Développements chimiques et instrumentaux en géochimie, en vue des analyses isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd. Application à la géochronologie des roches métamorphiques de haute pression.

Brieuc Le Fèvre

▶ **To cite this version:**

Brieuc Le Fèvre. Développements chimiques et instrumentaux en géochimie, en vue des analyses isotopiques Lu-Hf et Sm-Nd. Application à la géochronologie des roches métamorphiques de haute pression.. Autre. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2002. Français. NNT : . tel-00003563

HAL Id: tel-00003563

https://theses.hal.science/tel-00003563

Submitted on 14 Oct 2003

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

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

Numéro d'ordre: D.U. 1351

UNIVERSITE BLAISE PASCAL
(UFR de Recherche Scientifique et Technique)

ECOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N°

THESE

Présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITE
(Spécialité: Géochimie)

Par Brieuc LE FEVRE
Diplômé d'Etudes Approfondies

DEVELOPPEMENTS CHIMIQUES ET INSTRUMENTAUX EN GEOCHIMIE, EN VUE DES ANALYSES ISOTOPIQUES LU-HF ET SM-ND. APPLICATIONS A LA GEOCHRONOLOGIE DES ROCHES METAMORPHIQUES DE HAUT DEGRE.

Soutenue publiquement le 15 mai 2002, devant la commission d'examen:

BLICHERT-TOFT Janne	CNRS, Ecole Normale Supérieure de Lyon	Président
PIN Christian	CNRS, Université Blaise Pascal	Directeur de thèse
BIRCK Jean-Louis	CNRS, Institut de physique du Globe de Paris	Rapporteur
BRIQUEU Louis	CNRS, Université de Montpellier II	Rapporteur
MAYER Vladimir	CNRS, Université Blaise Pascal	Examinateur

Remerciements

Parmi les gens que je dois remercier tout particulièrement, il y a, sans ordre de préséance, Philippe Telouk, pour m'avoir initié à l'analyse par MC-ICP-MS, et surtout pour m'avoir fait confiance au point de me laisser seul avec le P54 pendant parfois deux jours et une nuit. Je dois aussi beaucoup à Sylviane Joannon, pour l'initiation qu'elle a bien voulu me donner sur le PQ2+, dans une période pourtant difficile pour elle. Je tiens aussi à remercier Malcolm Roberts, pour le fastidieux travail de séparation de minéraux qu'il a fait sur les granulites d'Autriche. Je dois également un grand merci à la famille de Maurice Roques, ancien directeur du Laboratoire Magmas et Volcans (à une période où c'était encore l'URA 10), pour le geste financier qu'ils ont eu à mon égard, en tant que continuateur du travail de leur parent. La venue d'une petite manne financière inattendue est toujours une agréable surprise pour un étudiant en thèse avec charge de famille.

Sans les nommer (ils se reconnaîtront), je tire un grand coup de chapeau à tous les personnels techniques et administratifs, qui passent leur temps à accommoder nos petits caprices quotidiens et nos urgences plus ou moins feintes.

La liste est encore longue des personnes à qui je dois un petit quelque chose, tous celles et ceux que je ne peux citer individuellement, les gens du quotidien, qui vous aident sans forcément en avoir l'air, soit qu'ils changent une bouteille d'argon vide, ou qu'ils remplissent un bidon d'eau, ou qu'ils soient simplement là, à créer une ambiance bon enfant, propice à un travail fait dans la joie. Parmi ces derniers, mes collègues Thésards (ou Etudiants-Chercheurs, ou encore Doctorants, ou Etudiants de troisième cycle, peu importe leur dénomination) ont eu une participation importante, en maintenant, bon an mal an, des relations amicales et sincères entre nous, par delà les clivages d'équipe et les clivages de promotions.

Enfin, la liste ne serait pas complète si je n'évoquais pas ma propre famille, parents, conjoint et enfants, qui ont cru en moi tout au long de mes études universitaires, et sans qui, sans doute, je ne serai pas parvenu à ce résultat.

A tous, un grand merci.

Table des matières

Table des matières **3**

Introduction générale **9**

PREMIERE PARTIE: La méthode de Dilution Isotopique **11**

Les principes et applications de la dilution isotopique **12**

Dilution isotopique et spectrométrie de masse à source plasma: une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces (article) **13**

Isotope dilution with matrix element removal: a key for high-precision, high-accuracy trace analysis of geological samples using ICP-Mass Spectrometry (article) **30**

Determination of Zr, Hf, Th, and U by Isotope Dilution and ICP - Quadrupole Mass Spectrometry after concomitant separation using Extraction Chromatography (article) .. **52**

DEUXIEME PARTIE: Géochimie isotopique conjointe Sm-Nd et Lu-Hf. **68**

A Développement et caractérisation d'une nouvelle méthode de séparation chimique en vue de la géochronologie comparée Sm-Nd et Lu-Hf **69**

-I- Les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf: présentation et paramètres naturels **69**
1) Le système Sm-Nd 69
2) Le système Lu-Hf 70

-II- Les traceurs et leur caractérisation. **71**
1) Traceur mixte ^{149}Sm-^{150}Nd 71
2) Traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf 72
a) Préparation du traceur 72
a-1) Réactifs 72
a-2) Préparation du traceur 72
b) Préparation d'un normal mixte Lu-Hf 73
c) Séparation du traceur en vue de sa caractérisation 74
d) Mesure du rapport ^{176}Hf/^{177}Hf$_t$ dans le traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf 75
d-1) 1ère détermination 75
d-2) 2ème détermination 75
e) Compositions isotopiques du traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf 76

-III- Méthode d'ajout des traceurs et attaque des échantillons. **76**
1) Méthode d'attaque par fusion alcaline 76
2) Méthode d'attaque par voie humide 77

-IV- Séparation chimique. **78**
1) Séparation chimique du Hf. 79

An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using Multiple Collection ICP-Mass Spectrometry (article) **80**

2) Séparation chimique du Sm, du Nd et du Lu. 88
a) Première colonne: obtention d'une fraction impure de Terres Rares. 88
b) Purification des Terres Rares et séparation Lu / Sm-Nd. 89
3) Rendements et blancs 92
a) Rendements 92
b) Blancs 92

-V- Spectrométrie de Sm 94

-VI- Spectrométrie du Nd 95

-VII- Spectrométrie du Lu 95
1) Appareillage et mesures 95
2) Correction de la participation de l'Yb à la masse 176 95
3) Calcul de la concentration en Lu par DI et propagation des erreurs 98
a) Calcul de la concentration 98
b) Propagation des erreurs et incertitude finale 98

-VIII- Spectrométrie du Hf 98
1) Appareillage et mesures 98
2) Correction du biais en masse, participation du traceur et calcul de la concentration du Hf par DI 100
a) Correction du biais en masse 100
a-1) Cas général 100
a-2) Application au Hf 102
b) Participation du traceur et calcul du rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ de l'échantillon 102
c) Calcul de la concentration du Hf 103
3) Calculs des incertitudes et propagation des erreurs 103
a) Incertitude sur f et propagation aux rapports corrigés du biais en masse 103
a-1) Incertitude sur *f* 103
a-2) Incertitude propagée aux rapports corrigés du biais en masse 104
b) Incertitude propagée au rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ 105
c) Incertitude sur la concentration en Hf 106

-IX- Validation de la méthode sur les standards internationaux 106
1) Système Sm-Nd 106
a) Rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ 106
b) Teneurs en Nd 106
c) Teneurs en Sm 108
d) Rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ 108
2) Système Lu-Hf 109
a) Rapports $^{176}Hf/^{177}Hf$ 109
b) Teneurs en Hf 110
c) Teneurs en Lu 111
d) Rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$ 113
3) Validation du protocole de DI sur fusion avec attaque dans les creusets en carbone vitreux 113
a) Echantillons en poudre 113
a-1) Résultats Sm-Nd 113
a-2) Résultats Lu-Hf 114
b) Echantillons en grains (minéraux séparés) 114
b-1) Résultats Sm-Nd 115
b-2) Résultats Lu-Hf 116

-X- Discussion sur les résultats de la DI du Lu. Intérêt d'une séparation de l'Yb 118
1) Cas d'un grenat de Madagascar 118
2) Méthode chimique de purification du Lu 122

B Comparaison de trois méthodes de séparation chimique pour l'étude combinée Lu-Hf et Sm-Nd dans les échantillons géologiques. Estimation de leur compatibilité avec les mesures de composition isotopique du Sr. 123

-I- Introduction 123

-II- Description des deux méthodes modifiées 124
1) La méthode BPHA + AG50-X8 124
a) Descriptif de la méthode 124
b) Caractéristiques des colonnes et profils d'élution 125
2) La méthode AG50-X8 + RE-Spec 127
a) Descriptif de la méthode 127
b) Caractéristiques des colonnes et profils d'élution 128
3) Couplage des deux méthodes à la séparation du Sr 130

-III- Comparaison des trois méthodes 131
1) Efficacité et qualité des séparations chimiques 131
a) Rendements, pureté 131
a-1) Rendements 131
a-2) Pureté 133
b) Blancs 134
b-1) Blanc de Nd 136
b-2) Blancs de Sm et Lu 136
b-3) Blancs de Hf 136
b-4) Blancs de Sr 137
2) Compositions isotopiques du Hf, du Nd et du Sr 139
3) Ergonomie des méthodes et durée totale des séparations 140
4) Compatibilité avec l'attaque acide 141
5) Etapes de séparation supplémentaires nécessaires avant l'analyse 141

-IV- Discussion 142

-V- Conclusions 145

C Mesure des coefficients de partage des Terres Rares et de l'Y en milieux HNO_3 et HNO_3 – acide oxalique sur le matériel de chromatographie d'extraction RE-Spec 146

-I- Introduction 146

-II- Protocole expérimental 146

-III- Résultats 147

-III- Discussion 149

-IV- Conclusion 151

TROISIEME PARTIE: Techniques analytiques, développements et utilisations 152

A Mesure simultanée de la CI du Nd et du rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ par MC-ICP-MS 153

-I- Introduction 153

-II- Appareillage 153

-III- Paramètres opératoires 155
1) Paramètres instrumentaux 155
a) Conditions de fonctionnement des appareillages 155
b) Choix des collecteurs 157
2) Données naturelles et choix des rapports mesurés 157

-IV- Préparation des échantillons 158

-V- Données, calculs et résultats 158
1) Signal obtenu et taux d'oxydes 158
a) Sensibilité 158
b) Taux d'oxydes 159
2) CI du Nd 159
3) Rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ 160

-VI- Discussion 162

-VII- Conclusions 164

B Caractérisation des combinaisons d'un nébuliseur pneumatique à microdébit avec une chambre de Scott refroidie ou chauffée et une chambre cyclonique chauffée. Comparaison avec un nébuliseur Meinhard bridé 166

-I- Introduction 166

-II- Aspect technique 167

-III- Utilisation 167

-IV- Performances 169
1) Taux de transfert 169
2) Stabilité 171
3) Sensibilité 171
4) Limites de détection 171
5) Dépollution, effet de mémoire 172

-V- Discussion 173

-VI- Conclusion 174

C Développement et caractérisation d'un système de désolvatation miniaturisé 175

-I- Introduction 175

-II- Description technique 175
1) Le four à chauffage radiatif 175
2) Le piège froid 176

3) Paramètres d'utilisation 177

-III- Performances 179
1) Efficacité de désolvatation 179
2) Taux d'oxydes et ions doublement chargés 180
3) Stabilité et temps caractéristiques 182
4) Limites de détection 183
5) Taux de transfert de l'échantillon, sensibilité 185
a) Taux de transfert de l'échantillon 185
b) sensibilité 189
6) Rapport isotopiques 190
7) Mesure directe du rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ 191

-IV- Conclusions 192

QUATRIEME PARTIE: Géochronologie Sm-Nd et Lu-Hf des roches métamorphiques de haut degré 194

Introduction à la quatrième partie 195

A Les xénolites crustaux dans les basaltes quaternaires du Moyen-Atlas (Maroc) 196

-I- Introduction 196
1) Présentation générale 196
2) Présentation des échantillons 197

-II- Discussion 200
1) Résultats Lu-Hf 204
a) Héritage simple d'une source d'âge homogène 205
b) Mélange de sources 207
b-1) Mélange de sédiments 207
b-2) Evolution diagénétique 207
c) Evolution du système Lu-Hf dans les sédiments 208
2) Sm-Nd 212

-III- Conclusion 216

B Les granulites hercyniennes d'Europe centrale (Autriche, Pologne) 217

-I- Introduction 217

-II- Contexte géologique 217
1) Contexte géologique des granulites d'Autriche 220
2) Contexte géologique des granulites de Pologne 221

-III- Présentation des échantillons 222
1) Les granulites d'Autriche 222
2) Les granulites de Pologne 222
a) Le bloc de Góry Sowie 223
b) Le dôme d'Orlika-YnieÎ nick 223

-IV- Résultats isotopiques 224
1) Les données relatives aux protolithes 229
2) Géochronologie 230

a) Variabilité individuelle des âges calculés dans les échantillons d'Autriche 230
b) Etude globale des échantillons de granulites moldanubiennes et apparentées 232
b-1) Les granulites d'Autriche 233
b-2) Les granulites de Pologne 234
c) Le bloc de Góry Sowie 235

-V- Conclusions 235

C Les roches éclogitiques de la zone de Sésia (Alpes) 237

-I- Introduction 237

-II- Présentation des échantillons 237

-III- Résultats 237

-IV- Discussion 240
1) Résultats Sm-Nd 240
2) Résultats Lu-Hf 241

-V- Conclusion 242

Conclusions sur la quatrième partie 243

Références bibliographiques 244

Glossaire 248

Résumé 249

Introduction générale

L'échantillon géologique, du caillou au tableur…

Le présent travail possède, comme le lecteur pourra s'en rendre compte assez tôt au cours de sa découverte de l'ouvrage, plusieurs facettes. Ces différents aspects suivent de près le parcours de l'échantillon géologique au laboratoire, depuis la roche entrant en salle de sciage au retour du terrain jusqu'à l'instrument d'analyse, et finalement, à l'interprétation des données.

Mon travail de thèse consistait à l'origine à développer et utiliser une méthode simple et rapide qui permettrait d'étudier conjointement les systèmes isotopiques naturels Sm-Nd et Lu-Hf dans les échantillons à matrice silicatée. Cet objectif a été pleinement atteint, avec la mise au point de la séparation chimique du Hf en une seule colonne, en vue de son analyse isotopique par MC-ICP-MS, et a même été dépassé avec l'adaptation de deux autres méthodes, tout aussi simples et rapides, à l'objectif initial. Ce volet de mon travail fait l'objet de la seconde partie de cette thèse.

Cependant, au cours de mes travaux de recherche, je me suis frotté à de nombreuses reprises à divers instruments, et en particulier l'ICP-MS à quadripôle. Cet appareil m'a immédiatement plu par sa simplicité de conception, qui est toutefois alliée à une illusoire simplicité d'utilisation, tant sont nombreux les pièges analytiques tendus par la chaîne de dispositifs qui mènent l'échantillon de la solution au détecteur. Cette simplicité de conception constitue, pour qui n'a pas peur de se jeter à l'eau, une véritable mine de possibilité techniques. En particulier, il est possible de fabriquer et de tester presque *in vivo* divers dispositifs d'introduction, destinés à améliorer l'utilisation de l'échantillon, afin de tirer le meilleur parti de fractions pauvres et/ou rares.

Ces considérations, ajoutées à ma passion naturelle pour le "bricolage", m'ont poussé à beaucoup travailler sur les nébuliseurs et les systèmes de désolvatation. C'est ainsi que j'ai monté un micro-nébuliseur pneumatique concentrique et un désolvateur de taille appropriée à son usage. La description de ces dispositifs constitue la troisième partie de ce manuscrit.

Je n'ai toutefois pas oublié mes premières amours, qui étaient beaucoup plus géologiques que ne le sont les trois premières étapes franchies par le présent travail, et j'ai obtenu quelques résultats intéressants de géochronologie sur les environnements métamorphiques de haut grade. En particulier, j'ai mis en évidence, comme cela avait été pressenti par d'autre auteurs, la grande inertie du système Lu-Hf dans le métamorphisme, qui pose des problèmes d'héritages, parfois

multiples, et souvent délicats à résoudre. La présentation et un commentaire des résultats géologiques constitue le quatrième et dernier volet de cette thèse.

Quant au premier volet, qui n'a pas encore été évoqué ici, et que nous allons immédiatement aborder, il s'applique à décrire les principes de la méthode largement utilisée au cours de ce travail, et incontournable pour les application géochronologiques, qu'est la dilution isotopique.

J'espère que le lecteur trouvera dans ces pages autant de plaisir à lire que j'en ai éprouvé à travailler sur tous ces aspects du traitement des échantillons géologiques, du caillou au tableur.

PREMIERE PARTIE:

La méthode de Dilution Isotopique

Les principes et applications de la dilution isotopique

Ce chapitre est constitué de trois articles centrés sur la méthode de dilution isotopique. Les deux premiers sont des articles de revue, synthétisant les différents aspects de la méthode. Ils sont très comparables l'un à l'autre, surtout en ce qui concerne la partie descriptive de la méthode que comporte chacun d'eux. Cependant, le premier (au Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, en français) est axé sur la description des principes de la méthode, et donne une revue (non exhaustive) du champ d'application très large de la dilution isotopique dans les sciences analytiques. Le second (sous presse à Geostandards Newsletter, en anglais) décrit les avantages obtenus en combinant la dilution isotopique et la séparation chimique dans le cas particulier des échantillons géologiques. Ces deux approches différentes mettent en exergue des notions différentes, et il m'a donc semblé intéressant de replacer ici ces deux articles, malgré leurs ressemblances sur certains points.

Le troisième article du chapitre (sous presse à Geostandards Newsletter, en anglais) décrit une application de la combinaison dilution isotopique – séparation chimique, pour le dosage de Zr, Hf, Th et U dans les échantillons géologiques.

N.B.: L'article "Isotope dilution with matrix element removal: a key for high-precision, high-accuracy trace analysis of geological samples using ICP-Mass Spectrometry" (sous presse à Geostandards Newsletter) comporte dans sa version finale une annexe identique à celle de l'article "Dilution isotopique et spectrométrie de masse à source plasma: une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces" (Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy). Cette identité des deux annexes m'a poussé à en supprimer une du manuscrit de thèse, par soucis d'éviter une trop évidente redite

Article publié à Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, Vol. 45, N° 1, pp. 13-27 (2000).

Dilution isotopique et spectrométrie de masse à source plasma: une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces

Christian Pin*, Brieuc Le Fèvre & Sylviane Joannon

Contribution du Département de Géologie, U.M.R. 6524 C.N.R.S., Université Blaise Pascal, Centre Régional de Mesures Physiques, 5, rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

Reçu: 23 mars 2000 Accepté (version révisée) 8 juin 2000

Abstract:

Isotope dilution mass spectrometry is a highly sensitive method capable of high precision and accuracy. Because chemical manipulations are carried out on a direct weight basis and mass spectrometric determinations involves only isotopic mass ratios measurements, this method is directly traceable to the SI unit for amount of substance, the mole, and is therefore considered as a primary (or definitive) method of analysis, intrinsically superior to comparative calibration methods used in conventional instrumental analysis. By virtue of several major advantages, including direct liquid sampling at atmospheric pressure, large multi-element capability, high ionization efficiency, fast scanning capability and widespread availability compared to TIMS instruments, ICP-source quadrupole mass spectrometers greatly improve sample throughput, thereby allowing the isotope dilution method to be used more routinely. In turn, because it alleviates the need for quantitative sample handling, isotope dilution makes separation of the analytes from matrix elements much easier. This enables the analyst to use advanced, high efficiency sample introduction systems without resorting to large dilution factors, or impairing the cleanliness of the interface and ion optics and the overall performance of the ICP-MS instrument.

Résumé:

Parce qu'elle implique seulement des mesures de poids et de rapports isotopiques, la méthode de dosage par dilution isotopique se réfère de façon directe à la masse et à la mole, unités fondamentales du système international de mesure (SI). Pour cette raison, elle est considérée comme une méthode d'analyse *primaire*, intrinsèquement supérieure aux autres méthodes, comparatives, utilisées pour le dosage des éléments en traces. Grâce à la possibilité qu'ils offrent d'ioniser simultanément et avec une grande efficacité un très grand nombre d'éléments, les plasmas ICP et leur couplage à la spectrométrie de masse permettent d'utiliser en routine la dilution isotopique pour réaliser le dosage concomitant de nombreux éléments avec un débit analytique élevé du fait de l'introduction directe, à pression atmosphérique, des échantillons à l'état liquide, et de la grande vitesse de balayage des spectromètres quadripolaires. Parce qu'elle libère de la nécessité d'effectuer des manipulations quantitatives après le stade d'équilibration entre traceur et échantillon, la dilution isotopique facilite grandement le recours aux techniques de séparation des éléments en traces de leur matrice, permettant ainsi d'utiliser des dispositifs d'introduction à haut rendement et de tirer le meilleur parti des performances des spectromètres ICP-MS.

Keywords : isotope dilution, ICP-MS, elemental analysis.

Introduction

Grâce à sa haute sensibilité et à sa grande capacité multi-élémentaire, la spectrométrie de masse utilisant une torche à plasma ICP comme source d'ions (ICP-MS) a largement supplanté la plupart des autres techniques de dosage des éléments en traces. Comme c'est le cas pour toute méthode instrumentale, l'analyse quantitative

nécessite un étalonnage de la réponse du spectromètre, effectué par comparaison entre le signal mesuré sur les échantillons inconnus et ceux obtenus sur des étalons de concentrations connues. Dans ce type d'utilisation, le spectromètre de masse (en général, un filtre quadripolaire suivi d'un multiplicateur d'électrons) est employé comme un détecteur "banal", pour quantifier l'intensité du pic correspondant à un isotope donné, tout comme le serait, par exemple, le réseau dispersif et le photomultiplicateur d'un spectromètre optique pour mesurer la hauteur d'une raie d'émission. La plupart des utilisateurs de l'ICP-MS ayant pratiqué auparavant des techniques spectroscopiques telles que la spectrométrie d'émission et/ou d'absorption atomique, ou bien l'activation neutronique, les instruments ICP-MS ne sont qu'assez rarement exploités en tant que spectromètres de masse *sensu stricto*. Or, ces appareils ont la capacité de mesurer des rapports d'abondances isotopiques dans des conditions analytiques beaucoup moins contraignantes que celles exigées par les spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS) couramment utilisés. Cet avantage pratique est de nature à faciliter considérablement, et permettre de développer, l'usage de la méthode de dosage par dilution isotopique, remarquable par la précision et la justesse qu'elle autorise, mais encore trop souvent perçue comme une technique lourde, dont l'utilisation en routine ne se justifie guère. Le but de ce travail est d'examiner en détail les avantages et les limites de l'analyse par dilution isotopique et spectrométrie de masse (IDMS), dans le contexte nouveau créé par le développement rapide de la technique ICP-MS et la généralisation dans les laboratoires des spectromètres quadripolaires à source plasma. Compte-tenu de leur coût nettement plus élevé, les spectromètres utilisant un secteur magnétique sont moins répandus, et ne seront que brièvement mentionnés dans cet article. Comparés aux spectromètres quadripolaires, ces instruments offrent trois avantages principaux, dont la méthode de dilution isotopique peut tirer profit, au même titre que l'analyse conventionnelle :

- une meilleure forme des pics, à sommets plats, autorisant des mesures de rapports isotopiques nettement plus précises [1]. Cet avantage est surtout déterminant lorsqu'un dispositif de multi-collection des ions est utilisé, qui permet de pallier également les fluctuations de la source plasma. Toutefois, le prix extrêmement élevé de ce type d'instruments amène à les spécialiser pour les mesures de haute précision de la composition isotopique de certains éléments ;
- une bien meilleure résolution en masse, permettant de s'affranchir - au prix d'une diminution de la sensibilité - de nombreuses interférences moléculaires qui compliquent les analyses dans la gamme de masse 20-80 ;
- un meilleur rapport signal/bruit de fond, résultant de la meilleure transmission des ions et de la forte réduction du bruit de fond lié aux photons UV du plasma, due à la courbure du tube de vol.

Principe de la méthode de dilution isotopique

D'abord limitée à l'analyse des éléments H, C, O et N [2], la technique de dosage par dilution à l'aide d'un isotope stable s'est développée après la seconde guerre mondiale lorsque de nombreux isotopes enrichis par des procédés électromagnétiques sont devenus disponibles, permettant ainsi son application à une vaste palette d'éléments. Hayden et ses collaborateurs ont les premiers utilisé cette méthode en 1949 [3], et dès 1954 Inghram mentionne, dans une revue des applications analytiques de la dilution isotopique [4], le dosage de plus de 20 éléments en traces, attestant ainsi du développement rapide de la méthode.

Plusieurs excellents articles de synthèse présentent les principes et les caractéristiques principales du dosage par dilution isotopique et spectrométrie de masse [5-13]; nous y renvoyons le lecteur pour un exposé détaillé.

En bref, le dosage par dilution isotopique repose fondamentalement sur la mesure de la variation d'un rapport (connu) de deux isotopes de l'élément à doser, induite par l'ajout, à une quantité connue d'échantillon, d'une quantité connue d'une solution (traceur) du même élément présentant un rapport altéré artificiellement des deux mêmes isotopes. Un calcul simple basé sur le bilan du nombre d'atomes impliqués dans ce mélange binaire (voir Annexe I) permet de dériver le nombre d'atomes de l'élément à analyser dans l'échantillon inconnu. La propagation des erreurs conditionnant la précision des dosages par dilution isotopique a fait l'objet d'une étude par De Bièvre et Debus [14].

Cette méthode de dosage implique donc seulement des mesures de poids et de rapports isotopiques, réalisées à l'aide d'une balance et d'un

spectromètre de masse. Elle se réfère donc de façon étroite, *sans intermédiaire*, à deux quantités physiques fondamentales et leurs unités du système international (SI), en l'occurrence la masse (m, unité: le kg) et la quantité de substance (n, unité: la mole). Pour cette raison, la dilution isotopique est considérée comme une méthode d'analyse *primaire* (ou, en anglais, *definitive*), directement reliable ("traçable") aux unités fondamentales de mesure [11, 13, 15]. En cela, il s'agit d'une méthode intrinsèquement supérieure aux autres dans son principe.

En pratique et de façon générale, la méthode de dosage par dilution isotopique et spectrométrie de masse présente une combinaison d'avantages décisifs:

- haute sensibilité, permise par le rapport signal/bruit de fond élevé des spectromètres de masse, leur capacité à mesurer de petites différences de rapports isotopiques et, surtout, la possibilité d'ajuster les proportions relatives du mélange entre traceur et échantillon;
- grande précision, permise par l'utilisation de balances et d'électromètres capables d'une excellente précision relative;
- gamme dynamique extrêmement étendue, reflètant celle des balances et des électromètres;
- caractère facultatif de toutes manipulations quantitatives *après* équilibration isotopique entre échantillon et traceur enrichi: seule la mesure du rapport isotopique du mélange traceur-échantillon est requise; toute aliquote, aussi petite soit-elle, est suffisante si elle permet une mesure satisfaisante;
- grande indépendance vis-à-vis des effets de matrice, puisque le dosage repose sur la mesure d'un rapport isotopique;
- grande justesse, lorsqu'elle est correctement maîtrisée.

Afin d'améliorer le débit analytique, des méthodes de dilution isotopique automatisée dites «en ligne» ont été développées (par ex., [16-23]). Dans ce mode d'analyse, une pompe péristaltique multi-canaux ou bien des techniques d'injection de flux, sont utilisées pour ajouter une solution de traceur aux solutions à analyser, juste avant ou pendant l'introduction dans le plasma et la mesure isotopique. Des résultats très satisfaisants en termes de précision et de justesse peuvent être obtenus [16], comparables à ceux de la dilution isotopique classique, basée sur l'ajout du traceur au moment de la mise en solution de l'échantillon, tout en ne consommant qu'une partie de l'échantillon. La solution échantillon, ou celle de traceur, peuvent également être diluées en ligne par ajout de solvant afin d'optimiser le rapport de mélange traceur/échantillon. Cependant, cette stratégie analytique présente quelques inconvénients par rapport à la dilution isotopique classique car :

- elle ne peut être combinée aux méthodes de séparation chimique que dans la mesure où un rendement quantitatif peut être assuré pour l' (les) analyte(s) ;
- elle nécessite une parfaite stabilité en solution des analytes ;
- le taux de mélange ou la dispersion du traceur dans l'échantillon doit être calibré à chaque séance d'analyse ;
- elle implique l'utilisation de débits, *a priori* moins faciles à quantifier précisément que des masses ;
- à très bas niveau de concentration, le mélange entre traceur et échantillon entraîne une dilution supplémentaire indésirable des analytes.

Ces inconvénients, dont certains sont également associés aux dosages par étalonnage externe (voir ci-dessous), limitent quelque peu les avantages de la dilution isotopique en ligne. Ils sont partiellement compensés par un gain de temps très significatif puisque le stade d'équilibration isotopique n'est plus nécessaire, et que la méthode peut ainsi être automatisée. Les avantages offerts par les méthodes de dilution isotopique « en ligne » semblent donc particulièrement attractifs pour l'analyse des échantillons liquides, qui ne demandent pas de décomposition préalable, et lorsque une cadence analytique soutenue est requise.

Avantages par rapport aux méthodes d'étalonnage externe en ICP-MS

Dans le cas de la technique ICP-MS, la dilution isotopique présente des avantages spécifiques par rapport aux méthodes de dosage par étalonnage externe, basées sur la comparaison des signaux obtenus sur les échantillons et sur des solutions de référence, mesurées séquentiellement. Dans ce mode conventionnel, l'ajout d'un ou plusieurs *standards internes* (ne devant se trouver qu'en quantité négligeable à l'état naturel dans les échantillons à analyser, ce qui limite les possibilités) est indispensable pour obtenir des résultats quantitatifs, en raison d'effets d'atténuation du signal affectant de façon variable

les étalons et les échantillons inconnus (par ex., [24]). Les solutions d'étalonnage et les solutions à doser contiennent le(s) standard(s) interne(s) à des teneurs identiques, ce qui fournit une référence pour caractériser la réponse de l'instrument pour chaque analyse. Le calcul des concentrations est mené non pas en termes de la relation simple: Concentration de l'élément A=f(intensité mesurée pour l'isotope *i* de l'élément A), mais en fonction du *rapport i/s* des intensités de l'isotope *i* de l'analyte et de l'isotope *s* d'un autre élément choisi comme standard interne. Cette approche permet de prendre en compte, dans une certaine mesure, les dérives à court et long terme qui affectent la réponse des spectromètres. Ces dérives résultent du cumul complexe des variations de différentes caractéristiques instrumentales survenant au cours d'une séance d'analyse. Sans oublier les problèmes purement électroniques, on peut mentionner notamment, d'amont en aval de l'instrument:

- les variations d'efficacité de nébulisation (reflétant des variations de propriétés physiques des solutions ou le bouchage progressif du nébuliseur);
- les variations d'efficacité d'ionisation au sein du plasma ICP (dues par exemple à des concentrations variables en éléments facilement ionisables tels que les alcalins et les alcalino-terreux);
- les variations d'efficacité de l'échantillonnage aérodynamique du plasma (résultant en particulier d'une altération de la géométrie et de l'état de surface des cônes d'échantillonnage et de leurs orifices);
- les variations d'efficacité de transmission des ions, pendant et après la séparation des charges positives et négatives, dans l'assemblage de lentilles électrostatiques servant à focaliser les ions positifs sur l'entrée du filtre de masse et à faire écran aux photons UV du plasma. Ces effets, dits de "charge d'espace", résultent de la répulsion mutuelle des ions positifs au sein d'un faisceau très dense de particules de même charge, et dépendent entr'autres du courant ionique total produit par chaque échantillon (par ex., [25]);
- les variations d'efficacité de la transmission du filtre quadripolaire.

Comme certains de ces effets montrent une bonne corrélation générale avec la masse des ions analysés, il est habituel de choisir le(s) standard(s) interne(s) sur cette base, les meilleurs résultats étant obtenus en encadrant le(s) analyte(s) par deux standards internes de masses respectivement inférieure et supérieure à celle des analytes (par ex., [26]). L'intensité du signal de l'analyte est alors divisée par une valeur interpolée à partir des intensités mesurées pour les deux standards internes. Une mesure conventionnelle implique donc la prise en compte de trois signaux, correspondant à trois nuclides d'éléments distincts. Ceux-ci sont séparés non seulement par un assez grand écart de masse (souvent beaucoup plus de 10 unités), mais aussi par des volatilités, des énergies de liaison métal-oxyde et des potentiels d'ionisation pouvant être fort différents. Etant donné que tous ces paramètres sont susceptibles d'influencer directement la production et le transport des ions, il est clair que la standardisation interne ne peut constituer qu'un palliatif.

Il est en revanche facile de constater que l'isotope enrichi utilisé comme traceur dans la méthode de dilution isotopique constitue le standard interne idéal, puisqu'il appartient à l'élément analysé lui-même. Le dosage n'implique que la mesure de deux signaux au lieu de trois, ce qui constitue un avantage évident du point de vue de la propagation des incertitudes liées à la mesure de chaque signal. De surcroît, les deux pics mesurés sont produits par des nuclides de volatilité, potentiel d'ionisation, *etc*... identiques, ne différant que par un écart de masse minimal (1 à 3 unités), ce qui limite les erreurs liées au fait que la courbe de réponse de l'ICP-MS en fonction de la masse n'est pas linéaire, ni *a fortiori* horizontale.

D'autres inconvénients du dosage par calibration externe par rapport à la dilution isotopique concernent la préparation des solutions, qu'il s'agisse des solutions à analyser ou des solutions d'étalonnage. Il est en effet nécessaire de procéder dans les deux cas à des dilutions multiples, de façon très précise, avec les risques d'erreur que cela comporte. Les solutions d'étalonnage peuvent être préparées, soit à partir d'éléments purs (métaux ou sels de stoechiométrie connue ou solutions à 1000 ou 10 000 $\mu g.ml^{-1}$ disponibles dans le commerce), soit à partir de matériaux de référence, naturels ou artificiels, de composition globale proche de celle des échantillons à analyser. Dans le premier cas, les solutions étalons ont des concentrations parfaitement connues, mais elles diffèrent

sensiblement des solutions à analyser par l'absence de matrice (la méthode des ajouts dosés peut éliminer ce problème, au prix de manipulations lourdes et d'une multiplication des mesures spectrométriques). Dans le second cas, les solutions étalons correspondent bien aux solutions échantillons du point de vue de leurs caractéristiques globales, mais leurs concentrations en éléments en traces sont rarement connues avec une grande précision, notamment en raison de problèmes d'homogénéité dans le cas des matériaux de référence solides.

Par contre, dans le cas des dosages par dilution isotopique, aucun étalon de concentration n'est requis à chaque séance d'analyses. Il suffit de disposer d'une solution de traceur enrichi, calibrée lors de sa préparation et que l'on peut utiliser pendant des années si elle a été correctement préparée et conservée. Une vérification de ses caractéristiques à intervalles réguliers constitue la seule précaution à prendre. Autre grand avantage, toutes les manipulations (dilutions, séparation de la matrice, ...) sont parfaitement "transparentes" dès lors que l'équilibration isotopique entre traceur et échantillon a été réalisée. Seule une contamination accidentelle est susceptible de fausser les résultats, ce qui est évidemment aussi le cas pour les mesures par étalonnage externe.

Puisqu'elle n'implique que la mesure, sur le produit du mélange entre le traceur et l'échantillon, d'un rapport isotopique modifié de l'élément à doser, la dilution isotopique est peu sensible aux interférences autres que celles causées par l'existence d'éléments possédant des nuclides de même masse (ou pouvant donner naissance à des ions moléculaires de même masse) que celles de la paire d'isotopes choisis pour le dosage. Ce problème, et celui, plus général, des effets de matrice, ne se posaient guère lorsque la spectrométrie de masse par thermo-ionisation (TIMS) était utilisée pour la mesure isotopique. En effet, cette technique nécessite une très bonne séparation chimique préalable des éléments à analyser pour obtenir une efficacité d'ionisation suffisante. De plus, les conditions d'ionisation varient de façon très significative selon les éléments, en fonction du potentiel d'ionisation, de l'énergie de liaison métal-oxyde, et selon le mode de dépôt de l'échantillon sur le filament à la surface duquel les ions sont produits. Ces caractéristiques rendaient les interférences isobariques rares en TIMS, mais restreignaient l'utilisation de cette technique à seulement un ou quelques éléments à la fois. Beaucoup d'éléments à potentiel d'ionisation élevé étaient exclus *a priori* à cause de rendements d'ionisation thermique trop faibles. En pratique, la nécessité de déposer, pour chaque échantillon, l'élément séparé sur un filament individuel et d'obtenir un vide secondaire poussé dans la source du spectromètre avant de procéder à la mesure, constituaient deux autres limitations majeures au développement de la méthode ID-TIMS, auxquelles il faut ajouter la lenteur de balayage en masse et le coût très élevé des instruments à secteur magnétique [27].

Grâce à la possibilité qu'ils offrent d'ioniser simultanément et avec une grande efficacité un très grand nombre d'éléments [28], les plasmas ICP ont changé radicalement les perspectives de la dilution isotopique. En effet, il est désormais possible d'utiliser cette méthode pour réaliser le dosage concomitant de nombreux éléments qu'il aurait été tout à fait impossible d'analyser sur un même chargement en TIMS. De plus, le débit analytique de l'ICP-MS est très largement supérieur, du fait de l'introduction directe, à pression atmosphérique, des échantillons à l'état liquide, et de la grande vitesse de balayage des spectromètres quadripolaires. Ces deux aspects sont tout à fait déterminants pour l'utilisation en routine de l'ID-ICP-MS pour le dosage multi-élémentaire des traces.

A la différence notable des spectromètres à thermo-ionisation, les ICP-MS ont la capacité de réaliser des mesures isotopiques sur des solutions brutes, non séparées chimiquement, pour peu que les facteurs de dilution requis pour une utilisation convenable des instruments permettent d'obtenir suffisamment de signal pour une mesure satisfaisante du rapport isotopique. Toutefois, il est évident qu'éliminer la matrice avant la mesure spectrométrique présente de nombreux avantages:

- il devient possible d'utiliser des facteurs de dilution très faibles, voire de pré-concentrer les analytes;
- on peut utiliser des systèmes d'introduction de l'échantillon à haut rendement, qui conduiraient à un bouchage rapide de l'interface pour des solutions chargées;
- les effets de matrice dans le plasma, l'interface et l'optique ionique sont éliminés;
- il est possible de réduire considérablement les interférences isobariques (plus nombreuses

qu'en TIMS, du fait de la grande efficacité et du caractère non sélectif de l'ionisation); en outre, on peut éliminer les interférences d'oxydes en ayant recours à des dispositifs de désolvatation (à four et/ou à membrane) que des solutions chargées auraient rapidement déteriorés;
- la réduction de l'encrassement de l'interface et du spectromètre préserve pendant longtemps les performances optimales de l'instrument.

Combiner la dilution isotopique aux techniques d'élimination de la matrice présente l'avantage majeur d'éliminer la nécessité, souvent très contraignante, de procéder à une séparation quantitative des éléments désirés. Dès lors que l'équilibration isotopique de l'élément à doser et du traceur a été atteinte, en général lors de la décomposition initiale de l'échantillon, toute partie, même petite, de l'échantillon tracé est pleinement représentative de l'ensemble, et il suffit, afin de réaliser le dosage, d'en isoler une quantité adéquate pour une mesure satisfaisante du rapport isotopique désiré. Cette particularité constitue un intérêt tout à fait essentiel de la méthode de dilution isotopique (par ex., [29]).

Conditions d'utilisation et limitations de la méthode

Afin de tirer tout le profit des avantages intrinsèques de la méthode IDMS, il est nécessaire d'éviter les écueils qu'elle comporte, comme toute autre méthode.

Les facteurs qui conditionnent la *précision interne* et la *reproductibilité* des dosages par dilution isotopique sont les suivants:
- la précision avec laquelle sont connues les caractéristiques (concentration et composition isotopique) de la solution de traceur isotopique enrichi utilisée: la concentration est mesurée par dilution isotopique inverse en utilisant comme référence une solution préparée sur une base gravimétrique, à partir de métaux ou de composés de haute pureté [30]. Il est impératif de préparer ces solutions de façon à assurer la meilleure stabilité à long terme, qu'il convient de vérifier régulièrement. La composition isotopique des traceurs enrichis commercialisés par le Laboratoire National d'Oak Ridge (USA) est fournie avec une précision de l'ordre de 0,1%, suffisante en général. Dans certains cas, des étalons de concentration *et* de composition isotopique certifiées sont disponibles auprès d'organismes tels que le National Institute of Standards and Technology (NIST, Gaithersburg, USA) ou l'Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM) de la Commission des Communautés Européennes (Geel, Belgique), ce qui simplifie le travail d'étalonnage des solutions de traceurs. En général, une précision meilleure que 0,5% est obtenue sur la concentration de l'isotope traceur.
- la précision des pesées de l'échantillon et du traceur: compte-tenu des précisions relatives excellentes permises par les balances électroniques modernes (par ex +/- 0.02 mg sur une pesée de 100 mg), l'incertitude introduite à ce stade est négligeable;
- l'incertitude sur la mesure du rapport isotopique du mélange traceur-échantillon (Rm); c'est le paramètre le plus important, en particulier dans le cas d'une mesure par ICP-MS quadripolaire (ICP-QMS). En effet, à la différence de leurs homologues à secteur magnétique, ces spectromètres de masse n'offrent pas des sommets de pic plats, condition nécessaire pour des mesures de haute précision. De plus, le plasma constitue une source d'ions relativement instable. Ces deux aspects limitent la précision (écart-type relatif) ultime atteignable par ICP-QMS à environ 0,05%-0,1% (par ex., [31]), des valeurs de l'ordre de 0,3-0,5% étant plus typiques. L'émergence de spectromètres à temps de vol (TOF-ICP-MS) offre des perspectives prometteuses de ce point de vue [32, 33], car l'analyse en masse y est effectuée sur un échantillonnage simultané (et non par balayage séquentiel) de la population d'ions, ce qui élimine les fluctuations inhérentes à la source plasma.

Compte-tenu de la sensibilité des spectromètres ICP-MS quadripolaires (typiquement de l'ordre de 10^7 à 10^8 ions détectés sec^{-1} ppm^{-1} dans la solution nébulisée), les statistiques de comptage ne limitent que rarement la précision des rapports isotopiques. Une analyse de la propagation des incertitudes [34] montre que, dans ce cas, les concentrations en analytes peuvent être déterminées avec une précision relative meilleure que 0,5%. Ce niveau de performance est à comparer avec les incertitudes analytiques des dosages conventionnels, qui ont récemment fait l'objet d'une étude détaillée par Barwick et al. [35]. Prenant pour exemple le dosage du nickel dans des solutions aqueuses, ces auteurs calculent en effet une incertitude (écart-

type relatif) de 7,5% pour des teneurs en solution à 10 $ng.g^{-1}$ ou davantage, et de plus de 18% pour des concentrations de 3 $ng.g^{-1}$. De même, des analyses multi-élémentaires répétées de deux standards internationaux de roches silicatées, respectivement riche (BHVO-1) et pauvre (BIR-1) en éléments en traces (Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Lanthanides, Hf, Ta, Pb, Th et U) dits hygromagmaphiles [36], ont été caractérisées par des coefficients de variation compris, selon les éléments, dans la gamme 0,5-16% pour BHVO-1 et 1,7-38% pour BIR-1 [37]. D'une façon générale, la précision des analyses de matériaux géologiques par étalonnage externe est limitée à quelque 5-10% [38].

La *justesse* des dosages par dilution isotopique dépend bien sûr de la justesse des caractéristiques du traceur (voir ci-dessus), mais principalement des facteurs suivants:

- un équilibre isotopique parfait doit être atteint entre les éléments présents dans l' échantillon et ceux introduits avec les traceurs enrichis; cette condition, facile à remplir pour certains éléments, constitue le "talon d' Achille" de la méthode pour d' autres éléments, notamment ceux susceptibles d' entrer dans des molécules très stables au cours de la dissolution de l' échantillon et contrarier ainsi l' échange isotopique au sein du mélange traceur-échantillon. Il est donc important de s' assurer de la destruction effective de telles molécules par des traitements chimiques adéquats, permettant de mettre les éléments à doser sous une forme parfaitement soluble. Alterner la mise sous des formes chimiques différentes des analytes (par ex, en convertissant des chlorures en nitrates, ou réciproquement, par reprises et évaporations successives) favorise la redistribution des atomes et la réalisation d' un bon équilibre isotopique. Lorsque des séparations chimiques sont utilisées, il est important qu' elles n' induisent pas de fractionnement isotopique significatif. Ce problème n' est à prendre en considération que lorsqu' on s' intéresse à des éléments légers (par ex., Li, B) pour lesquels les différences relatives de masse entre les isotopes concernés sont très grandes, et/ou lorsque le rendement des séparations est faible.
- il est nécessaire de bien contrôler la contamination liée à l' ensemble de la procédure chimique et spectrométrique; on considère en effet généralement (par ex., [7]) que les limites de détection effectives des dosages par dilution isotopiques sont imposées par la variabilité des blancs de procédure. Lamberty & Pauwels [39] ont proposé une forme générale de l' équation de dilution isotopique prenant en compte les corrections de blanc, y compris lorsque la composition isotopique du blanc diffère de celle de l' échantillon.
- la détermination des rapports isotopiques ne doit pas être affectée par des biais de mesure. A cet égard, l' utilisation de l' ICP-MS pose des problèmes particuliers. En effet, la technique TIMS introduit des fractionnements de masse relativement faibles (valeurs moyennes de l' ordre de 0,1%.u^{-1}), évoluant au cours de chaque analyse car liés au processus d' évaporation de la quantité finie d' élément déposée sur le filament. Au contraire, les mesures par spectrométrie ICP-MS sont affectées, indépendamment du type d' analyseur en masse utilisé (quadripole, secteur magnétique, *etc*...), par un biais purement instrumental, ne montrant pas d' évolution cohérente dans le temps, qui peut atteindre plusieurs pour-cent par unité de masse atomique. Les effets électrostatiques de charge d' espace (agissant aux dépens des ions les plus légers, d' énergie cinétique plus faible et davantage défocalisés) sont généralement considérés comme les principaux responsables de ce biais (par ex., [40, 41]). Toutefois, comme suggéré récemment par Heumann et al. [42], un autre effet purement aérodynamique (dit de tuyère) s' ajoute probablement au premier. Cet effet, connu depuis une cinquantaine d'années ([43] et références citées dans cet article), paraît être lié à la courbure des lignes de flux lors de l'expansion d'un jet de gaz supersonique, dont les molécules ou atomes sont alors soumis à l'action d'une accélération centrifuge. Le gradient de pression qui en résulte se traduit par un fractionnement de masse, avec enrichissement des espèces lourdes dans l'axe de la tuyère [44]. Dans les interfaces ICP-MS, ce phénomène est susceptible de se produire en aval du cône d' échantillonnage, et pourrait entraîner un fractionnement radial de la population d' atomes neutres et d' ions, les espèces les plus légères se concentrant à la périphérie du jet et étant perdues préférentiellement vers le système de pompage avant d'atteindre l'orifice du cône écorceur. Quelles qu'en soient les causes physiques réelles, vraisemblablement multiples, l'ampleur

du biais en masse est telle qu'il constitue une limitation majeure à la justesse des mesures isotopiques par ICP-MS. En théorie, ce biais ne devrait pas se répercuter sur les dosages par dilution isotopique, à condition qu'il affecte de façon identique toutes les mesures (rapport de mélange, Rm, composition isotopique du traceur, Rt et composition isotopique naturelle de l'échantillon non tracé, Rn) car dans ce cas, les erreurs sur ces trois termes se compensent (par ex., [7, 45]) Cependant, le biais en masse inhérent à l'ICP-MS varie fortement en fonction des réglages de l'instrument (débit de gaz de nébulisation, optique ionique) et n'est donc que peu reproductible d'une séance d'analyses à une autre. Il faudrait donc re-mesurer à chaque séance d'analyses les rapports Rt et Rn, ce qui serait peu commode et coûteux. De plus, cette pratique interdirait d'utiliser, pour les calculs, des mesures réalisées par ailleurs (par ex., par TIMS) pour caractériser le traceur, ainsi que les compositions isotopiques naturelles recommandées par l'IUPAC (par ex., [46]). Il est donc judicieux de corriger le biais en masse, en intercalant avec les analyses d'échantillons tracés isotopiquement, la mesure d'une solution étalon de composition isotopique bien connue. Un étalon ayant une valeur de rapport isotopique certifiée très proche de l'unité fournit les conditions optimales puisque dans ce cas, seul l'écart de masse entre les deux isotopes mesurés est susceptible d'expliquer la déviation par rapport à la valeur certifiée. De tels matériaux ne sont actuellement disponibles que pour un nombre très restreint d'éléments (par ex., SRM 982 du NIST pour le plomb : $^{208}Pb/^{206}Pb \approx 1$ ou SRM U500 pour l'uranium : $^{238}U/^{235}U \approx 1$).

