	224,61	284,96	286,54	414,79	137,17	211,57	230,12	168,00	253,92	286,54	168,46
	Rt	246,1	213,8	219,2	265,9	286,1	390,7	141,5	216,8	231,2	173,3	266,5	286,1	170,9
Ta	Min_8	40	31,67	42	41,67	46,25	35	42,86	50	52	48,57	58,33	46,25	42,5
	Min_3	76	72,5	70	74	68	92	68	65	84	82	88	68	70
	Soil													
	Rt	1	1,1	1,5	11,6	1,1	0,6	0,3	0,8	1	0,6	1,2	1,1	0,6

Soil= mode soil

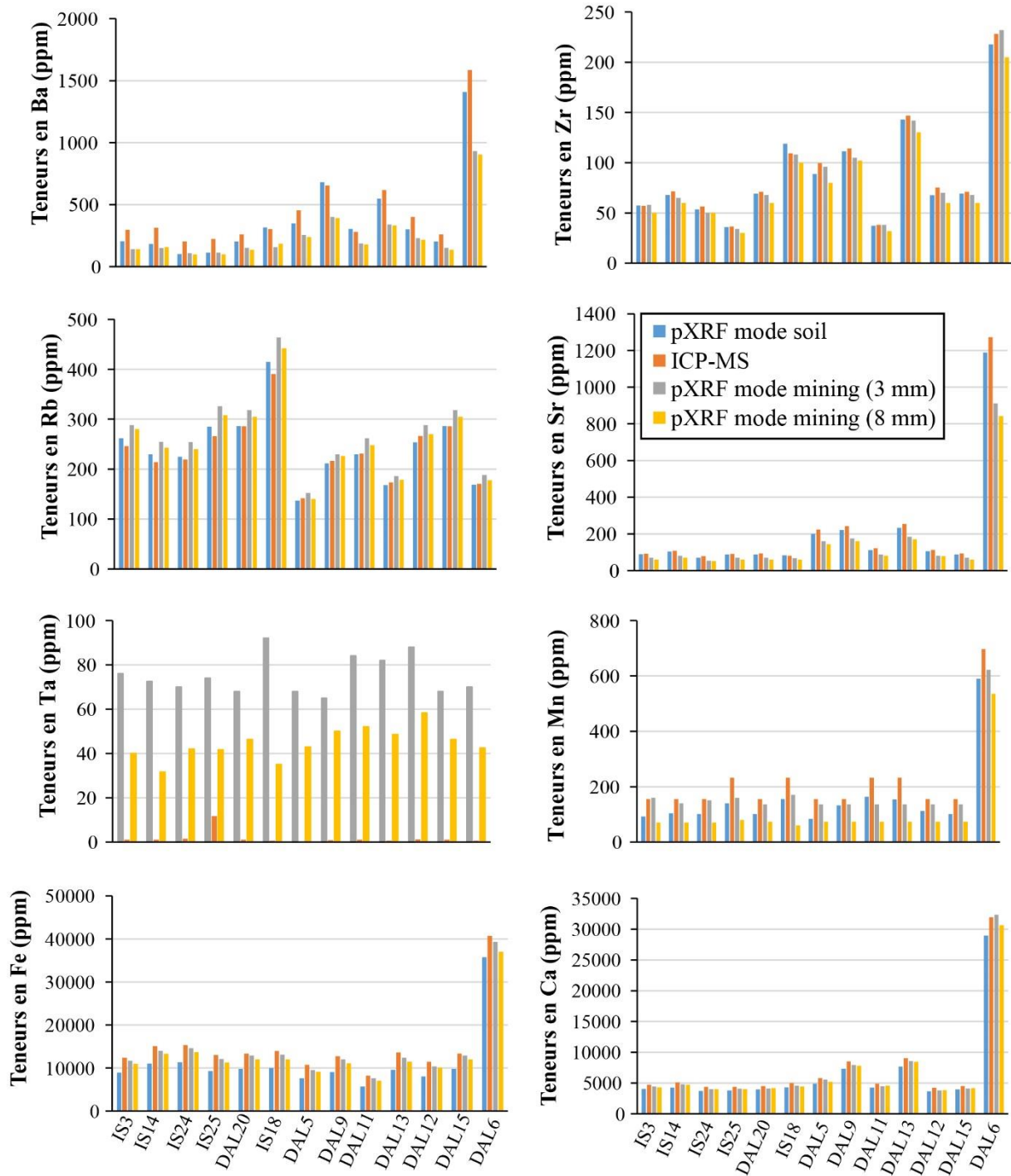


Fig. 7. Comparaison entre la moyenne des analyses FPXRF réalisées sur les poudres de roches avec l'analyse roche totale par ICP-MS