Avant d'utiliser des rapports largement différents de l'unité en vue d'étalonner le biais en masse, il convient donc de s'assurer de la bonne linéarité du système de mesure des courants ioniques, et en particulier déterminer avec soin le temps mort du dispositif de comptage d'ions [47] qui peut varier fortement au cours de la durée de vie d'un multiplicateur d'électrons secondaires [48], voire, dans certains cas, en fonction de la masse des ions détectés [49]. L'utilisation de systèmes de mesure par comptage d'ions a été prise en compte dans les calculs d'incertitude de dilution isotopique [50, 51].

En tout état de cause, la condition de linéarité du système de mesure du signal doit être remplie pour mesurer avec justesse des rapports de mélange (Rm) très différents de un, ce qui peut arriver lorsque la quantité de traceur ajoutée n'a pas été optimale. Dans ce cas, une amplification de l'erreur de mesure du rapport de mélange résulte de la propagation des incertitudes dans l'équation de dilution isotopique (voir [5, 7, 51], et Annexe II). L'allure des courbes d'amplification (Fig. 1, en Annexe II) illustre l'utilité d'avoir une connaissance préalable approximative des teneurs de l'élément à doser dans les échantillons étudiés, de façon à se rapprocher de la valeur optimale de Rm. A cet égard, la capacité de l'ICP-MS à réaliser des analyses semi-quantitatives rapides est précieuse. De plus, les courbes figurées pour des traceurs isotopiques plus ou moins enrichis montrent que le facteur d'amplification conserve une valeur faible pour une large gamme de rapports de mélange lorsqu'on dispose d'un traceur très enrichi (Rt élevé), ce qui confère non seulement une plus grande souplesse d'utilisation, mais aussi une meilleure sensibilité à la méthode. On peut noter à ce propos que la technique d'ajout « en ligne » du traceur sous forme d'injections discontinues dans un courant continu de solution échantillon [20] permet de s'affranchir de tout prédosage (pourvu que la concentration de la solution de traceur soit supérieure à celle des échantillons inconnus), car le gradient de concentration du traceur avec le temps ainsi réalisé offre toute une gamme de rapports de mélange parmi lesquels il est possible de choisir *a posteriori* le rapport optimal.

Moyennant une application stricte des précautions évoquées ci-dessus, la justesse des dosages réalisés par dilution isotopique et ICP-MS atteint le même niveau - de l'ordre de 0,5% relatif - que leur précision (par ex., [52]).

Les interférences isobariques pouvant affecter la mesure du rapport de mélange constituent une autre limitation évidente de la justesse des dosages. Les interférences d'isotopes sont facilement prévisibles (par ex. ^{87}Rb et ^{87}Sr, ^{176}Yb, ^{176}Lu et ^{176}Hf). Elles peuvent être soit évitées, par le choix d'autres isotopes, lorsque plus de deux sont disponibles, ou au prix d'une séparation chimique préalable, soit corrigées par la mesure d'un autre isotope de l'élément interférant, lui-même libre d'interférence. Les interférences liées à des ions poly-atomiques (par ex. $^{40}Ar^{16}O$ sur ^{56}Fe, $^{141}Pr^{16}O$ sur ^{157}Gd ; $^{56}Fe^{37}Cl$ sur ^{93}Nb) sont beaucoup plus difficiles à contrôler, car elles dépendent d'un grand nombre de paramètres en amont du plasma (nature des éléments

concomitants, nature du solvant) et des conditions prévalant au niveau du plasma lui-même (temps de résidence de l'aérosol, impuretés dans le gaz plasmagène, effets d'entraînement d'air au niveau du cône d'échantillonnage, *etc.*…). Diverses stratégies visant à remédier à ces interférences moléculaires peuvent être mises en œuvre :

- *en amont du plasma:*
- séparation chimique des éléments contenus dans l'échantillon et pouvant servir de base à une interférence polyatomique (par ex. $^{47}Ti^{40}Ar$ vis-à-vis de ^{87}Rb) ;
- désolvatation de l'aérosol, afin de supprimer la source majeure d'oxygène (ou de chlore, lorsque l'emploi d'HCl comme solvant ne peut pas être évité). Cette approche est d'autant plus facile si l'analyte a été séparé chimiquement des éléments matriciels susceptibles d'encrasser les dispositifs de désolvatation, qu'il s'agisse de systèmes four-condenseur classiques ou, surtout, de dispositifs basés sur l'utilisation de membranes.

- *au niveau du plasma:*
- utilisation de plasmas à gaz mélangés. Dans cette approche (voir [53] pour une revue récente), l'ajout de quelques % ou dizaines de % d'un autre gaz, qu'il s'agisse d'un gaz rare (par ex., Xe), d'un gaz diatomique (H_2, N_2) ou d'un composé organique, permet d'améliorer sensiblement la conductivité thermique du plasma et de réduire le diamètre du canal axial du plasma. Il en résulte un meilleur transfert d'énergie vers l'aérosol, qui permet de décomposer plus efficacement les combinaisons moléculaires réfractaires. Quoique pratique, cette méthode n'est pas sans contrepartie, puisque de nouvelles interférences polyatomiques sont susceptibles d'être produites à partir du gaz ajouté à l'argon;
- utilisation d'un plasma moins chaud, en réduisant la puissance incidente de façon à ne plus ioniser l'argon de façon importante [54, 55]. Toutefois, cette technique dégrade sensiblement l'ionisation des éléments réfractaires et peut donner lieu à d'autres interférences polyatomiques ($BaOH^+$ par ex.).

- *en aval du plasma :*
- utilisation de spectromètres de masse à haute résolution, susceptibles de séparer en masse les ions atomiques des ions moléculaires interférents. Les spectromètres à double focalisation sont couramment utilisés dans ce but [56-58]. Notons aussi que des approches alternatives existent pour atteindre une résolution en masse élevée, basées sur un mode d'utilisation non conventionnel d'un quadripole [59], sur l'emploi de spectromètres à résonance cyclotronique ionique à Transformée de Fourier (FT-ICR-MS) ou encore sur l'utilisation de spectromètres de masse de type « trappe à ions ». Cependant, aucun instrument de ce type n'a encore été développé jusqu'au stade de la commercialisation.
- utilisation de spectromètres équipés d'une cellule de collision et/ou de réaction avec un gaz tampon (helium +/- hydrogène) entre le cone écorceur et les lentilles de l'optique ionique. Cette technique, introduite par Eiden et collaborateurs en 1996 [60, 61], permet de diminuer fortement les interférences moléculaires ainsi que l'intensité du signal Ar^+. En outre, elle réduit de façon significative la dispersion en énergie des ions produits dans le plasma, ce qui améliore la transmission des spectromètres quadripolaires et permet de s'affranchir de la nécessité d'un filtre électrostatique en amont des spectromètres à secteur magnétique.

Il va de soi que le choix de l'une ou l'autre de ces méthodes de réduction des interférences polyatomiques (qui ne sont d'ailleurs en général pas mutuellement incompatibles) est souvent dicté par des considérations financières, certaines méthodes étant relativement faciles à mettre en œuvre alors que d'autres nécessitent un équipement sophistiqué très coûteux. Quoi qu'il en soit, il est clair que la possibilité existe maintenant de remédier dans une grande mesure aux effets des interférences isobariques en spectrométrie ICP-MS, ce qui étend d' autant plus les domaines d' application de la méthode de dilution isotopique. Pour les éléments possèdant au moins deux isotopes de rapport constant dans la nature, la technique d'ajout du traceur « en ligne » sous forme d'injections discontinues [20, 21] présente l'avantage de ne nécessiter qu'un seul isotope libre d'interférence. En effet, ce rapport doit être mesuré sur une solution étalon pour calibrer la dispersion du traceur dans l'échantillon, inhérente à la méthode d'injection de flux. Toute différence entre les rapports mesurés pour la solution étalon et

pour l'échantillon inconnu avant mélange avec le traceur est imputée à un phénomène d'interférence et corrigée en conséquence par la suite.

Parmi les limitations de la méthode IDMS figure bien sûr son caractère destructif. Les échantillons doivent être mis en solution pour réaliser la condition nécessaire d' homogénéisation isotopique. Il faut souligner toutefois qu' aucune méthode non destructive ne peut faire valoir une sensibilité, une précision et surtout une justesse comparables. Bien que la méthode IDMS couvre une large gamme d' éléments, plus de 50 éléments solides ayant été analysés par cette technique [10], la plupart des éléments mono-isotopiques (Be, Na, P, Sc, Co, As, Y, Nb, Rh, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi) ne peuvent pas être dosés. Le recours à un isotope radioactif d' assez longue période, d' origine naturelle (par ex., ^{230}Th, issu de la désintégration de ^{238}U *via* ^{226}Ra) ou artificielle (par ex., ^{135}Cs) permet de mesurer certains éléments ne possédant qu'un isotope.

A quelques exceptions notables (par ex., ^{50}V: 5000 US$/mg et ^{180}Ta: 16 000 US$/mg!), le coût des isotopes enrichis (de l' ordre de quelques US$ par mg) ne constitue pas un obstacle lorsqu' on prend en considération les faibles quantités nécessaires pour chaque analyse.

Quelques exemples d'utilisation

La combinaison dilution isotopique-spectrométrie ICP-MS, utilisée pour la première fois en 1985 par McLaren et al. [62] pour le dosage de métaux en traces (Cr, Ni, Cu, Zn, Cd et Pb) dans l' eau de mer après pré-concentration, s' est rapidement développée dans de nombreux domaines de l' analyse inorganique. Dans le domaine des Sciences de la Terre, la méthode ID-MS a depuis très longtemps fait l' objet d' une utilisation en routine en Géochronologie et, plus occasionnellement, en Géochimie. Dans ce domaine ainsi que celui des Sciences de l' Environnement, l' utilisation de spectromètres ICP-MS à la place des instruments à thermo-ionisation conventionnels offre principalement l' avantage d' une capacité multi-élémentaire et d' un débit analytique meilleurs. La méthode ID-ICP-MS est aussi utilisée dans le monde économique, notamment dans l' industrie nucléaire, ainsi que dans le vaste domaine des Sciences des Matériaux, qu'il s'agisse de matériaux inorganiques ou de polymères. Enfin, les besoins analytiques des Sciences de la Vie et de la Nutri ion ont aussi été satisfaits à l'aide de la technique ID-ICP-MS.

Le tableau 1 offre, sous une forme résumée, quelques exemples d'applications de la combinaison dilution isotopique-ICP-MS. Bien que loin d' être exhaustive, cette liste d' exemples montre que le dosage par DI-ICP-MS est en plein essor, et constitue la méthode de choix pour les applications les plus diverses lorsque des mesures précises d' éléments en traces ou ultra-traces sont requises. Il apparaît aussi clairement que cette méthode n' est plus limitée à quelques domaines scientifiques particuliers ou à l' établissement de valeurs de référence pour des matériaux étalons, bien que ses capacités multi-élémentaires n' aient pas toujours été pleinement exploitées. Il est intéressant de noter que la méthode peut également être adaptée aux études de spéciation (par ex., [88, 89]), ce qui ouvre des perspectives prometteuses dans de nombreux domaines (toxicologie, études de bio-disponibilité, études de mobilité des éléments en fonction de leur spéciation, *etc*...).

Conclusion

Grâce à leur capacité multi-élémentaire et leur relative facilité de mise en oeuvre pour la mesure de rapports isotopiques à un niveau de précision acceptable (meilleur que 1%), les spectromètres de masse quadripolaires à source plasma ICP permettent d' exploiter tous les avantages intrinsèques de la méthode de dilution isotopique. Comparé aux méthodes conventionnelles d' étalonnage avec standards internes, le dosage par dilution isotopique offre non seulement une excellente garantie de justesse des résultats, mais également une précision meilleure, en particulier à très bas niveau de concentration. De plus, il permet d' économiser du temps d' utilisation de l' instrument, car il n' est plus nécessaire d' établir des courbes d' étalonnage à partir de solutions de concentrations différentes, ni d' utiliser des moyens palliatifs des différents effets de matrice. Seule une bonne correction du biais en masse instrumental est nécessaire. En facilitant grandement l' utilisation des techniques de séparation chimique, la méthode DI-ICP-MS évite d' avoir recours à des facteurs de dilution élevés ou de déteriorer les performances du spectromètre de masse à cause de l' encrassement progressif de son interface et de son optique ionique et permet aussi de s'affranchir de nombreuses interférences isobariques. En alliant sensibilité, fiabilité et

rapidité, la combinaison de la dilution isotopique et de l'ICP-MS constitue donc une approche optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en (ultra-)traces.

Remerciements:

L'attribution d'une Bourse CNRS-Région Auvergne en vue de préparer une Thèse de Docteur-Ingénieur (S. Joannon) et d'une Allocation de Recherche MENRT pour préparer une Thèse d'Université (B. Le Fèvre) ont permis la réalisation de ce travail. Nous remercions également deux rapporteurs anonymes ainsi que l'Editeur, D. Beauchemin, pour leurs critiques et suggestions ayant permis d'améliorer ce texte.

Références:

[1] Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R. et Taylor P. *Anal. Chem.*, **68**, 567 (1996).

[2] Rittenberg, D. J. *Applied Phys.*, **13**, 561 (1942).

[3] Hayden, R.J., Reynolds, J.H. and Inghram, M.G. *Phys. Rev.*, **75**, 1500 (1949).

[4] Inghram, M.G. *Annual Rev. Nucl. Sci,*. **4**, 81 (1954).

[5] Webster, R.K. In *Methods in geochemistry*. A.A. Smales & L.R. Wager (Eds) ; Interscience Publ **1960** ; pp 202-246.

[6] De Laeter J.R. and Rosman, K.J.R. *Geostandards Newsl.*, **1**, 35 (1977).

[7] Heumann, K.G. In *Inorganic Mass Spectrometry*. F. Adams, R. Gijbels, R. van Grieken (Eds) ; J. Wiley, 1988 ; p 301.

[8] Heumann, K.G. *Mass Spectrom. Rev*., **11**, 41 (1992).

[9] Heumann, K.G. *Intern. J. Mass Spectrom. Ion Proc*., **118/119**, 575 (1992).

[10] Fassett, J.D. and Paulsen, P.J. *Anal. Chem.*, **61**, 643A (1989).

[11] De Bièvre, P. *Anal. Proc.*, **30**, 328 (1993).

[12] De Bièvre, P. In *Trace element analysis in biological specimens*. Herber, R.F.M. & M. Stoeppler Eds ; Elsevier, 1994 **;** p. 169.

[13] De Bièvre, P. and Peiser, H. S. *Fres. J. Anal. Chem.*, **359**, 523 (1997).

[14] De Bièvre, P. and Debus, G.H. *Nucl. Instr. Meth*., **32**, 224 (1965).

[15] Moody, J.R. and Epstein, M. *Spectrochim. Acta* , **46B**, 1571 (1991).

[16] Lasztity, A., Viczian, M., Wang, X. and Barnes, R.M. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **4**, 761 (1989).

[17] Viczian, M., Lasztity, A.,, Wang, X. and Barnes, R.M. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **5**, 125 (1990).

[18] Rottmann, L. and Heumann, K. *Fres. J. Anal. Chem.*, **350**, 221 (1994).

[19] Klinkenberg, H., Van Born and Souren, F. *Spectrochim. Acta B*, **51**, 139 (1996).

[20] Beauchemin, D. and Specht, A.A. *Anal. Chem.*, **69**, 3183 (1997).

[21] Specht, A.A. and Beauchemin, D. *Anal. Chem.*, **70**, 1036 (1998).

[22] Valles Mota, J.P., Fernandez de la Campa, M.R., Garcia Alonso, J.I. and Sanz-Medel, A. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 113 (1999).

[23] Marchante-Gayon, J.M., Garcia-Alonso, J.I. and Sanz-Medel, A. In *Plasma Source Mass Spectrometry*. G. Holland & S.D. Tanner (Eds) ; Royal Soc. Chem., Cambridge, 1997 ; p 85.

[24] Vandecasteele, C., Nagels, M., Vanhoe, H. and Dams, R. *Anal. Chim. Acta*, **211**, 91 (1988).

[25] Allen, L.A., Leach, J.J. and Houk, R.S. *Anal. Chem.*, **69**, 2384 (1997).

[26] Vanhaecke, F., Vanhoe, H., Rams, R. and Vandecasteele, C. *Talanta*, **39**, 737 (1992).

[27] Pin, C., Lacombe, S., Telouk, Ph. and Imbert J.L. *Anal. Chim. Acta*, **256**, 153 (1992).

[28] Houk, R.S. *Anal. Chem.*, **58**, 97A (1986).

[29] Beary, E.S. and Paulsen, P.J. *Anal. Chem.*, **65**, 1602 (1993).

[30] Moody, J.R., Greenberg, R.R., Pratt, K.W. and Rains, T.C. *Anal. Chem.*, **60**, 1203A (1988).

[31] Becker, S. and Dietze, H.-J. Fres. J. *Anal. Chem*., **364**, 482 (1999).

[32] Vanhaecke, F., Moens, L., Dams, R., Allen, L. and Georgitis, S. *Anal. Chem.*, **71**, 3297 (1999)

[33] Emteborg, H., Tian, X., Ostermann, M., Berglund, M. and Adams, F.C. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **15**, 239 (2000).

[34] van Heuzen, A.A., Hoekstra, T. and van Wingerden, B. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **4**, 483 (1989).

[35] Barwick, V.J., Ellison, S.L.R. and Fairman, B. *Anal. Chim. Acta*, **394**, 281 (1999).

[36] Treuil, M. and Joron, J.L. In *Introduction à la géochimie et ses applications*. R. Hageman & M. Treuil, Eds ; CEA, Collection Enseignement, France, 1998 **;** p 67.

[37] Xie, Q., Jain, J., Sun, M., Kerrich, R. and Fan, J. *Geostand. Newsl.*, **18**, 53 (1994).

[38] Cheatham, M. M., Sangrey, W.F. and White, W.M. *Spectrochim. Acta*, **48B**, E487 (1993).

[39] Lamberty, A., and Pauwels, *J. Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc.*, **104**, 45 (1991).

[40] Gillson, G.R., Douglas, D.J., Fullford, J.E., Halligan, K.W. and Tanner, S.D. *Anal. Chem.*, **60**, 1472 (1988).
[41] Tanner, S. D. *Spectrochim. Acta*, **47B**, 809 (1992).
[42] Heumann, K.G, Gallus, S.M., Rädlinger, G. and Vogl, J. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **13**, 1001 (1999).
[43] Stern, A., Waterman, P.C. and Sinclair, T.F. *J. Chem. Phys.*, **33**, 805 (1960).
[44] Becker, E.W., Bier, K., Bier, W., Schütte, R. and Seidel, D. *Angew. Chem. Internat. Edit*., **6**, 507 (1967).
[45] Longerich, H.P. *Atom. Spectrosc.*, **10**, 112 (1989).
[46] Rosman, K.J.R. and Taylor, P.D.P. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **27**, 1275 (1998).
[47] Russ, G.P. In *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, A.R. Date & A.L. Gray, Eds ; Blackie and Son, Glasgow, p. 90 (1989).
[48] Held, A., and Taylor, P.D.P. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1075 (1999).
[49] Vanhaecke, F., de Wannemacker, G., Moens, L., Dams, R., Latkoczy, C., Prohaska, T. and Stingeder, G. J. *Anal. Atom. Spectrom*., **13**, 567 (1998).
[50] Adriaens, A.G, Kelly, W.R. and Adams, F.C. Anal. Chem., **65**, 660 (1993).
[51] Garcia Alonso, J.I. *Anal. Chim. Acta*, **312**, 57 (1995).
[52] Catterick, T., Handley, H. and Merson, S. *Atom. Spectrom.*, **16**, 229 (1995).
[53] Montaser, A. and Zhang, H. In *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. A. Montaser (Ed) ; Wiley-VCH, 1998 ; p 809.
[54] Sakata, K. and Kawabata, K. *Spectrochim. Acta*, **49B**, 1027 (1994).
[55] Tanner, S.D. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **10**, 905 (1995).
[56] Morita, M., Ito, H., Linscheid, M. and Otsuka, K. *Anal. Chem.*, **66**, 1588 (1994).
[57] Reed, N.M., Cairns, R.O., Hutton, R.C. and Takaku, Y. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 881 (1994).
[58] Feldmann, I., Tittes, W., Jakubowski, N., Stuewer, D. and Giessmann, U. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 1007 (1994).
[59] Ying, J.-F. and Douglas, D.J. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **10**, 649 (1996).
[60] Eiden, G.C., Barinaga, C.J. and Koppenaal, D.W. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 317 (1996).
[61] Eiden, G.C., Barinaga, C.J. and Koppenaal, D.W. *Rapid Comm. Mass Spectrom.*, **11**, 37 (1997).
[62] McLaren, J.W., Mykytiuk, A.P., Willie, S.N. and Berman, S.S. *Anal. Chem.*, **57**, 2907 (1985).
[63] McLaren, J.W., Beauchemin, D. and Berman, S.S. *Anal. Chem.*, **59**, 610 (1987).
[64] Xie, Q., Kerrich, R. *Chem. Geol.*, **123**, 17 (1995).
[65] Enzweiler, J., Potts, P.J. and Jarvis, K.E. *Analyst*, **120**, 1391 (1995).
[66] Joannon, S., Telouk, P. and Pin, C. *Spectrochim. Acta B*, **52**, 1783 (1997).
[67] Ward, D.B. and Bell, M. *Anal. Chim. Acta*, **229**, 157 (1990).
[68] Mortlock, R.A. and Froelich, P.N. *Anal. Chim. Acta*, **332**, 277 (1996).
[69] Katoh, T., Akiyama, M., Ohtsuka, H., Nakamura, S., Haraguchi, K. and Akatsuka, K. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 69 (1996).
[70] Garbarino, J.R. and Taylor, H.E. *Anal. Chem.*, **59**, 1568 (1987).
[71] Wu, J. and Boyle, E. *Anal. Chem.*, **69**, 2464 (1997).
[72] Beary, E.S., Paulse, P.J., Jassie, L.B. and Fassett, J.D. *Anal. Chem*., **69**, 758 (1997).
[73] Itoh, A., Ozaki, T., Chiba, K. and Haraguchi, H., *Analyt. Sci.*, **13**, 7 (1997).
[74] Ornemark, U., Taylor, P.D. and De Bièvre, P. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **12**, 567 (1997).
[75] Klinkhammer, G.P. and Chan, L.H., *Anal. Chim. Acta*, **232**, 323 (1990).
[76] Colodner, D.C., Boyle, E.A. and Edmond, J.M. *Anal. Chem.*, **65**, 1419 (1993).
[77] Chartier, F., Aubert, M. and Pilier, M. *Fres. J. Anal. Chem.*, **364**, 320 (1999).
[78] Park, C.J., Park, S.R., Yang, S.R., Han, M.S. and Lee, K.W. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **7**, 641 (1992).
[79] Komoda, M., Chiba, K. and Uchida, H., *Analyt. Sci.*, **12**, 21 (1996).
[80] Diemer, J. and Heumann, K.G. *Fres. J. Anal. Chem.*, **364**, 421 (1999).
[81] Beary, E.S. and Paulsen, P.J. *Anal. Chem.*, **67**, 3193 (1995).
[82] Ting, T.G. and Janghorbani, M. *Anal. Chem*., **58**, 1334 (1986).
[83] Igarashi, Y., Shiraishi, K., Takaku, Y., Masuda, K., Seki, R. and Yamamoto, M. *Analyt. Sci.*, **8**, 475 (1992).
[84] Stroh, A., Atom. Spectrosc., **14**, 141 (1993).
[85] Patterson, K.Y., Veillon, C., Moser-Veillon, P.B. and Wallace, G.F. *Anal. Chim. Acta*, **258**, 317 (1992).

[86] Augagneur, S., Medina, B. and Grousset, F. *Fres. J. Anal. Chem.*, **357**, 1149 (1997).
[87] Li, B.L., Sun, Y. and Yin, M. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **14**, 1843 (1999).
[88] Heumann, K.G., Rottmann, L. and Vogl, J. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **9**, 1351 (1994).
[89] Kingston, H.M.S., Huo, D., Lu, Y. and Chalk, S. *Spectrochim. Acta B*, **53**, 299 (1998).
[90] Begley, N. S. and Sharp, B. L. *J. Anal. At. Spectrom.*, **12**, 395 (1997).

ANNEXES

Annexe I - Dilution isotopique: principe et calculs

Le principe de la dilution isotopique est de modifier un rapport isotopique naturel, appelé rapport de référence, par l'ajout d'un traceur artificiellement enrichi. Connaissant la quantité de traceur ajoutée et le rapport de référence du traceur, ainsi que le rapport de référence naturel, la quantité de variation du rapport naturel induite par le traceur permet de calculer la quantité d'élément naturel présente dans le mélange.

Il faut pour cela mesurer, par spectrométrie de masse, le rapport R_m de deux isotopes A et B dont la valeur naturelle est connue (par exemple, $^{84}Sr/^{86}Sr$).

Dans la démonstration suivante, A et B désignent les isotopes A (isotope traceur) et B (isotope de référence) exprimés en nombres d'atomes, tandis que les suffixes *m*, *t* et *é* se réfèrent respectivement au mélange, au traceur et à l'échantillon analysé.

Dans le mélange, on a:

$$R_m = \left(\frac{A}{B}\right)_m = \frac{A_t + A_é}{B_t + B_é} \qquad (1)$$

En divisant le numérateur et le dénominateur du terme de droite par B_t afin de faire apparaître la quantité connue $\frac{A_t}{B_t}$ (c'est-à-dire le rapport de référence du traceur, R_t), on obtient:

$$R_m = \frac{R_t + \frac{A_é}{B_t}}{1 + \frac{B_é}{B_t}} \qquad (2)$$

où $\frac{B_é}{B_t}$ est l'inconnue que l'on veut déterminer.

En effet, connaissant la quantité de traceur ajoutée et sa composition isotopique, on peut déduire B_t. On aura alors la possibilité de calculer $B_é$.

En ré-arrangeant (2) comme suit:

$$R_m = \frac{R_t + \frac{A_é}{B_é}\frac{B_é}{B_t}}{1 + \frac{B_é}{B_t}} \qquad (3)$$

il vient:

$$R_m\left[1 + \frac{B_é}{B_t}\right] = R_t + R_é\frac{B_é}{B_t} \qquad (4)$$

d'où:

$$R_m + R_m\frac{B_é}{B_t} = R_t + R_é\frac{B_é}{B_t} \qquad (5)$$

En regroupant les termes en $\frac{B_é}{B_t}$ on obtient:

$$\frac{B_é}{B_t}(R_m - R_é) = R_t - R_m \qquad (6)$$

d'où finalement:

$$\boxed{\frac{B_é}{B_t} = \frac{R_t - R_m}{R_m - R_é}} \qquad (7)$$

Donc: $$B_é = \frac{R_t.B_t - R_m.B_t}{R_m - R_é}$$

Comme $A_t = [A]_t.M(t)$, où $M(t)$ représente la masse (en g) de traceur ajouté à l'échantillon, et $[A]_t$ la concentration du traceur en isotope A (en µmol.g^{-1}).

$$B_{é} = \frac{\left[1 - R_m.\left(\frac{B}{A}\right)_t\right].[A]_t.M(t)}{R_m - R_{é}}$$ exprimé en nombre d'atomes (µmole)

Ayant choisi l'isotope B (^{86}Sr, par exemple) comme référence pour exprimer la composition isotopique de l' élément sous forme de rapports d'abondance K/B (^{84}Sr/^{86}Sr, ^{87}Sr/^{86}Sr et ^{88}Sr/^{86}Sr par exemple), il ne reste plus alors qu' à multiplier $B_{é}$ par chaque rapport d' abondance (constant, par ex. ^{84}Sr/^{86}Sr et ^{88}Sr/^{86}Sr, ou variable dans la nature, par ex. ^{87}Sr/^{86}Sr, qu' il convient alors de mesurer par ailleurs) puis par le poids atomique P(K)de l' isotope correspondant pour obtenir la quantité massique $k_{é}$ de chacun des isotopes présente dans l' échantillon analysé:

$$k_{é}(\mu g) = \left(\frac{K}{B}\right)_{é}.B_{é}(\mu mol).P(K)(g.mol^{-1})$$

La somme des contributions des différents isotopes correspond à la quantité massique de l'élément considéré, qu' il faut diviser par la masse d' échantillon analysée (en g) pour obtenir la concentration (en µg.g^{-1}):

$$teneur(ppm) = \frac{\sum_{k=1}^{k=n} k(\mu g)}{M(é)(g)}$$

Annexe II - Propagation de l'erreur au cours de la dilution isotopique.

L'erreur totale sur la teneur déterminée par DI-ICP-MS dépend pour une part d'erreurs aléatoires sur la mesure elle même, liées à la statistique de comptage et aux fluctuations du plasma. Lorsque la DI se fait sur des isotopes stables d'éléments naturels, l'erreur propagée est proportionelle à l'erreur sur R_m [5, 7, 13,51]. Lorsque la composition isotopique de l'élément dosé varie considérablement, de même que sa masse molaire, l'erreur aléatoire est augmentée des erreurs des différentes mesures de compositions isotopiques et des erreurs induites sur les masses molaires recalculées (voir García Alonso [51] pour un traitement détaillé des calculs d'erreur dans ce cas).

L'erreur totale dépend pour une autre part de facteurs systématiques, qui sont les incertitudes sur la correction du biais en masse, la correction de temps mort du détecteur [51] et la concentration du traceur, ainsi que la présence plus ou moins significative d'interférences isobariques. Cette dernière source d'erreur peut-être éliminée par séparation chimique et/ou désolvatation, modification des conditions du plasma, *etc.*… (voir corps du texte). L'ensemble des pesées effectuées durant la préparation de l'échantillon constitue une dernière source d'erreur, mais leur précision est telle que l'erreur due aux pesées est négligeable devant les autres sources d'erreur.

1) Les erreurs aléatoires

Facteur d'amplification de l'erreur

Pour les cas les plus simples, l'erreur dépend uniquement de l'incertitude sur R_m, incertitude amplifiée d'un facteur défini par Webster [5]. Ce facteur est calculé à partir de la propagation de l'erreur dans l'équation de dilution isotopique (équation (7)), qui peut être réarrangée pour exprimer R_m en fonction des autres paramètres:

$$R_m = \frac{\frac{B_t}{B_{é}} R_t + R_{é}}{1 + \frac{B_t}{B_{é}}} \qquad (8)$$

Dans cette équation, la seule variable propre à l'expérience est le rapport $\frac{B_t}{B_{é}}$.

Ainsi, dans un dosage par dilution isotopique, une erreur aléatoire E sur la mesure du rapport R_m entraîne une erreur sur la quantité massique de l'élément dosé k, égale à M.E, où M a pour expression:

$$M = (R_t - R_{é})\left[\frac{R_m}{(R_m - R_{é})(R_t - R_m)}\right] \qquad (9)$$

M est le facteur d'amplification de l'erreur [5]. Il dépend de la seule variable R_m, elle même dépendante, nous l'avons vu, du

rapport $\frac{B_t}{B_é}$. Il convient donc de choisir ce rapport de telle façon que M soit le plus petit possible ; cette condition est remplie lorsque $\frac{\partial M}{\partial R_m} = 0$, c'est à dire lorsque

$$(R_t - R_e)\left[\frac{R_m{}^2 - R_e.R_t}{(R_m - R_e)^2 (R_t - R_m)^2}\right] = 0$$

c'est-à-dire

$R_m{}^2 = R_e.R_t$, soit $\boxed{R_m = \sqrt{R_e.R_t}}$ (10)

En injectant la valeur calculée en (10) dans l'équation (7), il est facile de calculer le rapport $\frac{B_t}{B_é}$ idéal, puis le rapport $\frac{k_t}{k_é}$, exprimant le rapport en poids de l'élément dans le traceur à l'élément dans l'échantillon. Le facteur d'amplification de l'erreur minimal correspondant est calculé par l'équation (9). En pratique, il est utile de tracer la courbe M en fonction de R_m, ce qui permettra de visualiser les zones de rapports $\frac{k_t}{k_é}$ induisant une faible amplification de l'erreur.

Le cas idéal de la dilution isotopique est celui où le traceur est un isotope pur. La démonstration en est faite sur la figure (1), où M est représenté en fonction de R_m pour trois traceurs ^{179}Hf, enrichis respectivement à 70, 81.8 et 99%. L'augmentation de l'enrichissement induit une augmentation de la tolérance au surajout de traceur.

Minimisation de l'erreur sur R_m

Puisque l'erreur sur $k_é$ dépend de celle sur R_m, amplifiée par un facteur M, il est nécessaire de se placer dans les conditions de mesures permettant l'obtention de la meilleure précision possible sur R_m.

La précision ultime atteignable est celle imposée par les statistiques de comptage, qui introduisent une incertitude inhérente à la méthode d'acquisition. Les mesures ICP-MS effectuées en mode comptage d'ions obéissent à une loi de Poisson, si les instabilités de la source sont négligeables [51]. L'erreur de comptage sur un rapport $R = \frac{A}{B}$ est alors égale à:

$$\left(\frac{\sigma(R)}{R}\right)^2 = \frac{1}{N^A} + \frac{1}{N^B}$$

où N^A et N^B représentent respectivement le nombre total d'ions A et B détectés. Si les écarts-types théoriques ainsi calculés sont très inférieurs à ceux obtenus expérimentalement, c'est que la distribution statistique des mesures ne suit pas une loi de Poisson et qu'il est possible d'améliorer la précision des résultats en modifiant le protocole de mesure.

2) Les erreurs systématiques

Biais en masse

Un des point faibles des ICP-MS est leur très fort biais en masse (en général supérieur à 1%.u^{-1}). La correction de ce biais se fait en mesurant, dans les même conditions d'analyse, un rapport connu des mêmes isotopes. La valeur du biais en masse est donc elle même entachée d'une erreur, qui va se propager à la valeur corrigée de R_m.

Si D est le facteur de discrimination en masse par unité de masse atomique, et ΔM l'écart de masse entre les isotopes du rapport R, alors l'incertitude sur le rapport corrigé R_{corr} est égale à:

$$\left(\frac{\sigma(R_{corr})}{R_{corr}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma(R_m)}{R_m}\right)^2 + \left(\frac{-D\Delta M}{1 + D\Delta M}\right)^2 \left(\frac{\sigma(D)}{D}\right)^2$$

[51]

Temps mort du détecteur

García Alonso [51] a donné une expression de l'incertitude propagée sur la mesure de R_m par le temps mort du détecteur. Toutefois, à faible taux de comptage et/ou lorsque le rapport mesuré est proche de 1, la correction est faible, voire nulle, et on peut généralement considérer cette incertitude comme négligeable. De fait, Begley et Sharp [90] montrent qu'une erreur de 20% sur le temps mort (correction de 20 ns alors que le temps mort réel est de 25 ns) entraîne une erreur de

0,3% sur un rapport $\frac{A}{B}$ égal à 16, avec un taux de comptage de 5.10^5 coups par seconde, ce qui est loin de représenter les conditions idéales de mesure. Cette incertitude se réduit à 0,15% lorsque le rapport est égal à 2.

3) Erreur totale propagée sur $k_{é}$

La précision relative sur $k_{é}$ par DI-ICP-MS est donc définie par la somme des incertitudes relatives sur la concentration du traceur, sur R_m corrigé du biais en masse et amplifié d'un facteur M (équ. 9), soit:

$$\left(\frac{\sigma(k_{é})}{k_{é}}\right)^2 = \left(\frac{\sigma([A]_t)}{[A]_t}\right)^2 + \left(\frac{\sigma(R_{corr})}{R_{corr}}\right)^2 M$$

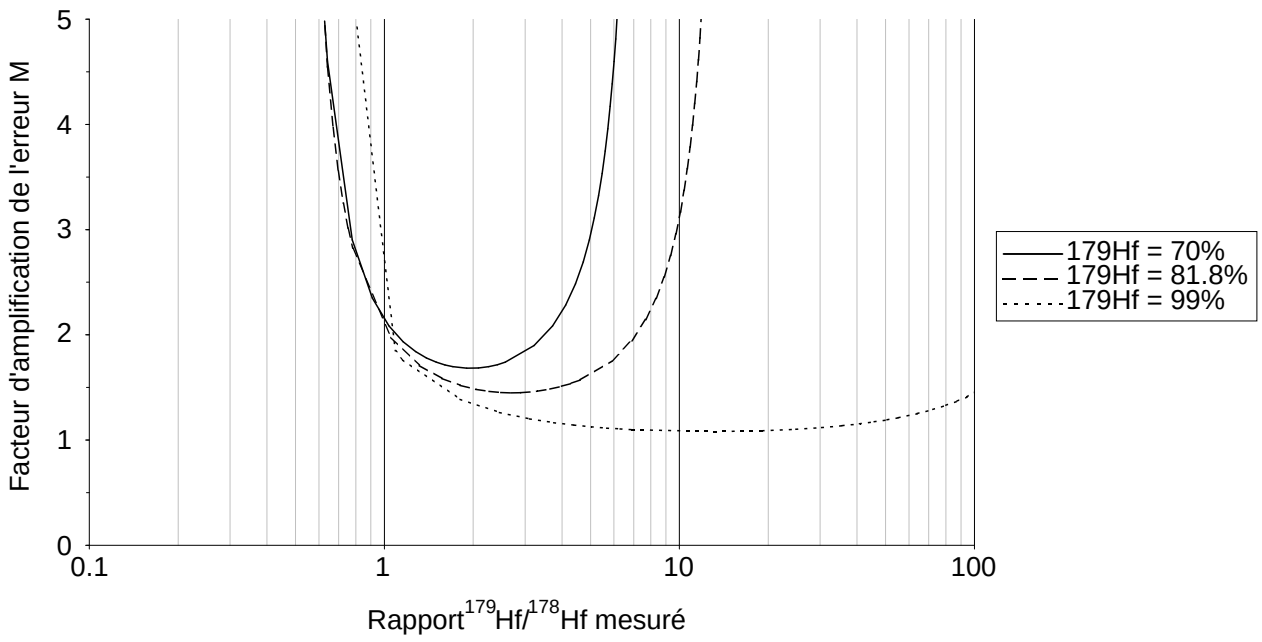


Figure 1: Amplification d'erreur sur le poids de Hf naturel avec traceur ^{179}Hf
Illustration de la tolérance au "sur-spikage" en fonction de l'enrichissement en isotope traceur

Sciences Géologiques et de l'Environnement		
Eléments dosés	Applications	Références
Cr, Ni, Zn, Sr, Mo, Cd, Sn, Sb,Tl, Pb, U	Dosages dans les roches et sédiments	[63]
Zr, Hf	Idem	[64]
Pt, Pd, Ru, Ir	Idem	[65]
U, Th	Idem	[27, 66]
Rb	Idem	[67]
Ge	Dosages dans les roches et l'eau de mer	[68]
Ni, Cu, Zn, Cd, Tl, Pb	Analyse des particules atmosphèriques	[69]
Ni, Cu, Sr, Cd, Ba, Tl, Pb	Analyse des eaux	[70, 71]
Pb	Idem	[72, 73]
Rb	Idem	[74]
Ba	Idem	[75]
Re, Pt	Idem	[76]
Industrie et Sciences des Matériaux		
Am, Cm	Caractérisation des combustibles nucléaires irradiés	[77]
Impuretés dans le Cu	Industrie électronique	[78]
Cu, Zn, Pb	Contamination de surface de disques de silicium (industrie Electronique)	[79]
Zr	Quantification des traces résiduelles de catalyseurs aux Métallocènes utilisés pour la polymérisation des Polyoléfines (industrie chimique)	[80]
Pt, Pd, Pb	Dosage dans les pots catalytiques usagés (industrie Automobile)	[81]
Sciences de la Vie et de la Nutrition		
Fe	Quantification de sa présence dans les fèces	[82]
Th	Quantification de sa présence dans le sang	[83]
Pb	Idem	[84]
Zn	Dosage dans le foie ainsi que dans du lait et du sérum	[85]
Pb	Quantification de sa présence dans le vin	[86]
Cd	Etude de la présence de cet élément très toxique dans de nombreux milieux biologiques.	[22] et référence citées dans cet article
Ce, Nd, Sm	Dosage dans des matériaux biologiques solides (feuilles, cheveux, farines)	[87]

Tableau 1: Exemples d'applications de la méthode DI-ICP-MS

Article sous presse à Geostandards Newsletter (version révisée acceptée le 8 mars **2002)**

Isotope dilution with matrix element removal: a key for high-precision, high-accuracy trace analysis of geological samples using ICP-Mass Spectrometry

Christian Pin and Brieuc Le Fèvre
Département de Géologie, U.M.R. 6524 - C.N.R.S., Université Blaise Pascal, Centre Régional de Mesures Physiques, 5, rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

Abstract

The isotope dilution (ID) method requires only weight measurements and isotopic mass ratios determinations. For this reason, ID is considered as a primary method of analysis, capable of higher precision and accuracy than comparative methods used in conventional instrumental analysis, and based on calibration relative to reference materials. Compared to TIMS instruments, ICP-source mass spectrometers benefit from several practical advantages, including direct liquid sampling at atmospheric pressure, large multi-element capability, high ionization efficiency, fast scanning capability, and widespread availability. These features greatly improve sample throughput, thereby allowing the isotope dilution method to be used on a routine basis. In turn, ID alleviates the need for quantitative sample handling, and thus makes separation of the analytes from matrix elements much easier. This allows ICP-MS instruments to be used under optimal conditions, because it is possible to use advanced, high efficiency sample introduction systems without resorting to large dilution factors. Moreover, the cleanliness of the sampling interface and ion optics is preserved, thereby allowing optimum instrumental performances to be maintained for extended periods and reducing maintenance costs. Examples are given to highlight the potential of isotope dilution combined with analyte separation for achieving high precision in trace element analysis of geochemical samples.

Résumé

La méthode de dosage par dilution isotopique (DI) ne requiert que des pesées et la mesure de rapports d'abondances isotopiques. Elle est considérée pour cette raison comme une méthode primaire d'analyse, intrinsèquement plus précise et plus juste que les autres méthodes, fondamentalement comparatives, utilisées couramment en analyse instrumentale. Par rapport aux spectromètres de masse à thermo-ionisation conventionnels, les spectromètres à source plasma ICP présentent plusieurs avantages pratiques : introduction directe, à pression atmosphérique, des échantillons sous forme liquide, grand pouvoir multi-élémentaire, excellente efficacité d'ionisation, balayage très rapide du spectre de masse, instrumentation plus répandue. Ces caractéristiques assurent un bien meilleur débit analytique, et permettent d'utiliser en routine la méthode de dosage par dilution

isotopique. Réciproquement, la dilution isotopique affranchit l'analyste de la nécessité d' effectuer des manipulations quantitatives après le stade d' homogénéisation isotopique entre traceur et échantillon, ce qui facilite considérablement la séparation des éléments en traces de leur matrice. L'approche combinant DI et élimination des éléments matriciels permet de tirer le meilleur parti des performances de l'ICP-MS, car il devient alors possible d'utiliser des facteurs de dilution très petits, et d'introduire les échantillons dans le plasma à l'aide de dispositifs à haut rendement. En outre, la propreté de l'interface et de l'analyseur en masse est préservée pendant de longues durées, ce qui maintient les performances instrumentales à leur meilleur niveau et réduit les coûts de maintenance. Les possibilités analytiques offertes par cette approche sont illustrées par divers exemples de dosage d'éléments en traces dans des échantillons géologiques.

Keywords : isotope dilution, chemical separation, ICP-MS, elemental analysis.

Introduction

Basically, modern instrumental methods used for quantitative trace element analysis are relative methods. Specifically, they are based on the measurement of a physical signal, generated by the sample as a response to an excitation provided by some source of energy and related (ideally, linearly) to the concentration of an elemental constituent of the sample. Examples familiar to geochemists include the intensity of an optical emission line, or the intensity of an X-Ray Fluorescence peak, emitted by the sample introduced in a plasma, or excited with primary radiation from an X-ray tube, respectively (e.g., Potts, 1987).

In essence, all these methods require a calibration of the instrument response, following an adequate substraction of any background component. Usually, this is made by constructing calibration lines that plot the magnitude of a given, element-specific, background-corrected signal, as a function of the concentration of that element in reference materials (or "standards") of known concentrations. Then, the concentration in an unknown sample is simply deduced from a comparison of the magnitude of the signal produced by that sample with those measured for the standards under the same analytical conditions. There are several obvious pitfalls inherent to this approach, related both to the calibration methodology, and to the sample analysis itself: (1) reliable standards are required to construct calibration lines, implying that any inaccuracy of the "accepted" values will be propagated throughout the analyses of unknown samples. Such inaccuracies may arise, for example, from insufficient high quality data and/or from an inhomogeneous distribution of trace elements at a given sampling scale, when solid reference materials are used; (2) the relation of the measured signal to the analyte concentration may vary, both between standards and samples and among different samples, due to the presence of concomitant elements (matrix effects and

interferences), and/or because of time-dependent changes of the instrument response (drift). Although these shortcomings may be corrected for, to some extent, by using careful matrix-matching, internal standardization or standard additions procedures, they put serious limitations to the ultimate accuracy that may be achieved using instrumental methods.

In marked contrast with this conventional mode of analysis, the isotope dilution mass spectrometry (IDMS) method (e.g., Heumann, 1988; De Bièvre et al., 1993) allows the concentration of an element to be measured without resorting to geological reference materials, because it involves only the measurement of isotopic ratios and weights. For this reason, IDMS is directly traceable to the SI unit for amount of substance, the mole, in the shortest possible transparent way (Lamberty et al., 1994). This is why IDMS is recognized as a primary method of analysis (Moody and Epstein, 1991; De Bièvre, 1993) intrinsically superior to comparative methods, and capable to achieve high precision and high accuracy, even at the ultra-trace level. In spite of these advantages, the use of IDMS in geochemistry has been restricted to a few specialized applications (namely, radiogenic isotope geology) and this method is still often considered as tedious and too time-consuming to be used on a routine basis. However, these limitations are linked to a large extent to the classical use of thermal ionization instruments, which require to load a filament with a highly purified form of the analyte, then to pump down the mass spectrometer source, before making isotope ratio measurements. In addition, if TIMS is relatively free of spectral interferences, this is at the price of a very limited multi-element capability, reflecting the extremely specific production of thermal ions (e.g., Platzner, 1997). Most of these limitations are overcome by mass spectrometers fitted with an inductively coupled plasma ion source (ICP-MS). During the last decade, ICP-MS has superseded other methods used in trace element geochemistry such as AAS, INAA and XRF, by virtue of several outstanding advantages, specifically, extremely high sensitivity, reflecting large signal-to-background ratios inherent to mass spectrometers, extended linear dynamic range typical of inductively coupled plasma sources, unrivalled multi-element capability, and large sample throughput. However, in their conventional (that is, "spectroscopic") mode of operation, ICP-MS are used as mere detectors of a m/z signal just as, for example, an ICP-AES is used to measure the intensity of an optical emission line. For this reason, they suffer from the same limitations, that is, matrix effects, various interferences, drift phenomena, etc… In addition, because of the physical plasma sampling process, ICP-MS is prone to progressive clogging effects of the interface and to troublesome drift of the instrument response. Although these drawbacks may be somewhat circumvented by using large dilution factors and one, or preferably several, internal standards (e.g., Vandecasteele et al., 1988), the accuracy and precision of conventional ICP-MS determinations are limited, especially at low concentration levels.

ICP-MS instruments can also be used as isotope ratio mass spectrometers. Although the precision of common, quadrupole-based instruments is limited compared to that achievable with thermal ionization instruments, it is quite adequate for isotope dilution work. This is especially true when the ease of operation and large sample throughput of ICP-MS compared to TIMS are considered, specifically, direct liquid sampling at atmospheric pressure, very fast scanning rate, and much greater multi-element capability.

In this context, we suggest that the major advantage of the ID technique is to permit to resort in a systematic manner to chemical separation methods, in order to isolate the analytes of interest from matrix elements. Indeed, the elimination of matrix elements prior to mass spectrometric analysis allows to reduce drastically dilution factors, so that large signals can be obtained even for ultra-trace analyses. In addition, the high performances of modern ICP-MS instruments can be fully exploited, because the sampling interface and the ion optics are not deteriorated by the build-up of salt deposits.

Principle of IDMS

The fundamental characteristics of the isotope dilution method have been described in detail in several articles (Webster, 1960; Heumann, 1988; see Pin et al., 2000 for further references). Briefly, the principle of the method is to determine the unknown amount of an isotope of a given element from a change in an isotope ratio R_{ij}, produced by the addition of a known amount of an isotopically enriched tracer (spike) of that element to a known mass of sample. Based on simple two-component mixing calculations (given in Appendix), the elemental concentration in the unknown sample can be calculated, provided that the following quantities are known :

1. the full isotopic composition - not only R_{ij} - of the unspiked sample;
2. R_{ij} in the isotopically enriched tracer; this is measured at the time of preparation of the tracer solution;
3. R_{ij} in the sample-tracer mixture;
4. the mass of sample;
5. the amount of tracer isotope added to the sample to be analyzed.

The three last quantities need to be measured for every ID determination, and imply the use of an analytical balance and an isotope ratio mass spectrometer.

The requirements for accurate analyses are as follows:

1. the isotope composition of the sample must be known; for most elements, this is constant in natural samples, but needs to be measured in some cases (e.g., strontium, lead) where one (or several) isotopes has (have) been partly produced by radioactive

decay of parent isotopes (e.g., ^{87}Rb, ^{232}Th, ^{235}U and ^{238}U);

2. the isotopic ratio of the enriched tracer R_{ij}^{t} must be known accurately; usually, this is provided by the supplier (e.g., Oak Ridge National Laboratory, USA) with a precision of about 0.1%, sufficient for most applications. Note however that an highly precise and accurate isotope ratio determination on an isotopically-enriched tracer is a challenging task because (a) large ratios need to be measured, putting strong requirements on the linearity of the ion beam measurement system, and (b) instrumental mass discrimination effects cannot be corrected for internally, by normalization to a reference ratio;
3. a perfect isotopic equilibration of the sample-tracer blend must be achieved; this is a critical step of the ID technique, which may prove to be troublesome for those elements that do not form readily soluble species;
4. the isotopic ratio of the sample-tracer mixture R_{ij}^{m} must be measured accurately; this implies that the isotope pair ij must be free of isobaric interference from atomic or molecular species, and that any instrumental mass bias must be accounted for;
5. the amounts of sample and tracer used must be determined accurately; this requires a well-calibrated analytical balance, and the use of reverse isotope dilution to calibrate the concentration of the isotopic tracer against primary standard solutions, prepared gravimetrically from starting materials of known purity and stoichiometry. High-purity metal rods are preferable for that purpose, because stoichiometry is no longer a factor in calculating the concentration of the standard solution, and because drying/ignition procedures prior to weighing are not as critical as for compounds of the element of interest (Moody et al., 1988). Gravimetric dilutions of the standard solutions are recommended throughout, based on their ease of operation and high accuracy compared to volumetric procedures. For a few elements, ready-to-use tracer solutions with certified concentration and isotope composition are commercially available (e.g., Th and U from IRMM, Geel, Belgium).

The major basic limitations of the ID method are its destructive nature (samples must be digested to achieve isotopic homogeneization with the tracer), and its inability to measure those elements which possess only one isotope (i.e., Be, Na, P, Sc, Co, As, Y, Nb, Rh, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi). In a few cases, it is still possible to determine single isotope elements, by using as a tracer a long-lived radio-isotope, produced either naturally (e.g., ^{230} Th, daughter isotope of ^{238}U), or artificially (e.g., ^{135}Cs). With a few exceptions (e.g., ^{50}V or ^{180}Ta, and isotopes of some noble elements), most enriched tracers are commercially available at a

reasonable price (that is, a few US$ per mg), making ID a relatively cost-effective method.

ICP-source instruments as isotope ratio mass spectrometers

The present-day ICP-MS market offers several different types of instruments (e.g., Erickson, 1999), including new machines that were mainly designed to overcome polyatomic interferences that were troublesome for early instruments. All of them may be used for isotope ratio measurements in view of ID analyses.

Quadrupole-ICP-MS: Owing to their relative simplicity and lower price compared to magnetic sector instruments, these are by far the most widely available ICP-source mass spectrometers and include recent designs making use of collision cell technology (e.g., Du and Houk, 2000, and references therein) and chemically reactive (e.g., H_2, NH_3) or unreactive (e.g., He) gases to limit polyatomic interferences. Two basic characteristics limit the ultimate isotope ratio precision achievable with these instruments (e.g., Russ, 1989): (a) quadrupoles act as mass filters and are fundamentally scanning devices; therefore, the two m/z signals defining an isotope ratio are measured sequentially, implying that any short-term instability of the ion beam (caused both by the relatively noisy plasma ion source and the plasma sampling process itself, Gray, 1992) will be reflected in the measured isotope ratio; (b) quadrupoles produce peaks with a narrow, rounded top, far from ideal for high precision peak height measurement using a peak-jumping mode of data acquisition. Modern instruments characterized by an excellent mass calibration stability enable the analyst to use a single data point per peak. Otherwise, it may be required to measure several points across each peak (typically, 3 integrations spaced by 0.02 u) to obtain an averaged intensity, at the expense of the efficiency of the duty cycle. Nevertheless, by using free sample aspiration, an optimized quadrupole control strategy (that is, selection of scanning rate and dwell time relative to noise frequencies, e.g., Begley and Sharp, 1994), and by keeping to a minimum instabilities at the sampling aperture (Gray et al., 1994), it is possible to achieve precisions of about 0.1% (RSD) when counting statistics are not the limiting factor. More recently, it has become possible to reduce the RSD of isotope ratios close to the limits defined by counting statistics, by using collisional damping techniques upstream of the quadrupole mass filter (Bandura et al., 2000). A linear RF quadrupole cell pressurized by Ne (so-called «Dynamic Reaction Cell») was used upstream of the quadrupole mass analyser to damp the density fluctuations of the ion beam extracted from the ICP. With this device, RSDs of 0.02-0.03% were achieved for Ag and Pb isotope ratios, at a counting statistics error of 0.01-0.02%.

Magnetic sector ICP-MS: In order to overcome the limitations of quadrupoles, instruments using a magnetic field have been developped, in combination with an electrostatic filter or a collision cell, in order to reduce the relatively large energy spread

of ions produced in the ICP, as required for magnetic sector mass analysis. High mass resolution (up to > 10 000) instruments overcome some mass interferences (at the expense of sensitivity), and are usually fitted with a single collector. By virtue of their flat-topped peaks, these mass spectrometers yield isotope ratio precisions in the 0.05-0.1% (RSD) range when operated in the low-resolution mode. RSDs < 0.05% can be obtained when only one isotope ratio is measured and when electric scanning (instead of magnetic scanning) is used at a sufficiently high rate (Vanhaecke et al., 1996). Much better precisions (0.005-0.02%) are achieved easily when multiple collector instruments are used, by virtue of the combination of three major advantages, namely, flat-topped peaks, truly simultaneous data collection, and a very high duty cycle when the instrument is operated in the static (i.e., non-scanning) mode. However, such highly sophisticated instruments are extremely expensive, and usually dedicated to the measurement of subtle isotopic differences produced by radioactive decay (e.g., Hf, Pb) or by mass fractionation effects during low temperature processes (e.g., Zn, Fe). Their use does not seem to be justified for measuring trace element concentrations by ID analysis for geochemical purposes, for which isotope ratio precisions of ca. 0.1% are sufficient (for a recent review on MC-ICP-MS, see Rehkämper et al., 2001).

Time-of-flight (TOF) ICP-MS: The great potential of TOF mass spectrometers arises from the fact that, although the different isotopes are detected sequentially, mass analysis is performed on an ion population that was sampled simultaneously, thereby eliminating the adverse effects of the noisy ICP ion source and plasma sampling process (e.g., Myers et al., 1995). Although still in its infancy, TOF-ICP-MS has been shown to achieve isotope ratio precisions (RSD) as good or better than 0.05% for an acquisition time of 30 s using an axial acceleration instrument, and high analyte solution concentrations (50-220 ng ml^{-1}) allowing high signal intensities to be obtained using analog detection (Vanhaecke et al., 1999; Emteborg et al., 2000). Using another instrument configuration (orthogonal gating and acceleration) in the pulse counting mode, Sturgeon et al. (2000) achieved isotope ratio precisions of 0.2% RSD using 10 ng ml^{-1} analyte solution and 50 s acquisition time. Measurements of $^{107}Ag/^{109}Ag$ on 1 ng ml^{-1} solution gave RSDs better than 1% for acquisition times > 10 s, interpreted to reflect the improved gating efficiency (duty cycle) and sensitivity offered by orthogonal acceleration compared to those achievable using an axially accelerated configuration (cf. Myers & Hieftje, 1993). Most importantly, time-of-flight spectrometry offers, at least in principle, a unique simultaneous multi-element capability, because a large number of isotope ratios could be measured concomitantly over a broad mass range, from the same small sample volume. In contrast with other techniques (quadrupole mass filter and magnetic sector) based on mass range scanning, there is no trade-off between the number of isotopes monitored and the duty cycle, defined as the percentage of the total time of ion

production that ions of a particular m/z are available for mass analysis (Guilhaus, 2000). Accordingly, a mass analyzer efficiency (that is, duty cycle x analyzer transmission x detector efficiency) in the 2.5-25% range (compared to 0.2% for the quadrupole in the full-scan mode) may be predicted for an orthogonal acceleration TOF-MS (Guilhaus, 2000). Based on its clear advantages under full multi-element conditions, TOF-ICP-MS may provide an attractive, cost-effective alternative to more sophisticated magnetic sector instruments, particularly in view of multi-element isotope dilution analysis (e.g., Emteborg et al., 2000).

Ion traps: By virtue of their ability to select, store and manipulate ions of interest, quadrupole ion trap mass spectrometers may achieve a very high duty cycle, particularly when the accumulation rate for an ion of interest is sufficiently low to require an ion accumulation time close to the mass analysis time. Such situation arises when dealing with weak ion beams, and provides a significant improvement in efficiency compared with instruments such as quadrupole mass filter and magnetic sector mass spectrometers (McLuckey et al., 1994). For these reasons, ion traps have been widely used in organic mass spectrometry since the early 1980s. In 1994, Barinaga and Koppenaal pioneered their use for the mass analysis of inorganic ions generated in an inductively coupled plasma. Besides high sensitivity and high mass resolution capability, advantages of the ICP-IT-MS combination include the complete destruction of troublesome polyatomic ions usual in ICP-MS, and the nearly complete neutralization of plasma Ar^+ (Koppenaal et al., 1994). Since the ion trap monitors multiple isotopes simultaneously, the isotope ratio precision should be better than for scanning mass analysers. However, these theoretical capabilities have not been achieved as yet (0.7% RSD at best), possibly because the system of detection used was far from optimal (Eiden et al., 1999). Also, the ion trap used in this pioneering work was designed for organic analyses and had a limited storage capability. According to Eiden and co-workers, further improvements of the ICP-IT-MS combination might lead to small, low-cost instruments which might offer an alternative to more conventional systems.

Combined isotope dilution and chemical separation

Along with the limited tolerance of sample introduction systems and plasma torch/mass spectrometer interface to total dissolved solids, matrix effects and mass interferences are among the major limitations of ICP-MS (e.g., Horlick and Montaser, 1998). Matrix elements removal prior to ICP-MS analysis constitutes an obvious solution to this problem. However, with a few exceptions (e.g., the Lanthanides), it is not easy to achieve such chemical separations quantitatively. Unless highly reproducible and well calibrated chemical recoveries are obtained, this puts serious limitations to the accuracy of analyses involving chemical separations. In this scope, it appears that ID and matrix element removal

can complement each other quite ideally, because ID alleviates the need for quantitative sample handling *after* the sample-tracer isotope equilibration step. For this reason, the combined isotope dilution-chemical separation approach offers an elegant solution to several problems inherent to ICP-MS analyses :

1. provided that full isotopic exchange was achieved before chemical separation, quantitative recovery of the analytes is no longer required. This greatly facilitates the set-up of multi-element separation schemes and significantly relaxes constraints on chemical handling; large amounts of the analyte(s) may be lost without any adverse effect on the precision and accuracy of the determination of elemental concentration(s), in so far as enough atoms are still available for a precise measurement of the isotope ratio(s) that was (were) modified by the addition of the enriched tracer(s). However, for determinations at the ultra-trace level, it is useful to achieve chemical yields as high as possible in order to keep to a minimum the effect of procedural contamination on analytical precision and accuracy;
2. matrix element removal eliminates or strongly reduces matrix effects and isobaric or polyatomic interferences. However, it is still necessary to pay special attention to metal oxide ions and to Ar-based molecular ions that complicate the background spectrum and may hamper accurate isotope ratio measurements in the low (< 80 u) mass range. In this respect, it is easier to resort to desolvation devices (especially, those based on membranes) when clean solutions are nebulized. Likewise, using "cool plasma" conditions is less troublesome after major element removal, because enhanced matrix effects inherent to this mode of operation are strongly reduced. Alternatively, modern instruments using collision cells filled with reactive gases to remove, or strongly reduce, undesired plasma monoatomic (Ar^+) or polyatomic (e.g., ArN^+, ArO^+) ions, offer greatly improved performances for isotope ratio measurements in the low mass range (e.g., Du & Houk, 2000; Bandura et al., 2000).
3. it also enables to reduce dramatically (typically, by a factor of 10^3) dilution factors (mass of analysed solution/ mass of solid sample), thereby providing a major improvement of signal-to-background ratios;
4. high efficiency sample introduction systems (e.g., ultra-sonic or micro-concentric nebulizers) can be used easily, without risking to clog or deteriorate small diameters capillaries, desolvating membranes, or any other delicate piece of equipment;
5. the cleanliness of the sample introduction line, plasma sampling interface, ion optics, quadrupole and ion detection system is preserved for a much longer time, thereby enabling the analyst to benefit from optimal instrument performances and reducing machine maintenance time and operating costs.

Based on all these advantages, summarized in Table 1, it is claimed that the combined isotope dilution-chemical separation-ICP-MS approach provides a unique tool for high quality trace element determinations in geochemistry, and elemental analysis in general.

Advantages inherent to matrix removal
Strong reduction of Total Dissolved Solids ◊ No clogging troubles ◊ Increased instrumental performances (introduction system and mass spectrometer) ◊ High efficiency introduction systems used under optimal conditions ◊ Reduced maintenance costs
Low dilution factors permitted ◊ Strong enhancement of the signal-to-background ratio
Matrix effects cancelled
Significant reduction of spectral interferences

Advantages inherent to ID-MS
No need for calibration standards
Direct traceability to S.I. units (primary method) ◊ Better precision and accuracy
No need for precise dilutions
Quantitative recoveries not required after sample / tracer isotopic equilibration ◊ Easier chemical separation

Table 1: Summary of advantages inherent to the ID method.

Critical aspects of ID-chemical separation analysis using ICP-MS

From a practical point of view, several issues deserve sufficient attention in order to retain the full benefit of the ID approach to ICP-MS analysis. Provided that a well-calibrated tracer and an accurate analytical balance are used, the analyte concentration determination mostly reduces to the precise and accurate measurement of an isotope ratio, specifically, the modified ratio R_{ij} in the sample-tracer blend. An excellent control of the following steps is required to achieve this goal:

1. it is useful to mix the sample and isotopic tracer in adequate proportions, in order to avoid error magnification effects that would arise from an overwhelming proportion of tracer (overspiking) or sample (underspiking) in the mixture. These considerations have been assessed quantitatively by Webster (1960) and many other subsequent authors, and will not be repeated here. Although high precision isotope ratio measurement is able to mitigate the adverse effect of such over/under spiking problems, it is easy to understand intuitively that a poorly designed sample-tracer blend will deteriorate the capability of the isotope dilution to resolve small concentration differences.
2. it is necessary to achieve a perfect isotopic exchange between tracer and sample. Any loss of sample or tracer occurring before this equilibration step will compromise

irremediably the accuracy of the result. This is certainly the most critical aspect of ID analysis of geological samples, at least for those elements that do not form easily stable solutions, and/or exhibit strong affinities for complexing agents used during sample digestion. The isotope equilibration requirement implies that the sample should be totally decomposed (as also required for conventional analysis !), without formation of any compound (e.g., sparingly soluble fluorides produced during silicate analysis when HF digestion is used) which might sequester some analyte (or part of the tracer, if this was added before sample dissolution), thereby inhibiting isotopic exchange between them. It is therefore necessary to convert any precipitate, formed during sample decomposition, to a soluble form, and to bring sequentially the solution to dryness under different chemical forms (e.g., chloride then nitrate) to promote isotopic equilibration. Alternatively, it is possible to adapt the isotope dilution method to "dry" sample decomposition techniques, based on sample fusion using fluxing agents such as lithium metaborate (Croudace et al., 1998; Le Fèvre and Pin, submitted). In this way, the use of strong complexing agents such as fluorine is alleviated, and isotope equilibration is likely to be achieved readily during sample melting at high temperature.

3. blank variation controls the ultimate limit of detection achievable by using ID-MS (Heumann, 1988) and is therefore the major limitation of the method at low level. Although ICP-MS is much more tolerant to the presence of concomitant elements, the sample preparation steps - and their inherent contamination problems - are not basically different from those required prior to analyses by TIMS. However, while instrumental blanks and memory effects are usually negligible in TIMS, in which disposable filaments of a refractory metal are used to produce ions, these issues are potentially very troublesome in ICP-MS, as a counterpart of the straightforward direct liquid sampling at atmospheric pressure. This is because the sample introduction system involves very large surfaces and volumes prone to memory effects. Although chemical separation of the analytes reduces to a significant extent the accumulation of salts inside the spray chamber and any desolvating unit, it is necessary to use long wash-out times in order to keep memory effects to a minimum, particularly when samples solutions of largely variable concentrations are to be analyzed, and/or when some particularly "sticky" elements such as Th, Zr or B are measured. In these cases, special cleaning procedures using strong complexing agents (e.g., hydrofluoric acid for Th or Zr), or a neutralizing gas phase base to form a non-volatile boron compound (Al-Ammar et al., 1999) are required to reduce instrument memory effects to an acceptable level.

4. irrespective of the type of mass analyzer used, the accuracy of isotope ratios measured with ICP-MS instruments is plagued by mass discrimination effects which are typically one order of magnitude larger than those observed with thermal ionization instruments. In contrast with TIMS, in which the fractionation pattern evolves with time, as a result of the evaporation of the finite amount of atoms loaded on the filament, mass discrimination effects in ICP-MS are not time-dependent, due to the introduction of a continuous flow of sample, but instead vary quite significantly with operating parameters. This instrumental mass bias, usually in the range of 1% per atomic mass unit at the expense of the lighter isotope, is interpreted to reflect two major physical processes occurring in the interface and ion optics (Heumann et al., 1998): (a) a gas dynamics effect (so-called nozzle separation), produced in the supersonic jet of ions and neutral atoms or molecules between the plasma torch and the skimmer cone. Due to this effect, lighter neutral and ionic species are preferably lost to the pumping system of the expansion chamber; (b) space charge effects (e.g., Tanner, 1992) occurring in the ion optics system downstream of the skimmer cone, as a consequence of charge separation and mutual repulsion of positive ions within the dense ion beam extracted from the plasma. This electrostatic effect produces a stronger defocusing of the lighter isotopes compared with the heavier isotopes.

   Theoretically, the mass bias effects cancel in the isotope dilution equation provided that all relevant isotope ratios (that is, those for sample, tracer and sample-tracer mixture) are measured under the same analytical conditions, making accurate ID analyses possible without any correction for mass bias (Longerich, 1989; Heumann et al., 1988). However, in practice, it is not convenient to measure the isotope ratio R_{ij} on solutions of the pure sample and pure tracer for every analytical session. Instead, it seems preferable to use isotope compositions recommended by the IUPAC (Rosman and Taylor, 1998) and the tracer supplier, respectively, and to measure R_{ij} in the sample-tracer mixture only. In this case, the measured ratio must be corrected for mass bias, by using a factor calculated from repeated measurements of a solution of known isotopic composition. "Equal atom" standards such as NIST SRM 982 for lead ($^{208}Pb/^{206}Pb$ # 1) or SRM U500 for uranium ($^{235}U/^{238}U$ # 1) are ideally suited for that purpose because the mass difference between the two isotopes is the only possible cause of bias. Unfortunately, such isotopic standards are presently not available for many elements.
5. the linearity of the ion detection system is an important limiting factor of the accuracy of isotope ratios measured by ICP-MS, especially when secondary electron multipliers and pulse counting systems are used. In this case, the dead time of the counting

system must be corrected for (e.g., Russ, 1989). However, dead time has been found to vary significantly with time (Held and Taylor, 1999) and, at least in some cases, with ion mass (Vanhaecke et al., 1998). This puts limits to the ultimate accuracy achievable for isotope ratio measurements using pulse counting, unless ratios close to unity are measured. In addition, loss of gain of the electron multiplier at high count rates ("sag", Russ, 1989; Watters et al., 1997) may cause serious errors if due attention is not paid to limit the maximum counting rate to a sufficiently low value. This may be of critical concern in the case of multi-element ID analyses, where the elements of interest may cover a large range of concentrations (e.g., concomitant analysis of Zr and Hf, with typical Zr/Hf ratio ca. 40).

Examples of geological applications

It is almost impossible to cover exhaustively the rapidly expanding subject of ID-ICP-MS, and the following references are given only as examples, hopefully representative of the wide range of applications of that methodology to geoanalysis.

Makishima and Nakamura (2001) applied ID to the determination of total sulfur at trace level. Following sample decomposition with HF and oxidation of the different species of S to stable sulfate by *in situ* generation of bromine, the sample solution in 0.5M HNO_3 was separated from insoluble fluorides of Ca, Mg, Al, … by centrifugation, and introduced into a magnetic sector instrument by flow injection (FI). High resolution (R=3000) was used to overcome isobaric interferences of $^{16}O^{16}O^{+}$, $^{16}O^{17}O^{+}$, $^{16}O^{16}OH^{+}$and $^{16}0^{18}O^{+}$ with ^{32}S, ^{33}S and ^{34}S.

The same authors used basically similar techniques (ID-FI-HR-ICP-MS) combined with a crude separation of the analytes from Si (as volatile SiF_4) and major elements forming insoluble fluorides, for the determination of boron (Makishima et al., 1997), titanium (Makishima and Nakamura, 2000), Zr and Hf (Makishima et al., 1999a), and Mo, Sb and W (Makishima et al., 1999b).

In order to measure very-low concentrations of Rare Earth Elements (REE) in mantle peridotites, Griselin and co-workers (1999) set up a simple pre-concentration/matrix removal technique using isotope dilution to negate the effects of variable chemical yield. After sample spiking and dissolution in HF-HNO_3, a single extraction chromatography column was used in nitric acid medium. Two fractions containing the heavy REE and the light REE, respectively, were collected sequentially and measured for isotope ratios using an ICP-QMS equipped with a direct injection nebulizer (DIN). The enhanced oxide ion generation typical of this nebulizer was not a major impediment, because the samples analysed in that case were strongly depleted in LREE, and because LREE and HREE fractions were measured separately. As an

alternative to DIN, a commercially available, membrane-based desolvating nebulizer was also evaluated. This allowed to reduce CeO^+/Ce^+ to negligible levels (0.013-0.03%), but long washout times (20 min.) were required to reduce Ce memory for some samples. Using the DIN, this method was found to be able to produce accurate and precise data for rocks with concentration levels as low as 1 ppb.

Yi et al. (1998) determined trace amounts of Cd, In, and Te using ID and a multi-collection ICP-MS combined with desolvating nebulization. Prior to mass spectrometry, the analytes were separated from matrix elements by anion-exchange (plus cation-exchange for Te) chromatography.

ID-ICP-MS has been used by a number of analysts for the determination of Platinum Group Elements (PGE) in geological materials (see references in Pearson et al., 2000). For example, a method was described for the separation of Re, Os, Pt, Pd, Ir, and Ru prior to their determination by ICP-QMS (Pearson et al., 2000). Following sample decomposition in Carius tubes, Os was first isolated by solvent extraction with carbon tetrachloride. Then, the rest of PGEs were separated by anion-exchange chromatography, with special attention paid to the removal of Zr and Hf, because these elements form troublesome oxide ions in the Pd-Pt-Ir mass range. Instrumental memory effects for Os were reduced by using a direct injection nebulizer. Desolvating micronebulizers used for the other PGEs ensured minimal oxide interferences, while providing significant signal enhancement compared to conventional sample introduction systems. Based on earlier work by Sen Gupta & Gregoire (1989), Enzweiler et al. (1995) developed a method for the determination of Ru, Pd, Ir and Pt in geological samples by ID-ICP-QMS. After fusion with sodium peroxide and dissolution of the fused cake, the sample solution was spiked, and the PGE were separated by coprecipitation with tellurium. No significant interferences were found. More recently, McInnes et al. (1999) used a broadly similar scheme to measure Pt, Pd, Ru, and Ir concentrations in veined peridotite xenoliths. Following acid digestion (with fusion of residues with $NaOH\text{-}Na_2O_2$ flux), the analytes were preconcentrated by tellurium co-precipitation and determined by ID-ICP-QMS. Detection limits ranging from 0.006 ppb (Ir) to 0.1 ppb (Pt) were achieved. A multiple collector sector field ICP-MS was used by Rehkämper et al. (1999) to measure the abundances of Ir, Ru, Pt, and Pd in basalts and komatiites by isotope dilution. After desilification with HF-HCl, the samples were decomposed in Carius tubes prior to matrix removal. The PGE were separated from the rock matrix by anion-exchange chromatography, collected in three separate fractions, and analysed for isotope ratios using a high efficiency desolvating nebulizer.

Recently, Hattori and Hirata (2001) determined Os abundances in iron meteorites using ID and a quadrupole-based instrument upgraded to enhance sensitivity by the

combined use of a more efficient pumping interface and a chicane-type ion lens. Following the addition of a ^{190}Os-enriched tracer, sample decomposition was achieved in a newly developed atmospheric pressure device purged with argon to prevent significant evaporation loss of OsO_4. Then, Os was separated using the Br_2 extraction technique (Birck et al., 1997) and analysed for $^{190}Os/^{188}Os$ and $^{189}Os/^{188}Os$ (for monitoring mass bias) isotopic ratios.

Using the IDMS method for the certification of lead and cadmium in environmental standard reference materials, including sediment and soil, Murphy and co-workers (2000) separated Cd by anion-exchange chromatography in HCl-HF medium, in order to remove the matrix and minimize interferences (e.g., those of Sn at m/z=112 and 114) in their quadrupole-based ICP-MS.

Ward and Bell (1990) determined Rb in geological materials by ID-ICP-QMS. In order to overcome the isobaric interference of ^{87}Sr, rubidium was separated from strontium and many rock-forming elements by standard cation-exchange chromatography in HCl medium. On three replicate analyses of an unknown rhyolite, the external precision was 0.17% (RSD) whereas that of TIMS was 0.55%. This three-fold improvement in reproducibility probably reflects the better correction of ICP-MS mass bias relative to TIMS mass fractionation, when internal normalization to an other isotope ratio is not possible.

ID-ICP-QMS with, and without chemical separation (by anion-exchange chromatography in nitric acid medium) of the analytes was evaluated for the determination of U and Th in silicate rocks and compared with conventional measurement by ID-TIMS (Pin et al., 1992). While a very good agreement of the results was obtained on bulk solutions for samples with analyte concentrations equal to, or higher than 0.3 ppm, the limitations of the no-chemistry approach were obvious for highly depleted rocks. Moreover, the low dilution factor (250) used for low level samples produced rapid clogging of the sampling interface and greatly deteriorated the instrument performances. In order to improve sample usage following separation of Th and U from low-level samples, Joannon et al. (1997) used an ultrasonic nebulizer in batch-type sampling mode. The poor long-term precision of batch (geyser) type compared to continuously fed ultrasonic nebulizers was overcome by using isotope dilution. This device achieved efficient sample usage, with about 60% of the solution converted into a usable aerosol, but suffered from long rinsing times. More recently, ID-ICP-QMS was applied to the determination of Th and U at the ultra-trace level, using a method involving the selective separation of the analytes by extraction chromatography and a micro-concentric nebulizer (Pin and Joannon, 2001). External reproducibilities of ca. 1% (RSD) were achieved down to the low-ppb range, e.g. the USGS standard BIR-1 for which 0.0102 ± 2 ppm U and 0.0298 ± 2 ppm Th were measured.

The selective generation of a volatile compound of the analyte and gaseous sample introduction in the ICP offers an elegant way to separate some analytes from matrix elements. Using isotope dilution prior to generation of the volatile compound alleviates the need for achieving quantitative recovery of the analyte and calibrating the instrument response. In their study on the determination of inorganic germanium in aqueous solutions using combined isotope dilution, hydride generation and ICP-QMS, Mortlock and Froelich (1996) measured Ge concentration in three USGS rock standards with detection limits (3σ level) of 400 fg at blank levels ranging from 1 to 4 pg. A thousand-fold improvement in sensitivity was allowed by the use of hydride generation and gaseous sample intoduction. Isobaric overlap from Se (m/z=74) was suppressed by using initial reducing conditions specific for the production of Ge hydride. Likewise, Sun et al. (2001) used isotope dilution, sample fusion with NaOH-Na_2O_2, and an off-line generator to convert Os to OsO_4 vapor which was trapped in water. This provided a stable solution of Os(VIII) which gave 30 times higher sensitivity for ICP-QMS measurement than Os(IV) in 5% HCl + 5% ethanol solution. ICP-MS memory effects were reduced to negligible levels by simply flushing the introduction system (nebulizer + spray chamber) with 30% H_2O_2 and 5% HNO_3 alternately for 10 minutes after each analysis.

David and co-workers (1999) applied isotope dilution and multiple collector ICP-MS or TIMS to achieve high precision measurements of Zr/Hf ratios. Similar internal precision and reproducibility of 0.25% (RSD) were obtained for both techniques. Prior to isotope ratio analyses, the sample was digested with HF-HNO_3 and the analytes were separated using a two-step procedure based on anion-exchange in hydrofluoric and sulfuric acids, respectively. A single-stage method based on extraction chromatography was used by Le Fèvre and Pin (submitted) for the concomitant separation of Zr, Hf, Th and U from other elements prior to their determination by ID-ICP-QMS. Fusion with a $LiBO_2$ flux was used for sample decomposition, after addition of the enriched tracers.

ID-ICP-QMS was used by Yoshinaga et al. (1999) to determine tin in sediments. Alkali fusion was found to be necessary, due to the presence of acid-insoluble Sn. Samples were spiked with ^{118}Sn before fusion with $LiBO_2$ in glassy carbon crucibles. After dissolution of the fusion cake in 1M HCl, tin was extracted with TOPO-IBMK or TOPO-DIBK, then back-extracted into 1 mL of 5M HNO_3. This fraction was diluted five-fold with water and measured for $^{118}Sn/^{120}Sn$ isotope ratio by using a flow injection system with a 100 μL sample loop.

Conclusions

Using isotope dilution prior to matrix element removal alleviates the need for quantitative chemical recovery of the analytes after the sample-tracer isotopic equilibration

step. It is therefore much easier to isolate the elements of interest before ICP-MS analyses. In turn, the elimination of matrix elements reduces drastically the major limitations of the ICP-MS technique, linked to the limited tolerance to total dissolved solids. Therefore, this combined approach overcomes most of the limitations inherent to both ICP-MS instruments and trace element separation techniques, thereby enabling the analyst to take the full benefit of the outstanding sensitivity and multi-element capability of ICP-MS instruments.

Besides these major improvements to ICP-MS analysis, the ID method benefits from unique intrinsic advantages compared to conventional methods in terms of precision and accuracy, particularly at the (ultra-)trace level. Conversely, ICP-MS allows to use the isotope dilution method on a more routine and more multi-element basis compared to conventional TIMS instruments.

For these reasons, combining isotope dilution with analyte separation prior to isotope ratio measurement using ICP-MS provides the best approach to high quality trace element determinations, particularly in complex materials such as geological samples. The development of simpler separation methods, easily amenable to automation, is expected to afford a larger sample throughput and a more widespread use of this approach in the future.

Acknowledgments: Constructive comments by two anonymous reviewers are gratefully acknowledged.

References

Al-Ammar A., Gupta R.K., Barnes R.M. (1999)
Elimination of boron memory effect in inductively coupled plasma- mass spectrometry by addition of ammonia. **Spectrochimica Acta part B**, **54**, 1077-1084.

Bandura D.R., Baranov V.I. and Tanner S.D. (2000)
Effect of collisional damping and reactions in a dynamic reaction cell on the precision of isotope ratio measurements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **15,** 921-928.

Barinaga C.J. and Koppenaal D.W. (1994)
Ion-trap mass spectrometry with an inductively coupled plasma source. **Rapid Communications in Mass Spectrometry**, **8**, 71-76.

Begley I.S. and Sharp B.L. (1994)
Occurrence and reduction of noise in inductively coupled plasma- mass spectrometry for enhanced precision in isotope ratio measurement. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **9**, 171-176.

Birck J.-L., Roy-Barman M. and Capmas F. (1997)
Re-Os isotopic measurement at the femtomole level in natural samples. **Geostandard Newsletters**, **21**, 19-27.

Croudace I., Warwick P., Taylor R., and Dee S. (1998)
Rapid procedure for plutonium and uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion exchange and extraction chromatography. **Analytica Chimica Acta**, **371**, 217-225.

De Bièvre P. (1993)
Isotope dilution mass spectrometry as a primary method of analysis. **Analytical Procedures**, **30**, 328-333.

De Bièvre P., De Laeter J.R., Peiser H.S. and Reed W.P (1993)
Reference materials by isotope ratio mass spectrometry. **Mass Spectrometry Review**, **12**, 143-172.

David K., Birck J.-L., Telouk Ph. and Allègre C.J. (1999)
Application of isotope dilution for precise measurement of Zr/Hf and $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratios by mass spectrometry (ID-TIMS/ID-MC-ICP-MS). **Chemical Geology**, **157**, 1-12.

Du Z. and Houk R.S. (2000)
Attenuation of metal oxide ions in inductively coupled plasma mass spectrometry with hydrogen in a hexapole collision cell. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **15**, 383-388.

Eiden G., Barinaga C.J. and Koppenaal D.W. (1999)
Analytical performances of the plasma source RF quadrupole ion trap in elemental and isotopic mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **14**, 1129-1132.

Emteborg H., Tian X., Ostermann M., Berglund M. and Adams F.C. (2000)
Isotope ratio and isotope dilution measurements using axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **15**, 239-246.

Enzweiler J., Potts P.J. and Jarvis K.E. (1995)
Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium in geological samples by isotope dilution inductively coupled mass spectrometry using a sodium peroxide fusion and tellurium coprecipitation. **Analyst, 120**, 1391-1396.

Erickson B.E. (1999)
ICP-MS beyond quadrupole. **Analytical Chemistry**, **71**, 811A-815A.

Fassett J.D. and Paulsen P.J. (1989)
Isotope dilution mass spectrometry for accurate elemental analysis. **Analytical Chemistry**, **61**, 643A-649A.

Gray A.L. (1992)
Stabilization of an inductively coupled plasma for inductively coupled plasma mass spectrometry with a flared torch extension. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **7**, 1151-1153.

Gray A.L., Williams J.G., Ince A.T. and Liezers M. (1994)
Noise sources in inductively coupled plasma mass spectrometry : an investigation of their importance to the precision of isotope ratio measurements. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **9**, 1179-1181.

Griselin M., Pearson D.G., Ottley C. and Davies G.R. (1999)
A low-blank, low detection limit method for REE anaysis of geological samples by isotope dilution ICP-MS. **in: G. Holland and S.D. Tanner (eds). Plasma Source Mass spectrometry. Royal Society of Chemistry, Special Publication 241**, 246-252.

Guilhaus M. (2000)
Essential elements of time-of-flight mass spectrometry in combination with the inductively coupled plasma ion source. **Spectrochimica Acta B, 55**, 1511-1525.

Hattori M. and Hirata T. (2001)
A novel sample decomposition technique at atmospheric pressure for the determination of Os abundances in iron meteorites using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **The Analyst**, **126**, 846-851.

Held A. and Taylor P.D.P. (1999)
A calculation method based on isotope ratios for the determination of dead time and its uncertainty in ICP-MS and application of the method to investigating some features of a continuous dynode multiplier. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **14**, 1075-1079.

Heumann K.G. (1988)
Isotope dilution mass spectrometry. **In: Inorganic Mass Spectrometry. F. Adams, R. Gijbels, R. van Grieken (Eds). J. Wiley**; 301-376.

Horlick G. and Montaser A. (1998)
Analytical characteristics of ICPMS. **In: Inductively coupled plasma mass spectrometry. A. Montaser (Ed). Wiley-VCH**, 503-613.

Joannon S., Telouk Ph. and Pin C. (1997)
Determination of U and Th at ultra-trace levels by isotope dilution inductively coupled plasma source mass spectrometry using a geyser-type ultrasonic nebulizer: application to geological samples. **Spectrochimica Acta B**, **52**, 1783-1789.

Koppenaal D.W., Barinaga C.J. and Smith M.R. (1994)
Performance of an inductively coupled plasma source ion trap mass spectrometer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **9**, 1053-1058.

Lamberty A., De Bièvre P. and Moody J.R. (1994)
The IRMM-International Measurement Evaluation Programme (IMEP): realization of traceability to the SI system by field laboratories. **Atomic Spectroscopy**, **15**, 107-108.

Longerich H.P. (1989)
The application of isotope dilution to inductively coupled plasma-mass spectrometry. **Atomic Spectroscopy**, **10**, 112-115.

Makishima A. and Nakamura E. (2000)
Determination of titanium at μg g^{-1} levels in milligram amounts of silicate materials by isotope dilution high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with flow injection. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **15**, 263-267.

Makishima A. and Nakamura E. (2001)
Determination of total sulfur at microgram per gram level in geological materials by oxidation of sulfur into sulfate with in situ generation of bromine using isotope dilution high resolution ICP-MS. **Analytical Chemistry**, **73**, 2547-2553.

Makishima A., Nakamura E. and Nakano T. (1997)
Determination of boron in silicate materials by direct aspiration of sample HF solution into ICP-MS. **Analytical Chemistry**, **69**, 3754-3759.

Makishima A., Nakamura E. and Nakano T. (1997)
Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at ng g^{-1} levels in geological materials by direct nebulisation of sample HF solution into FI-ICP-MS. **Geostandards Newsletters**, **23**, 7-20.

McInnes B.I.A., McBride J.S., Evans N.J., Lambert D.D., and Andrew A.S. (1999)
Osmium isotope constraints on ore metal recycling in subduction zones. **Science**, **286**, 512-516.

McLuckey S.A., Van Berkel G.J., Goeringer D.E. and Glish G.L. (1994)
Ion trap mass spectrometry of externally generated ions. **Analytical Chemistry**, **66**, 689A-696A.

Moody J.R. and Epstein M. (1991)
Definitive measurement methods. **Spectrochimica Acta**, **46B**, 1571-1575.

Moody J.R., Greenberg R.R., Pratt K.W. and Rains T.C. (1988)
Recommended inorganic chemicals for calibration. **Analytical Chemistry**, **60**, 1203A-1218A.

Mortlock R.A. and Froelich P.N. (1996)
Determination of germanium by isotope dilution-hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **332**, 277-284.

Murphy K.E., Beary E.S., Rearick M.S. and Vocke R.D. (2000)
Isotope dilution inductively coupled mass spectrometry (ID ICP-MS) for the certification of lead and cadmium in environmental standard reference materials. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, **368**, 362-370.

Myers D.P., and Hieftje G.M. (1995)
Preliminary design considerations and characteristics of an inductively coupled plasma time of flight mass spectrometer. **Microchemical Journal, 48,** 259-277.

Myers D.P., Mahoney P.P, Li G. and Hieftje G.M. (1995)
Isotope ratios and abundance sensitivity obtained with an inductively coupled plasma time of flight mass spectrometer. **Journal of the American Society of Mass Spectrometry**, **6**, 920-927.

Pearson D.G. and Woodland S.J. (2000)
Solvent extraction/anion exchange separation and determination of PGEs (Os, Ir, Pt, Pd, Ru) and Re-Os isotopes in geological samples by isotope dilution ICP-MS. **Chemical Geology**, **165**, 87-107.

Pin C., Lacombe S., Telouk Ph. and Imbert J.L. (1992)
Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry : a straightforward method for rapid and accurate determination of uranium and thorium in silicate rocks. **Analytica Chimica Acta**, **256**, 153-161.

Pin C., Le Fèvre, B. and Joannon S. (2000)
Dilution isotopique et spectrométrie de masse à source plasma: une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces. **Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**, **45**, 13-27.

Pin C. and Joannon S. (2001)
Isotope dilution-chemical separation: a powerful combination for high precision analysis at the ultra-trace level using ICP mass spectrometry; example of U and Th determination in silicate rocks. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **16**, 739-743.

Platzner I.T. (1997)
Modern isotope ratio mass spectrometry. **J. Wiley**, 497 p.

Potts P.J. (1987)
A handbook of silicate rock analysis. **Blackie**, 622 p.

Rehkämper M., Halliday A.N., Fitton J.G., Lee D.-C., Wienke M. and Arndt N.T. (1999)
Ir, Ru, Pt, and Pd in basalts and komatiites: new constraints for the geochemical behavior of the platinum-group elements in the mantle. **Geochimica and Cosmochimica Acta**, **63**, 3915-3934.

Rehkämper M., Schönbachler, M. and Stirling, C.H. (2001)
Multiple collector ICP-MS : introduction to instrumentation, measurement techniques and analytical capabilities. **Geostandards Newsletters**, **25**, 23-40.

Rosman K.J.R. and Taylor P.D.P. (1998)
Isotopic composition of the elements 1997. **Pure & Applied Chemistry**, **70**, 217-236.

Russ G.P. (1989)
Isotope ratio measurement using ICP-MS. **In: Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. A.R. Date & A.L. Gray (Eds). Blackie and Son (Glasgow),** 90-114.

Sen Gupta J.G. and Grégoire D.C. (1989)
Determination of ruthenium, palladium and iridium in 27 international reference silicate and iron-formation rocks, ores and related materials by isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. **Geostandards Newsletters, 13,** 197-204.

Smith D.H. (2000)
Isotope dilution mass spectrometry. **In: Inorganic mass spectrometry. Fundamentals and Applications. C.M. Barshick, D.C. Duckworth & D.H. Smith (eds). M. Dekker**, 223-240.

Sturgeon R.E., Lam J.W.H. and Saint A. (2000)
Analytical characteristics of commercial orthogonal acceleration time-of-flight ICP mass spectrometry (ICP-TOFMS). **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **15**, 607-616.

Sun Y., Zhou M.-F. and Sun M. (2001)
Routine Os analysis by isotope dilution-inductively coupled plasma mass spectrometry: OsO_4 in water solution gives high sensitivity. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, **16**, 345-349.

Vandecasteele C., Nagels M., Vanhoe H. and Dams R. (1988)
Suppression of analyte signal in inductively coupled plasma/mass spectrometry and the use of an internal standard. **Analytica Chimica Acta**, **211**, 91-98.

Vanhaecke F., Moens L., Dams R., and Taylor P. (1996)
Precise measurement of isotope ratios with a double-focusing magnetic sector ICP mass spectrometer. **Analytical Chemistry**, **68**, 567-569.

Vanhaecke F., de Wannemacker G., Moens L., Dams R., Latkoczy C., Prohaska T. and Stingeder G. (1998)
Dependence of detector dead time on analyte mass number in inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 13**, 567-571.

Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Allen L. and Georgitis S. (1999)
Evaluation of the isotope ratio performance of an axial Time-of-Flight ICP Mass Spectrometer. **Analytical Chemistry**, **71**, 3297-3303.

Ward D.B. and Bell M. (1990)
Determination of rubidium by isotope dilution-inuctively coupled plasma spectrometry as an alternative to thermal ionization mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, **229**, 157-162.

Watters R.L. Jr., Eberhardt K.R., Beary E.S. and Fassett J.D, (1997)
Protocol for isotope dilution using inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) for the determination of inorganic elements. **Metrologia**, **34**, 87-96.

Webster R.K. (1960)
Mass spectrometric isotope dilution analysis. **In: Methods in geochemistry. A.A. Smales & L.R. Wager (Eds). Interscience Publ.,** 202-246.

Wolff-Bride C.S.J., Harrington C., Catterick T. and Fairman B. (2001)
Orthodox uncertainty budgeting for high accuracy measurements by isotope dilution inductively coupled mass spectrometry. **Analytica Chimica Acta, 437,** 1-10.

Yi W., Halliday A.N., Lee D.C. and Rehkämper M. (1998)
Precise determination of Cadmium, Indium and Tellurium using multiple collector ICP-MS. **Geostandard Newsletters**, **22**, 173-179.

Yoshinaga J., Nakama A., and Takata K. (1999)
Determination of total tin in sediment reference materials by isotope dilution inductively coupled plasma-mass spectrometry after alkali fusion. **Analyst, 124,** 257-261.

Article sous presse à Geostandards Newsletter (version révisée acceptée le 16 avril 2002)

Determination of Zr, Hf, Th, and U by Isotope Dilution and ICP - Quadrupole Mass Spectrometry after concomitant separation using Extraction Chromatography

Brieuc Le Fèvre and Christian Pin
Département de Géologie, U.M.R. 6524 - C.N.R.S., Université Blaise Pascal, Centre Régional de Mesures Physiques, 5, rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

Abstract

Four incompatible elements of great geochemical interest are determined concomitantly using a new procedure, combining sample decomposition with a $LiBO_2$ flux and isotope dilution method. Prior to mass spectrometric measurements with a plasma source quadrupole-based instrument, the analytes are isolated from matrix elements with high recovery, using a new separation scheme involving a small column of the extraction chromatography material, U-TEVA.Spec. After a detailed description of the experimental procedure, the potential of this method is demonstrated by triplicate analyses of four international reference materials (DNC-1, W-2, JA-1, RGM-1) spanning a range of analyte concentrations and representative of various silicate rock bulk compositions.

INTRODUCTION

Because they form highly charged cations, Zr, Hf, Th, and U belong to the so-called class of incompatible elements (that is, those elements which do not enter readily crystalline phases from the Earth mantle, but instead concentrate in silicate liquids during partial melting and fractional crystallization processes) that are most useful for petrogenetic modelling.

While Th and U are among the most incompatible elements (together with large cations such as Rb, Cs and Ba), Zr and Hf are moderately incompatible, as are the middle Rare Earth Elements (Sm, Eu^{3+}, Gd) and Ti. Th/U fractionation can occur during geological processes, either as a result of their slightly different bulk distribution coefficients ($D_{Th} < D_U$) or, more importantly, as a result of the largely contrasting mobility displayed by uranium species as a function of redox conditions. While U^{4+} is almost insoluble, and cannot be strongly decoupled from Th^{4+}, U^{6+} is fairly mobile as complex ions such as the U carbonyl species. Therefore, large variations of the Th/U ratio (usually equal to about 3-4 in most silicate materials) provide a strong hint for interactions with a fluid phase under relatively oxidizing conditions. In addition, three radioactive decay schemes originate from ^{238}U,

^{235}U and ^{232}Th. By virtue of the exceedingly large range of half-lives involved (from days to 10^{10} years), these schemes are widely used in isotope geology for tracing and dating processes characterized by highly variable time scales.

Zr and Hf display only one oxidation state (+4) in natural samples, and have very similar ionic radius. As a result, their chemical properties are almost identical, and they behave as « geochemical twins » in most circumstances. Indeed, Zr/Hf ratios significantly higher than the values typical for silicate rocks (*ca.* 35-40) are documented only in rocks interpreted to reflect interactions with carbonatitic melts.

For these reasons, precise and accurate determinations of Zr, Hf, Th, and U are of great interest. However, the analysis of these elements at the (ultra-) trace level is not an easy task. For decades, neutron activation analysis (NAA) has been used to measure Th, U and Hf, while Zr was determined separately by X-Ray Fluorescence (XRF) spectrometry. These purely instrumental methods do not require any chemical preparation, a major advantage for elements which are often hosted by refractory minerals and whose solutions are prone to stability problems. However, NAA implies rather long delays, and the precision of XRF at low concentration level is often not sufficient. Moreover, both methods involve calibration lines constructed from geological standards, a procedure which may lead to, and/or perpetuate serious inaccuracies (Jochum et al., 1990).

The advent and rapid development of ICP-mass spectrometry has allowed geoanalysts to measure concomitantly a large number of trace elements, by virtue of the extreme sensitivity and multi-element capability inherent to these instruments. However, the precision achievable using standard procedures (i.e., those involving sample dissolution followed by an appropriate dilution and addition of one or several internal standard elements prior to ICP-MS analysis using external calibration) is often limited to *ca.* 5-10% (RSD). Direct analysis of solid samples using laser ablation alleviates the need for sample dissolution, and offers the additional advantage of spatial resolution, but calibration problems prevent highly accurate results to be obtained in this case.

It is therefore useful to set up methods which would combine the following advantages:

- efficient sample decomposition, irrespective of the occurrence of refractory, accessory phases;
- precise and accurate determination of the analytes, preferably independently of geological standard reference materials;
- blank levels negligible with regard to the amount of analytes processed;
- relatively straightforward scheme, enabling several elements to be analysed at the same time.