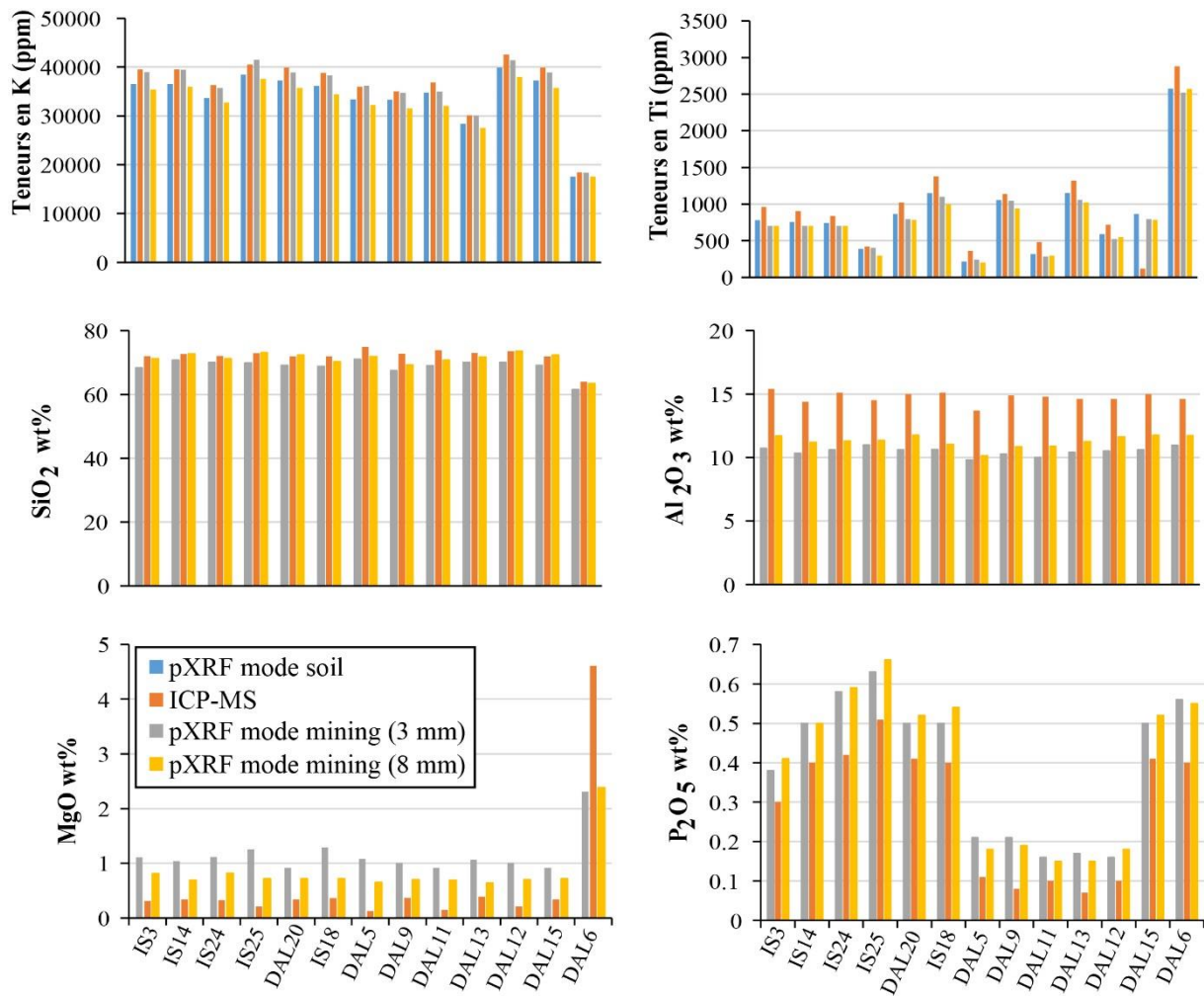


Fig. 8. Comparaison entre la moyenne des analyses FPXRF réalisées sur les poudres de roches avec l'analyse roche totale par ICP-MS

3.3 CARACTERISATION DES GRANITES ET PEGMATITES

Après les analyses sur le terrain ainsi qu'au laboratoire des granites et pegmatites à la pXRF, nous avons après cela tenté de calculer les compositions normatives en micas de chaque analyse effectuée ainsi que les concentrations en Nb-Ta correspondantes (Fig. 9). Dans les micas, Nb et Ta peuvent atteindre plusieurs centaines de ppm dans des pegmatites minéralisées. Les analyses pXRF montrent des valeurs allant jusqu'à 700 ppm de Ta. La teneur en Ta augmente avec le taux de micas des roches analysées, ce qui signifie que Ta évolue avec le pourcentage de mica analysé (Fig. 9).

Les diagrammes des rapports K/Cs v Cs, K/Rb v Cs et K/Rb v Rb des granites et ceux des minéraux de micas des granites et de la pegmatite trouvée hors des champs des granites (Fig. 10A, B et C) montrent des signes d'une évolution progressive dans la mise en place des granites et des pegmatites. Pour une analyse fiable de ces données, il faudra faire plus de mesures sur les micas des granites et pegmatites.

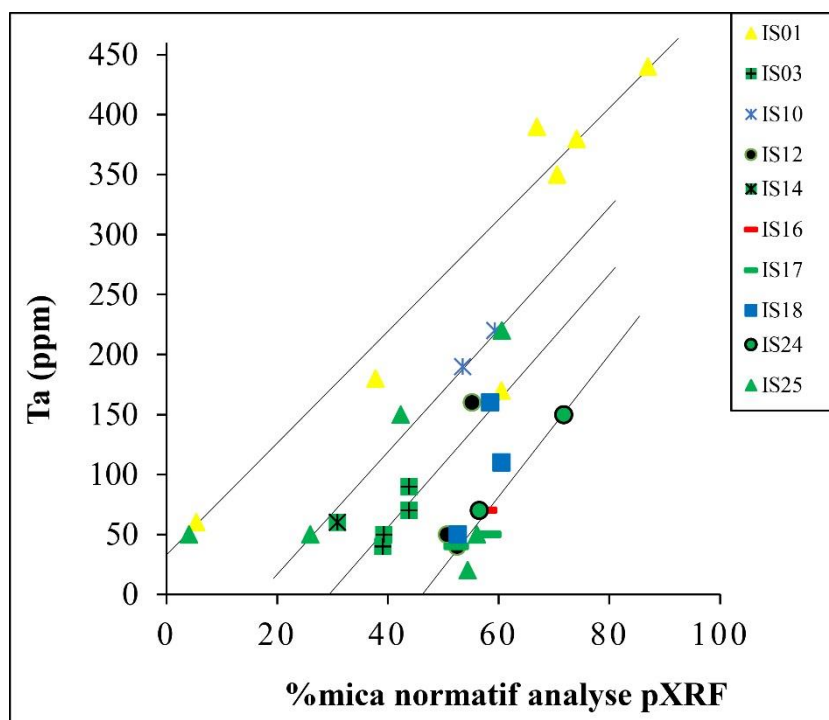


Fig. 9. Concentration de Ta en fonction du fractionnement des micas. IS01=Pegmatite, IS03=Granite, IS10=Tourmaline, IS12=Granite, IS13=Pegmatite, IS14=Granite, IS16=Granite, IS17=Granite, IS18=Granite, IS23=Tourmaline, IS24=Granite, IS25=Granite et Pegmatite