Within this scope, a new method was developped for measuring Zr, Hf, Th, and U by isotope dilution and ICP mass spectrometry, based on sample decomposition by fusion with lithium metaborate and a selective separation of the analytes by extraction chromatography.

EXPERIMENTAL

Instrumentation

A 2 kW induction furnace (Hermann-Moritz, Thiron-Gardais, France) was used for sample decomposition by fusion. Quenching of sample melt and all chemical separations and evaporations were made under Class 10 laminar flow hoods.

Isotopic ratio measurements were performed on a standard PQ2+ (VG Elemental) ICP source quadrupole mass spectrometer.

Chemicals

Ultra-pure water, with a resistivity of 18.2 MΩ.cm was prepared using a Milli-Q system (Millipore S.A., St Quentin Yvelines, France) and used throughout. Analytical grade nitric acid (Prolabo, France) was diluted to about 7 M with ultra-pure water and distilled two times in a silica glass still (Quartex, Paris) then a third time in Teflon PFA bottles (Fluoropure, Fluoroware, Chaska, MN, USA) in subboiling conditions. 48% hydrofluoric acid (Prolabo, analytical grade) and 98.08% sulfuric acid (Baker, ULTREX®) were used as received. A lithium metaborate ($LiBO_2$) flux was prepared by sintering at 450°C a stoechiometric mixture of lithium carbonate (Li_2CO_3, Riedel-De Haën, Chem. pure) and orthoboric acid (H_3BO_3, Prolabo Normapur), and used without further purification.

The U-TEVA.Spec (50-100 µm particle size) Extraction Chromatography (EXC) material, supplied by Eichrom (Eichrom, Darien, IL, USA), was used for separations. This material (Eichrom Industries Inc., Horwitz et al., 1992) is based on the organo-phosphorous extracting agent Di-pentyl-pentyl-phosphonate (DPPP), also known as Di-amyl-amyl-phosphonate (DAAP). 195 mg of dry resin were weighed, then slurried into a few ml of dilute HNO_3 and transferred to the column. After rinsing twice with 1 ml 3 M HNO_3, the columns were ready to use. The dimensions of the resin bed are summarised in Table 1. Further details are given elsewhere (Le Fèvre and Pin, 2001).

Labware

Teflon beakers with a round bottom were used for the addition of isotopically-enriched tracers. They were machine-made in-house from 25 mm diameter PTFE rods. Teflon pestles used for disagregating the sample “cake” left after evaporation of the spikes were

made in-house from 10 mm diameter PTFE rods.

Graphite crucibles, used for fusion in the induction furnace, were fabricated with a round bottom from 25 mm rods of high purity grade graphite (Ringsdorf, Bonn, Germany). Flat graphite disks were used as lids for the crucibles during RF heating.

Sample quenching was made in disposable 30 ml polystyrene beakers (Caubère, Yèbles, France) containing 10 ml of 3 M HNO_3. Teflon-coated magnetic bars were used for stirring during sample melt digestion.

For chromatographic separations, we used polystyrene columns purchased from Poly-Labo (Strasbourg, France). These have a capacity of 7.5 ml (7.2 mm i.d.) and are fitted with a 15 µm polyethylene frit at the bottom. 3 ml disposable polystyrene tubes with a conical bottom (Roucaire, Courtabœuf, France) were used for collection of separated analyte fractions.

Spike addition and sample digestion

In order to add optimal quantities (as explained bellow) of the isotopic tracers, it is useful to know approximately the concentrations of the analytes in the samples to be analysed. If independent data (obtained by XRF spectrometry for example) are not available, a preliminary semi-quantitative ICP-QMS analysis may be required to provide an estimate of Zr, Hf, Th, and U contents.

Sample powder (50-100 mg) is weighed in a PTFE Teflon beaker with a round bottom. The two mixed isotopic tracers are added in a liquid form (Zr-Hf in HF and Th-U in HNO_3), as weighed aliquots comprised between 25 µl (a minimum quantity to achieve a precise weighing) and 1 ml (a maximum beyond which a significant part of the spike can be lost on the beaker wall during drying). The Zr-Hf tracer is added to the sample powder in such a manner that the ratio [Hf from sample (µg)] / [Hf from spike (µg)] in the mixture is ~1. In natural samples, Zr/Hf ~40, and the elemental ratio of our spike was adjusted accordingly. Therefore, a similar elemental ratio of *ca.* 1 is reached for Zr in the spike – sample mixture. This ratio minimizes the error magnification factor (Webster, 1960), while leaving measured ratios ($^{91}Zr/^{90}Zr$ and $^{179}Hf/^{178}Hf$) in the spike - sample mixture close to one, and thus easier to measure accurately. Likewise, the amount of U-Th spike added to the sample aimed to reach a target value of ~1 for the $^{230}Th/^{232}Th$ ratio in the sample-tracer mixture.

After addition of the isotopically enriched tracers, the beaker is manually agitated, until sample powder and spikes are well mixed. As little as 20-30 microliters of spike solution is sufficient to suspend the sample as a thick, but mobile slurry. This is swirled around the walls of the beaker, in order to catch any remaining powder. Then, the beaker is placed under a lamp ($T < 40°C$) and gently dried overnight. After complete dryness, the sample

appears to be slighty attacked by acids from the spikes, and forms a cake-like pellet, which can be easily detached from the bottom of the beaker.

The flux is added to the sample portionwise, until a final flux to sample ratio of 3:1 is reached. First, about one third of the flux is poured in the teflon beaker. The sample button is then disagregated with a teflon pestle, and mixed with the flux. The resulting powder is transferred into a porcelain dish. The beaker is "dry-rinsed" twice with the rest of the flux, which is added to the porcelain dish. After thorough homogeneization, the sample-flux blend is transferred to a graphite crucible, which is covered with a flat graphite lid and placed during 5 minutes in the induction furnace, at a temperature of ~1150°C.

The resulting melt is poured and quenched in 10 ml of 3 M HNO_3 continuously stirred with a magnetic bar. Complete dissolution and cooling are achieved within 15 minutes. Then, 100 µl of 30% H_2O_2 are added in order to prevent hydrolysis of the High Field Strength Elements (HFSE: V, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W). The analytes (Zr, Hf, Th, and U) are separated from matrix elements following the chromatographic scheme displayed in Table 2.

Spikes preparation and calibration

^{91}Zr-enriched (94.59%) and ^{179}Hf-enriched (81.80%) tracers were purchased from the Oak Ridge National Laboratory (ORNL, Oak Ridge, TN, USA) in the oxyde form. Both were dissolved in 2% HF to give a concentrated stock solution (Zr ~10 ppm and Hf ~5 ppm). Aliquots of each stock solution were blended to obtain a dilute mixed tracer solution with Zr/Hf ≈ 40 (Zr ~4 µg.g^{-1} and Hf ~0.1 µg.g^{-1}).

A concentrated mixed ^{230}Th-^{235}U tracer was prepared by dissolving about 35 µg of a ^{230}Th enriched (83.71%) tracer as a sulphate (kindly provided by Dr. M. Condomines) with a ~0.7 µg.g^{-1} solution of ^{235}U-enriched U (SRM U930 from NBS, 93.336% ^{235}U) in dilute HNO_3. The final concentration of Th in this solution was ~3 µg.g^{-1}. In order to cope with the large variations of Th and U concentrations in geological samples, a second Th-U mixed tracer solution was prepared by diluting ten-fold the concentrated solution, to process Th-U-poor samples.

The mixed tracer solutions were calibrated by reverse isotope dilution. Calibration solutions were prepared by diluting gravimetrically 1000 µg.g^{-1} single element solutions (obtained from Aldrich for Zr, Hf, Th, and from Baker for U). The isotopic composition of the U standard solution was checked by ICP-QMS measurement, and found to be depleted in ^{235}U (^{235}U/^{238}U = 0.0022 ± 0.0001). Both Zr-Hf and Th-U spikes were gravimetrically mixed with the corresponding calibration solutions, and gently evaporated in the presence of 50 µl of concentrated sulfuric acid. After reduction of the volume to that of the H_2SO_4 droplet, the beakers were heated to H_2SO_4 fumes to promote isotopic equilibration of the mixture.

Then, the spike-normal mixtures were diluted with 0.5M HNO_3, and the relevant isotopic ratios ($^{91}Zr/^{90}Zr$, $^{179}Hf/^{178}Hf$, $^{230}Th/^{232}Th$, and $^{235}U/^{238}U$) were measured by ICP-QMS.

Zr and Hf concentrations in the mixed spike were calibrated in triplicate after adjusting the signal level for the major isotope to *ca.* 7.10^5 cps by appropriate dilution with 0.5 M HNO_3. The data acquisition parameters for spike calibrations are outlined in Table 4. Because of the large difference of their abundances in the spike, Zr and Hf were measured separately. Th and U were measured in the same way, but their smaller concentration ratio (~4) allowed the measurements of $^{230}Th/^{232}Th$ and $^{235}U/^{238}U$ to be performed concomitantly. The spike-normal mixtures were diluted to obtain counting rates of *ca.* 7.10^5 cps for ^{230}Th, corresponding to about 2.10^5 cps for ^{235}U and ^{238}U.

Data acquisition

ICP-QMS measurements were conducted in the standard mode (that is, without the S-mode high sensitivity interface, available on VG PQ instruments). A conventional Meinhard nebulizer**,** with a «starved» 40 µl.min^{-1} sample delivery rate, was used in the free aspiration mode, in combination with a double-pass Scott-type spray chamber, held at 3°C. The ICP torch was fitted with a flared extension (« bonnet ») in order to improve the stability of the plasma sampling process, as proposed by Gray and co-workers (Gray, 1992, Gray et al., 1994). The plasma operating conditions are summarised in Table 3.

The data acquisition parameters for spiked samples are outlined in Table 5. In natural samples, the contents of Hf, Th and U are broadly similar; therefore, it is possible to measure these elements in a single run on the same solution. In most cases, the highest count rates are those of Th, reflecting its abundance and its single isotope composition. For our instrument, 10 to 20 ppb of natural Th is a suitable target value for the final dilution. Hf can be easily measured on the same solution. An aliquot of this solution is diluted about 40 times, in view of Zr measurements, due to Zr higher abundance in nature.

Instrumental mass bias for Zr and Hf was corrected by bracketing groups of three unknown samples with solutions of natural isotopic composition. For Th and U, mass fractionation was monitored using the U500 (NBS) equal atom isotopic standard, which provides a better means to evaluate mass bias independently of any other possible cause of bias.

The elemental and isotopic data used for calculations are summarised in Table 6.

RESULTS AND DISCUSSION

Sample digestion

The $LiBO_2$ fusion at high temperature using radiofrequency heating provides a straightforward and very effective method for opening up geological samples, irrespective of the presence of refractory accessory minerals which would be difficult to dissolve with acids (Cremer and Schlocker, 1976, Feldman, 1983). Temperatures much higher (by some 200°C) than those reported by these authors (who used muffle furnaces) were achieved. Zircon is easily decomposed under these conditions. Moreover, this method alleviates the need for hydrofluoric acid which, besides safety concerns, would be troublesome due to its strong complexing properties for the analytes of interest in this study.

Isotope dilution

The combination of isotope dilution with sample decomposition by fusion has been rarely used (Croudace et al., 1998). Indeed, compared to the usual method based on wet decomposition, in which the isotopically enriched tracer is added as a solution, together with the acids used for dissolution, the tracer addition is more problematic because the sample-tracer blend must be evaporated to dryness before being mixed with the solid flux. In this study, graphite crucibles were used for fusion. However, after many cycles of heating, graphite becomes porous, and it is therefore not possible to add the tracer solution directly to these vessels. Instead, the tracers were added to the sample powder in a teflon beaker, evaporated to dryness, then transferred to the crucible. In order to get accurate results, it is critical to quantitatively recover the sample and spike at this stage. A thorough «dry rinsing» of the teflon beaker with several portions of $LiBO_2$ is necessary for that purpose. The use of crucibles made of a non-porous material, such as platinum or glassy carbon, would overcome this critical step, but for a higher cost. The efficiency of this «dry rinsing» step was assessed by measuring, by using reverse isotope dilution, the amount of tracer left behind in the Teflon beaker after transfering the sample-tracer mixture into the graphite crucible. For that purpose, appropriate quantities (from 0.25 ng for U to 100 ng for Zr) of standard solutions of natural isotope composition were added to theTeflon beaker. Then, the beaker was filled with 5M HNO_3, and the solution was evaporated in the presence of 20 µl of concentrated H_2SO_4. The H_2SO_4 droplet was heated to fumes, then diluted with 0.5M HNO_3. The relevant isotope dilution ratios (specifically, $^{91}Zr/^{90}Zr$, $^{179}Hf/^{178}Hf$, $^{230}Th/^{232}Th$, and $^{235}U/^{238}U$) were mesured by ICP-QMS (Table 7). It can be seen that, within analytical uncertainty, the measured ratios do not differ from those measured in the standard solutions. This demonstrates that no measurable amounts of isotopically enriched tracers are left as a residue in the Teflon beaker

after the rinsing procedure with $LiBO_2$.

Isotopic equilibration between sample and tracer is likely to be achieved easily during melting at *ca.* 1150°C and forthcoming dissolution of the resulting glass in 3M HNO_3.

Analyte purity

The U-TEVA.Spec extraction chromatography material affords a very selective separation of the four elements of interest. In agreement with published data (Horwitz et al., 1992) none of the major and minor elements of silicate rocks has been found to be extracted to an appreciable extent from nitric acid solutions. In particular, iron and titanium do not show any affinity for the resin, in contrast with their behaviour on TRU.Spec, another SPE material used for actinide isolation (Pin et al., 1994, Pin and santos-Zalduegui, 1997). As a result, the purity of Zr-Hf-Th-U fractions is excellent, as shown by semi-quantitative ICP-MS analyses (Table 8).

Chemical yields

It has been observed that the extraction of the analytes by U-TEVA.Spec is extremely sensitive to the presence of fluorine, even at the trace level (unpubl. results). This makes the U-TEVA material difficult to use following sample dissolution with HF. In contrast, the $LiBO_2$ fusion method is perfectly adequate, and nearly quantitative recoveries of Th and U are routinely achieved (see Table 9) when dilute HF (instead of dilute HNO_3, as suggested by the resin manufacturer) is used for back-extraction of the analytes. For Zr and Hf, chemical yields were found to be strongly dependent on the age of the resin lot used for separation. While nearly quantitative yields (that is, >> 95%) were obtained with old (> 5 years) U-TEVA.Spec material, the extraction of Zr and Hf was strongly reduced with newly-produced batches, some of these simply failed to retain those elements. This peculiar behaviour has been discussed in some detail elsewhere (Le Fèvre and Pin, 2001).

Blanks

The results of triplicate blank measurements are listed in Table 10. These were determined by ICP-MS operated in the S-Mode (Liezers et al., 1995, Brenner et al., 1998). Total procedural blanks range from less than 150 pg for Hf, Th, and U to 3.3 ng for Zr. These can be neglected taking into account the amounts of sample processed in this work, which were comprised between 10 ng and 600 ng (Hf and U), 20 ng and 1.5 µg (Th), and 400 ng and 22 µg (Zr). These data show that high blank levels are not necessarily inherent to the use of a solid flux and high temperature fusion in graphite crucibles.

ICP-Mass spectrometry

The isotope dilution method simply requires the precise and accurate determination of isotopic ratios, without any calibration of the instrumental response. It is only necessary to avoid isobaric interferences on the two m/z values used for the isotope dilution calculations. In this work, the efficient separation of the analytes from matrix elements ensured the removal of any troublesome interference, while preserving the cleanliness of the ICP-MS interface and ion optics. The use of a flared torch extension improved the stability of the plasma sampling process (Gray, 1992, Gray et al., 1994) enabling within-run precisions of 0.1-0.7% (RSD) to be routinely achieved. In order to measure isotope ratios accurately, the correction of mass bias and the proper use of the secondary electron multiplier (SEM) and ion counting system deserve special attention (Russ, 1989). Mass bias was monitored by analysing standard solutions of natural isotope composition (for Zr and Hf) or the U500 equal atom ($^{235}U/^{238}U$=0.9997) SRM from NIST (for U and Th) and correcting the raw data accordingly. The linear dynamic range of our continuous dynode (Channeltron®) SEM and ion counting device proved to be limited to *ca.* 8 10^5 cps, thus putting an upper limit to the Zr concentration of the solutions which can be analysed satisfactorily. For this reason, the $^{91}Zr/^{90}Zr$ isotope ratio was determined separately, in solutions more dilute than those used for measuring $^{179}Hf/^{177}Hf$, $^{230}Th/^{232}Th$, and $^{235}U/^{238}U$ ratios.

International standard reference materials

In order to assess the potential of the proposed method, four international silicate geostandards have been analysed in triplicate, throughout the spiking, decomposition and separation steps. These reference materials were selected in order to cover a range of analyte concentration, and to be representative of various rock types, specifically from basaltic (DNC-1 and W-2, both from the US Geological Survey) to rhyolitic (RGM-1, also from the USGS) through andesitic (JA-1, from the Geological Survey of Japan) compositions. The results are given in Table 11, together with recommended values compiled by Govindaraju (1994). Their analytical uncertainty, quoted at the 95% confidence level, range from 1 to 2%. This includes the different sources of errors inherent to isotope dilution analysis as discussed elsewhere (Pin et al., 2000). The error on the isotope ratios of the sample-tracer mixture has a major contribution to the total uncertainty. The external precision, or overall reproducibility, can be assessed from the triplicate measurements throughout the procedure. It is noteworthy that any heterogeneity of the studied SRMs at the 100 mg sub-sampling scale is included in this evaluation. The excellent internal precision and external reproducibility typical of ID-MS is reflected by the concentration data and the corresponding element ratios Zr/Hf and Th/U listed in Table 11. It is emphasized that similar precision level would be hardly

achievable using other methods based on conventional calibration procedures. In general, our data are in good agreement with recommended values compiled by Govindaraju (1994). However, the Zr concentration measured for DNC-1 is 12% lower than the recommended value (36.5 ppm against 41). This might reflect a positive bias at low Zr concentrations, caused by the relative weight of XRF data used to define the recommended value, as previously demonstrated by Jochum and co-workers (1990). Our estimate for U content in DNC-1 is about 50% lower than the value (0.1 ppm) compiled by Govindaraju (1994), but it is emphasized that the 0.1 ppm value was given only for information. Therefore, our isotope dilution measurements are believed to provide a more precise, and proably more accurate, estimate of U concentration in this geostandard. On the other hand, our Th and U results for JA-1 are ca. 10% higher than the recommended values, suggesting that the lot analysed in this work (Split 2, position 52) might contain a higher proportion of some minor phase enriched in these elements. Likewise, our U value for RGM-1 (6.37 ppm) is 10% higher than the working value (5.8 ppm), and than previous results (5.51 ppm) obtained in this laboratory by ID-TIMS following HF dissolution (Pin and Santos Zalduegui, 1997), while the Th data are in good agreement. The resulting lower Th/U ratio measured in the powders analysed in this work is reminescent of the presence of a minor phase enriched in U relative to Th, possibly zircon, as might be suggested by the Zr concentration measured concomitantly (229 ppm), slightly higher than the recommended value (219 ppm) compiled by Govindaraju (1994).

CONCLUSIONS

The proposed method allows the high precision, concomitant determination of four trace elements of great interest in geochemistry. The major advantages of this method result from the combination of: (a) a very efficient decomposition method, as required for elements which are commonly hosted by refractory accessory minerals; (b) a simple and effective miniaturized extraction chromatographic separation scheme, enabling the simultaneous isolation of Zr, Hf, Th, and U from all matrix elements to be achieved with high yields and acceptable blank levels; (c) the precision and accuracy inherent to the isotope dilution method; and (d) the ease of operation and speed of isotope ratio measurements by ICP-MS.

Although the method is fairly straightforward, the addition of the tracers (as liquids) to the sample powder is relatively tedious, and the sample throughput might be further improved through the use of crucibles enabling a more direct spiking to be made. Likewise, it would be convenient to determine Zr in the same mass spectrometric run as the other, less abundant elements. Unless an instrument with a larger dynamic range is available, this might be achieved through the use of a pair of minor isotopes such as ^{96}Zr (2.8%) / ^{94}Zr (17.5%) instead of ^{91}Zr (11.2%) / ^{90}Zr (51.4%). The excellent separation of Zr from potentially interfering Mo

isotopes (^{94}Mo: 9.1%; ^{96}Mo: 16.7%) makes this alternative attractive.

Aknowledgements: Constructive comments by two anonymous reviewers are gratefully acknowledged.

References

Brenner I.B., Liezers M., Godfrey J., Nelms S. and Cantle J. (1998)
Analytical characteristics of a high efficiency ion transmission interface (S mode) inductively coupled plasma mass spectrometer for trace element determinations in geological and environmental materials, Spectrochimica Acta Part B, 53, 1087-1107.

Cremer M. and Schlocker J. (1976)
Lithium borate decomposition of rocks, minerals, and ores, American Mineralogist, 61, 318-321.

Croudace I., Warwick P., Taylor R. and Dee S. (1998)
Rapid procedure for Plutonium and Uranium determination in soils using a borate fusion followed by ion exchange and extraction chromatography, Analytica Chimica Acta, 371, 217-225.

Eichrom Industries Inc (1991)
Extraction chromatographic material for rapid separation of uranium and tetravalent actinides, U-TEVA.Spec Product Info Sheet.

Feldman C. (1983)
Behavior of trace refractory minerals in the lithium metaborate fusion - acid dissolution procedure, Analytical Chemistry, 55, 2451-2453.

Govindaraju K. (1994)
1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards, Geostandards newsletter, Vol. XVIII (Special Issue).

Gray A.L. (1992)
Stabilization of an Inductively Coupled Plasma for Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry With a Flared Torch Extension, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 7, 1151-1153.

Gray A.L., Williams J.G. and Liezers M. (1994)
Noise Sources in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: An Investigation of Their Importance to the Precision of Isotope Ratio Measurements., Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 9, 1179-1181.

Horwitz E.P., Dietz M.L., Chiarizia R., Diamond H., Essling A.M. and Graczyk D. (1992)
Separation and preconcentration of uranium from acidic media by extraction chromatography, Analytica Chimica Acta, 266, 25-37.

Jochum K.P., SeufertT H.M. and Thirlwall M.F. (1990)
High-sensitivity Nb analysis by spark source mass spectrometry (SSMS) and calibration of XRF Nb and Zr, Chemical Geology, 81, 1-16.

Le Fèvre B. and Pin C. (2001)
A novel extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using Multiple Collection ICP-Mass Spectrometry, Analytical Chemistry, 73, pp. 2453-2460.

Liezers M., Tye C.T., Mennie D. and Köller D. (1995)
Ultra-low level (pg/L) actinide determination and superior isotope ratio precisions by quadrupole ICP-MS, in: R.W. MORROW and J.S. CRAIN (Eds.), Application of inductively coupled plasma - mass spectrometry to radionuclide determinations, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials: 61-72.

Pin C., Briot D., Bassin C. and Poitrasson F. (1994)
Concomitant extraction of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography, Analytica Chimica Acta, 298, 209-217.

Pin C., Le Fèvre B. and Joannon S. (2000)
Dilution isotopique et spectrométrie de masse à source plasma: une combinaison optimale pour l'analyse de haute précision des éléments en traces, Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy, 45, 13-27.

Pin C. and Santos-Zalduegui J.F. (1997)
Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analysis of silicate rocks, Analytica Chimica Acta, 339, 79-89.

Russ G.P. (1989)
Isotope ratio measurements using ICP-MS, in: A.R. DATE and A.L. GRAY (Eds.), Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry, Glasgow-London, Blackie and Son Ltd: 90-114.

Webster R.K. (1960)
Mass spectrometric isotope dilution analysis, in: A.A. Smales and L.R. Wager (Eds.), Methods in geochemistry, New York, Intersciences Publishers Inc.: 202-246.

Tables

Table 1: Characteristics of the resin bed

Column ID	7.2 mm
Resin particle size	50-100 µm
Resin weight (dry)	195 mg
Resin volume	0.5 ml
Resin bed height	12 mm
Free Column Volume (FCV)	≈0.65 CV

Table 2: Separation scheme

Step	Acid and volumes	collected elements
Load	10 x 1 ml 3M HNO_3 - 0.3 % H_2O_2	Matrix elements, including Ti, P, Ta, W,…
Rinse	2 x 0.5 ml 3M HNO_3 for vessel and pipette rinsing, followed by 2 x 1 ml 3M HNO_3 for column rinsing	Matrix elements (tail)
Elution	3 x 1 ml 0.5M HF	Zr, Hf, Th, U

Table 3: Plasma operating conditions.

RF forward power	1350 W
Reflected power	< 10 W
Coolant gas flow rate	13.5 $l.min^{-1}$
Auxiliary gas flow rate	1.2-1.4 $l.min^{-1}$
Nebulization gas flow rate	0.80-0.85 $l.min^{-1}$

Table 4: Quadrupole settings and measured m/z for spike calibration.

	m/z	Point/peak	Dwell time	Settle time	Resting mass
Zr	90 - 91	1	2.56 ms	1.5 ms	88.5
Hf	178 - 179	1	2.56 ms	1.5 ms	176.5
Th U	230 - 232 235 - 238	3	2.56 ms	1.5 ms	228.5

Table 5: Quadrupole settings and measured m/z for sample analyses. m/z 229 is used as a delay allowing for stabilisation of the quadrupole after jump from m/z 179.

	m/z	Point/peak	Dwell time	Settle time	resting mass
Zr	90 - 91	1	2.56 ms	1.5 ms	88.5
Hf Th U	178 -179 229 - 230 - 232 235 - 238	3	2.56 ms	1.5 ms	175.5

Table 6: Isotopic and elemental data for spikes and calibration solutions. [a]: values from the web site *http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html* ; [b]: value measured in our laboratory by ICP-QMS ; [c]: values given by ORNL. Concentration of tracer isotope were measured by reverse isotope dilution.

Zr	$^{91}Zr/^{90}Zr$ spike[c]	^{91}Zr spike (µmol/g)	±2σ	$^{91}Zr/^{90}Zr$ normal[a]
	29.194	0.0452	2.10^{-4}	0.2181
Hf	$^{179}Hf/^{178}Hf$ spike[c]	^{179}Hf spike (µmol.g^{-1})	±2σ	$^{179}Hf/^{178}Hf$ normal[a]
	14.846	$4.73.10^{-4}$	3.10^{-6}	0.4993
Th	$^{230}Th/^{232}Th$ spike[d]	^{230}Th concentrated spike (µmol.g^{-1})	±2σ	
	0.1946	$1.109.10^{-2}$	2.10^{-6}	
U	$^{235}U/^{238}U$ spike[c]	^{235}U concentrated spike (µmol.g^{-1})	±2σ	$^{235}U/^{238}U$ normal[b]
	17.35	$2.896.10^{-3}$	2.10^{-6}	0.0022
				$^{235}U/^{238}U$ U500
				0.9997

Table 7: Assessment of memory effect of the Teflon beaker used for sample-tracer mixing before $LiBO_2$ fusion. After transfering the sample-tracer blend (in the solid state) into the graphite crucible, acid leaching of the beaker walls was combined with reverse isotope dilution to detect any possible residue of the isotopic tracers added to the silicate sample. The isotope ratios measured in the leachate are compared with those measured in standard solutions of natural (Zr, Hf,) or depleted (U) isotope composition. For Zr, Hf, and U, the results are indistinguishable within experimental reproducibility (± 0.002, 1s). For thorium, the integrated count rates at m/z 230 were similar to those measured in the blank solution (about 70 cps). These data indicate that no appreciable amount of tracer is left behind in the Teflon beaker, after addition of the liquid spikes to sample powder and "dry rinsing" with $LiBO_2$.

	$^{91}Zr/^{90}Zr$	$^{179}Hf/^{178}Hf$	$^{230}Th/^{232}Th$	$^{235}U/^{238}U$
Leachate	0.309	0.495	0.0004	0.0024
Natural element	0.310	0.501	-	0.0022

Table 8: Residual trace elements (expressed as % of the amount loaded onto the column) eluted together with Zr, Hf, Th, and U for an in-house basaltic rock standard (LAG). Amounts collected in analyte fraction are based on semi-quantitative analysis using ICP-QMS.

Element	Amount loaded (µg)	Amount collected in Hf fraction (ng)	Part of element in Hf fraction (%)
Cr	3200	4	0.13
Rb	97	1	0.01
Sr	766	2	0.00
Y	33	2.9	0.09
Mo	4.8	0.5	0.10
Ba	996	0.8	0.00
La	91	2.7	0.03
Nd	62	5.4	0.09
Ho	1.2	0.0	0.00
Yb	3.3	0.8	0.24
Lu	0.5	0.0	0.00
Ta	7	0.6	0.09
W	1.96	0.5	0.26

Table 9: Recoveries of Zr, Hf, Th and U achieved by the described method, as measured by external calibration ICP-QMS (estimated internal precision: ± 5%). The reference values used for calculating the recoveries were the ID-ICP-QMS concentrations measured in this work (see Table 11). 6 replicate determinations were performed on W-2, and 3 were done on RGM-1.

	Zr	Hf	Th	U
Recovery (%)	104	104	97	95
RSD (n=9)	6	5	2	1

Table 10: Individual reagent and total procedural blank measurements.

	0.5M HF (n=6) ($pg.ml^{-1}$)		3M HNO_3 (n=3) ($pg.ml^{-1}$)		Calculated $LiBO_2$ (pg/300mg)		Whole chemistry (n=6) (pg)	
	Mean	1σ	Mean	1σ	Mean	1σ	Mean	1σ
Zr	6.8	*1.3*	6.5	*1.8*	3060	*915*	3260	*915*
Hf	1.3	*0.6*	0.7	*0.1*	24	*17*	57	*15*
Th	1.0	*0.3*	0.9	*0.1*	75	*65*	105	*58*
U	1.0	*0.1*	1.0	*0.1*	12	*18*	39	*16*

Table 11: Results obtained for four international geostandards. For each element, the recommended value (Govindaraju, 1994) is given in the left-hand column, while the right hand column indicates the averaged value and standard deviation (1σ) for replicate measurements. For each replicate, measured concentration and uncertainty (quoted at the 95% confidence level) are indicated.

	Zr (µg.g^{-1})			**Average**	Hf (µg.g^{-1})			**Average**	Zr/Hf
	Recomm.	Measured	± (2σ)	*SD*	Recomm.	Measured	± (2σ)	*SD*	
DNC-1 (1)		36.4	0.7			1.02	0.02		35.7
DNC-1 (2)	41	36.3	0.6	**36.5**	1.01	1.02	0.02	**1.03**	35.6
DNC-1 (3)		37.0	0.8	*0.4*		1.05	0.02	*0.02*	35.2
W-2 (1)		97.1	1.6			2.62	0.04		37.1
W-2 (2)	94	96.4	1.5	**96**	2.56	2.60	0.04	**2.59**	37.1
W-2 (3)		94.0	1.5	*2*		2.54	0.04	*0.04*	37.0
JA-1 (1)		83.4	1.3			2.54	0.04		32.8
JA-1 (2)	88.3	82.8	1.3	**83.0**	2.41	2.53	0.04	**2.53**	32.7
JA-1 (3)		82.7	1.3	*0.4*		2.52	0.04	*0.01*	32.8
RGM-1 (1)		229	4			6.17	0.10		37.1
RGM-1 (2)	219	228	4	**229**	6.2	6.14	0.09	**6.15**	37.1
RGM-1 (3)		230	4	*1*		6.15	0.09	*0.10*	37.4

	Th (µg.g^{-1})			**Average**	U (µg.g^{-1})			**Average**	Th/U
	Recomm.	Measured	± (2σ)	*SD*	Recomm.	Measured	± (2σ)	*SD*	
DNC-1 (1)		0.235	0.004			0.059	0.001		3.98
DNC-1 (2)	0.20	0.225	0.004	**0.230**	0.1	0.061	0.001	**0.060**	3.69
DNC-1 (3)		0.229	0.004	*0.005*		0.061	0.001	*0.001*	3.75
W-2 (1)		2.24	0.02			0.54	0.01		4.15
W-2 (2)	2.20	2.18	0.02	**2.21**	0.53	0.54	0.01	**0.54**	4.04
W-2 (3)		2.19	0.02	*0.03*		0.53	0.01	*0.01*	4.13
JA-1 (1)		0.91	0.01			0.37	0.01		2.46
JA-1 (2)	0.82	0.91	0.01	**0.91**	0.34	0.37	0.01	**0.37**	2.46
JA-1 (3)		0.91	0.01	*0.01*		0.37	0.01	*0.01*	2.46
RGM-1 (1)		14.0	0.2			6.38	0.10		2.19
RGM-1 (2)	15.1	14.0	0.2	**14.0**	5.8	6.35	0.09	**6.37**	2.20
RGM-1 (3)		14.1	0.2	*0.1*		6.38	0.09	*0.10*	2.21

DEUXIEME PARTIE:

Géochimie isotopique conjointe Sm-Nd et Lu-Hf.

A Développement et caractérisation d'une nouvelle méthode de séparation chimique en vue de la géochronologie comparée Sm-Nd et Lu-Hf

-I- Les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf: présentation et paramètres naturels

1) Le système Sm-Nd

Grâce à la décroissance radioactive α du ^{147}Sm en ^{143}Nd, le couple Sm-Nd peut être utilisé aussi bien comme traceur isotopique des processus géochimiques que comme chronomètre. Avec le système Sm-Nd, comme avec tout radiochronomètre, les conditions *sine qua non* pour obtenir une datation sont (a) que les parties étudiées du système soient restées closes vis-à-vis du Sm et du Nd depuis l'événement en question, (b) que les différentes parties de l'échantillon, ou les différents échantillons analysés aient eu le même rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ lors de l'événement (roches cogénétiques et/ou minéraux synchrones de l'événement).

Les deux éléments père et fils de ce couple sont des Terres Rares moyennes se comportant de façons très voisines au cours de la plupart des processus géochimiques. Les faibles fractionnements qui en résultent, alliés à la très longue période du ^{147}Sm (près de 106 Ga), expliquent que ce système ne permette de dater que des événement relativement anciens (≥20Ma).

Le premier paramètre d'un système de datation radiométrique est bien sûr la constante de désintégration de l'isotope père. Pour le ^{147}Sm, une valeur de $6{,}54.10^{-12}an^{-1}$ (Faure, 1986) fait l'objet d'un consensus. Une normalisation de la composition isotopique du Nd à la valeur $^{146}Nd/^{144}Nd = 0{,}7219$ (O'Nions *et al.*, 1977), correspondant aux abondances reportées dans le Tableau 1 ci-dessous, est aujourd'hui utilisée dans la plupart des laboratoires.

Tableau 1: Abondances (en %) des isotopes du Nd (compatible avec la normalisation à $^{146}Nd/^{144}Nd = 0{,}7219$ (O'Nions *et al.*, 1977) et du Sm, selon les dernières recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC, 1998).

	142	**143**	**144**	**145**	**146**	**147**	**148**	**149**	**150**	**151**	**152**	**153**	**154**
Nd	27,169	12,197	23,794	8,290	17,177		5,748		5,625				
Sm			3,07			14,99	11,24	13,82	7,38		26,75		22,75

Tableau 2: Masses atomiques des isotopes du Nd (site http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html, Février 2001)

Isotope	142	143	144	145	146	148	150
Masse	141,90748	142,90958	143,9098	144,91206	145,91269	147,91646	149,92082

Tableau 3: Masses atomiques des isotopes du Sm (site http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html, Février 2001)

Isotope	144	147	148	149	150	152	154
Masse	143,91165	146,91449	147,91442	148,9168	149,9169	151,91936	153,92193

2) Le système Lu-Hf

Le système Lu-Hf est un autre système permettant le traçage isotopique et la datation d'événements géologiques, avec l'avantage que le Lu est une Terre Rare lourde, alors que le Hf est un élément du groupe IIIB (Ti, Zr, Hf) de la classification périodique (voir introduction à l'article présenté en page 80). De ce fait, de nombreux processus géochimiques découplent fortement les deux éléments, ce qui permet l'individualisation, beaucoup plus rapide que pour le système Sm-Nd, de réservoirs très radiogéniques au sein d'un même ensemble géologique. Concrètement, le Lu entre assez facilement dans le réseau cristallin des grenats, alors que le Hf n'est un élément compatible que dans un nombre limité de minéraux accessoires, dont le zircon ($ZrSiO_4$) et la baddeleyite (ZrO_2). Ceci fait que les granulites acides (roches à grenats, souvent porteuses de zircons) sont *a priori* des cibles privilégiées pour la géochronologie Lu-Hf.

Pour le ^{176}Lu, il n'existe pas de consensus à propos de la valeur de la constante de désintégration (Scherer *et al.*, 2000 ; Blichert-Toft, 2001). Selon les dernières études par comptage direct (Dalmasso *et al.*, 1992 ; Nir-El et Lavi, 1998), ou inter-comparaison avec le système U-Pb (Scherer *et al.*, 2001), les valeurs généralement utilisées de $1{,}94.10^{-11}$ an^{-1} (Tatsumoto *et al.*, 1981) ou $1{,}93.10^{-11}$ an^{-1} (Sguigna *et al.*, 1982) seraient trop élevées. Nous avons choisi la valeur de $1{,}86.10^{-11}$ an^{-1} (Dalmasso *et al.*, 1992) parce qu'elle est intermédiaire entre celle de Nir-el et Lavi, 1998 ($1{,}88.10^{-11}$ an^{-1}) et celle fournie par la base de donnée en ligne http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html (Février 2001), de $1{,}856.10^{-11}$ an^{-1}. De plus, cette valeur est celle qui permet la meilleure adéquation entre les âges calculés pour deux échantillons anciens (Madagascar) étudiés dans ce travail au moyen des systèmes Lu-Hf sur grenat-roches totales et U-Pb sur zircons et monazites (Goncalvès *et al.*, en préparation). Les âges U-Pb de ces échantillons sont bien définis, et imputables à des événements métamorphiques majeurs. Ce choix s'est depuis révélé le plus correct, si l'on en juge par les dernières données publiées sur le sujet, faisant état d'une valeur de $1{,}865 \pm 0{,}015$ an^{-1} (Scherer *et al.*, 2001).

Les compositions isotopiques et les masses atomiques des éléments impliqués dans la spectrométrie du Lu et du Hf sont exposées dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 4: abondances (en %) des isotopes de l'Yb, du Lu et du Hf, ainsi que des isotopes de masse 180 du Ta et du W. [a] McCulloch *et al.* (1977) ; [b] dernières recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC, 1998).

	168	**169**	**170**	**171**	**172**	**173**	**174**	**175**	**176**	**177**	**178**	**179**	**180**
Yb[a]	0,14		3,06	14,33	21,88	16,12	31,77		12,70				
Lu[b]								97,41	2,59				
Hf[b]							0,16		5,26	18,60	27,28	13,62	35,08
Ta[b]													0,012
W[b]													0,12

Tableau 5: Masses atomiques des isotopes de l'Yb (site http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html, Février 2001)

Isotope	168	170	171	172	173	174	176
Masse	167,933895	169,934759	170,936322	171,936378	172,938207	173,938858	175,942568

Tableau 6: Masses atomiques des isotopes du Lu (site http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html, Février 2001)

Isotope	175	176
Masse	174,940768	175,942682

Tableau 7 : Masses atomiques des isotopes du Hf (site http://www.dne.bnl.gov/CoN/index.html, Février 2001)

Isotope	174	176	177	178	179	180
Masse	173,940044	175,941406	176,943217	177,943696	178,945812	179,946546

-II- Les traceurs et leur caractérisation.

1) Traceur mixte ^{149}Sm-^{150}Nd

Le traceur utilisé est celui en usage dans notre laboratoire depuis de nombreuses années. Nous rappellerons seulement ses caractéristiques de composition isotopique et de concentration.

Tableau 8: Caractéristiques du traceur mixte ^{149}Sm-^{150}Nd.

Isotope traceur	Abondance de l'isotope traceur	Concentration élémentaire (ppb)	Concentration en isotope traceur (μmoles.g^{-1})
^{149}Sm	96,571%	349 ± 1 (2σ)	2,264.10^{-3} ± 0,15% (1σ)
^{150}Nd	95,930%	426 ± 2 (2σ)	2,729.10^{-3} ± 0,3% (1σ)

Tableau 9: Composition isotopique du traceur ^{150}Nd, selon données du fournisseur (ORNL). L'incertitude sur les rapports est inférieure à 1%. Le rapport ^{143}Nd/^{144}Nd a été modifié à Clermont-Ferrand en vue de le rendre plus proche de la valeur chondritique, et déterminé par mesure directe en TIMS (Pin, 1989).

142/144	143/144	145/144	146/144	148/144	150/144
0,8894	0,51208	0,3873	0,9448	0,7269	105,1

Tableau 10: Composition isotopique du traceur ^{149}Sm, selon données du fournisseur (ORNL). L'incertitude sur les rapports est inférieure à 1%.

144/147	148/147	149/147	150/147	152/147	154/147
0,1542	3,531	411,7	6,880	2,081	0,9692

2) Traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf

a) Préparation du traceur

a-1) Réactifs

L'eau utilisée pour toutes les dilutions est de l'eau ultra-pure de résistivité égale à 18,2 MΩ.cm, obtenue par le procédé Milli-Q® (Millipore SA, St Quentin, France).

L'acide nitrique est obtenu chez Prolabo (65%, grade Normapur). Il est dilué à environ 7M, puis purifié deux fois dans des distillateurs en verre de silice (Quartex®, France) avant une troisième distillation en infra-ébullition dans des vaisselles en Téflon, peu avant son utilisation.

L'acide sulfurique est obtenu chez Baker (98%, grade ULTREX). Il est utilisé tel que reçu.

L'acide chlorhydrique est obtenu chez Prolabo (38%, grade Normapur). Il est dilué à environ 6M et purifié une fois dans des distillateurs en verre de silice (Quartex®, Paris).

L'acide fluorhydrique est obtenu chez Prolabo (48%, grade Normapur), et utilisé tel que reçu.

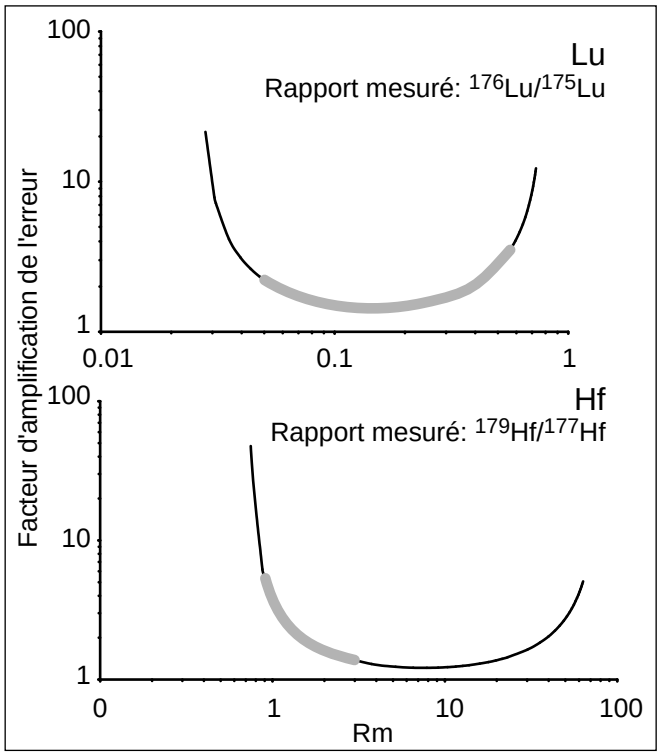
a-2) Préparation du traceur

Le traceur ^{176}Lu (Lu_2O_3, enrichi à 44,23% de ^{176}Lu, Oak Ridge National Laboratory (ORNL), TN, USA) est pesé, puis dissout par 1 ml d'HNO_3 7M dans une bouteille en Téflon préalablement lavée. De l'acide sulfurique et de l'eau Milli-Q sont ensuite ajoutés pour obtenir environ 100 ml de solution contenant 15 ppm de Lu en milieu H_2SO_4 0,3N (10 µl d'H_2SO_4 98% par ml) + traces d'HNO_3 de la dissolution.

Le traceur ^{179}Hf (HfO_2, enrichi à 89,87% de ^{179}Hf, ORNL) est pesé puis dissout par 1ml d'HF 48% dans une bouteille en Téflon préalablement lavée. Après évaporation à sec, une reprise par H_2SO_4 0,3N permet d'obtenir 250 ml de solution contenant environ 30 ppm de Hf.

Un mélange réalisé à partir d'une fraction de chaque solution pure permet d'obtenir un traceur mixte Lu-Hf suffisamment concentré pour permettre un ajout en petite quantité (typiquement 100 µl pour 100 mg d'échantillon), en vue de l'attaque par fusion. Le rapport Lu/Hf du traceur a été fixé assez haut (environ 6), afin de tracer une large gamme d'échantillon, allant des roches de rapport subchondritique (Lu/Hf ≈ 0,23) à des échantillons

de grenat (Lu/Hf pouvant atteindre 30). L'élément le plus sensible au rapport traceur / échantillon est le Hf, car nous chercherons à mesurer également le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_{é}$ sur le même échantillon, après ajout du traceur. De ce fait, il convient de ne pas surajouter de traceur, afin de préserver autant que possible le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_{é}$ (on minimise ainsi l'ampleur de la correction de traceur à effectuer). Considérant les teneurs habituelles des roches et des grenats (nos minéraux "cibles" pour la géochronologie Lu-Hf), c'est-à-dire environ 2,5 ppm, et compte tenu de l'intérêt d'ajouter des volumes de traceur de l'ordre de 100 µl pour 100 mg de poudre, nous calculons que la concentration idéale du traceur en Hf est de l'ordre de 0,25 ppm. En effet, ceci conduit à des rapports mesurés $^{179}Hf/^{177}Hf$ de l'ordre de 1, favorablement situés sur la courbe d'amplification de l'erreur vis-à-vis du calcul de dilution isotopique (Webster, 1960) comme illustré sur la figure ci-contre (zones grisées = zones où se sont situés nos rapports mesurés), tout en limitant l'influence du traceur sur le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_{é}$ de l'échantillon.



La teneur en Lu sera ajustée à environ 6 fois la teneur en Hf, soit approximativement 1,5 ppm. Le complément de volume pour obtenir 0,5 l de traceur est fait avec de l'acide sulfurique dilué (0,3N).

Les caractéristiques du traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf sont reportées dans le Tableau 11.

b) Préparation d'un normal mixte Lu-Hf

Nous avons préparé une solution de Lu et de Hf normaux en vue de la caractérisation du traceur par dilution isotopique inverse. Dans ce but, deux solutions de Lu et de Hf obtenues auprès du NIST (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA), et préparées sur des bases gravimétriques ont été utilisées. Ces deux solutions sont les Standard Reference Materials (SRM) 3130a (Lu, 10 $mg.g^{-1}$) et 3122 (Hf, 10 $mg.g^{-1}$).

Nous avons préparé par pesée deux normaux purs à environ 100 ppm, puis un normal mixte à environ 6 ppm de chaque élément. Pour cela, les quantités nécessaires de chaque normal pur ont été soigneusement pesées, puis le mélange a été évaporé en présence d'acide sulfurique jusqu'aux fumées, et dilué par pesée. Ceci nous a permis d'assurer la stabilité chimique des deux éléments, qui sont livrés dans des milieux différents et mutuellement incompatibles (Lu en HNO_3 seul et Hf en HNO_3 + HF).

c) Séparation du traceur en vue de sa caractérisation

Afin de caractériser le traceur en Lu, il convient d'isoler une fraction de Lu totalement exempte de Hf. En effet, s'il reste des traces de Hf dans le Lu, il y aura une interférence du ^{176}Hf sur le ^{176}Lu. Or, le Lu ne possédant que deux isotopes, il n'y a pas de possibilité d'échapper à cette interférence. Pour le Hf, ce problème ne se pose pas, puisqu'il possède trois isotopes libres de toute interférence isobarique, en l'absence d'ions moléculaires. Nous avons choisi de séparer le traceur sur résine anionique AG1-X8 en milieu sulfurique dilué, en nous basant sur les données de Strelow et Bothma (1967).

Avant la séparation, quatre mélanges entre le normal mixte Lu-Hf et le traceur sont effectués, et l'équilibrage isotopique se fait par chauffage sous un épiradiateur jusqu'à évaporation complète de l'acide sulfurique.

Le résidu est repris par 500 µl d'H_2SO_4 0,1N (0,05M), et chargé sur une colonne AG1-X8 (forme SO_4^{2-}) de 500 µl (∅ int. 4,2 mm). Le Lu n'est pratiquement pas retenu dans ces conditions, et il est élué par 2,5 ml d'H_2SO_4 0,1N.

Après élimination de l'acide sulfurique interstitiel par 1 ml d'HCl 10M, le Hf est élué à son tour par 5 ml d'HCl 2N.