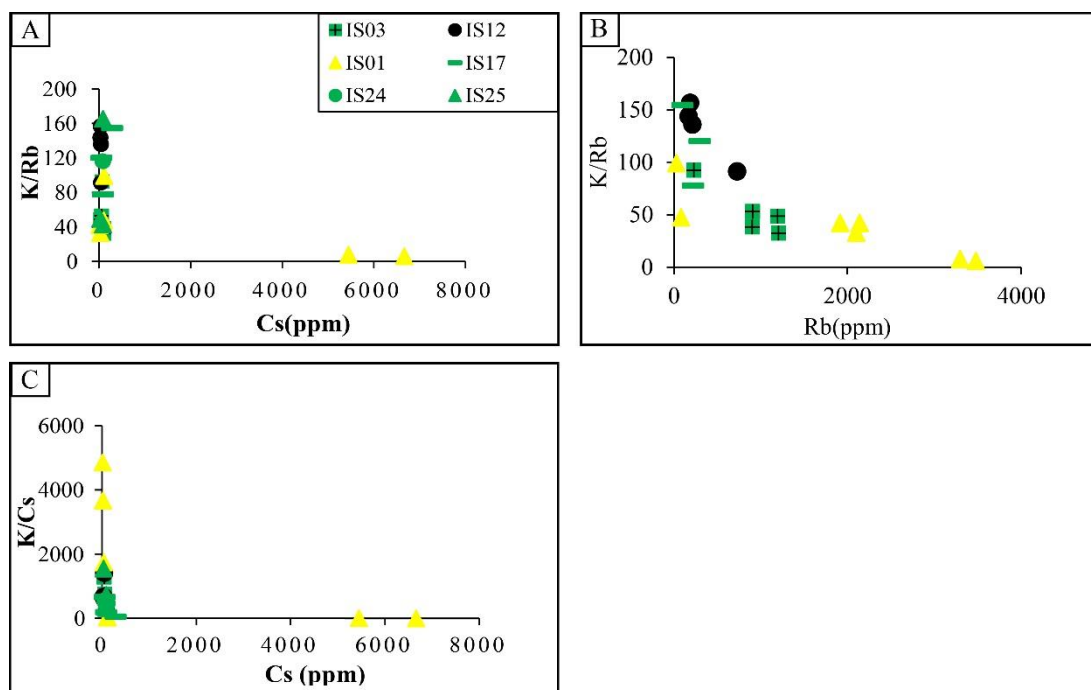


Fig. 10. Variation du rapport K/Rb en fonction de Cs (A) et Rb (B) et K/Cs en fonction de Cs (C) des micas des granites et pegmatite d'Issia analysés à la FPXRF

3.4 CARACTERES CHIMIQUES ET REPARTITION SPATIALE DES MINERAUX DE Nb-Ta

La mise en évidence du caractère génétique entre les minéraux de Nb-Ta rencontrés dans les placers alluvionnaires et les pegmatites de type C et D [6] ainsi que la très faible variation dans la composition chimique et texturale de ces minéraux ont fourni un moyen d'approcher le problème lié à la répartition spatiale des granitoïdes autour des placers colombo-tantalifères. En effet, une étude d'un nombre suffisant

d'échantillons devrait permettre non seulement de compléter le schéma évolutif de la paragenèse, mais aussi de reconnaître ses éventuelles variantes. Enfin, il était logique d'espérer qu'une telle étude conduirait à établir le lien entre l'évolution pétrogénétique et la métallogénie.

Les échantillons prélevés dans les différents placers localisés dans la région d'Issia ont dans un premier temps été analysés par la FPXRF sur le terrain et en laboratoire avant d'être soumis dans un deuxième temps à des analyses plus poussées en laboratoire par les méthodes tels que le MEB et la microsonde (EPMA). Les analyses FPXRF des minéraux de Nb-Ta sont reportées dans le diagramme des minéraux du groupe columbite (MGC, Fig. 11c). Dans ce diagramme, les rapports Ta/Nb et Mn/Fe qui sont les indicateurs de fractionnement de ces minéraux, permettent de distinguer les différentes localités et donc de suggérer que ces minéraux seraient des produits d'altération de pegmatites différentes. De plus, l'étude détaillée d'un des horizons de placer révèle une composition homogène entre les différents grains de coltan à travers tout l'horizon, ce qui permet de conclure que ces horizons correspondent à des filons ou des niveaux de pegmatite en place et qu'il n'y a pas eu de mélange entre eux. L'instrument a donc permis de mettre en évidence un champ de pegmatites avec une variabilité de composition, résultat qui sont plus étayés avec les analyses MEB et EPMA plus fiables par les travaux de [4] (Fig. 11a-b). Ainsi donc avec la FPXRF sur le terrain nous avons pu faire la distinction entre la columbite et la tantalite et vérifier si les placers avaient hérités des produits d'altération de différents types de pegmatites.