Les fractions de Lu et de Hf recueillies sont évaporées à sec, puis traitées par évaporation à sec de 3 ml d'HNO_3 7M + 0,5 ml d'H_2O_2 30% pour oxyder la matière organique issue de la résine, et qui a formé un résidu noir lors de l'évaporation de l'éluant.

Les fractions Lu sont ensuite reprises par 2 ml d'HNO_3 0,05M pendant 48h, puis centrifugées avant analyse du surnageant sur le P54. La centrifugation assure qu'aucune particule organique ayant éventuellement résisté au traitement oxydant à HNO_3 + H_2O_2 ne soit aspirée durant l'analyse, au risque de boucher le capillaire du nébuliseur. Le biais en masse au cours de l'analyse ne pouvant être calculé sur une mesure de dilution isotopique impliquant seulement deux isotopes, la procédure utilisée à Lyon est de faire appel à un élément de masse et de chimie voisines pour calibrer le biais en masse de l'appareil. L'élément utilisé est l'Yb. Une solution d'Yb pur (concentration finale env. 200 ppb) est donc ajoutée à chaque fraction avant l'analyse. Cet Yb provient d'une solution standard à 1000 ppm (Aldrich), préalablement purifiée des traces de Lu qui y avaient été détectées par ICP-QMS. Pour cette séparation, une colonne contenant le matériel d'extraction chromatographique Ln-Spec (décrite plus loin, voir paragraphe X, alinéa 2 de ce chapitre) est utilisée.

Les fractions Hf sont reprises par 1 ml d'HNO_3 0,05M + HF 0,01M pendant 48h, puis centrifugées avant analyse du surnageant sur le P54. Le Tableau 11 ci-dessous résume les concentrations mesurées dans le traceur.

Tableau 11: caractéristiques du traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf.

Isotope traceur	Abondance de l'isotope traceur	Concentration élémentaire (ppm)	Concentration en isotope traceur ($\mu moles.g^{-1}$)
^{176}Lu	44,23 %	1,405 ± 0,004 (2σ)	$3,54.10^{-3}$ ± 0,15 % (RSD)
^{179}Hf	89,87 %	0,2231 ± 0,0001 (2σ)	$1,083.10^{-3}$ ± 0,05 % (RSD)

d) Mesure du rapport $^{176}Hf/^{177}Hf_t$ dans le traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf

Afin de calculer le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_{é}$ de l'échantillon tracé, il faut soustraire la participation du traceur, et donc connaître aussi précisément que possible le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t$ du traceur (une incertitude sur cette valeur entraîne une incertitude sur la correction à effectuer). Les données fournies par Oak Ridge sur la composition du traceur sont insuffisamment précises à ce niveau pour être directement utilisées. Il nous a donc fallu déterminer le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t$ de notre traceur. Nous avons pour cela suivi deux voies complémentaires.

d-1) 1ère détermination

Cette première détermination a été faite avant le dosage du Hf dans le traceur par dilution isotopique inverse. Afin de pouvoir calculer quelques résultats préliminaires, nous avons utilisé une méthode empirique pour déterminer le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t$, en ajustant ce rapport de façon à retrouver, pour plusieurs standards internationaux, des valeurs du rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_{é}$ mesurées sur aliquotes tracées (CI-DI) comprises dans la marge d'erreur des valeurs mesurées au préalable sur aliquotes non tracées (CI).

La valeur obtenue par cette approche empirique est: $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t = 0,152$. Standards utilisés: RGM-1, BHVO-1 et W-2 (3 fois chacun en CI, et autant en CI-DI).

d-2) 2ème détermination

Nous avons calculé le rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t$ après DI inverse avec le normal Hf NIST SRM 3122. La mesure de la CI de ce normal a permis de calculer pour le traceur Hf pur un rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t$ par CI-DI inverse (valeur calculée: $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t = 0,151 \pm 0,003$).

L'accord entre les valeurs obtenues par les deux méthodes est satisfaisant.

L'incertitude résiduelle propageant une erreur très largement inférieure à 1% sur les âges calculés, nous n'en avons pas tenu compte dans les calculs d'erreur sur l'âge. La valeur du rapport $(^{176}Hf/^{177}Hf)_t$ que nous avons utilisée est de 0,151.

e) Compositions isotopiques du traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf

Tableau 12 : Composition isotopique du traceur ^{179}Hf, selon les données du fournisseur (ORNL). L'incertitude sur les rapports est inférieure à 1%. *: Valeur obtenue par notre détermination de ce rapport (voir ci-dessus).

174/177	176/177	178/177	179/177	180/177
0,0636	0,151±0,003*	2,96	78,97	7,71

Selon les données du fournisseur (ORNL), le rapport ^{176}Lu/^{175}Lu du traceur ^{176}Lu est de 0,793, à 1% près. Nous avons utilisé cette valeur pour nos calculs de DI du Lu.

-III- Méthode d'ajout des traceurs et attaque des échantillons.

1) Méthode d'attaque par fusion alcaline

Nous avons, pour la plupart de nos échantillons, utilisé une méthode originale de préparation avant séparation chimique, combinant l'ajout d'un traceur isotopique à une attaque par fusion au métaborate de lithium ($LiBO_2$). Cette méthode est décrite dans l'article présenté en page 52. Nous rappellerons brièvement cette méthode ici.

L'échantillon (poudre de roche totale ou granulat de minéraux séparés) est pesé dans un bécher en Téflon PTFE à fond hémisphérique. La quantité pesée est fonction de la teneur en Hf de l'échantillon, et est telle que nous puissions en extraire environ 300 ng de cet élément. Les traceurs sont alors ajoutés et pesés, et le bécher est agité à la main jusqu'à obtention d'une suspension d'échantillon dans le traceur. La goutte formée est promenée sur les parois du bécher pour en éliminer toute trace d'échantillon. Le bécher est ensuite placé sous une lampe jusqu'à évaporation de l'eau du traceur. Le faible volume d'acide sulfurique apporté par le traceur (1 à 10 µl) reste à l'état liquide, et se trouve adsorbé à la surface des grains.

A ce stade, les poudres de roches totales se présentent sous la forme d'une galette indurée, légèrement attaquée par les acides des traceurs. Les grains de minéraux séparés forment un agrégat soudé par des sels de traceurs et par les traces d'acide sulfurique. Le fondant (pré-pesé de telle sorte que le rapport en poids fondant / échantillon soit de 3) y est ajouté par portions. Un premier tiers est versé dans le bécher en Téflon, puis la galette d'échantillon est brisée et broyée à l'aide d'un petit pilon en Téflon, et intimement mélangée au fondant. La poudre résultante est transférée dans une coupelle en porcelaine. Le reste du fondant est versé en deux fois dans le bécher en Téflon, et à chacun de ces transferts, le bécher est "rincé à sec" en y broyant le fondant. Chacune des poudres obtenues est versée dans la coupelle.

Les poudres sont soigneusement mélangées, puis transférées dans un creuset en graphite. Celui-ci est recouvert d'un disque de graphite, et placé dans le four à induction (environ 1150°C) pendant 5 minutes. La perle de fusion est versée, immédiatement au sortir du four, dans 10 ml d'HNO_3 3M contenant 0,3% d'H_2O_2. L'eau oxygénée permet de prévenir l'hydrolyse des HFSE (Fritz et Dahmer, 1965).

La plupart des échantillons attaqués par fusion ont été préparés selon cette méthode. Toutefois, nous avons obtenu quelques résultats satisfaisants en utilisant des creusets en carbone vitreux (Sigradur®, HTW GmbH, Tierhaupten, Allemagne). Ces creusets étant étanches, ils permettent d'ajouter et d'évaporer les traceurs directement dans le creuset de fusion. L'ajout du fondant en est extrêmement simplifié, et les risques de pertes d'échantillon ou de traceur sont considérablement réduits, ainsi que les contaminations potentielles issues des nombreuses manipulations nécessaires lorsque les creusets en graphite sont utilisés.

2) Méthode d'attaque par voie humide

Pour quelques échantillons, ainsi que pour un standard international (voir plus loin, section IX de ce chapitre), nous avons préféré dissoudre l'échantillon par une attaque acide. Le choix de cette méthode est subordonné à un besoin spécifique d'attaque ménagée, en général pour éviter de dissoudre d'éventuelles inclusions de zircon dans des grenats. Nous avons également utilisé une attaque acide pour doser un standard international, dans l'optique de valider la méthode d'attaque par fusion en la comparant à l'attaque acide.

La principale difficulté rencontrée avec le matériel d'extraction solide utilisé pour la séparation du Hf (U-TEVA.Spec, Eichrom, Darien, IL, USA) est son extrême sensibilité à la présence de fluor, même à l'état de traces. Des essais sur solutions artificielles effectués au cours de ce travail ont montré que des teneurs de l'ordre de 10^{-4}M d'HF en solution sont suffisantes pour réduire à zéro l'extraction du Hf par U-TEVA.Spec. D'un autre côté, le Hf est très sensible à l'hydrolyse, et le maintenir longtemps stable dans des solutions sans agent complexant (HF, H_2SO_4,…) est une gageure. Il fallait donc trouver un moyen d'éliminer toute complexation du Hf par le fluor, tout en le maintenant en solution. Pour le fluor, nous avons choisi de traiter les solutions à l'acide borique (H_3BO_3) à chaud, après un traitement aux fumées de l'acide perchlorique ($HClO_4$). Pour éviter l'hydrolyse du Hf, nous ne pouvons compter que sur la rapidité des manipulations, le facteur temps étant très important dans les phénomènes hydrolytiques.

Le protocole des attaques acides est le suivant:

Les quantités appropriées de poudre de l'échantillon (dans l'optique de séparer environ 300 ng de Hf), et éventuellement de traceur, sont pesées dans un récipient en Téflon PFA (Savillex®) de 15 ml. 2 ml d'HNO_3 7M, 1 ml d'HF 48% et 500 µl d'$HClO_4$ sont ajoutés, et le

bécher est fermé et légèrement chauffé (environ 50°C) jusqu'à dissolution de l'échantillon.

La solution obtenue est évaporée doucement, puis transférée quantitativement dans un bécher en quartz avec 1 ml d'$HClO_4$ et de l'eau; suit une étape d'évaporation sous les épiradiateurs, où l'on veille à ne jamais laisser "cuire" le mélange, c'est-à-dire qu'il doit toujours rester du liquide. En cours d'évaporation, 1 ml d'$HClO_4$ est ajouté, et les condensats qui se forment sur les parois du bécher sont régulièrement "recyclés" à l'eau.

A la fin du traitement perchlorique, environ 250 µl de volume total ($HClO_4$ + sels) sont laissés dans le bécher, ce qui équivaut à une bouillie liquide + cristaux juste assez dure pour ne pas couler. 5 ml d'HNO_3 5M sont ajoutés et doucement évaporés sous les lampes après reprise complète, ce qui peu parfois prendre un peu de temps, voire nécessiter l'usage du bac à ultrasons.

L'attaque est reprise par HNO_3 2M, et transférée quantitativement dans un tube à centrifuger, afin d'extraire les minéraux non dissous (essentiellement les zircons et les rutiles). Après prélèvement quantitatif du surnageant (c'est-à-dire que le culot est rincé et centrifugé deux fois), la solution est replacée dans le récipient d'attaque, puis à nouveau évaporée.

Une dernière reprise est effectuée, avec 7 ml d'HNO_3 3M, auxquels sont ajoutés 300 mg d'acide orthoborique (H_3BO_3) solide. Le bécher fermé est placé en gigogne dans un récipient en PFA à col long, avec un peu d'eau; le tout est mis à l'étuve à 120-130°C durant 5 à 10h. Au delà de 10h, des phénomènes hydrolytiques apparaissent, et une partie du Hf est perdue lors de la séparation chimique.

Immédiatement à la sortie de l'étuve, entre 3 et 4 ml d'HNO_3 3M sont ajoutés, afin d'amener le volume à 10 ml au total (la perte de volume peut atteindre 1ml en 5h d'étuve), afin d'éviter la cristallisation de l'acide borique lors du refroidissement.

Après refroidissement, 100 µl d'H_2O_2 30% sont ajoutés. L'échantillon se trouve donc dans un milieu et à un volume identique à ceux préparés par fusion (10 ml d'HNO_3 3M – 0,3% H_2O_2), ce qui permet d'utiliser un seul et même schéma de séparation pour les deux méthodes d'attaque.

-IV- Séparation chimique.

En vue de l'analyse isotopique du Hf et du Lu par spectrométrie de masse à source plasma et multicollection (MC-ICP-MS), il est nécessaire de procéder à une séparation chimique de ces deux éléments l'un de l'autre, ainsi que des éléments matriciels. Puisque les spectromètres MC-ICP-MS permettent l'analyse d'éléments non parfaitement purifiés, la méthode utilisée fournira des fractions contenant Zr + Hf + Th + U en ce qui concerne l'analyse du Hf, et des fractions contenant Lu + Yb + Tm + Er (*pro parte*) en ce qui concerne

l'analyse du Lu. Pour ce dernier, la présence d'Yb permet de calculer *in situ* le biais en masse de l'appareil, d'où l'intérêt de ne pas "trop" purifier le Lu.

Pour le système Sm-Nd, l'analyse isotopique se faisant par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS), les éléments doivent être parfaitement purs. La méthode utilisée devra donc fournir une fraction de Sm pur et une fraction de Nd pur.

Les premières étapes de la séparation chimique, conduisant à l'obtention de fractions contenant le Hf et le Lu analysables par MC-ICP-MS, sont schématisées sur la figure 1. L'étape suivante, permettant la purification du Nd et du Sm, est seulement décrite dans le texte.

1) Séparation chimique du Hf.

La méthode de séparation chimique du Hf utilisée dans ce travail est décrite en détail dans l'article suivant.

Anal. Chem. **2001,** *73,* 2453−2460

An Extraction Chromatography Method for Hf Separation Prior to Isotopic Analysis Using Multiple Collection ICP-Mass Spectrometry

Brieuc Le Fèvre* and Christian Pin†

Département de Géologie, UMR 6524 CNRS, Université Blaise Pascal, 5 rue Kessler, 63038 Clermont-Ferrand Cedex, France

A novel method for the single-step separation of Zr + Hf from all matrix elements of geological samples has been developed for Hf isotopic measurements using multiple collector-ICP-mass spectrometry. The method combines an effective sample decomposition by $LiBO_2$ fusion with a selective separation of Hf + Zr by a solid-phase extraction material based on dipentyl pentyl phosphonate, commercially available as U-TEVA.Spec. Using this simple and rapid procedure, Hf and Zr can be isolated in a single separation step with good recoveries (>90%) and satisfactory blank levels (∼55 pg of Hf), so that a subsequent isotopic measurement with ICPMS is possible. An excellent separation from rock-forming constituents is achieved, including those elements (Al, P, Ti, Cr, Fe, Mo, etc.) known to interfere in conventional separation methods based on ion-exchange techniques. The potential of this new method for Hf isotopic analysis is demonstrated by replicate MC-ICPMS measurements of ^{176}Hf/^{177}Hf ratios in seven international reference materials of silicate rocks, spanning a range of Hf contents and bulk compositions.

In natural systems, the long-lived ($T_{1/2}$ = 3.8 × 10^{10} y) radioactive β^- decay of ^{176}Lu increases the abundance of ^{176}Hf (expressed as the ^{176}Hf/^{177}Hf ratio) with time, at a rate that depends on the Lu/Hf ratio of the reservoir of interest. Accordingly, the potential of the Lu−Hf radiogenic system in geo- and cosmochemistry is 2-fold. First, it can be used as a chronometer for geological time scales, to calculate the ages of Lu/Hf fractionation events, provided that several samples, believed to be synchronous and cogenetic (that is, having shared the same initial ^{176}Hf/^{177}Hf ratio), can be analyzed. Second, it can be used as a natural tracer of reservoirs characterized by different time-integrated Lu/Hf ratios, as reflected by different present-day ^{176}Hf/^{177}Hf ratios. For these reasons, there is a strong need for precise measurements of the isotopic composition of hafnium. However, the separation chemistry and thermal ionization mass spectrometric determination of this element are notoriously difficult. Indeed, several separation steps are usually required to obtain sufficiently pure fractions of Hf, and its high ionization potential (6.8 eV) and strongly refractory character put severe limits to the ionization efficiency achievable by thermal ionization mass spectrometry (TIMS). With the advent of multiple collector, sector-field ICP-source mass spectrometers (MC-ICPMS), it has become possible to analyze routinely small quantities (a few hundreds of nanograms) of Hf. In addition, the stringent requirements for Hf purity, which were a necessary prerequisite for TIMS analyses, have been significantly relaxed, since Zr + Hf fractions can be measured satisfactorily using MC-ICPMS. Nevertheless, isolating Zr + Hf from matrix elements prior to ICPMS analyses remains a tedious task. Rather complicated, two-step procedures are still widely used, because several major elements (P, Ti, Al *pro parte*, Fe *pro parte*) accompany the analyte when conventional ion-exchange chromatography techniques[1−4] are used. A single-column procedure, based on extraction chromatography in the TNOA−HCl system has been described.[5] This separation scheme allows a relatively pure Hf fraction to be obtained in a single pass. However, the method is extremely sensitive to residual HF left after sample dissolution, iron is coextracted with Hf and Zr, and the use of fairly concentrated HCl (10 M) is not very attractive. The aim of this work was to develop a rapid, straightforward method based on extraction chromatography, enabling the separation of Zr + Hf from all matrix elements to be achieved using a single column step. The potential of this new scheme for Hf isotopic analysis using MC-ICPMS is demonstrated by replicate measurements of ^{176}Hf/^{177}Hf ratios in several international reference materials of silicate rocks.

EXPERIMENTAL SECTION

Chemicals. Ultrapure water, with a resistivity of 18.2 MΩ·cm, was prepared using a Milli-Q system (Millipore S.A., St. Quentin, France) and used throughout.

Analytical grade 65% nitric acid (Prolabo, France) was diluted to ∼7 M with ultrapure water and distilled two times in a silica glass still (Quartex, Paris) then a third time in Teflon PFA bottles (Fluoropure, Fluoroware, Chaska, MN) in subboiling conditions.

Caution! The 65% and dilute nitric acid are highly toxic and corrosive, especially at high concentration. They emit highly toxic

* To whom correspondence should be adressed; (tel) + 33(0)4 73 34 67 23; (fax) +33(0)4 73 34 67 44; (e-mail) B.lefevre@opgc.univ-bpclermont.fr.

† E-mail: C.pin@opgc.univ-bpclermont.fr

(1) Patchett, P. J.; Tatsumoto, M. *Geophys. Res. Lett.* **1980**, *7*, 1077−1080.
(2) Salters, V. J. M. *Anal. Chem.* **1994**, *33*, 4186−4189.
(3) Barovich, K. M.; Beard, B. L.; Cappel, J. B.; Johnson, C. M.; Kyser, T. K.; Morgan, B. E. *Chem. Geol.* **1995**, *121*, 303−308 (Isotope Geoscience Section).
(4) Blichert-Toft, J.; Albarede, F. *Earth Planet. Sci. Lett.* 1997, *148*, 243−258.
(5) Yang, X.-J.; Pin, C. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1706−1711.

10.1021/ac001237g CCC: $20.00 © 2001 American Chemical Society
Published on Web 04/26/2001

NO_2 gas when the acid makes contact with reducing reagents. They also irritate the skin and mucous membranes of the body. Thus, avoid inhalation ingestion and contact with the skin and eyes by using a chemical fume hood and wearing protective gloves, glasses, and clothing.

The 48% hydrofluoric acid (Prolabo, analytical grade) was used as received.

Caution! The 48% HF is highly toxic and corrosive. It also emits highly toxic HF gas. It irritates the skin and mucous membranes of the body. Thus, HF must be handled with the same care as HNO_3.

Two batches of lithium metaborate ($LiBO_2$) flux were prepared by sintering at 550 °C a stoichiometric mixture of lithium carbonate (Li_2CO_3, Riedel-De Haën, Chem. pure for the first batch, and Prolabo Normatom for the second one) and orthoboric acid (H_3BO_3, Prolabo Normapur (first batch) and Normatom (second batch)).

Caution! Solid lithium metaborate irritates the eyes and mucous membranes of the body. Avoid inhalation of $LiBO_2$ dust by wearing an appropriate mask.

Aqueous solutions of orthoboric acid were prepared by dissolving solid H_3BO_3 (Prolabo Normapur) with ultrapure water.

Caution! Solid orthoboric acid irritates the eyes and mucous membranes of the body. Avoid inhalation of H_3BO_3 dust by wearing an appropriate mask.

Materials. A 2-kW induction furnace (Hermann-Moritz, Thiron-Gardais, France) was used for sample decomposition by fusion in graphite crucibles. These were machine-made with a rounded bottom from 25-mm rods of high purity grade graphite (Ringsdorf, Bonn, Germany). Flat graphite disks were also made in-house and used as lids for the crucibles during rf heating.

Sample quenching was made in disposable 30-mL polystyrene beakers (Caubère, Yèbles, France) containing 10 mL of 3 M HNO_3. Three-milliliter disposable polystyrene tubes with conical bottom (Roucaire, Courtabœuf, France) were used for collection of Hf fractions. Prior to use, these vessels and their polyethylene caps were soaked overnight at room temperature with 48% HF.

Teflon-coated magnetic bars used for stirring during sample melt digestion were cleaned between uses by a mixture of aqua regia + 48% HF + water (1:1:1) at 70 °C overnight and then by a dilute HF (~25%) wash at 70 °C during 1 day and finally rinsed with boiling ultrapure water. Bars are stored in 48% HF. Immediately prior to use, they were rinsed with ultrapure water and dried at room temperature under a laminar flow hood.

For chromatographic work, we used polystyrene columns with a capacity of 7.5 mL (7.2 mm i.d.) fitted with a 15-μm polyethylene frit at the bottom, purchased from Poly-Labo (Strasbourg, France). The columns were soaked overnight in a 0.3:0.1:0.1:0.5 mixture of 65% HNO_3, 35% HCl, 48% HF, and ultrapure water. Prior to use, they were rinsed with ultrapure water and filled with a 2 wt % H_3BO_3 aqueous solution during at least 24 h, to mask any remaining fluorine. Columns may be used up to four times, depending upon the extent of polystyrene degradation caused by nitric acid used during soak. They are discarded when a yellow color and/or cracks become noticeable, because altered polystyrene is prone to memory effects. Reused columns were cleaned in the same way as new ones.

Table 1. Characteristics of the Resin Bed

column ID	7.2 mm
resin particle size	50−100 μm
resin weight	195 mg
column volume (CV)	0.5 mL
resin bed height	12 mm
free column volume (FCV)	~0.65 CV

The U-TEVA.Spec (50−100 μm) solid-phase extraction (SPE) material, supplied by Eichrom (Eichrom, Darien, IL), was used for separations. This material is based on the neutral organophosphorus extracting agent dipentyl pentyl phosphonate (DPPP), also known as diamyl amyl phosphonate (DAAP), and it was originally designed for selectively removing U and tetravalent actinides from acidic radioactive wastes.[6] A 195-mg aliquot of dry resin was weighed, then slurried into a few milliliters of dilute HNO_3 and transferred to the column. After rinsing twice with 1 mL of 3 M HNO_3, the columns were ready to use. The dimensions of the resin bed are summarized in Table 1.

Instrumentation. Quenching of sample melts and all the chemical separations and evaporations were made under Class 10 vertical laminar flow hoods in a room with controlled atmosphere.

During the method setup, a quadrupole-based ICPMS (VG PlasmaQuad 2+, Fisons Instruments) was used in the conventional mode for semiquantitative and quantitative measurements.

For blank measurements, a switchable high-sensitivity pumping interface (S-mode[7]) was used. Two sessions of blank measurements were conducted, one with a conventional silica glass introduction system (nebulizer, spray chamber, and torch) and the second with an all-Teflon PFA introduction line (aspirating capillary + microconcentric nebulizer (Microflow ES 2040, ESI Analytical Technologies, Omaha, NE) + spray chamber (Spetec GmbH, Erding, Germany)), coupled to a semidemountable torch with an alumina injector, enabling the nebulization of HF.

Hf isotopic analyses were performed on the Plasma 54 (P54, Fisons Instruments) magnetic sector multicollection-ICP-mass spectrometer (MC-ICPMS) national instrument located at ENSL (Ecole Normale Supérieure, Lyon, France).

Sample Decomposition. An amount of powdered sample containing ~300 ng of Hf was weighed, together with a 3-fold weight of lithium metaborate. The weight of the sample aliquot should be not less than 50 mg, to produce a fused drop of sufficient size to be poured out of the graphite crucible easily. Conversely, samples larger than ~130 mg may be troublesome because H_3BO_3 saturation is reached when the usual 1:3 sample-to-flux ratio and a quenching solution volume of 10 mL are used. $LiBO_2$ and sample powders were intimately mixed and transferred to a graphite crucible. The crucible was covered with a flat graphite lid and placed during 5 min in the induction furnace, at a temperature of ~1150 °C.

The resulting melt was poured and quenched in 10 mL of 3 M HNO_3 continuously stirred with a magnetic bar. Complete dis-

(6) Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Chiarizia, R.; Diamond, H.; Essling, A. M.; Graczyk, D. *Anal. Chim. Acta* **1992**, *266*, 25−37.

(7) Liezers, M.; Tye, C. T.; Mennie, D.; Koller, D. In *Application of inductively coupled plasma−mass spectrometry to radionuclide determinations*; Morrow, R. W., Crain, J. S., Eds.; American Society for Testing and Materials: West Conshohocken, PA, 1995; pp 61−72.

Table 2. Separation Scheme

step	solutions and volumes	collected elements
load	10 × 1 mL of 3 M HNO_3/0.3% H_2O_2	matrix elements, including Ti, P, Ta, W, etc.
rinse	2 × 0.5 mL of 3 M HNO_3 for vessel and pipet rinsing followed by 2 × 1 mL of 3 M HNO_3 for column rinsing	matrix elements (tail)
elution	3 × 1 mL of 0.5 M HF	Zr, Hf, Th, U

solution and cooling were achieved within ~15 min. Then, 100 μL of 30% H_2O_2 was added in order to prevent hydrolysis of Nb, Mo, Ta, and W, e.g., ref 8.

Solid-Phase Extraction and Back-Extraction. The chemical separation step followed the scheme outlined in Table 2. The sample solution (10 mL of 3 M HNO_3/0.3% H_2O_2) was loaded portionwise onto the column. Zr and Hf, together with U and Th, were extracted by the U-TEVA.Spec SPE material, whereas all the other elements passed through the column without any significant extraction. After the quenching pot was rinsed twice with 0.5 mL of 3 M HNO_3 and the solution was added to the resin, the column was washed with 2 × 1 mL of 3 M HNO_3 in order to displace the interstitial solution. Then, Zr, Hf, Th, and U were stripped from the column with 3 × 1 mL of 0.5 M HF and collected into polystyrene vials. The Zr + Hf fraction was gently evaporated to dryness under a lamp in preparation to MC-ICPMS analyses.

Multiple Collection ICP-Mass Spectrometry. Before analysis, the Hf fraction was taken up with 20 μL of 0.5 M HF and 1 mL of 0.05 M HNO_3. The resulting solution, in 0.01 M HF/0.05 M HNO_3, was found to be suitable for solubilization of Hf, without causing noticeable damage to the nebulizer and spray chamber glassware. The nebulization system was the same as that described by Blichert-Toft et al.[9] and comprised a conventional pneumatic concentric nebulizer (Glass-Expansion, Romainmôtier, Switzerland) used in self-aspirating mode through a 175 μm i.d. × 1.20 m long Teflon capillary and a Scott-type double-pass spray chamber. The sample solution delivery rate was ~50 μL/min. The total ion current typically achieved under these conditions was $\sim 10^{-10}$ A using a 300 ppb Hf solution of the JMC 475 (Johnson Matthey) isotopic standard.

In keeping with the observations already made by several authors working on MC-ICPMS, the presence of Zr in natural proportions (i.e., Zr/Hf ~40) did not impair the Hf^+ ion signal stability or intensity or modify significantly the mass bias factor. Likewise, the presence of Th and U at the 0.5 ppm level had no noticeable effect.

Table 3 summarizes plasma operating conditions for routine Hf isotope measurements. Data acquisition was made in the static mode on Faraday cups, using the collector array outlined in Table 4. Cup bias and ICPMS mass bias were corrected relative to Hf isotope ratios measured by Patchett and Tatsumoto.[10] Specifically, the mass bias correction was made by normalization to $^{179}Hf/^{177}Hf = 0.7325$, using an exponential fractionation law, as outlined elsewhere.[11] The relative efficiency of the L2 and L1 cups (which collect ions with m/z 176 and 177, respectively) was calibrated by measuring the JMC 475 Hf standard. This isotopic reference material has an accepted value of $^{176}Hf/^{177}Hf = 0.282\,163 \pm 9$.[9] well within the range of published values obtained using MC-ICPMS (from 0.282 144 ± 24 to 0.282 213 ± 23). A wider range is observed when values from TIMS are taken into account (from 0.282 072 ± 17 to 0.282 237 ± 7; see ref 12 for a review of published values). Instrument stability was monitored by measuring the JMC 475 Hf standard every three unknown samples. Potential interferences of Yb and Lu at m/z 176 were monitored using their interference-free isotopes ^{173}Yb and ^{175}Lu. Likewise, interferences of Ta and W at m/z 180 were monitored through their interference-free isotopes ^{181}Ta and ^{182}W. Further details for Hf measurement at ENSL are given by Blichert-Toft et al.[9] Fundamental features of MC-ICPMS are outlined elsewhere.[13−15]

Table 3. Plasma Operating Conditions

rf incident power	1350 W
accelerating high voltage	4 kV
coolant gas flow rate	12−14 L min^{-1}
auxiliary gas flow rate	1−2 L min^{-1}
nebulization gas flow rate	0.7−1 L min^{-1}

RESULTS AND DISCUSSION

Sample Digestion. A critical point of Hf analytical geochemistry is the common occurrence of Zr + Hf-rich refractory minerals, such as zircon ($ZrSiO_4$) or baddeleyite (ZrO_2), which may host a major proportion of the hafnium contained in the bulk rock. In many cases, tedious sample manipulations are necessary to achieve a total digestion, implying the use of concentrated HF at high temperature and/or pressure.[3,10,16−18] A second important constraint is linked to the strong affinity of Hf to fluorine, making chemical separation schemes extremely sensitive to the presence of this element, even at the trace level. Indeed, according to our experience, Hf extraction by the U-TEVA.Spec SPE material is

(8) Fritz, J. S.; Dahmer, L. H. *Anal. Chem.* **1965**, *37*, 1272−1274.
(9) Blichert-Toft, J.; Chauvel, C.; Albarede, F. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1997**, *127*, 248−260.
(10) Patchett, P. J.; Tatsumoto, M. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1980**, *75*, 263−267.
(11) Russel, W. A.; Papanastassiou, D. A.; Tombrello, T. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1978**, *42*, 1075−1090.
(12) Nowell, G. M.; Kempton, P. D.; Noble, S. R.; Fitton, J. G.; Saunders: A. G.; Mahoney, J. J.; Taylor, R. N. *Chem. Geol.* **1998**, *149*, 211−233 (Isotope Geoscience Section).
(13) Hallyday, A. N.; Lee, D.-C.; Christensen, J. N.; Walder, A. J.; Freedman, P. A.; Jones, C. E.; Hall, C. M.; Yi, W.; Teagle, D. *Int. J. Mass Spctrom. Ion Processes* **1995**, *146/147*, 21−33.
(14) Walder, A. J.; Freedman, P. A. *J. Anal. At. Spectrom.* **1992**, *7*, 571−575.
(15) Walder, A. J.; Platzner, I.; Freedman, P. A. *J. Anal. At. Spectrom.* **1993**, *8*, 19−23.
(16) Barovich, K. M.; Patchett, P. J. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1992**, *109*, 386-393.
(17) David, K.; Birck, J. L.; Telouk, P.; Allegre, C. J. *Chem. Geol.* **1999**, *157*, 1−12.
(18) Sherer, E. E.; Cameron, K. R.; Johnson, C. M.; Beard, B. L.; Barovich, K. M.; Collerson, K. D. *Chem. Geol.* **1997**, *142*, 63−78.

Table 4. Collector Array Used for Hf Isotopic Analysis

Faraday cup	L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4
m/z	173	175	176	177	178	179	180	181	182
elements collected	Yb	Lu	Yb/Lu/Hf	Hf	Hf	Hf	Hf/Ta/W	Ta	W

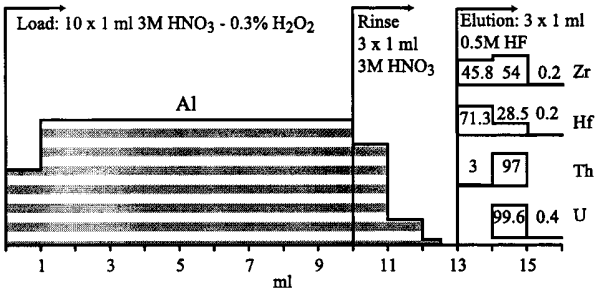


Figure 1. Elution profile of matrix elements and extracted elements on the U-TEVA.Spec SPE material. The elution profile for Al is shown as a typical profile for all the elements that were not detected in the elution fraction, i.e., whole sample except Zr, Hf, Th, and U. For Zr, Hf, Th, and U, numbers on the profile indicate percent eluted in each 1-mL fraction.

reduced to zero in the presence of very small amounts of HF left after sample acid dissolution of silicate samples, even after a treatment at high temperature with perchloric acid.

Bearing in mind these considerations, we selected a sample digestion procedure based on fusion using $LiBO_2$ as a flux, a method largely used in silicate rock analysis.[19] The efficiency of this technique for opening up refractory minerals, including zircon, is well documented,[20] and no fluorine is introduced prior to Hf separation.

Taking into account that ~300 ng of Hf is required for a satisfactory routine measurement with the P54 mass spectrometer, only samples containing Hf above the 2.5 ppm level (corresponding to sample weights of 130 mg or less) can be analyzed following the procedure outlined in the Experimental Section, based on fusion with a 1:3 flux to sample ratio. However, it was found that this ratio can be increased to 1:1.5 or even to 1:1 for basaltic samples (see below). This low-dilution fusion extends the size of mafic samples that can be processed using our separation scheme to ~400 mg, making samples with Hf contents as low as 0.7 ppm suitable for analysis. In addition, our separation scheme proved to be robust regarding the volume of sample solution used for column loading, which may be increased to 15 mL without compromising the quality of separation. This is demonstrated by the successful processing (Table 12) of a Hf-poor international rock standard, BIR-1, containing 0.6 ppm Hf.[21] To achieve a stable and sufficiently high ion beam with this sample, 300 mg of rock powder was decomposed with 300 mg of $LiBO_2$, and the resulting melt was quenched in 12 mL of 3 M HNO_3 (+ 120 μL of 30% H_2O_2 after dissolution).

Separation Chemistry. Figure 1 shows a typical elution profile for Zr, Hf, Th, U, and matrix elements. It is apparent that none of the rock-forming elements (so-called, major elements), including Ti, are extracted by the U-TEVA.Spec SPE material from 3 M nitric acid solutions, as already shown by Horwitz et al.[6] Likewise, minor elements of high valency such as V or Cr, and interfering HFSEs (Ta, W), are not extracted. Among the trace elements, only Th and U are extracted quantitatively together with Zr and Hf. However, these elements occur only at (ultra)trace level in silicate rocks, and their isotopic masses are much higher than those of Hf isotopes and do not interfere the ICPMS measurements. Interestingly, minor elements such as Cr and Mo, which are troublesome for some methods,[9] are not extracted by the U-TEVA.Spec SPE resin. The rare earth elements, including the potentially interfering elements Yb and Lu, are not extracted. In the absence of hydrogen peroxide, Ta and W show prolonged tailing and may contaminate the Zr + Hf fraction. These problems, presumably reflecting the strong hydrolytic tendencies of these elements, were prevented by using 3 M HNO_3/0.3% H_2O_2 for sample loading, instead of pure nitric acid. The better elution in the presence of H_2O_2 shows the high complexing strength of the peroxide ion,[8] thus forcing the elution from the column. In this way, the potential isobaric interferences at *m/z* 180 were strongly reduced.

A very effective back-extraction of the elements of interest can be achieved with a small volume (10 free column volumes) of dilute (0.5 M) HF. This is a significant advantage over most conventional methods, which use large quantities of highly concentrated HF. For example, in the "standard method" of Patchett and Tatsumoto,[10] the sample solution containing Zr + Hf together with Al, P, Ti, etc., is loaded onto the second column in 8 M HF, and then Zr + Hf are eluted by 7 mL of 8 M HF followed by 5 mL of 25 M HF. Likewise, Barovich et al.[3] stripped the matrix elements with 150 mL of 4 M HF and then eluted Zr, Hf, and Ti with 25 mL of 29 M HF. Salters[2] employed basically the same elution scheme, but an even larger volume of 4 M HF was used to get rid of matrix elements, while the elution of Zr, Hf, and Ti was achieved with a mixture of 1 M HCl/1 M HF instead of concentrated HF.

As shown previously,[6] the U-TEVA.Spec SPE material provides a very selective separation of U and Th from almost all the other elements, including Fe and Ti, two troublesome elements for many other ion-exchange[2–4,10,17] or extraction chromatography[22–27] methods. For Zr (and, presumably, Hf), our data document a behavior quite different from that described by Horwitz et al.[6] On the basis of the study of a multielement stock solution containing 31 metal cations, these authors did not observe a strong extraction of Zr, which was entirely eluted after 15 free column volumes of 2 M

(19) Suhr, N. H.; Ingamells, C. O. *Anal. Chem.* **1966**, *38*, 730–734.
(20) Feldman, C. *Anal. Chem.* **1983**, *55*, 2451–2453.
(21) Govindaraju, K. *Geostand. Newsl.* **1994**, *18* (Special Issue).
(22) Horwitz, E. P.; Kalina, D. G.; Diamond, H.; Vandegrift, G. F.; Shulz, W. W. *Solvent Extr. Ion Exch.* **1985**, *3*, 75.
(23) Horwitz, E. P.; Dietz, M. L.; Nelson, D. M.; La Rosa, J. J.; Fairman, W. D. *Anal. Chim. Acta* **1990**, *238*, 263.
(24) Horwitz, E. P.; Chiariza, R.; Dietz, M. L.; Diamond, H.; Nelson, D. M. *Anal. Chim. Acta* **1993**, *281*, 361.
(25) Huff, E. A.; Huff, D. R. *34th ORNL/DOE Conf. on Anal. Chem. in Energy Technol.*, Gatlinburg, TN, 1993.
(26) Pin, C.; Briot, D.; Bassin, C.; Poitrasson, F. *Anal. Chim. Acta* **1994**, *298*, 209–217.
(27) Pin, C.; Santos-Zalduegui, J. F. *Anal. Chim. Acta* **1997**, *339*, 79–89.

Table 5. Assessment of the Separation Efficiency of Major Elements, Based on a Comparison between Elemental Ratios in the Bulk Sample and in Hf Fractions Measured for the BHVO-1 International Rock Standard (Recommended Values Taken from Ref 21)

	Oxide % of Some Major Elements in Sample				
	MgO (%)	Al_2O_3 (%)	TiO_2 (%)	Fe_2O_3 (%)	FeO (%)
	7.23	13.8	2.71	2.82	8.58
	Corresponding Element Concentration in the Sample (ppm)				
	Mg	Al	Ti	Fe	Hf
	43 600	73 100	16 250	86 400	4.38
	Concentration in Two Hf Fractions (ppb, Quantitative Analysis with ICP-QMS)				
fraction 1	1.6	0.3	1	<5	3.5
fraction 2	0.6	0.4	0.2	<5	2.5
	Elemental Ratios				
	Hf/Mg	Hf/Al	Hf/Ti	Hf/Fe	
in sample	1.0×10^{-4}	6.0×10^{-5}	2.7×10^{-4}	5.1×10^{-5}	
in fraction 1	2.2	11.7	3.5	>8	
in fraction 2	4.2	6.3	12.5	>8	
	Separation Factors[29] $(Hf/Major\ Element)_{sample}/(Hf/Major\ Element)_{fraction}$				
	Mg	Al	Ti	Fe	
fraction 1	5×10^{-5}	5×10^{-6}	8×10^{-5}	$<6 \times 10^{-6}$	
fraction 2	2×10^{-5}	1×10^{-5}	2×10^{-5}	$<6 \times 10^{-6}$	

HNO_3. The presence of minor amounts of oxalic acid (0.02 M), deliberately added to solubilize zirconium, most likely accounts for this discrepancy, interpreted to reflect oxalate complexing of zirconium. Indeed, Yokoyama et al.[28] reported the ability of the U-TEVA.Spec SPE material to retain Zr to some extent, but a variable proportion of this element passed through the column together with matrix elements during the loading and rinsing steps. These authors interpreted their results in terms of column overloading for Zr. However, during the development stage of our method, we loaded more than 20 μg of Zr on the same amount of U-TEVA.Spec SPE material as used by Yokoyama et al. (0.5 mL) and did not observe any early breakthrough. In contrast, we noticed severe losses of Zr when acid digestion with HF, instead of $LiBO_2$ fusion, was used for sample decomposition, presumably because of the existence of negatively charged complex ions such as ZrF_5^- or ZrF_6^{2-}. These observations suggest an alternative interpretation of the results of Yokoyama et al. Prior to the separation, these authors used hydrofluoric acid for sample digestion, and we believe that part of the Zr was still complexed with fluorine remaining from the preparation step and was therefore not extractable by the U-TEVA.Spec SPE material. Indeed, two Zr peaks clearly occur in their elution profile for "alkali basalt" and "basalt" samples (their Figure 2), providing circumstantial evidence for the presence of two Zr species in the sample solution.

Purity of the Zr + Hf Fractions. The purity of the Hf fractions regarding major and minor elements contained in the starting silicate rock samples was investigated using quantitative and semiquantitative ICP quadrupole-MS analyses. The results are given in Table 5 (quantitative analysis of some major elements) and in Table 6 (semiquantitative analysis of some minor and trace elements). The extraction chromatography method affords an excellent elimination of all major elements in a single pass, including those (Ti, Al, and Fe, see Table 5, and P, not shown) accompanying Zr + Hf during the first step (cation exchange in HCl/HF medium) of the standard method.[10] Salters[2] proposed another multistage chromatographic method for separating of Hf from silicate rocks, but the Zr + Hf fraction eluted from its first column contains all the Ti and some of the iron contained in the bulk sample. A third method, using a first column based on anion exchange in HF/HCl medium,[9] did not overcome this problem, since Ti and Cr accompanied Zr + Hf.

Table 6. Residual Trace Elements (Expressed as % of the Amount Loaded onto the Column) Eluted Together with Hf for an In-House Basaltic Rock Standard (LAG)[a]

element	amt loaded (μg)	amt collected in Hf fraction (ng)	part of element in Hf fraction (%)
Cr	3200	4	0.13
Rb	97	1	0.01
Sr	766	2	0.00
Y	33	2.9	0.09
Mo	4.8	0.5	0.10
Ba	996	0.8	0.00
La	91	2.7	0.03
Nd	62	5.4	0.09
Ho	1.2	0.0	0.00
Yb	3.3	0.8	0.24
Lu	0.5	0.0	0.00
Ta	7	0.6	0.09
W	1.96	0.5	0.26

[a] Amounts collected in Hf fraction are based on semiquantitative analysis using ICP-QMS.

Separation factors, defined as the ratio of impurity recovery to Hf recovery,[29] ranging from 6×10^{-6} to 8×10^{-5} (Table 5) are achieved, thereby alleviating the need for further cleanup steps for the MC-ICPMS analyses.

Analyte Recovery. The chemical yield of the whole procedure, from sample decomposition to extraction chromatography of Hf, was evaluated by quantitative ICP-QMS analyses of five international silicate rock reference materials. The results are listed in Table 7. Taking into account the uncertainty inherent to element

(28) Yokoyama, T.; Makishima, A.; Nakamura, E. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 135−141.

(29) Sandell, E. B. *Anal. Chem.* **1968**, *40*, 834−835.

Table 7. Quantitative Determinations of Zr and Hf after Separation Using the U-TEVA.Spec Extraction Chromatography Method[a]

	Zr ($\mu g \cdot g^{-1}$ solid)		Hf ($\mu g \cdot g^{-1}$ solid)	
	measured	recommended	measured	recommended
BHVO-1 a	166		4.4	
BHVO-1 b	171	179	4.5	4.38
BHVO-1 c	172		4.6	
W-2 a	100		2.7	
W-2 b	101	94	2.7	2.56
W-2 c	102		2.7	
AGV-1 a	233		5.4	
AGV-1 b	241	227	5.1	5.1
AGV-1 c	245		5.2	
GH a	157	150	6.2	6.6
GH b	164		6.4	
RGM-1 a	221		6.0	
RGM-1 b	221	219	6.0	6.2
RGM-1 c	223		6.0	

[a]For each element, recommended values[21] are given in the right-hand column. Concentration data as measured by external calibration using ICP-QMS, with a precision estimated to be close to 5%.

concentrations in the SRMs, these results show that, within error, nearly quantitative recoveries of Hf and Zr can be achieved.

Existing methods, based on conventional ion-exchange, require two to three separation and evaporation steps. Most often, mutually incompatible reagents (i.e., HF-bearing and then fluorine-free eluting media) are involved. For these reasons, these methods rarely achieve Hf chemical yields better than 80%.[2,3,9,10,17]

The U-TEVA.Spec SPE material can be reused, provided that some care is exercised for resin conditioning and storage. The best method we found was to soak the resin with a 2 wt % H_3BO_3 aqueous solution for several days, to complex residual fluorine left after elution of the analytes with HF, then to rinse it with water, and to dry it slowly at room temperature. Long-term storage in a dilute boric acid solution was also tested, but a strong loss of capacity was observed, presumably reflecting a significant solubility of DPPP in this medium.

Blanks and Memory Effects. Commercially available $LiBO_2$ fluxes were found to contain large and variable amounts of Zr and LREEs. Therefore, we decided to prepare our own flux from Li_2CO_3 and H_3BO_3 precursors, to achieve a higher degree of purity.

Two distinct blank measurement sessions, separated by about one year, were conducted during the method setup. The first one involved our first $LiBO_2$ batch, and measurements were performed using the conventional silica glass introduction system. The second was conducted on our second lot of $LiBO_2$, with a PFA Teflon introduction line.

Six distinct blank runs throughout the decomposition (using 300 mg of the second batch of $LiBO_2$) and column separation steps were measured by ICP-QMS in the S-mode. The results, exposed in Table 8, demonstrate that the contamination associated with the whole procedure (57 ± 15 pg, $n = 6$) corresponds to 0.02% of the amount of sample typically processed in preparation to isotopic analyses with the P54 mass spectrometer and is therefore negligible. These blank measurements lie within the lower end of the range of values published for existing procedures, based on sample digestion with hydrofluoric acid and separation with conventional ion-exchange methods (Table 9).

To get a better insight into the different contributors to the total procedural blank, the contamination associated with the different steps of our method was quantified. Because of difficulties encountered in blank measurements of solid reagents, the $LiBO_2$ blank was estimated indirectly, by calculating the difference between the whole chemistry blanks and the averaged blanks of liquid reagents (values named "calculated $LiBO_2$" in Table 8). It appears that HF is a minor blank contributor (<4 pg of Hf when 3 mL is used). HNO_3 contributes to about one-fifth of the total blank (~11 pg of Hf), as a result of the larger volume used (15 mL). The rest of the blank is ascribed to $LiBO_2$ + graphite crucible + column.

During the first blank session, memory effect, i.e., blank associated with a reused column (resin + container), was measured. A blank elution step was performed on the column, and the collected fraction (3 mL of 0.5 M HF) was evaporated in a polystyrene vial before analysis. Moreover, 3 mL of 0.5 M HF was evaporated in a polystyrene vial in order to measure the contamination associated with acid evaporation and/or introduced by the polystyrene vial (Table 10).

The blank associated with a reused column (resin + container) did not differ from that from acid + vial only, showing that no residual Hf remains on the column after the elution step, allowing the U-TEVA.Spec SPE material to be reused. The absence of noticeable column memory effect is in keeping with the very high stripping efficiency of hydrofluoric acid for the elements extracted by U-TEVA.Spec. However, Hf blank values from the first blank session (150 ± 18 pg, Table 10) are higher than those measured for the second one (Table 8). This might reflect differences due to the polystyrene vials used for evaporation. However, during our second blank measurement session, we did not observe any significant contamination by evaporating HF in these vials (Table 11). Therefore, it is suggested that these higher values resulted from memory effect during ICPMS analysis using the conventional silica glass introduction system.

In conclusion, and at variance with a widely held opinion, high blank levels are not necessarily inherent to the use of a solid flux and HT fusion in a graphite crucible. Therefore, the high efficiency and rapidity of this sample decomposition procedure are not

Table 8. Blanks Levels for the Proposed Separation Procedure (Reproducibility is Based on (*n*) Independent Replicates)[a]

	0.5 M HF ($n = 6$) ($pg \cdot mL^{-1}$)		3 M HNO_3 ($n = 3$) ($pg \cdot mL^{-1}$)		calcd $LiBO_2$ (pg/300 mg)		whole chemistry ($n = 6$) (pg)	
	mean	1σ	mean	1σ	mean	1σ	mean	1σ
Zr	6.8	1.3	6.5	1.8	3060	915	3260	915
Hf	1.3	0.6	0.7	0.1	24	17	57	15

[a]Blanks in liquid reagents are based on direct determinations by external calibration ICP-QMS in the S-mode. $LiBO_2$ blank is estimated by difference between independent whole chemistry values and means of liquid reagents. Results are from the second blank measurement session.

Table 9. Compilation of Hf Procedural Blank Values Published for Conventional Separation Methods Based on Ion Exchange, Compared to the Result Achieved in This Study

blank	ref	blank	ref
94 and 140 pg	10	≤400 pg	3
up to 420 pg, and even 1 ng	34	0.6−1.2 ng	18
80−130 pg	35	<150 pg (samples <150 ng of Hf)	9
100−250 pg	36	20 pg (samples 30−40 ng of Hf)	
<400 pg	37	4 ng	38
5−10 ng	39	260−350 pg ("rich" samples)	17
0.5−1 ng	40	160 pg (meteorites)	
<10 pg	2	57 ± 15 pg (n = 6)	*a*

[a] This work.

Table 10. Column (Resin + Container) Memory Effects for Hf, Compared to Eluting Reagent Blank[a]

	blank of a column used 2 times (pg)	evaporation of 3 mL of 0.5 M HF in polystyrene vial (pg)
Hf	50	50

[a] Results are from the first session of blank measurements. At that time, the overall blank was 150 ± 18 pg of Hf and has been subsequently reduced (see Table 8).

Table 11. Estimate of Hf Leached from Polystyrene vial during Evaporation of the Fraction[a]

without evaporation					with evaporation				
1	2	3	mean	1σ	4	5	6	mean	1σ
43	39	78	54	22	54	54	70	60	9

[a] Among the six whole procedure blanks performed during the second blank session, three were analyzed directly after the elution (3 mL of 0.5 M HF), while the other three were evaporated in their polystyrene vial, until a small volume, and then diluted to the original volume with ultrapure water. Results are given in picograms.

achieved at the expense of procedural blanks. This is a major advantage of the proposed method.

International Standards. $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotopic ratios have been measured in triplicate on independent powder aliquots for seven international rock standards (basalts BCR-1 and BCR-2, BIR-1, BHVO-1, W-2 (two independent measurement sessions: a to b and 1 to 3), DNC-1; andesite JA-1; rhyolite RGM-1). Values obtained are listed in Table 12. The within-run reproducibility was close to $\pm 7 \times 10^{-6}$ ($2\sigma_m$) for 50 repeat 10-s integrations, using a total Hf ion current comprised between 1×10^{-10} (for sample analyzed at a concentration level of 300 ppb Hf) and 5×10^{-12} A (for samples with very low Hf concentrations). These Hf^+ ion beams are similar to those obtained with pure Hf solutions of the same concentration level. A similar within-run precision of slighty less than 10^{-5} ($2\sigma_m$) appears to be typical for Hf isotopic measurements performed with the ENSL P54 instrument (see, for example, refs 4, 9, and 30) or with other multicollector ICPMS worldwide.[12]

The comparison of our results with other methods is difficult, because very few $^{176}Hf/^{177}Hf$ values appear to have been published so far on international reference materials. However, our results

Table 12. $^{176}Hf/^{177}Hf$ Values Measured for Seven International Rock Standards[a]

	$^{176}Hf/^{177}Hf$	$2\sigma/\sqrt{n}$	
BCR-1	0.282 817	8×10^{-6}	
BCR-2 (a)	0.282 889	7×10^{-6}	
BCR-2 (b)	0.282 887	7×10^{-6}	**0.282 884**
BCR-2 (c)	0.282 876	8×10^{-6}	*7 × 10⁻⁶*
BIR-1 (a)	0.283 250	6×10^{-6}	
BIR-1 (b)	0.283 264	7×10^{-6}	**0.283 268**
BIR-1 (c)	0.283 291	8×10^{-6}	*2.1 × 10⁻⁵*
BHVO-1 (a)	0.283 118	7×10^{-6}	
BHVO-1 (b)	0.283 110	7×10^{-6}	**0.283 113**
BHVO-1 (c)	0.283 110	6×10^{-6}	*5 × 10⁻⁶*
W-2 (a)	0.282 718	6×10^{-6}	
W-2 (b)	0.282 745	1×10^{-5}	
W-2 (c)	0.282 719	9×10^{-6}	
W-2 (1)	0.282 743	1×10^{-5}	
W-2 (2)	0.282 697	1×10^{-5}	**0.282715**
W-2 (3)	0.282 665	1×10^{-5}	*3.0 × 10⁻⁵*
DNC-1 (a)	0.283 282	7×10^{-6}	
DNC-1 (b)	0.283 255	7×10^{-6}	**0.283 252**
DNC-1 (c)	0.283 218	6×10^{-6}	*3.2 × 10⁻⁵*
JA-1 (a)	0.282 856	5×10^{-6}	
JA-1 (b)	0.282 868	6×10^{-6}	**0.282 858**
JA-1 (c)	0.282 849	5×10^{-6}	*1 × 10⁻⁵*
RGM-1 (a)	0.283 011	5×10^{-6}	
RGM-1 (b)	0.283 018	6×10^{-6}	**0.283 012**
RGM-1 (c)	0.283 006	6×10^{-6}	*6 × 10⁻⁶*

[a] The mean of the measurement replicates is also indicated in the right-hand column (boldface type), with the external reproducibility (1SD, in Italics).

for standards BCR-1 and BCR-2 compare favorably with the values obtained by Patchet and Tatsumoto[10] for BCR-1, specifically, 0.282 831 ± 80 and 0.282 913 ± 65.

Compatibility with Other Radiogenic Isotope Systems. Nd isotope measurements also require a perfect decomposition of refractory REE-rich accessory minerals. The 3 M HNO_3 + 0.3% H_2O_2 solution left after the extraction of Zr, Hf, Th, and U can be further processed either through standard cation-exchange or through extraction chromatography columns,[26] or both,[27] to separate LREE from matrix elements. Therefore, our method is compatible with Nd isotope analyses, without any significant contamination by the $LiBO_2$ flux (Le Fèvre and Pin, unpublished data).

Many geological samples with hundreds of ppm of strontium could also be satisfactorily processed for $^{87}Sr/^{86}Sr$ analyses, using either conventional cation-exchange or Sr-specific extraction chromatography, after the Hf separation step using U-TEVA.Spec. However, we think that sample dissolution with hydrofluoric acid provides a better alternative, bearing in mind that Sr is not hosted by minerals difficult to open up using acid digestion.

Due to very high U/Pb ratios at the time of crystallization, the minerals zircon ($ZrSiO_4$) and baddeleyite (ZrO_2) are of great interest for radiometric dating purposes, by means of the combined $^{238}U \rightarrow {}^{206}Pb$ and $^{235}U \rightarrow {}^{207}Pb$ long-lived radioactive decay schemes. On the basis of their very high Hf content, these minerals are excellent samples for the concomitant determination of $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratios. Usually, very small samples (≪1 mg) are processed, putting strong constraints on Pb blank requirements (a few 10^{-12} g), that cannot be achieved with a $LiBO_2$ decomposition. Moreover, it would be difficult to scale down the fusion

(30) Blichert-Toft, J.; Albarede, F.; Rosing, M.; Frei, R.; Bridgewater, D. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1999**, *63*, 3901−3914.

method for very small samples. Therefore, we do not recommend our method for that purpose. In addition, Hf (+Zr) can be separated easily from other elements (especially, the interfering elements Yb and Lu) by conventional cation-exchange in HCl/HF medium. Therefore, the combination of HF dissolution with ion-exchange or extraction chromatography isolation of Pb and U, followed by a separation of Hf (+Zr) by cation exchange, is believed to be more adequate for zircon analyses.

Time-Dependent Evolution of the U-TEVA.Spec SPE Material. This method was developed using a lot of U-TEVA.Spec SPE material which was purchased in 1992. As shown in the Analyte Recovery section, quantitative extraction of Zr + Hf was achieved easily with this lot. More recent attempts to reproduce these results using a newly received batch of resin failed. This is interpreted to reflect a distinct change in resin characteristics with time. Indeed, we were made aware through discussions with the resin supplier (Eichrom Industries) that a significant change in the elution behavior of U and Th was noticed by other users. Specifically, while U and Th can be stripped easily from recently prepared U-TEVA.Spec SPE material using dilute nitric acid,[6,31] this medium failed to achieve satisfactory back-extraction from older resin. This observation suggests that "youthful" U-TEVA.Spec SPE material shows less retention for U and Th from nitric acid medium than more ancient material. On the basis of preliminary tests of various lots of different ages supplied by Eichrom, it turns out that only those batches prepared at least three years ago are suitable for quantitative Hf and Zr extraction. Although quantitative recoveries were not obtained with 0.5 mL of a resin lot produced in 1997, due to early breakthrough, extraction/back-extraction yields higher than 85% were measured for Hf. To overcome a premature breakthrough of Zr and Hf, and achieve nearly quantitative recoveries with this 3-year-old resin, it was necessary to scale up the procedure and use a 0.75-mL column (corresponding to 290 mg of resin). No other modification of the separation scheme is needed in this case. Recently produced batches of the U-TEVA.Spec resin cannot be used for Zr + Hf extraction. In contrast to Zr and Hf, nearly quantitative (95 ± 5%) recoveries of Th and U were obtained for all batches tested, using a strong complexing agent (0.5 M HF), instead of dilute nitric acid, as a stripping medium.

Although the reasons are not understood at present, this time-dependent evolution of the resin properties is reminiscent of observations reported for another, structurally similar,[32] neutral organophosphorus extractant, tri-*n*-butyl phosphate (TBP). In this case, the anomalous behavior was interpreted to reflect the presence, even at trace level, of degradation products of TBP[33] that might strongly affect the properties of the extractant, not only because of possible higher distribution coefficients of the degradation compounds but also because of synergistic effects between TBP and decomposition products.[33] Further characterization and attempts at interpretation of this time-dependent behavior of the DPPP extractant are beyond the scope of this study.

CONCLUSIONS

A very straightforward method has been developed to provide Hf + Zr fractions sufficiently pure for isotopic measurements with MC-ICPMS. Only 3 h is required to convert a powdered sample into a Hf fraction suitable for analysis. A single evaporation step, which can be conveniently performed overnight, is required after the separation step. This very rapid and effective sample preparation results from the combination of $LiBO_2$ fusion and the selective extraction of Hf + Zr by the U-TEVA.Spec SPE material. Very high chemical yields (quantitative using 0.5 mL of old (1992) resin; or 0.75 mL of a 3-year-old lot) are achieved, allowing samples relatively poor in Hf, (specifically, with Hf content as low as 0.6 ppm, as demonstrated by the analysis of BIR-1) to be processed. Only small amounts (3 mL/sample) of dilute (0.5 M) hydrofluoric acid are used. This compares favorably with most ion-exchange methods which require the use of much larger volumes of more concentrated HF. Hafnium is eluted with a small volume of reagent easy to eliminate by evaporation at mild temperature. Blank levels are quite satisfactory, despite the use of a decomposition method based on fusion.

Using this procedure, Hf + Zr fractions with a high degree of purity are obtained in a single column pass. Those elements (Al, P, Ti, Cr, Fe, Mo, etc.), which are troublesome for conventional separation methods, based on ion-exchange techniques, are efficiently eliminated. $^{176}Hf/^{177}Hf$ ratios measured by MC-ICPMS after separation with the U-TEVA.Spec SPE material have within-run precisions well within the range of values typical for measurements of chemically pure Hf solutions, thereby demonstrating that the degree of separation is adequate.

On the basis of these data, it is believed that the U-TEVA.Spec SPE material brings a significant improvement in Hf isotopic analysis with MC-ICPMS, because of its ability to greatly reduce sample preparation time, without compromising the precision and accuracy of measurements. In this way, the high analytical throughput inherent to MC-ICPMS can be fully exploited.

ACKNOWLEDGMENT

We are indebted to P. Telouk for guidance during MC-ICPMS measurements with the P54 mass spectrometer at ENSL. J. Carignan generously provided details on the CRPG (Nancy) recipe for $LiBO_2$ preparation. The authors particularly thank M. Fern and L. Robertson (Eichrom Industries) for useful discussions on the U-TEVA.Spec resin and for kindly providing test batches of this material. We are grateful to two anonymous reviewers for useful comments. A MENRT grant to B.L.F. is gratefully acknowledged.

Received for review October 18, 2000. Accepted March 3, 2001.

AC001237G

(31) Eichrom Industries Inc. *U-TEVA. Spec Product Info Sheet*, 1991.
(32) Mason, G. W.; Griffin, H. E. In *Actinide separation*; Navratil, J. D., Shulz, W. W., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1980; pp 89−99.
(33) Ghersini, G. In *Extraction chromatography*; Braun, T., Ghersini, G., Eds.; Elsevier: London, 1975; pp 68−133.
(34) Patchett, P. J.; Kouvo, O.; Hedge, C. E.; Tatsumoto, M. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1981**, *78*, 279−297.
(35) Unruh, D. M.; Stille, P.; Patchett, P. J.; Tatsumoto, M. *14th Lunar Planet. Sci. Conf., Part 2, J. Geophys. Res.* **1984**, *89*, B459−B477.
(36) Corfu, F.; Noble, S. R. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1992**, *56*, 2081−2097.
(37) Stevenson, R. K.; Patchett, P. J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 1683−1697.
(38) Beard, B. L.; Taylor, L. E.; Scherer, E. E.; Johnson, C. M.; Snyder, G. A. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1998**, *62*, 525−544.
(39) Gruau, G.; Chauvel, C.; Arndt, N. T.; Cornichet, J. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1990**, *54*, 3095−3101.
(40) Salters, V. J. M.; Hart, S. R. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1991**, *104*, 364−380.

2) Séparation chimique du Sm, du Nd et du Lu.

a) Première colonne: obtention d'une fraction impure de Terres Rares.

Dans le cas d'une utilisation géochronologique du système Lu-Hf, éventuellement couplée à la géochronologie Sm-Nd, une deuxième colonne est utilisée après la séparation du Hf par chromatographie d'extraction avec U-TEVA.Spec. Elle contient la résine cationique conventionnelle AG50-X8 (BioRad, Richmond, CA, USA). Les caractéristiques de la colonne sont données dans le Tableau 13. La solution de chargement devant avoir une concentration en HNO_3 plus faible que celle utilisée pour U-TEVA.Spec, il faut préalablement diluer l'HNO_3 3M sortant de la première colonne d'un facteur 2 au moins. Cependant, à la normalité obtenue (1,5M), le fer est assez fortement retenu sur la résine AG50-X8 ($D \approx 50$, Strelow *et al.*, 1965), en l'absence d'un agent complexant, et sature partiellement la colonne. Pour éviter cette rétention, une solution d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) à 100 $g.l^{-1}$ est ajoutée, permettant de complexer le fer sous une forme anionique (Perrin, 1979). Cette technique a été largement utilisée pour empêcher la rétention du fer sur les résines cationiques en milieu nitrique dilué (Gast *et al.*, 1970 ; Govindaraju et Mévelle, 1987 ; Sullivan, 1988 ; Cantagrel et Pin, 1994). L'acide oxalique règle également le problème de l'aluminium, autre élément majeur qui se trouverait lui aussi retenu sans l'ajout du complexant. Enfin, l'acide oxalique empêcherait aussi la rétention du Hf sur la résine AG50-X8, si celui-ci venait à fuir précocement de la colonne U-TEVA.Spec. Cette sécurité contre la rétention du Hf est nécessaire, car sinon, le Hf, retenu sur AG50-X8, serait élué en même temps que le Lu sur cette colonne, ainsi que sur la troisième colonne (RE-Spec) décrite plus loin. Le Hf perdu sur U-TEVA.Spec créerait donc des problèmes d'interférence lors de l'analyse spectrométrique du Lu.

Pour limiter la contamination par contact avec de trop nombreux récipients, nous avons choisi de faire la dilution par l'ajout de l'acide oxalique dans le bécher en Téflon PFA (Savillex®) qui servira ensuite à la récupération de la fraction contenant les Terres Rares. Le protocole est le suivant: Le bécher est placé sous la colonne U-TEVA.Spec et récupère l'effluent correspondant au chargement (10 ml) et au rinçage (3 ml) de cette colonne. L'échantillon est alors en HNO_3 3M – H_2O_2 < 0,3%. 13 ml d'une solution aqueuse à 100 $g.l^{-1}$ d'acide oxalique sont ajoutés, et après un temps de mise à l'équilibre (environ 15 mn) le tout est chargé sur la colonne AG50-X8 préalablement conditionnée par deux fois 2,5 ml d'HNO_3 1,5M + $H_2C_2O_4$ 50 $g.l^{-1}$. Pendant le temps que dure la suite de la chimie, et jusqu'au moment de l'élution des Terres Rares, le bécher en Téflon subit un lavage succinct, destiné à le débarrasser de l'acide oxalique qu'il a contenu, ainsi que des traces de la solution chargée sur la colonne.

Le schéma d'élution est présenté dans le Tableau 14.

Sachant qu'il est difficile de séparer, dans un temps raisonnable et avec des volumes de réactifs réduits, les Terres Rares lourdes des Terres Rares légères avec une résine cationique, nous avons pris le parti de ne faire à l'aide de celle-ci qu'une séparation sommaire, afin de réduire les temps de manipulation et de ne pas trop augmenter les blancs. La colonne AG50-X8 nous sert donc à éliminer principalement les éléments majeurs qui ne sont pas sous une forme cationique (phosphore et surtout silicium, source d'instabilité de la solution) et le bore introduit par le fondant, ainsi que les alcalins. Ces éléments rendraient l'échantillon difficile à utiliser par la suite, surtout en cas d'évaporation à sec. La fraction d'acide nitrique 5M, contenant les Terres Rares + alcalins (ε) et alcalino-terreux (*pro parte*) est évaporée à sec avant passage sur la troisième colonne.

Tableau 13: Caractéristiques de la colonne de résine cationique AG50-X8.

Conteneur	Colonne chromatographique 20 ml (BioRad, Richmond, CA, USA)
Taille des particules	200-400 MESH
Volume de la résine	7,5 ml
H x ∅ int.	4,2 x 1,5 cm

Tableau 14: Schéma de séparation sur la colonne AG50-X8.

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement (*via* U-TEVA.Spec)	13 ml HNO_3 3M +H_2O_2 0,3% ajoutés à 13ml H_2O + $H_2C_2O_4$ 100 $g.l^{-1}$	Espèces non-cationiques (B, P, Si,…) Fe, Al, Ti et autres cations complexés par l'acide oxalique (dont le Hf éventuellement perdu sur U-TEVA.Spec)
Rinçages	4 ml HNO_3 1,5M + $H_2C_2O_4$ 50 $g.l^{-1}$	Acide interstitiel
	5 ml HCl 1,75M	Fe éventuellement retenu
Elution alcalins et alcalino-terreux	45 ml HNO_3 2M	Alcalins Majeure partie des alcalino-terreux
Elution des Terres Rares	50 ml HNO_3 5M	Terres Rares Mg, Ca, Ba, Sr *pro parte*

b) Purification des Terres Rares et séparation Lu / Sm-Nd.

La séparation se fait entre les Terres Rares légères et les Terres Rares lourdes, au niveau de l'holmium. La séparation en milieu nitrique utilise la résine de chromatographie d'extraction RE-Spec, obtenue auprès d'Eichrom (Eichrom, Darien, IL, USA), et dont les caractéristiques fondamentales ont été décrites par ailleurs (Huff et Huff, 1993). Nous utilisons une colonne de 100 µl, dont les dimensions sont résumées dans le Tableau 15.

Le résidu sec de la colonne AG50-X8 est repris par 100 µl d'HNO_3 5M et passé sur la colonne selon le schéma indiqué dans le Tableau 16.

Nous obtenons alors une fraction de Lu contenant également Yb, Tm et une partie de

l'Er et de l'Ho, prête à passer à l'ICP-MS à multicollection, après évaporation à sec et reprise par HNO_3 0,05M. La concentration en Lu dans la solution analysée doit être de l'ordre de 200 ppb pour obtenir une précision satisfaisante (typiquement 0,1% sur le rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ corrigé du biais en masse et de l'interférence du ^{176}Yb).

Tableau 15: Caractéristiques de la colonne de résine RE-Spec.

Conteneur	Pipette pasteur en polyéthylène (Poly Labo, Strasbourg, France)
Volume de la résine	100 µl
Taille des particules	50-100 µm
H x ∅ int.	6,5 x 4,5 mm

Tableau 16: Schéma de séparation sur la colonne RE-Spec.

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement	2 x 50 µl HNO_3 5M	Mg, Ca, Ba, Sr…
Rinçages	2 x 50 µl HNO_3 5M pour rinçage bécher et pointe 2 x 50 µl HNO_3 5M pour rinçage colonne 100 µl HNO_3 0,5M	
Elution des Terres Rares lourdes	600 µl HNO_3 0,5M	Lu, Yb, Tm + Er et Ho *pro parte*
Elution des Terres Rares légères	600 µl HCl 0,05M	Er et Ho *pro parte* Autres Terres Rares (Dy → La)

La fraction contenant Sm et Nd peut soit être évaporée et conservée en vue du passage sur la colonne de séparation mutuelle des lanthanides décrite ci-après, soit être éluée directement sur celle-ci. Cette nouvelle colonne est constituée de la résine de chromatographie d'extraction Ln-Spec, également obtenue chez Eichrom. Elle est basée sur l'extractant HDEHP, très largement utilisé pour la séparation des Terres Rares entre elles. La méthode de séparation que nous utilisons a été développée au sein de notre laboratoire pour les applications isotopiques du système Sm-Nd (Pin et Santos-Zalduegui, 1997). Les caractéristiques de la colonne et le schéma d'élution sont rappelés dans les Tableau 17 et Tableau 18 respectivement.

Tableau 17: Caractéristiques de la colonne de résine Ln-Spec.

Conteneur	Colonne en verre de silice
Volume de la résine	1 ml
Taille des particules	50-100 µm
H x ∅ int.	8 cm x 4 mm

Figure 1

Schéma de principe de méthode de séparation chimique avec les colonnes U-TEVA puis AG50-X8.

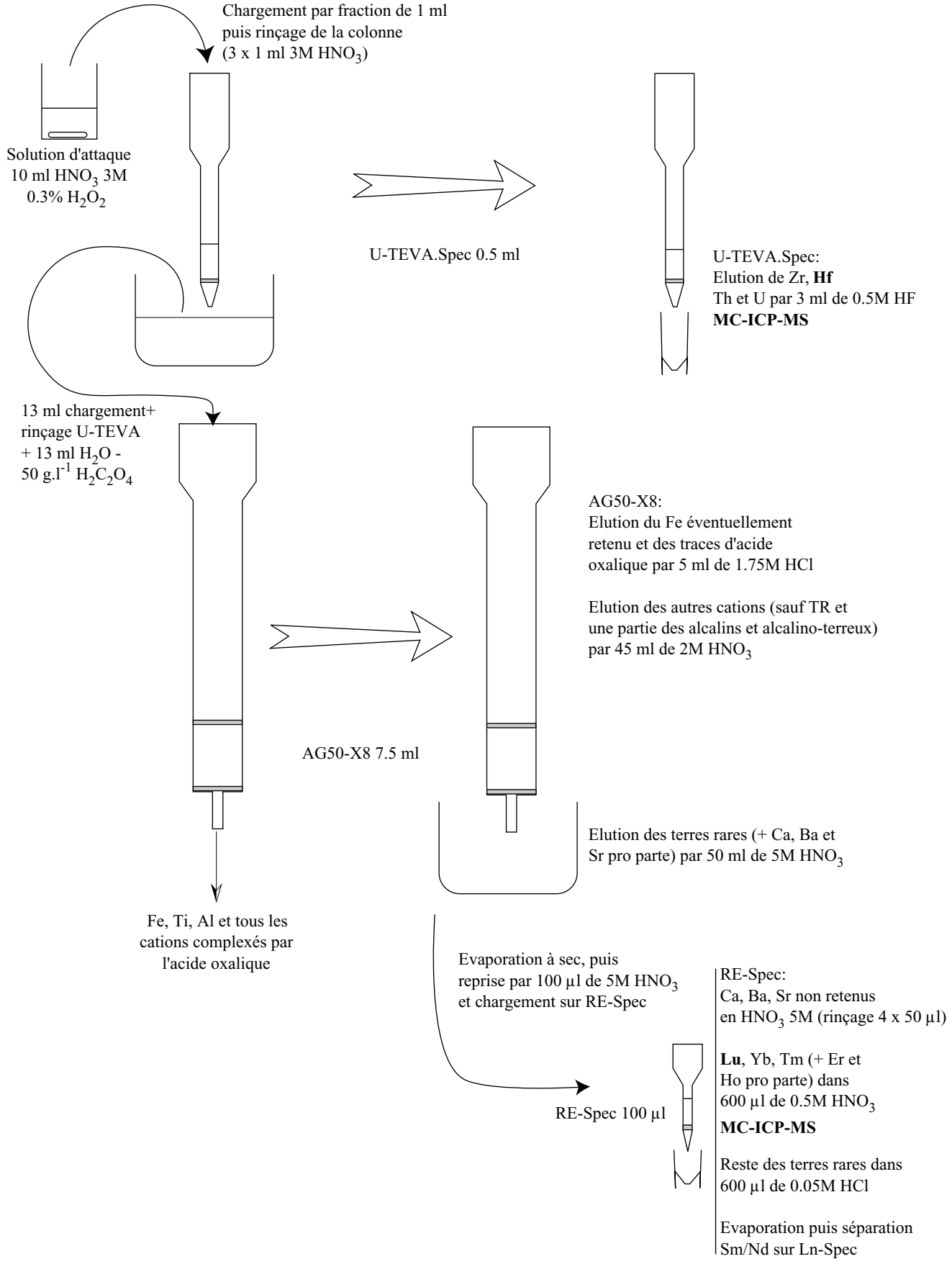


Tableau 18: Schéma de séparation sur la colonne Ln-Spec

Acide et volume	Terres Rares éluées
3 ml HCl 0,25M	La (≥99%), Ce (≥99%), Pr (15%)
0,5 ml HCl 0,25M	Pr (70%), Nd (25%)
2ml HCl 0,25M	Pr (15%), Nd (75%)
0,75 ml HCl 0,75M	Aucun élément élué
0,5 ml HCl 0,75M	Sm (≥99%), Eu (≤5%)
8 ml HCl 6M	Reste des Terres Rares (Eu → Lu)

3) Rendements et blancs

a) Rendements

Etant donné que la résine U-TEVA ne retient pas les Terres Rares, et compte tenu de la taille très surdimensionnée de la colonne AG50-X8, nous estimons que les rendements de cette partie de la chimie sont quantitatifs pour les Terres Rares. Les rendement de la colonne RE-Spec sont eux aussi très bons (supérieurs à 95% selon nos données semi-quantitatives), et ceux de la colonne Ln-Spec sont données dans le Tableau 18. L'ensemble de la chimie nous permet donc de récupérer plus de 95% des Terres Rares que nous utilisons à des fins isotopiques (Nd, Sm, Lu).

b) Blancs

Les blancs de la première partie de la séparation chimique (U-TEVA + AG50-X8) sont donnés dans le Tableau 19 pour les Terres Rares nous intéressant, et dans l'article débutant en page 80 pour le Hf. Nous constatons que pour le Nd, élément le plus sensible à la contamination au cours de la séparation par cette méthode, le blanc de chimie totale est inférieur à un pour mille de la quantité d'échantillon généralement traitée (entre 1 et 2 µg de Nd sont séparés à chaque fois).

Tableau 19: Blancs de chimie (en pg) de la première partie de la séparation des Terres Rares (U-TEVA + AG50-X8).

	Nd	Sm	Lu
U-TEVA 1	8	10	3
U-TEVA 2	12	16	4
U-TEVA 3	10	14	3
AG50 1	700	35	170
AG50 2	280	43	151
AG50 3	1200	62	152
Attaque + chimie 1	1000	90	90
Attaque + chimie 2	1180	96	97
Attaque + chimie 3	1091	85	52

Les colonnes U-TEVA utilisées pour les mesures de blancs sont neuves (résine et conteneur). Les conteneurs ont été lavés à l'HCl dilué avant la chimie, et la résine est utilisée sans lavage particulier. Les résines AG50-X8 sont celles ayant déjà servi pour la séparation de nombreux échantillons par cette méthode. Elles sont lavées avec environ 10 fois leur volume d'HCl 6M, puis placées dans des conteneurs en quartz faits sur mesure aux dimensions des conteneurs Bio-Rad précédemment utilisés (voir Tableau 13). Les blancs donnés pour chaque colonne correspondent à une chimie réalisée sur cette seule colonne, en utilisant uniquement les réactifs servant au traitement normal des échantillons. Le blanc d'attaque + chimie correspond au blanc d'une séparation complète (300 mg de $LiBO_2$ sont fondus dans un creuset en graphite, puis subissent une séparation sur les deux colonnes, avant l'analyse des fractions contenant Nd, Sm et Lu. La mesure des quantités de chaque analyte récupérées au terme des différentes étapes est faite par ICP-QMS, avec l'option-S activée. Le nébuliseur utilisé est le micro-nébuliseur pneumatique concentrique décrit plus loin (voir la troisième partie de ce manuscrit), en combinaison avec une chambre cyclonique chauffée à 70°C (voir également la troisième partie du manuscrit pour les caractéristiques de cette combinaison). L'acquisition des données se fait en mode saut de pics (3 points par pic), et en cinq cycles de 30 s, et sans standard interne (pour ne pas ajouter de signal sur les éléments dosés). La dérive en sensibilité est suivie par le passage à intervalle régulier (tous les trois échantillons) de la solution d'étalonnage, analysée comme une solution inconnue. Les phénomènes de dérive sont compensés par interpolation linéaire entre deux passages successifs de cette solution. Après évaporation à sec, les fractions sont donc simplement reprises par 0,2 ml d'HNO_3 0,5M distillé deux fois dans les distillateurs Quartex, puis une troisième fois en infra-ébullition dans des bouteilles en Téflon.

Nous constatons que les colonnes AG50-X8 possèdent un effet de mémoire parfois important (AG50 3), et surtout variable d'une colonne à l'autre, probablement en fonction de l'histoire de la résine. Les données sont cohérentes pour Sm et Nd, le blanc de chimie sur les deux colonnes étant à peu près égal à la somme des contributions de chacune des colonnes (U-TEVA + AG50-X8 ≤ attaque + chimie), la faible différence étant imputable au fondant (absent dans le cas des chimies sur colonnes séparées) et à la fusion dans le creuset. Par contre, pour le Lu, la contribution de la colonne AG50-X8 seule est supérieure au blanc résultant de l'attaque et de la chimie sur les deux colonnes. Ce fait ne pourrait s'expliquer que par une dérive non compensée du signal sur le ^{175}Lu au cours de la mesure, peut-être du fait de l'absence de standard interne. En effet, les réactifs utilisés sont les mêmes dans tous les cas, la chimie a été réalisée en même temps pour toutes les colonnes, et les béchers utilisés pour récupérer les fractions sont du même type (Savillex de 60 ml), et ont été lavés dans le même bain. Seul le moment du passage à l'ICP a été différent pour ces fractions, bien

que les données aient été acquises le même jour et dans la même procédure (c'est-à-dire avec le même étalonnage en réponse). Cependant, la différence est très importante (près de 50%), et la valeur mesurée du blanc sur AG50-X8 est complètement hors de proportion avec le blanc de Sm, au regard des rapports d'abondances naturelles. Ces données mettent donc l'accent sur la difficulté de doser précisément de très petites quantités avec l'ICP-QMS, du fait du caractère relatif des mesures sur un appareil dont le système d'introduction est toujours sensible à des pollutions et effets de mémoire. Pour obtenir des résultats plus absolus, une comparaison avec des blancs mesurés par DI-TIMS serait idéale.

Le blanc des Terres Rares pour la seconde partie de la méthode peut être estimé très proche de celui mesuré par Pin et Santos-Zalduegui (1997), dont nous utilisons la colonne Ln-Spec, précédée dans notre cas d'une micro-colonne RE-Spec. Le blanc de cette dernière est probablement inférieur à celui de la colonne TRU-Spec utilisée par Pin et Santos-Zalduegui (1997), puisqu'elle utilise beaucoup moins de réactifs, tout en ayant des propriétés de rétention des Terres Rares moyennes proches. Les blancs de Nd et de Sm de Pin et Santos-Zalduegui (1997) étaient respectivement inférieurs à 460 pg et inférieur à 330 pg.

Le blanc total du Nd est donc au maximum de 1500 pg, et celui du Sm ne doit pas excéder 400 à 450 pg. Le blanc de Lu n'as pas été mesuré pour la seconde partie de la chimie (RE-Spec + Ln-Spec), et ceci sera donc à faire.

L'ensemble de ces blancs représente une quantité de matière négligeable au regard des quantités d'échantillon traitées (env. 2 µg de Nd, de l'ordre de 500 ng de Sm et de l'ordre de 50 ng de Lu).

-V- Spectrométrie de Sm

Les analyses du Sm et du Nd se faisant en routine dans notre laboratoire depuis une vingtaine d'années, nous ne détaillerons pas ici les techniques spectrométriques utilisées, qui ont été décrite par Pin (1989).

Le Sm obtenu par la méthode décrite ci-dessus est déposé sur un simple filament de Ta, et analysé en simple collection sur un spectromètre de masse à thermo-ionisation VG54E (VGElemental), à pilotage entièrement automatisé. Les masses analysées sont 147, 148, 149 et 152. La ligne de base est prise à 144,5. Le temps d'intégration est de 4 s. Le fractionnement est corrigé à la valeur de référence $^{152}Sm/^{147}Sm = 1,7831$ (Russ *et al.*, 1971 ; Wasserburg *et al.*, 1981) par une loi linéaire. La contribution du traceur est calculée selon la méthode de Hofmann (1971).

-VI- Spectrométrie du Nd

Le Nd est analysé avec le même spectromètre de masse que le Sm, mais sur triple filament Re-Ta-Re, en double collection. Le fractionnement est corrigé par rapport à $^{146}Nd/^{144}Nd=0,7219$ (O'Nions *et al.*, 1977). Les couples de masses analysés sont 143-144, 144-145, 145-146, 146-147, et la ligne de base est prise sur le couple 151,5-152,5. Le fractionnement de masse et les biais des chaînes d'électrométrie sont corrigés en ligne selon la méthode de Turner (1982).

-VII- Spectrométrie du Lu

1) Appareillage et mesures

Les analyses isotopiques du Lu ont été réalisées en grande partie sur le spectromètre à source plasma et double focalisation (secteur électrostatique et secteur magnétique) Plasma54 (Fison Instrument) à l'E.N.S. de Lyon, selon le protocole établi par Blichert-Toft *et al.* (1997). L'analyse se fait en multicollection statique sur cages de Faraday, selon le positionnement des cages indiqué dans le Tableau 20.

Tableau 20: Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse du Lu.

L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4
168	170	171	172	173	174	175	176	177
Er / Yb	Er / Yb	Yb	Yb	Yb	Yb / Hf	Lu	Yb / Lu / Hf	Hf

Les masses utilisées pour la DI du Lu sont 175 (Lu) et 176 (Yb, Lu, Hf). L'interférence de ^{176}Yb sur ^{176}Lu est corrigée en se basant sur le rapport $^{176}Yb/^{171}Yb$, constant dans la nature, et en prenant en compte le biais en masse du spectromètre (voir page suivante). Le biais en masse est calibré pour chaque analyse par les trois autres rapports constants et non interférés de l'Yb ($^{172}Yb/^{171}Yb$, $^{173}Yb/^{171}Yb$ et $^{174}Yb/^{171}Yb$). L'absence de Hf dans la fraction est contrôlée à m/z = 177. Nous n'avons jamais eu de signal significatif à cette masse avec les fractions séparées selon notre méthode chimique (en général moins de 3 mV de signal pour le ^{177}Hf, avec une ligne de base de l'ordre de 2 mV), ce qui nous permet d'utiliser le rapport $^{174}Yb/^{171}Yb$ pour la correction du biais en masse, et de ne pas appliquer de correction de Hf à la masse 176.

2) Correction de la participation de l'Yb à la masse 176

Le Lu ne possèdant que 2 isotopes, il n'est pas possible de normaliser les mesures à un rapport constant au cours des analyses de DI. Pour corriger le biais en masse, il est donc fait appel à un élément de masse et de chimie voisines: l'Yb. La normalisation choisie par l'équipe

de Lyon, dont nous avons utilisé la méthode spectrométrique (Blichert-Toft *et al.*, 1997), est faite par rapport à la valeur $^{176}Yb/^{171}Yb = 1{,}5264$ (McCulloch *et al.*, 1977).

Le problème qui se pose est qu'il existe une très forte interférence de l'Yb sur le Lu à la masse 176. Cette interférence doit être corrigée au préalable, selon la méthode exposée ci-dessous.

Nous mesurons le rapport $\left(\frac{176}{175}\right)_{mes} = \frac{^{176}Yb + ^{176}Lu}{^{175}Lu}$, et nous cherchons le rapport $\left(\frac{176}{175}\right)$ Lu. Or, nous pouvons poser que:

Eq. 1

$$\frac{^{176}Lu}{^{175}Lu} = \frac{^{176}Yb + ^{176}Lu}{^{175}Lu} \cdot \frac{^{176}Lu}{^{176}Yb + ^{176}Lu} = \left(\frac{176}{175}\right)_{mes} \cdot \frac{^{176}Lu}{^{176}Yb + ^{176}Lu}$$

Dans le cas où $176_{total} = {}^{176}Yb + {}^{176}Lu$, on a:

Eq. 2

$$\frac{^{176}Lu}{^{176}Yb + ^{176}Lu} = 1 - \frac{^{176}Yb}{^{176}Yb + ^{176}Lu}$$

On peut multiplier le deuxième membre de l'Eq. 2 par $\frac{^{171}Yb}{^{171}Yb}$, afin de retrouver des valeurs mesurées ou connues:

Eq. 3

$$1 - \frac{^{176}Yb}{^{171}Yb} \cdot \frac{^{171}Yb}{^{176}Yb + ^{176}Lu} = 1 - \left(\frac{\left(\frac{176}{171}\right)Yb}{\left(\frac{176}{171}\right)_{mes}} \right)$$

En remplaçant dans l'Eq. 1, il vient:

Eq. 4

$$\frac{^{176}Lu}{^{175}Lu} = \left(\frac{176}{175}\right)_{mes} \cdot \left[1 - \left(\frac{\left(\frac{176}{171}\right)Yb}{\left(\frac{176}{171}\right)_{mes}} \right) \right]$$

Dans ce cas, le rapport $^{176}Yb/^{171}Yb$ doit être affecté du biais en masse de l'appareil, afin d'être comparable au rapport mesuré $\left(\frac{^{176}Yb + ^{176}Lu}{^{171}Yb} \right)_{mes}$. Ce rapport affecté du biais en

masse se calcule en partant du rapport naturel et constant $(^{176}Yb/^{171}Yb)_{nat}$, et en inversant la loi de fractionnement utilisée. Nous avons utilisé une loi exponentielle, qui est de la forme:

Eq. 5
$$\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{vrai} = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{mes} \cdot \left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)^{f}$$

où I_1 et I_2 représentent deux isotopes de l'élément mesuré, exprimés en nombres d'atomes, *MM()* représente la masse molaire de l'isotope indiqué entre les parenthèses, et *f* est le facteur de correction du biais. La loi exponentielle est choisie parce que, empiriquement, elle semble être la plus apte à décrire le biais en masse des appareils à source plasma (Taylor *et al.*, 1995 ; Hallyday *et al.*, 1995).

Cette loi s'inverse facilement pour donner le rapport "mesuré" en fonction du rapport naturel (ou vrai):

Eq. 6
$$\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{mes} = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{vrai} \cdot \left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)^{-f}$$

Dans le cas de l'Yb, avec les masses analysées au cours de nos mesures, il est possible de calculer le facteur *f* à partir de trois couples indépendants d'isotopes. En effet, en l'absence de Hf, l'Yb possède quatre isotopes libres d'interférence (171, 172, 173 et 174).

Nous calculons donc (à partir des Eq. 5 et Eq. 6):

Eq. 7
$$f_{172} = \frac{Ln\left(\frac{\left(\frac{172}{171}\right)_{nat}}{\left(\frac{172}{171}\right)_{mes}}\right)}{Ln\left(\frac{MM(172)}{MM(171)}\right)}, \qquad \text{puis}$$

Eq. 8
$$\left(\frac{176}{171}\right)\mathrm{Yb}_{172} = \left(\frac{176}{171}\right)\mathrm{Yb}_{nat} \cdot \left(\frac{MM(176)}{MM(171)}\right)^{-f_{172}}$$

Nous faisons de même avec les isotopes 173 ($\rightarrow f_{173}$) et 174 ($\rightarrow f_{174}$). Ceci nous permet de calculer trois valeurs du rapport $^{176}Yb/^{171}Yb$ [$(^{176}Yb/^{171}Yb)_{172}$, $(^{176}Yb/^{171}Yb)_{173}$ et $(^{176}Yb/^{171}Yb)_{174}$], puis, à partir de l'Eq. 4, trois valeurs du rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ [$(^{176}Lu/^{175}Lu)_{172}$, $(^{176}Lu/^{175}Lu)_{173}$ et $(^{176}Lu/^{175}Lu)_{174}$].

Les rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ calculés n'étant pas corrigés du biais en masse, chacun est corrigé de ce biais selon la loi exponentielle, en prenant pour valeur de *f* la valeur ayant servi à calculer le rapport $^{176}Yb/^{171}Yb$ correspondant.

La dispersion des valeurs résultant de cette méthode étant supérieure à l'incertitude sur la mesure du rapport 176/175 (entre 0,05 et 0,2% contre moins de 0,05% en général), nous avons choisi pour valeur du rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ la moyenne des trois valeurs calculées précédemment, et pour incertitude, l'écart-type de ces trois mêmes valeurs.

3) Calcul de la concentration en Lu par DI et propagation des erreurs

a) Calcul de la concentration

Le calcul de la concentration en Lu fait appel à l'équation de la DI, exposée en détail dans les annexes de l'article débutant à la page 13**.** Nous y renvoyons le lecteur pour plus de détails. Rappelons simplement que l'équation finale utilisée est la suivante:

Eq. 9

$$175_{\acute{e}} = \frac{\left(\frac{176}{175}\right)_{mél}\left(\frac{175}{176}\right)_{t} - 1}{\left(\frac{176}{175}\right)_{\acute{e}} - \left(\frac{176}{175}\right)_{mél}} \cdot [176]_{t} \cdot Pds(t)$$

b) Propagation des erreurs et incertitude finale

Pour le détail des calculs de propagation des erreurs sur la concentration en Lu, nous renvoyons à nouveau le lecteur à l'article en page 13. Nous rappellerons simplement ici l'expression de cette incertitude, qui est égale à:

Eq. 10

$$\left(\frac{\sigma[Lu]}{[Lu]}\right)^2 = \left(\frac{\sigma[176]_t}{[176]_t}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{176}{175}\right)Lu}{\left(\frac{176}{175}\right)Lu}\right)^2 M$$

où les valeurs entre crochets indiquent une concentration (massique pour le Lu, molaire pour le 176_t), et où *M* est le facteur d'amplification de l'erreur (Webster, 1960).

-VIII- Spectrométrie du Hf

1) Appareillage et mesures

Les analyses isotopiques du Hf ont été réalisées sur le spectromètre à source plasma et double focalisation (secteur électrostatique et secteur magnétique) Plasma54 (Fisons Instruments) à l'E.N.S. de Lyon. Nous avons repris la méthodologie analytique de Blichert-Toft *et al.* (1997), bien que ces auteurs aient utilisé un traceur enrichi en ^{180}Hf. L'analyse se fait en multicollection statique sur cages de Faraday, selon le positionnement des cages

indiqué dans le Tableau 21 ci-dessous.

Tableau 21: Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse du Hf (CI ± DI)

L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4
173	175	176	177	178	179	180	181	182
Yb	Lu	Yb / Lu / Hf	Hf	Hf	Hf	Hf / Ta / W	Ta	W

Pour les analyses de composition isotopique (CI), éventuellement couplées à la dilution isotopique (DI), une correction de la participation éventuelle du Lu et de l'Yb à la masse 176 est faite en ligne (surveillance de leur présence par l'intermédiaire de leurs isotopes non interférés ^{173}Yb et ^{175}Lu), ainsi qu'une correction des participations du Ta et du W à la masse 180 (contrôle des isotopes ^{181}Ta et ^{182}W). Voir Blichert-Toft *et al.* (1997), pour plus de détails. Dans le cas du couplage CI-DI, le choix des isotopes nous a permis d'éviter l'utilisation de la masse 180, ce qui élimine d'emblée tout problème d'interférence isobarique à ce niveau.

L'étalonnage des chaînes d'électrométrie est faite de façon externe par référence à un standard de Hf (JMC 475, Johnson Mattey), lequel est ensuite régulièrement mesuré entre les échantillons afin de s'assurer de toute absence de dérive de l'appareil au cours du temps. La valeur de référence pour le rapport ^{179}Hf/^{177}Hf du JMC 475 étant de 0,282163 ± 9 ppm sur cet appareil et dans ces conditions (Blichert-Toft *et al.*, 1997 ; Nowell *et al.*, 1998), le biais des chaînes d'électrométrie a systématiquement été recalculé dès que cette valeur sortait de la fourchette 0,282160 ± 10 ppm, 10 ppm étant la reproductibilité externe à court terme de la machine dans ces conditions, selon nos observations (Le Fèvre et Pin, 2001, voir article en page 80).

Le biais en masse est corrigé, comme pour les mesures du Lu, selon une loi exponentielle, en prenant pour référence la valeur ^{179}Hf/^{177}Hf = 0,7325 (Patchett et Tatsumoto, 1980a), et tous les rapports sont exprimés en référence à la masse 177.

Bien que la loi exponentielle soit au départ choisie parce qu'elle semble être la plus à même de représenter le biais réel des appareils à source plasma (Taylor *et al.*, 1995 ; Hallyday *et al.*, 1995), la correction externe du biais des cages étant faite en corrigeant les mesures du standard d'un biais exponentiel, le biais total résultant est fixé *a priori* comme répondant à une loi exponentielle.

Les mesures de CI du Hf et les erreurs associées présentées dans ce travail sont celles calculées en ligne au cours de l'acquisition à Lyon. Les mesures de CI-DI couplées sont réalisées en utilisant la même procédure, mais les mesures "brutes", corrigées uniquement des biais d'électrométrie et des éventuelles interférences aux masses 176 et 180, sont traitées hors ligne pour la correction du biais en masse et la participation du traceur. La méthode de calcul

est exposée dans le paragraphe suivant.

2) Correction du biais en masse, participation du traceur et calcul de la concentration du Hf par DI

a) Correction du biais en masse

a-1) Cas général

Plusieurs approches de ce problème ont été proposées, ne différant en général que par les regroupements opérés parmi les termes constants, par exemple: Kostitsyn et Zhuravlev (1987). La méthode présentée ici nous a été aimablement communiquée par J.L. Birck (IPG, Paris)

Le calcul est basé sur trois isotopes *A*, *B* et *C* d'un même élément, formant deux rapports indépendants $\frac{A}{B}$ et $\frac{C}{B}$. *A* est l'isotope traceur, *B* l'isotope de référence et *C* l'isotope de normalisation. L'équation de la dilution isotopique (voir annexe à l'article en page 13) nous permet alors d'écrire deux expressions du mélange (*mél*) entre le traceur (*t*) et l'échantillon (*é*):

Eq. 11

$$\frac{Bé}{Bt} = \frac{\left(\frac{A}{B}\right)_{mél} - \left(\frac{A}{B}\right)_{t}}{\left(\frac{A}{B}\right)_{é} - \left(\frac{A}{B}\right)_{mél}} \qquad \textbf{et} \qquad \frac{Bé}{Bt} = \frac{\left(\frac{C}{B}\right)_{mél} - \left(\frac{C}{B}\right)_{t}}{\left(\frac{C}{B}\right)_{é} - \left(\frac{C}{B}\right)_{mél}}$$

Après réarrangement, il vient:

Eq. 12

$$\underbrace{\left(\frac{A}{B}\right)_{t}\left(\frac{C}{B}\right)_{é} - \left(\frac{A}{B}\right)_{é}\left(\frac{C}{B}\right)_{t}}_{\alpha} = \left(\frac{A}{B}\right)_{mel} \cdot \underbrace{\left(\left(\frac{C}{B}\right)_{é} - \left(\frac{C}{B}\right)_{t}\right)}_{\beta} + \left(\frac{C}{B}\right)_{mel} \cdot \underbrace{\left(\left(\frac{A}{B}\right)_{t} - \left(\frac{A}{B}\right)_{é}\right)}_{\gamma}$$

et finalement:

Eq. 13

$$\left(\frac{C}{B}\right)_{mél} = \frac{\alpha - \left(\frac{A}{B}\right)_{mél} \cdot \beta}{\gamma}$$

Or la loi exponentielle de correction du biais en masse est, rappelons le, de la forme

Eq. 14

$$\left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{vrai} = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)_{mes} \cdot \left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)^{f}$$

Les suffixes *vrai* et *mes* réfèrent respectivement au rapport corrigé du biais en masse et au rapport mesuré[1].