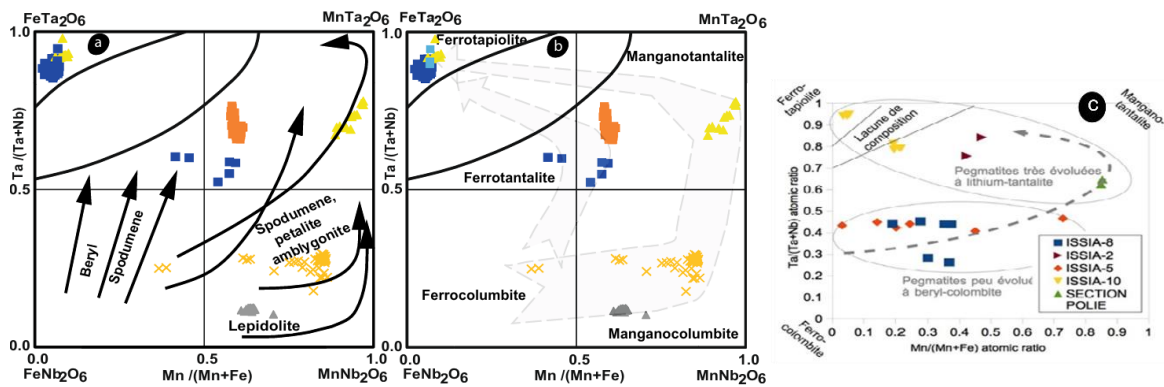


Fig. 11. Analyses des colombo-tantalites des placers d'Issia dans le quadrilatère de la columbite, montrant un modèle d'évolution typique d'un champ de pegmatites évoluant de corps peu évolués à beryl-columbite à des corps très évolués enrichis en lithium et tantalite. La section polie est une tantalite de contrôle analysée en laboratoire. a et b sont issus de [4] et caractérisent des analyses de laboratoire plus poussées. c-caractérise les analyses faites par pXRF

4 CONCLUSION

La FPXRF a permis une reconnaissance rapide sur le terrain des granites fertiles ainsi que des minéraux de Nb-Ta dans les placers. Elle permet au final un gain de temps important. L'instrument a permis de mettre en évidence un champ de pegmatites avec une variabilité compositionnelle, résultat qui traditionnellement aura nécessité le transport des échantillons, et une analyse chimique plus longue. Les analyses à l'échelle du sucre de roche permettent non seulement de faire une cartographie géochimique des éléments présents dans les minéraux des roches mais également nous donnent la possibilité à moindre coût de faire une analyse roche totale des affleurements observés. Les résultats des différentes analyses ICP-MS et pXRF montrent que la fluorescence x portable est une solution pour la recherche minière.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été soutenu par le projet T2GEM (Technologies Géophysiques et Géochimiques pour l'Exploration Minière). Nous remercions l'Institut de Recherche et de Développement (IRD) pour avoir soutenu les visites de D. Baratoux et M. Van Lichtervelde à l'UFHB entre 2015 et 2022.

CONFLITS D'INTERETS

Les auteurs déclarent qu'il n'y a aucun conflit d'intérêts concernant la publication de cet article.

REFERENCES

- [1] Bruno Lemièrre, 2018. A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 188, 350–363.
- [2] Bosco, G.L., 2013. Development and application of portable, hand-held X-ray fluorescence spectrometers. James L. Waters symposium 2012 report. *Trends Anal. Chem.* 45, 121–134.
- [3] Joseph, B.K., Nicaise, K.A., Roland, K.B. and Yacouba, C., 2021. Pétrographie et géochimie des granitoïdes d'Issia (Centre-Ouest de la Côte d'Ivoire). *European Scientific Journal ESJ*, 17, 287-305. <https://doi.org/10.19044/esj.2021.v17n17p287>.
- [4] Brou, J.K., Van Lichtervelde, M., Kouamelan, N.A., Baratoux, D. and Thébaud, N. (2022) Petrogenetic Relationships between Peraluminous Granites and Li-Cs-Ta Rich Pegmatites in South Issia Zone (central-West of Côte D'Ivoire): Petrography, Mineralogy, Geochemistry and Zircon U-Pb Geochronology. *Mineralogy and Petrology*, 116, 443-471. <https://doi.org/10.1007/s00710-022-00790-2>.
- [5] Brou, K.J., Kouamelan, A.N. and Teha, K.R. (2024) Geochemistry of Micas from Issia Granite Complex: A Marker of Geodynamic Evolution. *Open Journal of Geology*, 14, 787-804. <https://doi.org/10.4236/ojg.2024.148034>.
- [6] Allou, A.B., Lu, H.Z., Guha, J., Naho, J., Carignan, J., Pothin, K. and Yobou, R., 2005. Une Correlation Genetique entre les Roches Granitiques, et les Depots Eluvionnaires, Colluvionnaires et Alluvionnaires de Columbo-Tantalite d'Issia, Centre-Ouest de la Cote d'Ivoire. *Exploration and Mining Geology*, 14, 61-77. <https://doi.org/10.2113/gsemg.14.1-4.61>.
- [7] Jenkins R., De Vries J.L. (1968). *Practical X-ray spectrometry*. Second edition, Philips Technical Library, Springer-Verlag Inc. 190p.
- [8] Bertin E.P. (1971). *Principles and practice of X-ray spectrometric analysis*. Plenum Press, 679p.
- [9] Jenkins R. (1976). *An introduction to x-ray spectrometry*. Philips Electronic Instruments, Heyden, 163p.
- [10] Lachance G.R. and Claisse F. (1995). *Quantitative X-ray fluorescence analysis, theory and application*. John Wiley and Sons Inc., 402p.