Nous avons donc:

Eq. 15
$$\left(\frac{C}{B}\right)_{mél} = \left(\frac{C}{B}\right)_{mes} \cdot \left(\frac{MM(C)}{MM(B)}\right)^{f} = \frac{\alpha - \left(\frac{A}{B}\right)_{mél} \cdot \beta}{\gamma}$$

Or nous savons que $a^b = \mathrm{e}^{b \ln a}$, ce qui nous permet d'écrire que

Eq. 16
$$\left(\frac{C}{B}\right)_{mes} \cdot \mathrm{e}^{f \ln\left(\frac{MM(C)}{MM(B)}\right)} = \frac{\alpha - \left(\frac{A}{B}\right)_{mél} \cdot \beta}{\gamma}$$

Soit, en réorganisant l'expression précédente:

Eq. 17
$$f = \ln\left(\frac{\alpha - \left(\frac{A}{B}\right)_{mél} \cdot \beta}{\gamma \cdot \left(\frac{C}{B}\right)_{mes}}\right) \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{MM(C)}{MM(B)}\right)}$$

et finalement:

Eq. 18
$$f = \ln\left(\frac{\alpha - \left(\frac{A}{B}\right)_{mes}\left(\frac{MM(A)}{MM(B)}\right)^{f} \cdot \beta}{\gamma \cdot \left(\frac{C}{B}\right)_{mes}}\right) \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{MM(C)}{MM(B)}\right)}$$

Cette dernière équation ne possèdant pas de solution analytique pour *f*, une approche itérative s'impose, au cours de laquelle une valeur f_0 est injectée dans la relation itérative suivante, jusqu'à convergence:

Eq. 19
$$f_{n+1} = \ln\left(\frac{\alpha - \left(\frac{A}{B}\right)_{mes}\left(\frac{MM(A)}{MM(B)}\right)^{f_n} \cdot \beta}{\gamma \cdot \left(\frac{C}{B}\right)_{mes}}\right) \cdot \frac{1}{\ln\left(\frac{MM(C)}{MM(B)}\right)}$$

[1] Comme indiqué plus haut, mes correspond pour nous au rapport mesuré par la machine, seulement corrigé des biais d'électrométrie et éventuellement des interférences aux masses 176 et 180.

a-2) Application au Hf

Le Hf possède six isotopes (174, 176, 177, 178, 179 et 180), dont trois ne sont pas interférés par des isotopes d'autres éléments (177, 178 et 179). Par ailleurs, le rapport de normalisation utilisé durant les mesures de CI sur le P54 de Lyon est le $^{179}Hf/^{177}Hf$, et tous les rapports "bruts" dont nous disposons sont référencés au ^{177}Hf, puisque nous avons utilisé la même procédure pour les CI seules et pour les CI-DI couplées. Enfin, notre traceur est enrichi en ^{179}Hf. C'est pourquoi nous avons fait le choix suivant pour l'application du calcul général exposé ci-dessus au cas du Hf:

A (isotope traceur): ^{179}Hf (abrégé en 179)
B (isotope de référence): ^{177}Hf (abrégé en 177)
C (isotope de normalisation): ^{178}Hf (abrégé en 178)

Ce choix nous permet de calculer le facteur *f* à partir de deux rapports non interférés, et donc sans qu'il soit besoin d'appliquer une correction d'interférence. L'itération précédemment décrite est initiée avec f_0=-2, valeur généralement peu différente de la valeur réelle du facteur de biais. Une convergence est très rapidement obtenue, avec $|f_4-f_3|<10^{-5}$.

Le rapport de normalisation est donc $^{178}Hf/^{177}Hf$, pour lequel une valeur de référence de 1,46711 (cohérente avec $^{179}Hf/^{177}Hf$ = 0,7325) est utilisée.

b) Participation du traceur et calcul du rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ de l'échantillon

Nous pouvons maintenant corriger les rapports mesurés du biais en masse, puisque nous avons déterminé *f*. Ceci va nous permettre de calculer le rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ de l'échantillon, rapport variable dans la nature, du fait de la désintégration radioactive du ^{176}Lu en ^{176}Hf. Pour cela, nous pouvons écrire les équations de la dilution isotopique pour les rapports $^{176}Hf/^{177}Hf$ et $^{179}Hf/^{177}Hf$:

Eq. 20
$$\frac{177é}{177t}=\frac{\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}-\left(\frac{176}{177}\right)_{t}}{\left(\frac{176}{177}\right)_{é}-\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}}=\frac{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}-\left(\frac{179}{177}\right)_{t}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{é}-\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}$$

En redistribuant et regroupant les termes, on obtient:

Eq. 21
$$\left(\frac{176}{177}\right)_{é}=\frac{\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}\cdot\left(\left(\frac{179}{177}\right)_{é}-\left(\frac{179}{177}\right)_{t}\right)+\left(\frac{176}{177}\right)_{t}\cdot\left(\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}-\left(\frac{179}{177}\right)_{é}\right)}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}-\left(\frac{179}{177}\right)_{t}}$$

c) Calcul de la concentration du Hf

Le calcul de la concentration du Hf fait appel à l'équation de la dilution isotopique, décrite ailleurs (voir article en page 13), et simplement rappelée ici:

Eq. 22
$$177_{é} = \frac{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}\left(\frac{177}{179}\right)_{t} - 1}{\left(\frac{179}{177}\right)_{é} - \left(\frac{179}{177}\right)_{mél}} \cdot [179]_{t} \cdot Pds(t)$$

3) Calculs des incertitudes et propagation des erreurs

a) Incertitude sur f et propagation aux rapports corrigés du biais en masse

a-1) Incertitude sur *f*

Nous avons vu (Eq. 17) que *f* dépend du rapport de traçage de DI du mélange (c'est-à-dire dans notre cas $^{179}Hf/^{177}Hf$) et du rapport de normalisation ($^{178}Hf/^{177}Hf$). D'après la théorie de la propagation des erreurs, nous pouvons écrire:

Eq. 23
$$\left(\frac{\sigma f}{f}\right)^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}\right)^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}}{\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}}\right)^2$$

Rigoureusement, cette équation est insoluble, puisque $\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}$ n'est connu que par rapport à $\left(\frac{179}{177}\right)_{mes}$ et à *f* à travers la correction du biais en masse (cf. Eq. 14), ce qui nous amène à poser que $\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mél} = \mathrm{f}(\sigma f)$ alors que $\sigma f = \mathrm{f}\left(\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}\right)$. Nous pouvons toutefois faire l'approximation suivante:

$$\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mél} \approx \sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mes}$$

Calculons les dérivées partielles de *f* par rapport à $\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}$ et $\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}$, qui valent respectivement:

Eq. 24
$$\frac{\partial f}{\partial\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}} = \frac{-\beta}{\left(\alpha - \left(\frac{179}{177}\right)_{mél} \cdot \beta\right) \cdot \ln\left(\frac{MM(178)}{MM(177)}\right)}$$

Eq. 25

$$\frac{\partial f}{\partial\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}} = \frac{-1}{\left(\frac{178}{177}\right)_{mes} \cdot \ln\left(\frac{MM(178)}{MM(177)}\right)}$$

Nous en concluons que:

Eq. 26

$$\left(\frac{\sigma f}{f}\right)^2 \approx \left(\frac{-\beta}{\left(\alpha - \left(\frac{179}{177}\right)_{mél} \cdot \beta\right) \cdot \ln\left(\frac{MM(178)}{MM(177)}\right)}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mes}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mes}}\right)^2 + \left(\frac{-1}{\left(\frac{178}{177}\right)_{mes} \cdot \ln\left(\frac{MM(178)}{MM(177)}\right)}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}}{\left(\frac{178}{177}\right)_{mes}}\right)^2$$

a-2) Incertitude propagée aux rapports corrigés du biais en masse

Tous les rapports mesurés sont corrigés en suivant un biais exponentiel (Eq. 14). Soit $R = \left(\frac{I_1}{I_2}\right)$ un rapport de deux isotopes dans le mélange traceur-échantillon ; la loi de propagation des erreurs nous amène à poser que:

Eq. 27

$$\left(\frac{\sigma R_{mél}}{R_{mél}}\right)^2 = \left(\frac{\partial R_{mél}}{\partial R_{mes}}\right)^2 \cdot (\sigma R_{mes})^2 + \left(\frac{\partial R_{mél}}{\partial f}\right)^2 \cdot (\sigma f)^2$$

Les dérivées partielles de $R_{mél}$ valent:

Eq. 28

$$\frac{\partial R_{mél}}{\partial R_{mes}} = \left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)^f$$

Eq. 29

$$\frac{\partial R_{mél}}{\partial f} = \ln\left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right) \cdot R_{mes} \cdot \mathrm{e}^{f \ln\left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)}$$

En replaçant ces valeurs dans l'équation générale (Eq. 27), nous arrivons à:

Eq. 30

$$\left(\frac{\sigma R_{mél}}{R_{mél}}\right)^2 = \left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)^{2f} \cdot \left(\frac{\sigma R_{mes}}{R_{mes}}\right)^2 + \left(\ln\left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right) \cdot R_{mes} \cdot \mathrm{e}^{f \ln\left(\frac{MM(I_1)}{MM(I_2)}\right)}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma f}{f}\right)^2$$

b) Incertitude propagée au rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$

Nous avons donné une expression de ce rapport (Eq. 21) d'où il ressort que les variables propres à l'expérience et sujettes à incertitude sont $\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}$ et $\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}$. Nous pouvons écrire que:

Eq. 31
$$\left(\frac{\sigma\left(\frac{176}{177}\right)_{é}}{\left(\frac{176}{177}\right)_{é}}\right)^2 = \left(\frac{\partial\left(\frac{176}{177}\right)_{é}}{\partial\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}}\right)^2 \cdot \left(\sigma\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}\right)^2 + \left(\frac{\partial\left(\frac{176}{177}\right)_{é}}{\partial\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}\right)^2 \cdot \left(\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mel}\right)^2$$

Les incertitudes sur les rapports du mélange sont calculées en appliquant l'Eq. 30. Les dérivées partielles de $\left(\frac{176}{177}\right)_{é}$ valent :

Eq. 32
$$\frac{\partial\left(\left(\frac{176}{177}\right)_{é}\right)}{\partial\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}} = \frac{\left(\frac{179}{177}\right)_{é} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}}$$

Eq. 33
$$\frac{\partial\left(\left(\frac{176}{177}\right)_{é}\right)}{\partial\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}} = \frac{\left(\frac{176}{177}\right)_{mél} \cdot \left(\left(\frac{179}{177}\right)_{t} - \left(\frac{179}{177}\right)_{é}\right) + \left(\frac{176}{177}\right)_{t} \cdot \left(\left(\frac{179}{177}\right)_{é} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}\right)}{\left(\left(\frac{179}{177}\right)_{mél} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}\right)^2}$$

En remplaçant les dérivées de l'Eq. 31 par leurs expressions (Eq. 32 et Eq. 33), nous obtenons:

Eq. 34
$$\left(\frac{\sigma\left(\frac{176}{177}\right)_{é}}{\left(\frac{176}{177}\right)_{é}}\right)^2 = \left(\frac{\left(\frac{179}{177}\right)_{é} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}}{\left(\frac{176}{177}\right)_{mél}}\right)^2 + \left(\frac{\left(\frac{176}{177}\right)_{mél} \cdot \left(\left(\frac{179}{177}\right)_{t} - \left(\frac{179}{177}\right)_{é}\right) + \left(\frac{176}{177}\right)_{t} \cdot \left(\left(\frac{179}{177}\right)_{é} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}\right)}{\left(\left(\frac{179}{177}\right)_{mél} - \left(\frac{179}{177}\right)_{t}\right)^2}\right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}\right)^2$$

c) Incertitude sur la concentration en Hf

Pour le détail des calculs d'incertitude sur la concentration en Hf, voir les annexes de l'article débutant en page 13. Nous rappellerons simplement ici l'expression de cette incertitude, qui vaut:

Eq. 35

$$\left(\frac{\sigma[Hf]}{[Hf]}\right)^2 = \left(\frac{\sigma[179]_t}{[179]_t}\right)^2 + \left(\frac{\sigma\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}{\left(\frac{179}{177}\right)_{mél}}\right)^2 M$$

où les valeurs entre crochets indiquent une concentration (massique pour le Hf, molaire pour le 179_t), et où M est le facteur d'amplification de l'erreur (Webster, 1960).

Dans la pratique, les mesures sur le P54 sont suffisamment précises pour que seule l'incertitude sur la concentration du traceur soit significative, de sorte que l'incertitude relative sur la concentration en Hf est égale à l'incertitude relative sur la concentration du traceur.

-IX- Validation de la méthode sur les standards internationaux

Afin de valider la méthode d'attaque et de traçage choisie, nous avons comparé les résultats obtenus sur 4 standards internationaux de roches naturelles aux valeurs recommandées (pour les teneurs), et aux valeurs obtenues par mesure des CI (pour les rapports isotopiques). Nous avons fait la comparaison à la fois pour le système Sm-Nd et pour le système Lu-Hf.

1) Système Sm-Nd

Les résultats pour le système Sm-Nd sont présentés dans le Tableau 22.

a) Rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$

Les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ mesurés après séparation selon notre méthode sont tous cohérents avec les données de la littérature, sauf pour BIR-1. Pour ce standard, nos mesures sont, pour deux d'entre elles, plus élevées que les données publiées. Il est possible que cela reflète une pollution par un effet de mémoire des colonnes AG50-X8, qui possèdent un blanc assez important pour le Nd, comme nous l'avons vu précédemment. Le standard BIR-1 étant très pauvre en éléments en traces (2,5 ppm de Nd), il est très sensible à toute contamination.

b) Teneurs en Nd

Dans l'ensemble, les teneurs en Nd que nous avons obtenues sont légèrement plus élevées que les valeurs recommandées, surtout pour les échantillons les plus riches. Ce fait peut nous amener à penser que la méthode d'ajout du traceur à l'échantillon provoque, dans certaines circonstances, une perte de traceur.

Tableau 22: Résultats obtenus sur les standards internationaux par la méthode de CI-DI décrite. Comparaison avec les résultats obtenus ou compilés sur ces mêmes standards par: (a): Pin et Santos-Zalduegui (1997); (b): Pin *et al.* (1994); (c) Orihashi *et al.* (1998); (d): Mass et McCulloch (1991); (e): Chen *et al.* (1991); (f): von Quadt (1992). Comparaison des teneurs calculées par DI avec les valeurs recommandées (Govindaraju, 1994). Comparaison des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ avec les valeurs de: (1): Pin *et al.* (1995); (2): Pin et Santos-Zalduegui (1997).

Standard	$^{143}Nd/^{144}Nd$			Teneur en Nd (ppm)			Teneur en Sm (ppm)			$^{147}Sm/^{144}Nd$		
	Attendu min, max (références)	Mesuré	± ($2\sigma_m$)	Rec.	Mesuré	**Moy.** ± (1σ) *%RSD*	Rec.	Mesuré	**Moy.** ± (1σ) *%RSD*	Attendu	Mesuré	**Moy.** ± (1σ) *%RSD*
RGM-1 A	0,512782	0,512784	±7		19,56	**19,7**		4,014	**4,05**	0,1238 (1)	0,1241	**0,1241**
RGM-1 B	0,512815	0,512809	±9	19	19,87	0,2	4,3	4,077	0,03	0,1237 (2)	0,1241	0,0001
RGM-1 C	(a, b)	0,512793	±7		19,75	*0,8*		4,059	*0,8*		0,1242	*0,047*
JA-1 1 (CV)	0,513065	0,513100	±9		11,371	**11,369**		3,544	**3,544**	0,1883 (1)	0,1885	**0,1884**
JA-1 2 (CV)	0,51310	0,513112	±9	11	11,371	0,003	3,52	3,543	0,004		0,1884	0,0001
JA-1 A (G)	(c)	0,513108	±7		11,366	*0,025*		3,539	*0,10*		0,1883	*0,05*
JA-1 B (G)	Fraction Nd perdue pour cet échantillon							3,548			0,1881	
BIR-1 1 (CV)	Fractions Sm et Nd perdues pour cet échantillon											
BIR-1 2 (CV)	0,513069	0,513113	±12		2,497	**2,490**		1,151	**1,148**	0,2789 (1)	0,2787	**0,2787**
BIR-1 A (G)	0,513094	0,513082	±9	2,5	2,486	0,006	1,1	1,147	0,003	0,2788 (2)	0,2789	0,0002
BIR-1 B (G)	(a, b)	0,513129	±11		2,487	*0,24*		1,146	*0,23*		0,2786	*0,05*
BHVO-1 1	0,512963	0,513002	±8		25,70	**25,72**		6,370	**6,377**	0,1500 (1)	0,1499	**0,1500**
BHVO-1 2	0,51301	0,513012	±9	25,2	25,76	0,04	6,2	6,385	0,008	0,1501 (2)	0,1499	0,0001
BHVO-1 3	(a ,b ,d ,e ,f)	0,512995	±8		25,69	*0,15*		6,376	*0,12*		0,1501	*0,08*

Toutefois, les différences observées n'excèdent pas 3% de la valeur recommandée, et l'écart à cette valeur pourrait être imputable à l'usage très répandu des techniques instrumentales pour l'analyse des éléments en trace dans les échantillons géologiques. En effet, ces techniques, purement comparatives, peuvent propager des inexactitudes non négligeables dès lors que le matériau utilisé pour l'étalonnage des réponses n'est pas bien connu (Jochum *et al.*, 1990). Cependant, pour BHVO-1, il existe deux références récentes où le Nd a été dosé par DI-TIMS, et qui donnent des valeurs concordantes entre elles, et inférieures à la valeur recommandée de Govindaraju (1994). Ces valeurs sont 24,85 ± 0,05 ppm (Pin et Santos-Zalduegui, 1997) et 24,7 ± 0,3 ppm (Raczek *et al.*, 2001). Pour BIR-1, Pin *et al.* (1997) ont trouvé une teneur en Nd de 2,38 ppm, proche de celle obtenue dans ce travail.

Il semble donc bien qu'une petite fraction du traceur ^{150}Nd soit perdue sur les parois des béchers avant l'homogénéisation isotopique du traceur et de l'échantillon, entraînant une surestimation des teneurs. Ceci intervient en particulier lorsque les échantillons sont riches en Nd, ce qui implique un grand rapport en volume entre le traceur et la poudre d'échantillon. Dans ce cas, le traceur sature complètement la porosité de la poudre et vient en contact, sur

une grande surface, avec les parois du bécher. Il est possible qu'une fraction du traceur adhère alors fortement au bécher et ne soit pas récupérée par la suite.

Quoi qu'il en soit, la précision des mesures (reproductibilité externe) est satisfaisante (mieux que 0,25% à 1σ dans tous les cas), sauf pour RGM-1, qui présente une plus grande variation des teneurs mesurées. Ceci peut être dû à l'hétérogénéité de la poudre de cet échantillon felsique, à l'échelle de la prise (50 mg ont été analysé à chaque fois).

c) Teneurs en Sm

Comme pour le Nd, les valeurs obtenues sont légèrement plus hautes que les valeurs recommandées (au maximum +4,5% pour BIR-1), avec un écart à la valeur recommandée plus grand pour les échantillons pauvres. Les valeurs de DI-TIMS trouvées pour le Sm de BHVO-1 par Pin *et al.* (1997) et par Raczeck *et al.* (1997) sont encore cohérentes entre elles (6,17 ± 0,1 ppm et 6,13 ± 0,4 ppm), et proches de la valeur recommandée de Govindaraju (1994) de 6,2 ppm, alors que notre valeur (6,377 ± 0,008 ppm) est plus élevée. Pour BIR-1, Pin *et al.* (1997) ont trouvé une teneur identique à la valeur recommandée (1,10 ppm).

Tout comme pour le Nd, les précisions sont bonnes, avec une reproductibilité externe systématiquement meilleure que 0,25% RSD, sauf là encore pour RGM-1, sans doute pour les mêmes raisons que pour le Nd (effet de pépite).

Il semble donc que, tout comme pour le Nd, une perte de traceur ^{147}Sm soit intervenue au cours de la chimie, entraînant des inexactitudes sur les dosages du Sm, inexactitude qui reste cependant systématiquement inférieure à 5% de la valeur recommandée.

d) Rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$

Les rapports ^{147}Sm/^{144}Nd calculés après analyse selon notre méthode sont indiscernables de ceux obtenus au sein de notre laboratoire par Pin *et al.* (1995) et Pin *et al.* (1997), avec une méthode de séparation chimique totalement différente. Nous en concluons qu'il n'y a pas de fractionnement des deux éléments au cours des étapes préalables à la chimie (ajout et évaporation des traceurs, transfert dans les creusets en graphite), et que le traceur est parfaitement équilibré avec l'échantillon au cours de l'attaque par fusion. Les différences observées entre les teneurs en Sm et Nd que nous avons obtenues et les valeurs recommandées de ces même teneurs peuvent être dues soit à une petite perte de traceur sur les parois du bécher utilisé pour réaliser le mélange traceur-échantillon, soit à un mauvais étalonnage du traceur, dont la concentration serait alors légèrement plus faible que ce qui est attendu. Dans les deux cas, les teneurs calculées sont inexactes, mais le rapport des éléments dans le traceur étant fixé, les rapports de teneurs entre le Sm et le Nd sont tout à fait justes.

La précision est également satisfaisante, avec une reproductibilité externe meilleure que 0,1% RSD dans tous les cas.

Nous concluons donc que la méthode développée est valide pour les applications géochronologiques du systèmes Sm-Nd, avec une petite restriction concernant la justesse de certains dosages du Sm et du Nd, qui peuvent être surestimés de presque 5% dans certains cas.

2) Système Lu-Hf

Les résultats pour le système Lu-Hf sont présentés dans le Tableau 23.

Tableau 23: Résultats obtenus sur les standards internationaux par la méthode de CI-DI décrite. Comparaison avec les résultats obtenus sur ces mêmes standards par la méthode de CI seule (rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$) et avec les valeurs recommandées (teneurs en Lu et Hf). (a) Valeurs de Le Fèvre et Pin (2001, voir article en page 80). (b) Valeurs de Govindaraju (1994).

	$^{176}Hf/^{177}Hf$			Teneur en Hf (ppm)			Teneur en Lu (ppm)			$^{176}Lu/^{177}Hf$	± (2σ)
Standard	attendu (a)	mesuré	± ($2\sigma_m$)	Recomm. (b)	mesuré	± (2σ)	Recomm. (b)	mesuré	± (2σ)		
RGM-1 A	0,283012	0,282998	$1,10^{-5}$	6,2	6,33	0,01	0,41	0,496	0,002	0,0112	0,0002
RGM-1 B	$\pm 6,10^{-6}$	0,283013	$1,10^{-5}$		6,34	0,01		0,495	0,002	0,0111	0,0002
RGM-1 C		0,283001	$1,10^{-5}$		6,36	0,01		0,498	0,002	0,0112	0,0002
RGM-1 D		0,282992	$7,10^{-6}$		6,33	0,01		0,498	0,002	0,0112	0,0002
JA-1 1 (CV)	0,282858	0,282849	$9,10^{-6}$	2,41	2,669	0,003	0,47	0,471	0,002	0,0252	0,0002
JA-1 2 (CV)	$\pm 1,10^{-5}$	0,282868	$7,10^{-6}$		2,670	0,003		0,472	0,002	0,0252	0,0002
JA-1 A (G)		0,282842	$7,10^{-6}$		2,659	0,003		0,469	0,002	0,0252	0,0002
JA-1 B (G)		0,282851	$9,10^{-6}$		2,659	0,003		0,468	0,002	0,0251	0,0002
BIR-1 1 (CV)	0,283268	0,283260	$1,10^{-5}$	0,6	0,631	0,001	0,26	0,248	0,001	0,0559	0,0002
BIR-1 2 (CV)	$\pm 5,10^{-5}$	0,283189	$1,10^{-5}$		0,685	0,001		0,249	0,001	0,0519	0,0002
BIR-1 A (G)		0,283277	$9,10^{-6}$		0,633	0,001		0,248	0,001	0,0558	0,0002
BIR-1 B (G)		0,283262	$9,10^{-6}$		0,635	0,001		0,248	0,001	0,0556	0,0002
BHVO-1 1	0,283113	0,283116	$8,10^{-6}$	4,38	4,678	0,005	0,291	0,353	0,001	0,0107	0,0001
BHVO-1 2	$\pm 5,10^{-6}$	0,283110	$7,10^{-6}$		4,681	0,005		0,355	0,001	0,0108	0,0001
BHVO-1 3		0,283108	$7,10^{-6}$		4,678	0,005		0,354	0,001	0,0108	0,0001

a) Rapports $^{176}Hf/^{177}Hf$

Les rapports $^{176}Hf/^{177}Hf$ obtenus après traçage puis attaque et séparation selon notre méthode sont compris dans la marge d'erreur de la valeur attendue, sauf pour BIR-1 2. Les mesures apparaissent également peu dispersées, montrant que l'ensemble de la méthodologie analytique conduit à des résultats reproductibles.

Les mesures effectuées sont suffisamment justes et précises pour valider les méthodes utilisées, puisqu'elles sont tout à fait dans la limite de la reproductibilité externe des mesures de CI seule.

Les valeurs que nous avons obtenues sont tout à fait comparables à celles récemment publiées par Blichert-Toft (2001) pour BIR-1 (0,283272 ± 13 et 0,283260 ± 14) et BHVO-1 (0,283109 ± 4).

b) Teneurs en Hf

Les données que nous avons obtenues sont toutes reproductibles, sauf en ce qui concerne la prise de BIR-1 2, ce qui peut traduire une pollution accidentelle et isolée. Ceci est confirmé par l'inexactitude déjà observée sur le rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ du même échantillon. Par ailleurs, les teneurs trouvées sont relativement proches des valeurs attendues, même si certains écarts peuvent paraître importants. Il faut toutefois rappeler ici encore que la plupart des valeurs recommandées ont été obtenues par des méthodes instrumentales, qui peuvent conduire à la propagation de sérieuses inexactitudes, comme nous l'avons évoqué plus haut pour le Sm et le Nd. La détermination du Hf par DI-ICP-QMS au sein de notre laboratoire sur les standards RGM-1 et JA-1 (à nouveau dosés ici), ainsi que sur DNC-1 et W-2, avait conduit à des conclusions similaires, avec les mêmes protocoles de traçage, d'attaque et de séparation, mais avec un traceur mixte ^{91}Zr-^{179}Hf (Le Fèvre et Pin, 2002, voir article en page 52). Nous avions alors trouvé, pour RGM-1, une teneur de 6,15 ± 0,10 ppm, et pour JA-1, 2,53 ± 0,01 ppm.

Il pourrait être argumenté ici aussi que la différence entre nos mesures et les valeurs recommandées est due à une perte de traceur au cours de l'attaque, quel que soit le traceur utilisé. Si tel était le cas, les teneurs mesurées seraient systématiquement trop hautes, ce qui semble en effet se produire ici pour le Hf. Ce n'est pas le cas pour le Lu, et ce n'était pas non plus systématiquement le cas pour Zr, Hf, Th et U, lorsque nous avions validé le protocole de DI sur attaque fusion pour ces quatre derniers éléments (Le Fèvre et Pin, 2002). Ceci nous avait permis de montrer que le protocole était valide pour la DI combinée de Zr, Hf, Th et U, et d'imputer les différences à des inexactitudes propagées sur les valeurs recommandées par l'usage important qui a été fait des méthodes instrumentales.

Nous pensons donc que nos mesures sont justes, et que les différences entre les résultats de la DI du Hf avec le traceur mixte ^{91}Zr-^{179}Hf et ceux de la DI avec le traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf proviennent soit d'un étalonnage légèrement inexact d'un des traceurs utilisés (ou des deux…), soit d'un artefact lié à la spectrométrie. La différence pourrait dans ce dernier cas s'expliquer simplement par le fait que les machines et les méthodologies analytiques utilisées sont elles-mêmes très différentes (PQ2+ pour la DI combinée Zr-Hf-Th-U, avec correction externe et selon une loi linéaire du biais en masse d'après une composition isotopique naturelle; P54 pour la CI-DI du Hf, avec correction en interne et selon une loi exponentielle du biais en masse, par une méthode itérative).

Cependant, pour vérifier que nous n'avons pas perdu de traceur à l'attaque et établir définitivement la validité du protocole de DI sur fusion, nous avons réalisé trois dosages indépendants du standard JA-1 avec notre traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf, dans les mêmes conditions que pour les CI-DI, mais en dissolvant l'échantillon par voie humide. Les

protocoles d'attaque par voie humide sont bien établis, et, sous réserve de bien équilibrer les formes chimiques du traceur et de l'échantillon, le traceur est peu susceptible d'être perdu au cours de l'attaque. Les solutions, préparées selon le protocole d'attaque acide décrit plus haut (cf. paragraphe III de ce chapitre), sont séparées selon la méthode utilisée pour les CI-DI sur attaque par fusion. Les mesures spectrométriques du Hf sont faites sur le PQ2+ de l'UMR 6524, selon le protocole de mesure décrit par ailleurs (Le Fèvre et Pin, 2002), et les mesures du Lu sont faites sur le P54, comme décrit dans ce travail. Les résultats sont donnés dans le Tableau 24.

Tableau 24: Résultats de la DI du Hf et du Lu par attaque acide (3 prises différentes) sur le standard international JA-1. Le traceur utilisé est le traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf. Les mesures pour le Hf ont été faites sur le PQ2+ de l'UMR 6524 à Clermont-Ferrand, celles pour le Lu sur le P54 à Lyon.

Attaque	ppm Hf	± (2σ)	ppm Lu	± (2σ)
JA-1 A	2,48	0,07	0,464	0,02
JA-1 B	2,51	0,06	0,484	0,02
JA-1 C	2,52	0,06	0,476	0,03

Nous voyons que les teneurs en Hf correspondent, dans la marge d'erreur, à celles que nous avions obtenues par la méthode DI-ICP-QMS avec le traceur mixte ^{91}Zr-^{179}Hf (2,53 ± 0,01 ppm). Ces teneurs sont plus faibles que celles obtenues par CI-DI sur le P54, avec le traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf. Donc, nous en concluons:

- que la DI par fusion et la DI par attaque acide donnent les mêmes résultats, ce qui valide définitivement le protocole de DI sur fusion, tel que nous l'avons établi.
- que les résultats de la DI du Hf sont identiques avec nos deux traceurs mixtes (^{91}Zr-^{179}Hf et ^{176}Lu-^{179}Hf), lorsque les analyses sont menées dans des conditions identiques, et donc que nos deux traceurs sont correctement calibrés pour le Hf.
- que la différence de teneur observée pour le standard JA-1 entre les analyses effectuées sur le PQ2 (2,52 ± 0,02 ppm) et celles effectuées sur le P54 (2,66 ± 0,01 ppm) tient aux différences fondamentales existant entre les machines, et/ou aux différences des protocoles spectrométriques. L'origine de cette différence, représentant un problème sérieux quant à la justesse des résultats, n'est pas encore clairement établie.

c) Teneurs en Lu

Les teneurs en Lu sont reproductibles, et proches des valeurs recommandées pour JA-1 et BIR-1, mais plus éloignées de celles-ci pour RGM-1 et BHVO-1. On pourrait là encore incriminer les méthodes instrumentales, si ce n'était que deux valeurs de DI-TIMS récemment publiées de la teneur en Lu de BHVO-1 sont de 0,275 ± 0,006 ppm et 0,270 ppm (Raczek *et al.*, 2001), valeurs éloignées des nôtres. Il semble que l'écart à la valeur

recommandée soit fonction du rapport Lu/Hf, et donc du caractère surajouté ou sous-ajouté du traceur. En effet, pour JA-1 et BIR-1, les rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ du mélange traceur-échantillon sont de 0,53 et 0,39 respectivement, et le ^{176}Lu représente 44 et 62% du 176 total ($^{176}Yb + ^{176}Lu$). Pour RGM-1 et BHVO-1, les rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ des mélanges sont de 0,66 dans les deux cas, et le ^{176}Lu représente 84 et 81% du 176 total, respectivement. Il apparaît donc que, paradoxalement, le résultat est moins juste lorsque la correction de la participation de l'Yb à la masse 176 est moins importante. Ceci peut traduire deux choses:

- soit la correction de la participation de l'Yb est faussée, et par un effet de levier sur les grands rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ des mélanges de traceur et de RGM-1 ou BHVO-1, les valeurs des teneurs en Lu calculées sont elles aussi fausses.
- soit le surajout de traceur est un problème critique, et la méthode de calcul ne permet pas de s'affranchir de toutes les aberrations induite par le surajout.

Dans le premier cas, la solution est simple, et réside en une séparation du Lu et de l'Yb, et par l'analyse de fractions de Lu pur. Dans le second cas, le seul remède est de fabriquer un autre traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf, adapté au cas des échantillons à très faible rapport Lu/Hf.

Le problème lié à une mauvaise correction de la participation de l'Yb s'était déjà présenté à nous, mais à l'autre bout de notre gamme de rapports mesurés, dans le cas de grenats à très forte teneur en Lu ($^{176}Lu/^{177}Hf > 4$, voir plus loin, paragraphe X de ce chapitre). Les valeurs des rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ mesurés sur la même attaque d'un grenat de Madagascar (une aliquote étant mesurée sans séparation Yb / Lu, et l'autre avec) ont montré des différences de 8% (0,05231 et 0,05660, respectivement). Ceci s'est traduit par une différence de concentration en Lu de 15% (21,0 et 17,9 ppm, respectivement).

Il est donc possible que, à l'opposé, une mauvaise correction de l'Yb sur un très fort rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ donne des résultats aberrants par amplification de l'erreur de correction dans une zone où les teneurs calculées évoluent très rapidement en fonction du rapport mesuré, à cause du très fort contraste de participation entre traceur et échantillon. De fait, une modification de 5% de la valeur du rapport mesuré dans le mélange traceur – BHVO-1 1 (passant de 0,68878 à 0,68122) entraîne une variation de 27% de la teneur en Lu calculée dans l'échantillon (de 0,353 à 0,260 ppm). La même variation relative du rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ dans le cas de JA-1 ne modifie la teneur en Hf "que" de 14%; pour BIR-1, la teneur en Lu est modifiée de 10%.

Après simulation, il apparaît qu'une erreur de 3,3% sur la valeur mesurée du rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ rend compte de l'écart entre les teneurs mesurées pour BHVO-1 et les valeurs recommandées. Cette erreur très importante correspond à une variation de plus de 20% du rapport $(^{176}Lu + ^{176}Yb)/^{171}Yb$ utilisé pour calculer la participation du ^{176}Yb. Une telle

erreur sur un rapport mesuré de l'ordre de 5 est très improbable. La seule explication possible est un dépassement de la gamme de linéarité sur la cage H3, collectant le 176. Ceci est probablement le cas, puisque le courant recalculé à partir des rapport mesurés et des rapports naturels était de l'ordre de $1{,}7.10^{-10}$A sur la cage H3 dans les deux cas, ce qui correspond à des potentiels supérieurs à 10V, alors que la gamme de linéarité sur le P54 ne dépasse normalement pas 9V.

Concernant les résultats des standards qui n'ont pas connu ce problème, nous pouvons voir qu'il existe une bonne concordance des valeurs entre les données de la littérature et les nôtres, à la fois par attaque par fusion (Tableau 23) et par attaque acide (Tableau 24).

d) Rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$

Les rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$ sur les standards internationaux sont actuellement, dans l'état de nos connaissances, inexistants dans la littérature. Nous nous bornerons donc à constater que les rapports calculés après analyse selon notre méthode sont parfaitement reproductibles, à l'exception du cas de BIR-1 2, pour lequel une contamination s'est probablement produite. Les reproductibilités externes sont identiques aux précisions internes pour l'ensemble des échantillons, et systématiquement inférieures à 2% RSD.

3) Validation du protocole de DI sur fusion avec attaque dans les creusets en carbone vitreux

a) Echantillons en poudre

Nous avions évoqué plus haut (voir section III de ce chapitre) l'obtention de résultats prometteurs après ajout du traceur et attaque par fusion de l'échantillon directement dans un creuset en carbone vitreux (Sigradur®, HTW GmbH, Tierhaupten, Allemagne). Le protocole d'ajout du traceur est dans ce cas très simplifié, puisqu'il suffit de peser l'échantillon dans le creuset, d'y ajouter le traceur (en pesée également), puis d'évaporer ce dernier. Le fondant est alors ajouté, et l'échantillon y est intimement mélangé à l'aide d'une spatule. Les parois du creuset sont grattées à l'aide de la spatule, afin d'en décoller toute trace de l'échantillon et du traceur qui y adhérerait. Ensuite, on procède à la fusion, comme pour les creusets en graphite. La suite de la préparation de l'échantillon est identique dans tous les cas.

Afin de valider ce nouveau protocole pour les échantillons en poudre, nous avons réalisé deux attaques de chacun des standards JA-1 et BIR-1 après ajout du traceur dans des creusets en carbone vitreux (Tableau 22 et Tableau 23, mention CV), et deux autres dans des creusets en graphite (Tableau 22 et Tableau 23, mention G).

a-1) Résultats Sm-Nd

Concernant les résultats de la DI du Sm et du Nd, il semble apparaître dans le Tableau

22 que les teneurs dans les creusets en carbone vitreux sont plus élevées que celles dans les creusets en graphite, si l'on considère que les résultats de JA-1 B sont altérés par une pollution accidentelle en Sm et Nd. Cependant, la différence entre les deux types de creusets n'est que de 0,4‰ dans le cas de JA-1, aussi bien en Sm qu'en Nd, et de 4‰ dans le cas de BIR-1. Ces différences sont minimes, et ne représentent pas une remise en cause de l'attaque dans les creusets en carbone vitreux. De plus, l'influence de ces différences subtiles sur le rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ est nulle.

Nous pouvons en conclure que les échantillons tracés présentent le même comportement au cours de l'attaque, quel que soit le type de creuset choisi, ce qui, étant donné que nous avons précédemment validé l'usage des creusets en graphite, confirme que le protocole de traçage et d'attaque dans les creusets en carbone vitreux peut être utilisé pour les analyses isotopiques du Sm et du Nd.

a-2) Résultats Lu-Hf

Les résultats obtenus montrent une différence, pour JA-1, entre les résultats en carbone vitreux et ceux en graphite. Cette différence, qui reste dans la marge d'erreur de la reproductibilité externe, pourrait s'expliquer par une perte de traceur dans le cas du carbone vitreux (teneurs plus élevées en Lu et en Hf). Pour BIR-1, ce n'est pas le cas. En effet, les résultats pour le Lu sont indiscernables selon la méthode utilisée, et si l'on attribue le résultat aberrant en Hf de BIR-1 2 à une pollution accidentelle, il apparaît que la valeur trouvée en Hf après attaque dans le carbone vitreux est plus faible que celle trouvée après attaque dans le graphite. Ceci, en terme de perte de traceur, implique que celui-ci ait été perdu au cours de l'attaque dans le graphite, ce qui, comme nous l'avons précédemment démontré, est peu probable.

Les variations observées pour JA-1 pourraient donc tout simplement être dues au hasard. En conséquence, le protocole de DI sur attaque fusion en creuset en carbone vitreux est validé pour le système Lu-Hf.

b) Echantillons en grains (minéraux séparés)

Après la validation du protocole d'attaque en creuset en carbone vitreux sur échantillon pulvérisé, il nous restait à démontrer que les protocoles établis pouvaient être transposés à des minéraux en grains, tels que ceux utilisés pour l'établissement d'isochrones internes. En effet, lors de l'ajout du traceur sur un échantillon en poudre, la très grande surface spécifique de celle-ci permet une adsorption du traceur sur les particules, ce qui limite le contact entre le traceur et les parois du récipient utilisé. Ce n'est pas le cas pour les minéraux en grains, puisqu'une grande partie du traceur se trouve être libre dans l'espace intergranulaire. Le contact entre le traceur et les parois est alors important, et on

pourrait craindre qu'après évaporation, une partie du traceur ne reste accrochée sur celles-ci, et ne soit plus récupérée par la suite.

Afin de d'évaluer ce problème, nous avons effectué trois attaques d'un même grenat extrait d'une granulite d'Autriche, obtenu pur et homogène après tri sous la loupe binoculaire. De plus, ce grenat présente une bonne concordance des résultats de prédosage semi-quantitatif sur fraction non purifiée et des résultats de CI-DI sur fraction purifiée à l'aiguille sous la loupe. Cette concordance signifie que la purification à la main n'a pas éliminé de minéraux accessoires riches en Hf (zircon) susceptibles de fausser les résultats, et qui se seraient trouvés dans la prise analysée semi-quantitativement. Nous pouvons en conclure que le grenat sélectionné est chimiquement homogène à l'échelle d'une prise (environ 100 mg) et ne présente pas d'inclusions de minéraux accessoires riches en Hf.

Une portion importante (environ 500 mg) d'une fraction préalablement séparée par susceptibilité magnétique puis liqueurs denses, a été purifiée à la main sous la loupe binoculaire. La granulométrie de cette fraction est de 160 à 200 µm. Un peu plus de 100 mg de la fraction pure sont réservés tel quels, et le reste est pulvérisé à la main, à l'aide d'un pilon en Pyrex, dans un creuset en carbone vitreux converti en un petit mortier.

Les trois attaques ont suivi chacune un protocole différent, consistant en:

- l'ajout du traceur sur le minéral en grains (100 mg) dans un creuset en carbone vitreux.
- l'ajout du traceur sur le minéral préalablement pulvérisé (100 mg) dans un creuset en carbone vitreux.
- l'ajout du traceur sur le minéral préalablement pulvérisé (100 mg) dans un bécher en PTFE, avant transfert dans un creuset en graphite selon le protocole exposé en section III de ce chapitre.

Après attaque, la séparation chimique a été faite selon la méthode habituelle, en y ajoutant la séparation de toutes les Terres Rares nous intéressant (Nd, Sm et Lu), selon la méthode décrite plus loin (voir paragraphe X, alinéa 2, de ce chapitre)

b-1) Résultats Sm-Nd

Les fractions Sm et Nd ont été analysées en TIMS à Clermont-Ferrand, selon les protocoles habituellement utilisés dans notre laboratoire (voir paragraphes V et VI de ce chapitre). Les résultats sont donnés dans le Tableau 25.

Les résultats de l'attaque initiale faite en vue de la géochronologie (échantillon en grain, creuset en graphite) sont totalement différents de ceux des attaques ultérieures, et expriment un très large excès de Sm et de Nd. Sauf à imaginer que la plus grande partie du traceur ait été perdue au cours de l'attaque, il n'y a qu'une seule manière d'expliquer ces

résultats. Il faut pour cela considérer la présence fortuite d'un ou plusieurs grains de monazite (phosphate de Terres Rares légères) dans la fraction analysée.

Tableau 25: Résultats des quatre attaques menées sur le grenat d'une granulite d'Autriche en vue de la validation des protocole de DI sur fusion, sur des minéraux en grains. CV: creuset en carbone vitreux. G: creuset en graphite. La précision sur chaque mesures est inférieure à 1%.

Attaque	ppm Nd	ppm Sm
Grains CV	4,56	3,22
Poudre CV	4,34	2,95
Grains G	13,2	6,55
Poudre G	4,31	2,98

Nous constatons par contre que les résultats des trois attaques menées en vue de valider le protocole sont cohérents entre eux, avec toutefois des valeurs plus élevées pour l'attaque en grains dans le carbone vitreux. Les deux couples de résultats obtenus sur les attaques de poudre sont indiscernables dans la marge d'erreur. Ceci traduit sans doute la plus grande sensibilité des échantillons en grains à la perte de traceur sur les parois des béchers. Toutefois, l'inexactitude qui en découle est faible (quelques pourcent), et n'affecte en rien les applications géochronologiques. En effet, si nous prenons en compte les quatre mesures de CI-DI du Nd effectuées sur le grenat et la mesure de roche totale, nous obtenons un alignement dans le diagramme isochrone $^{143}Nd/^{144}Nd$ vs $^{147}Sm/^{144}Nd$, avec une droite d'âge 332 ± 15 Ma.

b-2) Résultats Lu-Hf

Les fractions Hf ont été analysées sur le PQ2+ de l'UMR 6524, selon le protocole décrit par ailleurs (Le Fèvre et Pin, 2002), et le Lu a été analysé sur le P54 de Lyon. Les résultats des trois attaques menées pour valider le protocole ont été comparés au résultat de la CI-DI effectuée sur cet échantillon en vue de la géochronologie, et qui avait été menée selon le protocole habituel, c'est-à-dire une attaque dans un creuset en graphite après ajout du traceur à l'échantillon en grains (même fraction de 160 à 200 µm que ci-dessus, purifiée à la main) dans un bécher en PTFE. Le Hf avait alors été analysé en CI-DI sur le P54. Le Lu pur a été analysé sur le P54, et le biais en masse corrigé de façon externe par rapport à du Lu naturel, comme il est expliqué plus loin (voir paragraphe X de ce chapitre). Les résultats sont donnés dans le Tableau 26.

Nous voyons que les résultats pour le Hf sont tout à fait reproductibles, et que les trois valeurs obtenues par DI-ICP-QMS présentent même une reproductibilité externe identique à leur précision interne respective (moyenne: 1,47 ± 0,02 ppm, 1σ). La teneur obtenue par la CI-DI du Hf sur le P54 est légèrement plus élevée que la moyenne des trois autres

résultats, ce qui confirme ce que nous avons vu plus haut à propos des standards internationaux.

Tableau 26: Résultats des quatre attaques menées sur le grenat d'une granulite d'Autriche en vue de la validation des protocoles de DI sur fusion, sur des minéraux en grains. CV: creuset en carbone vitreux. G: creuset en graphite. *: résultat de la CI-DI du Hf sur le P54.

Attaque	ppm Hf	± (2σ)	ppm Lu	± (2σ)
Grains CV	1,46	0,04	9,5	0,1
Poudre CV	1,49	0,04	9,2	0,1
Grains G	1,518*	0,001	11,4	0,1
Poudre G	1,47	0,04	9,4	0,1

Pour le Lu, il y a une bonne reproductibilité des résultats sur les trois attaques menées en vue de valider le protocole, mais une grande différence apparaît avec la teneur calculée à partir de la première attaque, celle effectuée sur grains et en creuset en graphite. Une explication possible serait que le traceur Lu a été partiellement perdu au cours de la dite attaque. Ce n'est pas le cas pour le Hf semble-t-il, du moins si l'on considère que la valeur de CI-DI pour le Hf est légèrement plus élevé que les valeurs de DI à cause des différences fondamentales existant entre les protocoles, ce que nous avons déjà établi. Or, considérant les propriétés chimiques des deux éléments, on pourrait s'attendre à ce que ce soit plutôt le Hf qui pose ce type de problème. En effet, les Terres Rares sont des éléments facilement solubles, et qui ne posent pas de problème d'hydrolyse, au contraire du Hf, qui peut avoir tendance à former des complexes hydrolytiques adhérant fortement aux parois des béchers avant même la fin de l'évaporation. La logique serait donc de perdre essentiellement du Hf, adsorbé sous forme moléculaire sur les parois, plutôt que du Lu, lequel va former des structures cristallines. Ces cristaux seront plus aisés à détacher et à récupérer que les molécules hydrolytiques du Hf. L'hypothèse d'une perte de Lu du traceur est donc peu probable.

Il semble donc que l'explication réside dans la nature de l'échantillon lui-même, et il est possible que la première prise attaquée ait contenu en inclusion un minéral accessoire très riche en Lu. Il peut s'agir d'une monazite ou d'un xénotime, par exemple, qui sont respectivement des phosphates de Terres Rares légères et lourdes, potentiellement présents dans ces roches acides. Nous avions déjà proposé cette hypothèse pour expliquer les teneurs très élevées en Sm et Nd dans la première attaque par rapport aux trois autres. Le découplage du Lu et du Hf, ainsi que l'excès des trois Terres Rares Nd, Sm et Lu dans la première attaque plaide en faveur de cette hypothèse.

En conclusion, la concordance des résultats obtenus ici nous permet de valider les protocoles de DI sur fusion de minéraux en grains, aussi bien dans les creusets en carbone vitreux que dans ceux en graphite, pour les applications isotopiques du système Lu-Hf.

-X- Discussion sur les résultats de la DI du Lu. Intérêt d'une séparation de l'Yb

1) Cas d'un grenat de Madagascar

Au cours des premières applications géologiques de notre méthode, il est apparu qu'une roche de Madagascar, par ailleurs bien caractérisée en U-Pb sur monazites à 788 ± 2 Ma et par isochrone RT-Gt en Sm-Nd à 730 ± 16 Ma (Goncalvès *et al.*, en préparation), donnait un âge incohérent en Lu-Hf (946 ± 10 Ma). Cette observation nous a poussé à étudier en détail les résultats de nos mesures Lu-Hf. Il s'est avéré que le grenat extrait de cette roche avait subi un large surajout de traceur ^{179}Hf, suite à une surestimation de la teneur en Hf au cours du prédosage semi-quantitatif. Cette inexactitude a probablement eu pour cause la présence d'un ou plusieurs grains de zircon attaqués au cours du prédosage, effectué sur une fraction de grenat non suffisamment purifiée.

Nous avons donc refait entièrement l'analyse du grenat, qui s'est avéré posséder un rapport Lu/Hf très élevé (de l'ordre de 30, contre environ 0,1 dans la croûte moyenne). De ce fait, il nous était très difficile de tracer correctement le Hf sans entraîner un sous-ajout très important de traceur ^{176}Lu. Toutefois, l'application du traçage dans le cas du Lu étant uniquement le dosage par DI, ceci n'apparaissait pas comme rédhibitoire pour nos besoins. En effet, les mesures au P54 sont suffisamment précises pour que, même avec un grand facteur d'amplification de l'erreur, la teneur en Lu soit connue à environ 0,5% près.

Cette deuxième tentative a donné un âge de 780 ± 23 Ma, plus proche des âges U-Pb et Sm-Nd, mais malheureusement entaché d'une erreur très importante. L'origine de cette grande incertitude se trouvait dans l'erreur sur la DI du Lu. En effet, les trois résultats de la correction de la participation de l'Yb à la masse 176 (voir paragraphe VII, alinéa 2, de ce chapitre) étaient très dispersés, traduisant un problème au cours de cette correction. De fait, après vérification des teneurs respectives en Yb et en Lu, et après calcul du rapport ^{176}Yb/^{176}Lu dans le mélange traceur-échantillon, il s'est avéré que le ^{176}Lu représentait moins de 3% du signal total à la masse 176, soit une correction du ^{176}Yb équivalant à plus de 97% de ce signal. Il n'était donc pas étonnant que les valeurs obtenues après correction à partir des mesures sur trois isotopes de l'Yb divergent largement à l'arrivée. Les effets de ces divergences entre les trois corrections se font sentir quel que soit le rapport mesuré. En effet, comme nous pouvons le voir sur la Figure 2, il y a une forte corrélation entre la valeur du rapport ^{176}Lu/^{175}Lu dans l'échantillon tracé et l'erreur propagée sur ce rapport, avec une erreur d'autant plus grande que l'échantillon est sous-tracé (faible rapport ^{176}Lu/^{175}Lu).

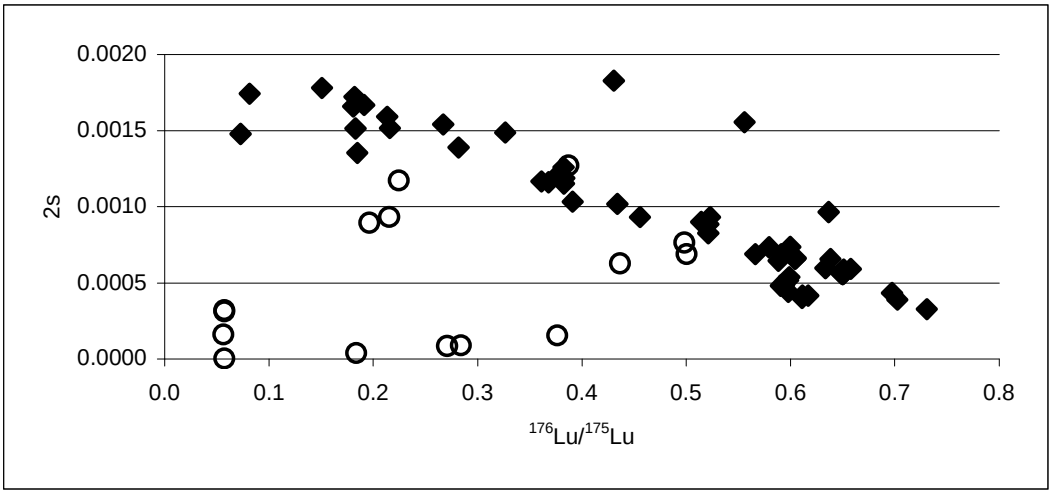


Figure 2: Relation entre les rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ des échantillons tracés et les erreurs associées. Les losanges noirs correspondent aux échantillons dont le Lu, non purifié, a été corrigé du biais en masse en interne par rapport à l'Yb co-séparé. Les cercles correspondent aux échantillons dont le Lu, purifié, a été corrigé du biais en masse en externe par référence à du Lu naturel (NIST).

La solution qui semblait s'imposer alors, hormis de préparer un traceur mixte adapté à ce type de grenat à la fois exceptionnellement riche en Lu et pauvre en Hf, était de séparer le Lu de l'Yb, et de n'analyser que le premier. Le grenat en question était suffisamment riche en Lu pour que nous n'ayons analysé à Lyon qu'une partie des Terres Rares lourdes séparées selon notre méthode chimique. Le reste (plus de 75% de la fraction Lu) a été repris, et le Lu purifié selon la méthode décrite à la fin de ce paragraphe. Se posait alors la question de la correction du biais en masse, que nous avons choisi de traiter de la même manière que celle utilisée pour d'autres éléments sur le PQ2+ de l'UMR 6524 à Clermont-Ferrand, par correction externe du biais en masse par référence à un élément naturel, et donc de composition isotopique connue. Nous avons corrigé le biais en masse à la fois par rapport à celui de l'Yb (Aldrich, solution spectrométrique à environ 1000 ppm), pour nous retrouver dans des conditions similaires à celles normalement rencontrées à Lyon, et par rapport au Lu (NIST SRM 3130a). Nous avons obtenu les résultats donnés dans le Tableau 27.

Il apparaît clairement que la deuxième prise d'échantillon, largement sous-tracée, ne donne pas de résultats valables sans purification du Lu. Par contre, dès lors que le Lu est analysé pur, les erreurs redescendent à des niveaux acceptables, avec un net avantage à la correction du biais en masse par rapport au Lu en ce qui concerne le rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$. Ceci est dû au fait que le Lu ne possède que deux isotopes, et que le calcul d'erreur ne propage que l'erreur sur la mesure d'un même rapport effectuée à plusieurs reprises. Pour la correction par rapport à l'Yb, il est fait une moyenne de trois biais en masses à chaque mesure de l'élément naturel, ce qui entraîne une dispersion plus large des incertitudes. Cet avantage reste sans

suite, car la source principale d'erreur est dans les deux cas l'incertitude sur la concentration du traceur en ^{176}Lu, et en définitive, les incertitudes sur la teneur en Lu, et donc sur l'âge, sont les mêmes.

Tableau 27: Résultats de la DI du Lu sur un grenat de Madagascar. Les chiffres (1) et (2) indiquent la prise d'échantillon analysée. Les âges calculés sont des âges isochrones avec pour deuxième point la roche totale, analysée une seule fois en Lu et en Hf. Pour chaque point de grenat, les données Hf utilisées pour le calcul d'âge sont celles obtenues sur la prise d'échantillon correspondante.

Mesure	^{176}Lu/^{175}Lu	±2σ	Lu (ppm)	±2σ	Age (Ma)
C6 Gt (1)	0,14297	0,00146	18,8	0,1	946 ± 10
C6 Gt (2)	0,05231	0,00469	21,0	0,3	780 ± 23
C6 Gt (2) Lu pur corr Yb	0,05660	0,00006	17,9	0,1	916 ± 7
C6 Gt (2) Lu pur corr Lu	0,057126	0,000004	17,5	0,1	933 ± 7

La différence des valeurs mesurées pour le rapport ^{176}Lu/^{175}Lu entre l'aliquote purifiée et celle non purifiée est de 8%. Ceci se traduit par un écart sur les teneurs calculées en Lu et les âges de 15%. Concernant les différences entre les corrections du biais en masse par rapport à l'Yb (C6 Gt (2) corr Yb) et par rapport au Lu (C6 Gt (2) corr Lu), elles se traduisent par des âges qui ne se recouvrent pas totalement, dans la marge d'erreur calculée.

La correction par rapport à l'Yb a l'inconvénient de ne pas être calculée en utilisant les mêmes cages que celles utilisées pour le Lu (voir Tableau 20, page 95 pour l'arrangement des collecteurs au cours des mesures de DI du Lu). Ceci peut entraîner des erreurs systématiques, dues au fait que les chaînes d'électrométrie ne sont pas précisément calibrées dans cette méthode. Il en résulte un biais qui est fonction à la fois du biais en masse *sensu stricto* du spectromètre et de l'ensemble des biais de mesure (efficacité des cages, linéarité des collecteurs et des amplificateurs, reproductibilité des gains des chaînes d'amplification, effet de queue des pics adjacents (Thirlwall, 2001), etc…). La conséquence la plus immédiate est que le biais total n'est probablement pas exponentiel, contrairement au postulat qui est fait à ce propos, avec le risque que cela comporte lorsque l'on calibre ce biais sur une série de cages pour l'appliquer à une autre série de cages. L'avantage majeur d'utiliser l'Yb est que celui-ci possède plusieurs isotopes d'abondances relatives proches, ce qui permet de mesurer des rapports de l'ordre de 1. Cette situation est confortable, car elle permet de s'affranchir de beaucoup de biais inhérents à la mesure de signaux très différents en intensité (par exemple, les problèmes de linéarité des chaînes d'électrométrie), et de caractériser au mieux les paramètres propres à la transmission du faisceau à travers le spectromètre en fonction de la masse (c'est-à-dire le biais en masse *sensu stricto*).

De leur côté, les corrections de l'ensemble de ces biais par rapport au Lu, bien que souffrant de la mesure d'un rapport très éloigné de 1 (^{176}Lu/^{175}Lu naturel = 0,02659,

McCulloch *et al.*, 1977), se font en utilisant les mêmes cages que celles utilisées pour les mesures des échantillons inconnus. Ceci permet de corriger ensemble toutes les erreurs systématiques propres à ce couple de cages, et tous les biais des chaînes d'électrométrie sont parfaitement transparents (c'est-à-dire qu'ils n'ont pas besoin d'être connus indépendamment du biais en masse pour être corrigés). Il semble donc que la mesure la plus juste soit celle faisant appel au Lu pour l'étalonnage externe du biais en masse. L'utilisation de cette méthode conduit à une totale décorrélation des rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ et des erreurs associées, comme cela est visible sur la Figure 2, avec des erreurs généralement inférieures, à rapport égal, à celles obtenues par la correction externe avec l'Yb. De plus, si il s'avère que la mesure du Lu par DI doive faire appel à cette méthode, il serait possible d'obtenir un Lu altéré isotopiquement avec un rapport $^{176}Lu/^{175}Lu$ beaucoup plus haut, et proche de celui habituellement mesuré dans nos mélanges traceur-échantillon (de l'ordre de 0,3). Ce Lu altéré pourrait être un traceur faiblement enrichi en ^{176}Lu, et donc livré avec ce rapport, ou bien être fabriqué par mélange entre un traceur plus enrichi (tel que celui dont nous disposons à Clermont-Ferrand) et du Lu naturel. Une solution de Lu ainsi altéré permettrait, après un étalonnage adéquat représentant à lui seul un travail sérieux, de calibrer aisément les biais, sans présenter trop de risque de fausser les mesures sur les échantillons inconnus en cas d'effet de mémoire.

Dans le Tableau 27, il apparaît également que la première prise du grenat de l'échantillon de Madagascar (Lu non purifié) donne des résultats pour la DI du Lu plus proches de ceux de la deuxième prise, lorsque le Lu a été purifié, que de ceux de la deuxième prise, sans purification du Lu. L'âge calculé pour la première prise est cohérent, dans la marge d'erreur, avec celui de la deuxième prise, lorsque le Lu tracé est purifié et corrigé du biais en masse par rapport au Lu naturel. Nous pouvons en conclure que des échantillons dont le rapport mesuré $^{176}Lu/^{175}Lu$ est supérieur ou égal à 0,15 sont analysables sans purification du Lu. Pour assurer une confortable marge de sécurité, il conviendrait de purifier systématiquement le Lu des échantillons ayant des rapports $^{176}Lu/^{175}Lu$ dans le mélange inférieurs à 0,2.

Compte tenu du rapport Yb/Lu relativement peu variable dans la nature (environ 5), cette limite correspond à des échantillons où le ^{176}Lu (échantillon + traceur) représente environ 20% du 176 total. Etant donné que le paramètre contrôlant la quantité de traceur ajouté est la teneur en Hf, et étant donné que le rapport Lu/Hf du traceur est fixe, nous pouvons calculer que les échantillons tracés où le ^{176}Lu représente environ 20% du 176 total ont des rapports Lu/Hf proche de 2,5.

Cette limite à 20% de participation du ^{176}Lu au 176 total coïncide à peu près avec la limite inférieure que nous avons rencontré dans nos échantillons de roches totales,

après ajout du traceur. En effet, dans celles-ci, le ^{176}Lu a représenté entre 20 et 70% du 176 total. Par contre, pour les grenats, nous sommes proches de la limite supérieure de participation du ^{176}Lu au 176 total, avec des taux allant de 25 à moins de 3%. Nous en concluons que, à moins de préparer un traceur mixte ^{176}Lu-^{179}Hf approprié, il convient de purifier systématiquement le Lu des grenats. Pour les roches totales, ce n'est *a priori* pas nécessaire, même si dans les cas les plus défavorables (rapport Lu/Hf > 2,5), il faudra envisager là aussi une purification du Lu.

2) Méthode chimique de purification du Lu

Pour séparer le Lu de l'Yb, nous avons utilisé le matériel de chromatographie d'extraction Ln-Spec, fourni par Eichrom. Ce matériel est basé sur l'extractant HDEHP, largement utilisé pour la séparation des Terres Rares entre elles, et en particulier pour la séparation du Sm et du Nd en vue de leur analyse isotopique en TIMS.

Afin de séparer totalement le Lu de l'Yb, nous avons opté pour une colonne relativement longue de matériel fin (20-50 µm), et nous avons travaillé en partie en HNO_3. En effet, les hauteurs de plateau sont plus favorables en HNO_3 qu'en HCl pour les Terres Rares lourdes (Sochacka et Siekierski, 1964a, b).

Les caractéristiques de la colonne et le schéma d'élution sont indiqués dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 28: Caractéristiques de la colonne de résine Ln-Spec.

Conteneur	Pipette pasteur en polyéthylène (Poly Labo, Strasbourg, France)
Volume de la résine	1,25 ml
Taille des particules	20-50 µm
H x ∅ int.	8 cm x 4,5 mm

Tableau 29: Schéma de séparation sur la colonne Ln-Spec.

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement	100 µl HCl 0,25M	La (100%), Ce (100%), Pr (67%)
Rinçage	2x100 µl HCl 0,25M	
Elution La ◊ Pr	4 ml HCl 0,25M	
Elution Nd	2 ml HCl 0,25M	Pr (33%), Nd (≥99%)
	0,75 ml HCl 0,75M	Traces de Nd (fin du pic) et de Sm (début du pic)
Elution Sm	0,75 ml HCl 0,75M	Sm (≥99%)
Elution Eu ◊ Tm	8 ml HNO_3 3M	Eu ◊ Tm (100%)
Elution Yb	4,5 ml HNO_3 5M	Yb (100%)
Elution Lu	3 ml HNO_3 5M	Lu (100%)

B Comparaison de trois méthodes de séparation chimique pour l'étude combinée Lu-Hf et Sm-Nd dans les échantillons géologiques. Estimation de leur compatibilité avec les mesures de composition isotopique du Sr.

-I- Introduction

Au cours des dernières années, trois méthodes nouvelles de séparation des Terres Rares et/ou du Hf et ont été développées au sein de notre laboratoire (Yang et Pin (2000, 2002) ; Pin et Joannon (2002) et ce travail). La première méthode (Yang et Pin, 2000, 2002), telle qu'elle a été développée, ne permettait pas de séparer les Terres Rares, et il nous a donc fallu mettre au point cette étape de séparation. Cette méthode, ainsi que la seconde (Pin et Joannon, 2002), avaient été développées en vue de doser les éléments en trace dans les roches, et étaient basées sur une dissolution de l'échantillon par attaque acide. Nous avons adapté ces deux schémas de séparation à l'attaque par fusion au métaborate de lithium ($LiBO_2$), afin de combiner les avantages propres à cette attaque (simplicité, rapidité et efficacité) à ceux de schémas de séparation eux aussi simples et rapides. Pour une discussion plus poussée sur les avantages de l'attaque par fusion dans le cas qui nous occupe, nous renvoyons le lecteur à l'article en page 80.

Les trois schémas de séparation dont nous traiterons ici sont les suivants:

Le premier, développé par Yang et Pin (2000, 2002), est basé sur la séparation des HFSE par chromatographie d'extraction en milieu chlorhydrique, à l'aide de la N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine (BPHA) en solution dans le chloroforme. La séparation des Terres Rares se fait ensuite sur résine échangeuse de cations, en milieu HCl-acétone.

Le second (Pin et Joannon, 2002, sous presse à Talanta), est basé sur une colonne de résine cationique, servant à débarrasser l'échantillon du Fe et du Ti en milieu chlorhydrique, et d'où les Terres Rares et d'autres cations sont élués, en milieu nitrique, directement sur une colonne de chromatographie d'extraction. Cette seconde colonne est constituée du matériel connu sous le nom de RE-Spec (Eichrom).

La troisième méthode est celle développée au cours de ce travail (U-TEVA en milieu nitrique + AG50-X8 en milieu nitrique - acide oxalique), et a déjà été longuement décrite dans le chapitre précédent.

Dans ce chapitre, nous décrirons les méthodes modifiées d'après Yang et Pin (2000, 2002) et Pin et Joannon (2002), puis nous comparerons, caractéristique par caractéristique (rendements, pureté, blancs, etc) les trois méthodes, avant de discuter plus en détail les avantages et inconvénients de chacune.

-II- Description des deux méthodes modifiées

Le principe de la séparation chimique des Terres Rares et du Hf par ces deux méthodes est schématisé sur la figure 3. La séparation du Sr, qui peut se faire sans évaporation intermédiaire dans le cas de la méthode AG50-X8 + RE-Spec, est également représentée, pour cette méthode, sur la figure 3.

1) La méthode BPHA + AG50-X8

a) Descriptif de la méthode

Nous avons repris les travaux de Yang et Pin sur la BPHA, maintenant publiés (Yang et Pin, 2000, 2002), et nous y avons adjoint une étape supplémentaire, afin de pouvoir séparer également les Terres Rares (ainsi que le Sr). La méthode de préparation des colonnes et les matériaux de départ sont ceux décrits par Yang et Pin (2000, 2002). Avant usage, la résine est lavée à l'HF 1M puis rincée à l'HCl 2M, et elle n'est utilisée qu'une seule fois. En effet, le matériel préparé n'est pas d'une grande stabilité, et une partie substantielle de la colonne (c'est-à-dire un lit de résine de 2 à 3 mm d'épaisseur au sommet de la colonne) est lessivée de sa BHPA à chaque utilisation. Ce lessivage entraîne une perte notable de capacité de rétention, sans que ceci ne provoque toutefois d'altération des performances en terme de qualité de la séparation, tant qu'il reste assez de BPHA sur le support pour retenir tous les HFSE. L'utilisation unique de chaque colonne est donc une mesure de garantie par rapport à la capacité de la résine, et également par rapport à un éventuel effet de mémoire, aussi bien en ce qui concerne les échantillons qu'en ce qui concerne l'HF utilisé pour les élutions. Nous pouvons toutefois réutiliser le support Amberchrom-CG 71md, qui peut être débarrassé de la BPHA à l'aide d'un solvant approprié (méthanol et/ou chloroforme).

Concernant le milieu de travail sur la colonne, il nous fallait choisir de dissoudre l'échantillon dans un acide compatible avec l'extraction par la BPHA, tout en nous assurant qu'il serait possible de séparer ensuite les Terres Rares. Ce milieu, pour satisfaire à la première condition, devait être chlorhydrique, ce qui nous a amené à rechercher un milieu de séparation des Terres Rares qui soit lui aussi basé sur cet acide. D'après les données de Yang (publiées ou obtenues sur communication personnelle), Zr et Hf sont bien retenus sur la colonne BPHA entre 1 et 10M HCl. Cependant, au delà de 4M, le Fe commence à être retenu, ce qui nous pose problème, car, non seulement il sature rapidement la colonne, mais il est ensuite difficile de l'éluer sélectivement. D'un autre côté, lorsque la normalité d'acide augmente, les problèmes d'hydrolyse des HFSE diminuent. Cependant, Zr et Hf sont moins sensibles à l'hydrolyse que Nb et Ta (deux éléments qui intéressaient Yang et Pin, 2000, 2002), et une normalité d'acide inférieure à 4M est acceptable pour nos besoins. De plus, nous avons remarqué que, en HCl à forte normalité (4M et plus), la solubilité des verres de fusion

au métaborate de lithium diminue fortement, ainsi que la stabilité des solutions obtenues, tout au moins vis-à-vis de la silice. En effet, en HCl 4M, il faut au minimum 15 ml de solvant pour dissoudre 100 mg d'échantillon de nature basaltique + 300 mg de métaborate de lithium. La solution obtenue tend à s'adsorber sur les parois du bécher et de la colonne en une couche d'aspect gélatineux, qui se dissout instantanément en présence d'HF. A plus faible normalité (2M), ce problème ne se pose pas, et 10 ml de solvant suffisent pour dissoudre un échantillon préparé dans les mêmes conditions. La non rétention du Fe par la colonne BPHA dans ces conditions implique que nous devrons séparer les Terres Rares de cet élément sur la deuxième colonne.

Pour cela, nous avons travaillé sur la résine échangeuse de cations AG50-X8 (BioRad), car elle permet de retenir les Terres Rares (mais aussi le Fe…) en milieu chlorhydrique, ce qui élimine d'emblée tous les anions majeurs source d'instabilité de la solution (Si, P,…), ainsi que le bore introduit par le fondant. Pour la séparation du Fe et des Terres Rares, nous avons travaillé dans un mélange HCl-acétone, car c'est une combinaison favorable à cette séparation (Strelow *et al.*, 1971). En vue de la séparation des Terres Rares en HCl-acétone sur résine cationique, et du fait de la faible solubilité des verres de fusion dans l'HCl moyennement concentré, nous avions intérêt à travailler à une normalité d'acide aussi faible que possible. Ceci nous permet de minimiser le volume de solution à charger sur la seconde colonne. En effet, pour les éléments nous intéressant, l'optimum de séparation vis-à-vis du fer se situe entre 1 et 2 M HCl pour environ 80% d'acétone (Strelow *et al.*, 1971). Dès lors, il était intéressant de dissoudre l'échantillon dans une solution d'HCl à normalité suffisamment basse pour ne pas avoir à diluer, avec de l'eau, l'effluent de la colonne BPHA avant de rajouter l'acétone.

Prenant en compte ces diverses considérations, nous avons décidé de dissoudre le verre de fusion en milieu HCl 2M (10 ml). La préparation des échantillons pour la dilution isotopique est identique dans tous les cas à celle déjà décrite pour la méthode U-TEVA + AG50-X8.

b) Caractéristiques des colonnes et profils d'élution

Les tableaux ci-dessous et la figure 3a résument les caractéristiques des colonnes et les schémas d'élution. Pour la colonne BPHA, la quantité de matériel utilisée dépend de la quantité de Ti chargée. En effet, le Ti est un élément majeur retenu sur la colonne dans les conditions choisies, et il est important d'utiliser une colonne suffisament grosse pour que sa présence n'interfère pas avec l'extraction des HFSE en trace (Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W). Dans le cas contraire, la colonne atteindrait la saturation de sa capacité de rétention des HFSE, et nous risquerions de perdre une partie du Hf. De plus, le Ti perdu sur BPHA serait (même

faiblement) retenu sur la colonne de résine cationique, et s'il n'était pas bien séparé des Terres Rares sur cette colonne, il gênerait la purification de ces dernières sur RE-Spec.

L'intérêt d'utiliser une colonne de taille adaptée à la teneur en Ti des échantillons est de limiter le volume de réactif nécessaire à l'élution du Ti pour les échantillons pauvres en cet élément. Dans les tableaux ci-dessous, les valeurs sont indiquées pour 100 mg d'un échantillon contenant 1% de TiO_2, soit 600 µg de Ti.

Tableau 30: Caractéristiques de la colonne de BPHA.

Conteneur	Colonne chromatographique 7,5 ml en PS (PolyLabo, Strasbourg, France)
Taille des particules	50-100 µm
Volume de la résine	0,33 ml / %TiO_2 / 100 mg d'échantillon (600 µg Ti)
H x ∅ int.	8 mm x 7,2 mm (pour 0,33 ml)

Tableau 31: Caractéristiques de la colonne de résine cationique AG50-X8.

Conteneur	Colonne chromatographique 7,5 ml (BioRad, Richmond, CA, USA)
Taille des particules	200-400 MESH
Volume de la résine	1,5 ml
H x ∅ int.	2,8 cm x ~ 8 mm (légèrement conique)

Tableau 32: Schéma de séparation sur la colonne BPHA.

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement	10 ml HCl 2M	Tout l'échantillon, excepté Ti, Zr, Hf, Nb (*pro parte*) et Ta (*pro parte*), + V, Mo, W
Rinçages	2 ml HCl 2M	Acide interstitiel
Elution Ti	7 ml H_2SO_4 2M - H_2O_2 0,3% (pour 1% TiO_2 et 100 mg d'échantillon)	Ti
Chasse H_2SO_4	0,5 ml HCl 4M	Acide interstitiel
Elution Zr et Hf	2 ml HF 1M (pour 1% TiO_2 et 100 mg d'échantillon)	Zr, Hf V, Nb, Mo, Ta et W *pro parte*
Lavage colonne	5 ml HF 5M (pour toutes les tailles de colonnes)	Reste des HFSE non encore totalement élués (V, Nb, Mo, Ta, W)

Tableau 33: Schéma de séparation sur la colonne AG50-X8.

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement (après BPHA)	24 ml HCl 2M – 50% acétone	Espèces non-cationiques (B, P, Si,…) Fe (*pro parte*)
Rinçages	2 ml HCl 2M – 80% acétone	Acide interstitiel + Fe (*pro parte*)
	7 ml HCl 1,75M	Fe (*pro parte*), éléments majeurs faiblement retenus (*pro parte*)
Elution des Terres Rares	20 ml HNO_3 5M	Terres Rares, Sr, Ba Mg, Al, Ca,… *pro parte*

Le protocole de séparation sur BPHA, très simple, est suffisamment bien décrit dans le Tableau 32 pour qu'il ne soit pas besoin de le commenter plus ici. Après le chargement et le rinçage sur BPHA, nous obtenons donc un échantillon débarrassé des HFSE et du Ti, en

solution dans 12 ml d'HCl 2M. Nous y ajoutons 12 ml d'acétone pour analyse (Aldrich), et, la dilution de l'HCl par l'acétone étant exothermique, le mélange (24 ml HCl 2M – 50% acétone) est laissé à refroidir quelques minutes dans un bécher fermé. Il est ensuite chargé par portions sur la colonne de résine cationique préalablement conditionnée et resédimentée en HCl 2M – 80% acétone (Tableau 33). La différence de taux d'acétone entre le milieu de conditionnement et le milieu de chargement (qui est sans incidence sur la séparation des Terres Rares) est simplement liée à la commodité qu'il y a pour nous d'utiliser un réactif déjà préparé par ailleurs, c'est-à-dire l'HCl 2M – 80% acétone qui sera utilisé pour le rinçage sur la même colonne.

Les fractions HFSE (BPHA) et Terres Rares (AG50-X8) sont ensuites évaporées à sec, en présence d'H_2O_2 pour la fraction HFSE. En effet, comme cela a été signalé plus haut, la colonne de BPHA n'est pas très stable, et une partie de la BPHA fuit avec les divers réactifs utilisés. L'eau oxygénée rajoutée au moment de l'évaporation va totalement oxyder la BPHA, et laisser un résidu sec, apte à être analysé par MC-ICP-MS.

La fraction de Terres Rares sera, après venue à sec, prête à être purifiée et séparée selon le schéma déjà utilisé après le tandem U-TEVA – AG50-X8, à savoir une séparation des Terres Rares lourdes et légères par une micro-colonne de RE-Spec, suivie d'une purification du Nd et du Sm sur Ln-Spec.

2) La méthode AG50-X8 + RE-Spec

a) Descriptif de la méthode

Nous avons repris le travail publié par Pin et Joannon (2002), en adaptant leur méthode à la fusion. Cette adaptation à consisté essentiellement à changer le milieu de chargement, qui devient de l'HCl 1,25M contenant 0,3% d'H_2O_2 (10 ml), au lieu du mélange HCl – $HClO_4$ (2 ml) de Pin et Joannon (2002). L'avantage majeur de la fusion est, dans ce cas, d'éliminer purement et simplement les longs traitements à l'acide perchlorique, qui sont nécessaires, dans le cas des attaques acides, pour obtenir de bons rendements sur le Hf. Toutefois, le volume chargé est considérablement plus important (10 ml au lieu de 2). C'est pourquoi nous avons remplacé la résine X4 (à faible taux de pontage) par de la résine X8 (à taux de pontage plus élevé). Ce remplacement est possible parce que nous n'avons pas besoin de récupérer le Th, élément pratiquement impossible à éluer quantitativement depuis une résine X8. En effet, dans le cadre d'analyses isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf, cet élément ne nous intéresse pas, et l'usage d'une résine plus rétentive nous permet d'augmenter le volume du chargement sans augmenter sensiblement le volume de résine (et donc celui des réactifs d'élution). Le changement de capacité de rétention nous a amené à changer légèrement la

taille de la colonne, et nous avons utilisé la même colonne que pour le couple BPHA – AG50-X8 (1,5 ml de résine cationique).

Nous avons également dû modifier légèrement le schéma d'élution sur RE-Spec, car la résine (par suite d'une évolution dans le temps ou à cause de l'usage d'HCl dilué au lieu d'HNO_3 dilué pour l'élution des Terres Rares légères), ne se comportait pas tout à fait comme cela a été décrit par Pin et Joannon (2002). En effet, contrairement à ce qu'ils avaient observé (et qui correspondait aux données de Huff et Huff, 1993), nous avons noté une élution partielle de Zr et Hf avec les Terres Rares moyennes et légères en HCl 0,05M[2]. De plus, dans l'optique d'analyser le Lu par MC-ICP-MS et Sm-Nd en TIMS, il nous fallait scinder la famille des Lanthanides en deux groupes au niveau des Terres Rares moyennes, ce qui n'était pas dans les objectifs de Pin et Joannon (2002).

Le volume d'HNO_3 5M utilisé pour éluer les Terres Rares de la résine cationique étant différent, nous avons également dû adapter la taille de la colonne RE-Spec.

b) Caractéristiques des colonnes et profils d'élution

Les tableaux ci-dessous et la figure 3b résument les caractéristiques des colonnes et les schémas d'élution.

Tableau 34: Caractéristiques de la colonne de résine cationique AG50-X8.

Conteneur	Colonne chromatographique 7,5 ml (BioRad, Richmond, CA, USA)
Taille des particules	200-400 MESH
Volume de la résine	1,5 ml
H x ∅ int.	2,8 cm x ~ 8 mm (légèrement conique)

Tableau 35: Caractéristiques de la colonne de RE-Spec

Conteneur	Colonne chromatographique 7 ml PE (Eichrom)
Taille des particules	50-100 µm
Volume de la résine	370 µl
H x ∅ int.	15 x 5,6 mm

[2] L'utilisation d'un lot ancien (datant de 1992) de RE-Spec est probablement à l'origine de cette évolution du comportement de Zr et Hf. La stabilité dans le temps du comportement des résines vis-à-vis de certains éléments a déjà été abordée dans ce manuscrit (cf U-TEVA, article en page 80). Il sera nécessaire de réaliser quelques essais sur un lot récent de RE-Spec, afin de voir si le schéma d'élution peut être simplifié.

Tableau 36: Schéma de séparation sur la colonne AG50-X8.

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement	10 ml HCl 1,25M – H_2O_2 0,3%	Espèces non-cationiques (B, P, Si,…), Li
Rinçages et élution Ti	3,5 ml HCl 1,25M – H_2O_2 0,3%	Acide interstitiel, Ti, alcalins
Elution Fe	7 ml HCl 2M – 80% acétone	Fe
Chasse acétone	1,5 ml HNO_3 0,5M	Acide interstitiel
Elution Terres Rares	10 ml HNO_3 5M	Terres Rares, Sr, Ba [Zr, Hf, Th] *pro parte*
Elution Zr, Hf, Th	5 ml HNO_3 5M – HF 0,1M	Reste de Zr, Hf et Th

Tableau 37: Schéma de séparation sur la colonne RE-Spec.

a) Premier passage

Etape	Acide et volume	Eléments élués
Chargement (en tandem sous AG50-X8)	10 ml HNO_3 5M	Al, Ca, Sr, Ba,…
Elution Terres Rares lourdes (fraction 1)	2,5 ml HNO_3 0,5M	Lu, Yb, Tm, Er Ho et Dy *pro parte*
Elution de Zr et Hf (fraction 2)	3 ml HNO_3 2M – HF 3.10^{-2}M	Zr, Hf, Gd, Tb, Dy et Ho *pro parte*
Elution Terres Rares légères (fraction 3)	2,5 ml HCl 0,05M	Reste des Terres Rares, Th

b) Deuxième passage (fraction 2)

Chargement fraction 2	3 ml HNO_3 2M – HF 3.10^{-2}M	Zr et Hf (*pro parte*)
Rinçage	3 ml HNO_3 2M – HF 3.10^{-2}M	Zr et Hf (*pro parte*)
Elution Terres Rares	5 ml HF 1M – HCl 0,1M	Gd, Tb, Dy et Ho

Si, dans ce schéma, la séparation sur AG50-X8 est simple et ne nécessite pas d'être détaillée dans le texte, il apparaît que les modalités du couplage des deux colonnes et la séparation sur RE-Spec demandent à être précisées. Les deux colonnes sont couplées l'une au dessus de l'autre au moment de l'élution des Terres Rares sur AG50-X8. Les Terres Rares, ainsi qu'une partie du Hf (plus une partie de Zr et Th, tous élués depuis AG50-X8) vont être captées par RE-Spec. La séparation des HFSE, du Th et des deux fractions de Terres Rares suit alors le protocole suivant: tout d'abord, les Terres Rares lourdes sont éluées par 2,5 ml d'HNO_3 0,5M. Cette fraction sera prête pour être analysée par MC-ICP-MS, après une évaporation à sec et une reprise adéquate.

La fraction suivante (fraction 2) est destinée à éluer le Hf (ainsi que le Zr) avant l'élution des Terres Rares légères, puisque nous avons observé une co-élution de tous ces éléments en HCl 0,05M, en opposition avec les données de Huff et Huff (1993) et Pin et Joannon (2002). Dans la fraction 2, la normalité d'HNO_3 est remontée à 2M, pour éviter que

trop de Terres Rares moyennes ne soient éluées en même temps que Zr et Hf. Au delà de 2M HNO_3, Zr et Hf ont des coefficients de partage trop élevés pour être élués avec une aussi faible normalité d'HF, laquelle doit malgré tout être maintenue très basse pour ne pas influencer les Terres Rares légères.

Après l'élution de Zr et Hf, le reste des Terres Rares est élué par 2,5 ml d'HCl 0,05M, ainsi que le Th, bien que l'élution du Th dans cette fraction aille également à l'encontre des observations faites par Pin et Joannon (2002). Après évaporation à sec, cette fraction sera prête à être séparée sur Ln-Spec, pour l'analyse en TIMS du Sm et du Nd.

La fraction 2, contenant Zr et Hf, plus une partie des Terres Rares moyennes, est trop impure pour être analysée par MC-ICP-MS, en particulier à cause du risque d'interférence d'oxydes des Terres Rares sur les masses du Hf ($^{x}Gd^{16}O$ et $^{x}Dy^{16}O$ forment toutes les masses allant de 168 u à 180 u, excepté 175 u). Il faut donc séparer Zr et Hf des Terres Rares qui ont été co-éluées. Cela est fait en réutilisant la colonne RE-Spec, dans le milieu HNO_3 2M – HF 3.10^{-2}M. La colonne est donc conditionnée dans ce milieu, puis la fraction 2 est rechargée en une seule fois. Le récipient ayant servi à la recueillir est rincé, puis replacé sous la colonne avant que l'écoulement ne débute. La colonne est rincée avec 3 ml du même milieu, jusqu'à élution complète de Zr et Hf. Les Terres Rares moyennes sont bien retenues dans ces conditions, et la fraction Zr-Hf obtenue par ce biais est assez pure pour être analysée par MC-ICP-MS.

Les Terres Rares moyennes sont alors récupérées avec un mélange HF 1M – HCl 0,1M, qui permet de les éluer totalement, ainsi que les traces de Terres Rares légères qui auraient pu ne pas être éluées par l'HCl 0,05M de la fraction 3. De ce fait, la résine est propre, et réutilisable sans risque pour d'autres échantillons. Cette fraction ne contenant pas de Sm ni de Nd, elle est jetée.

Il reste alors à récupérer la partie du Hf qui est restée sur la colonne AG50-X8 après l'élution des Terres Rares par HNO_3 5M. Le récipient qui contient Zr et Hf séparés sur RE-Spec est placé sous la colonne de résine cationique, et les reliquats de Zr, Hf et Th sont élués par 5 ml d'HNO_3 5M – HF 0,1M.

3) Couplage des deux méthodes à la séparation du Sr

Dans les deux cas, une colonne du matériel de chromatographie d'extraction Sr-Spec (Eichrom) peut être utilisée pour isoler le Sr. Dans le cas du couple BPHA + AG50-X8, la fraction contenant les Terres Rares et le Sr (élution en HNO_3 5M sur AG50-X8) est évaporée à sec, puis reprise dans un petit volume d'HNO_3 5M (100 µl). Elle est alors chargée sur deux colonnes en tandem, l'une contenant 100 µl de RE-Spec (identique à la colonne RE-Spec utilisée après le couple U-TEVA + AG50-X8, voir chapitre A de cette partie), l'autre 100 µl

de Sr-Spec. Après le chargement et un rinçage (4 x 50 µl HNO_3 5M), les deux colonnes sont découplées, et la colonne RE-Spec est traitée comme décrit dans le chapitre A précité. La colonne Sr-Spec est rincé en HNO_3 7M (1 ml), afin d'en éluer le Ba, puis le Sr est élué par HNO_3 0,05M (1,2 ml).

Dans le cas du couple AG50-X8 + RE-Spec, son volume est de 250 µl, et elle est placée sous le tandem des deux autres colonnes, au moment de l'élution-transfert des Terres Rares depuis AG50-X8 vers RE-Spec (figure 3b). En HNO_3 5M, le Ba et surtout le Sr sont retenus sur la colonne Sr-Spec. Après découplage des colonnes, le Ba est élué en HNO_3 7M (0,5 ml), puis le Sr en HNO_3 0,05M (2,5 ml, Pin *et al.*, 1994). Par rapport à ces derniers auteurs, l'élution du Ba est très raccourcie après le découplage des colonnes, car le Ba et le Sr sont élués très tôt sur AG50-X8 (dans les 2 premiers ml de 5M HNO_3), et le reste de la fraction 5M HNO_3 (qui passe sur Sr-Spec) provoque l'élution de la plus grande partie du Ba, tandis que le Sr est majoritairement retenu sur Sr-Spec. La petite fraction d'HNO_3 7M, ajoutée avant l'élution du Sr, sert à donner un sursaut d'efficacité à l'élution des dernières traces de Ba.

Pour la méthode U-TEVA + AG50-X8, nous n'avons pas cherché à séparer le Sr, parce que la colonne AG50-X8, très grosse, ne semblait pas se prêter à la séparation du Sr sans un blanc élevé. De plus, le Sr passe dans ce cas pour l'essentiel dans la fraction d'HNO_3 2M précédant l'élution des Terres Rares en HNO_3 5M, en même temps que beaucoup d'éléments majeurs (Mg, Ca,…), ce qui rend difficile son traitement ultérieur dans de bonnes conditions (présence possible de traces d'acide oxalique, gros volume de reprise, problème de précipités insolubles (oxalates de calcium), etc).

-III- Comparaison des trois méthodes

1) Efficacité et qualité des séparations chimiques

Dans ce paragraphe, nous traiterons des caractéristiques de la séparation chimique, en termes d'efficacité et de qualité (rendements, pureté des éléments cibles et blancs).

a) Rendements, pureté

a-1) Rendements

Les rendements pour les deux méthodes modifiées sont donnés dans le Tableau 38. Pour la méthode U-TEVA + AG50-X8, seules les données semi-quantitatives obtenues au cours du développement de la méthode sont disponibles. Elles nous indiquent toutefois que les rendements sont bons, puisque nous n'avons pas observé de fuite des Terres Rares lourdes dans la fraction d'HNO_3 2M précédant l'élution des Terres Rares en HNO_3 5M.

Figure 3

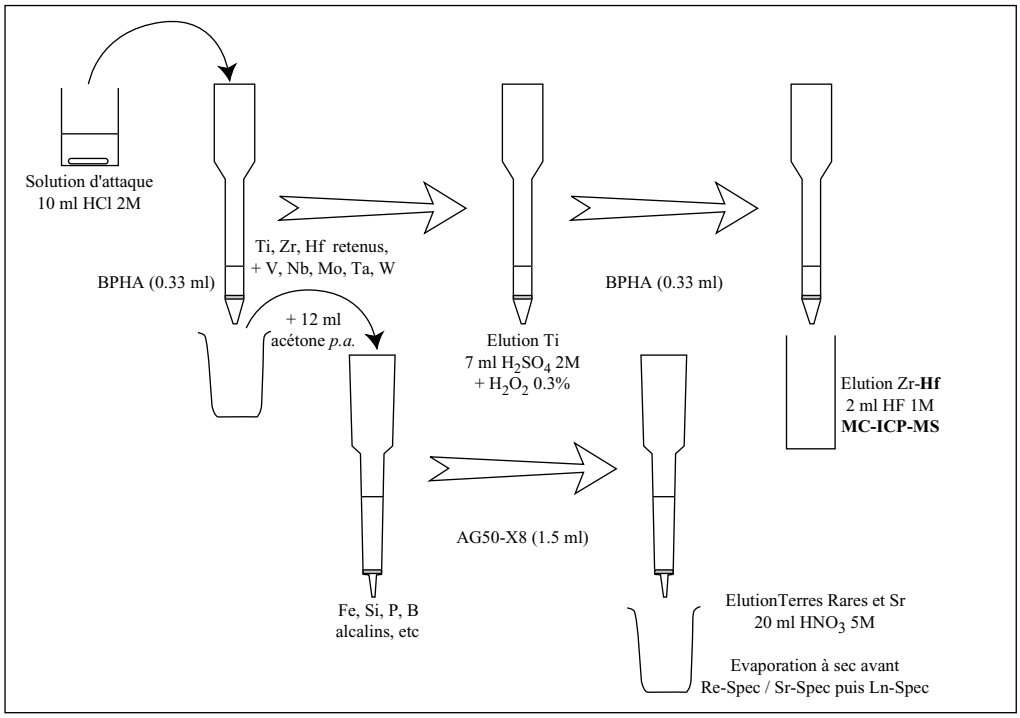
Schéma de principe de la séparation des Terres Rares et du Hf avec les méthodes:

a) BPHA + AG50-X8
et
b) AG50-X8 + RE-Spec

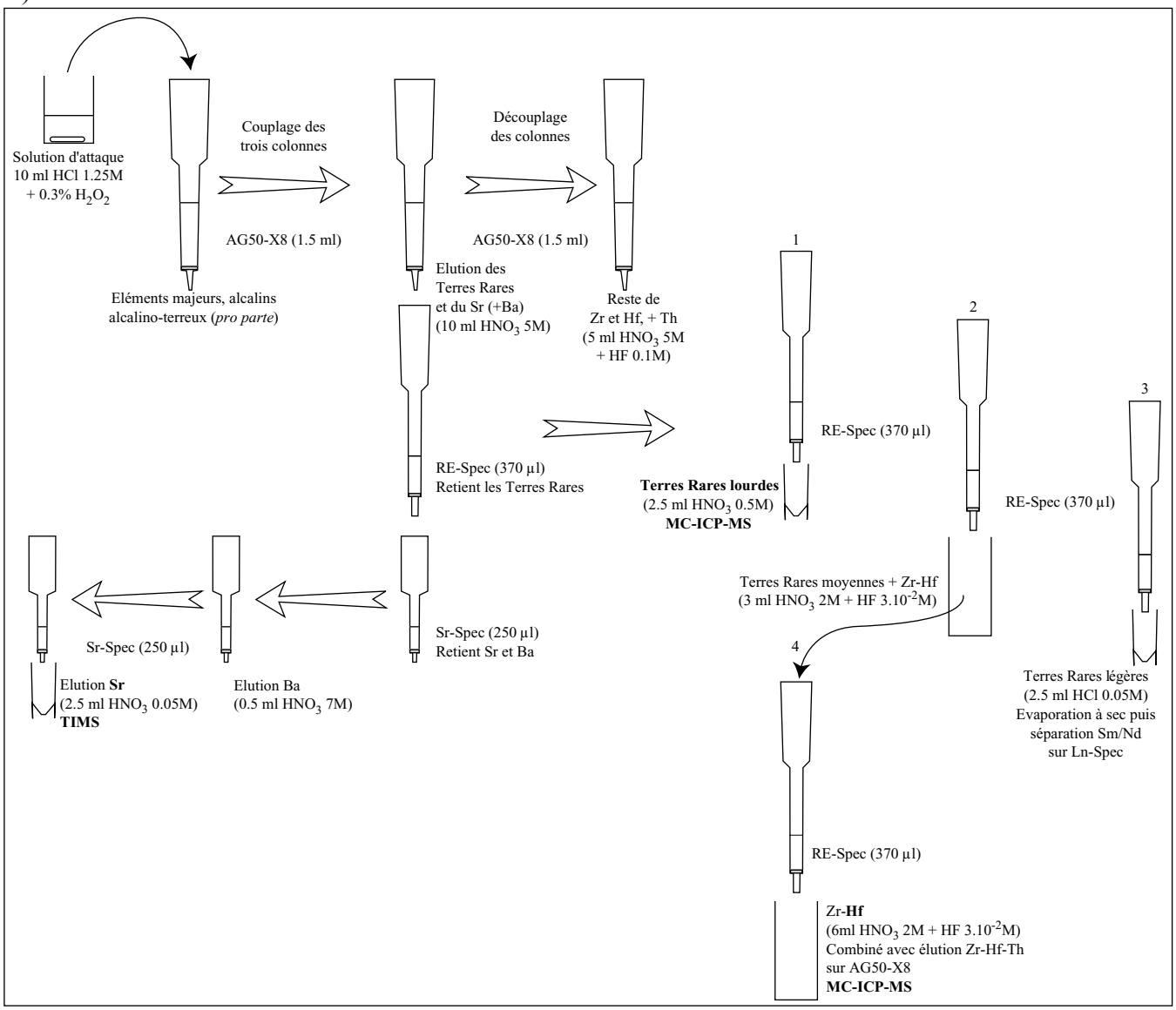
La séparation du Sr (qui se fait sans évaporation intermédiaire avec cette méthode) est également indiquée sur le schéma b).

En gras sont indiqués les éléments analysables dans la fraction associée, ainsi que la technique analytique utilisée.

a)



b)



Nous constatons que l'ensemble des rendements est très satisfaisant, avec des taux de récupération des Terres Rares systématiquement supérieurs à 90%, et souvent à plus de 95%. Les rendements en Zr et Hf sont légèrement inférieurs, surtout dans le cas de BPHA. Ceci est probablement dû à l'hydrolyse partielle de ces éléments dans les solutions d'attaques (surtout avant BPHA, où aucun agent complexant n'assure leur maintien en solution). Une façon d'éviter ce problème serait d'ajouter une petite quantité d'HF dans la solution d'attaque avant BPHA. En effet, cette méthode supporte la présence de traces d'HF (jusqu'à quelques 10^{-2}M), avant que Zr et Hf ne voient leurs rendements d'extraction baisser (X. Yang, communication personnelle). Ceci permettrait de stabiliser la solution (y compris vis-à-vis de la silice), et donc probablement d'augmenter les rendements de Zr et Hf. Pour AG50-X8 + RE-Spec, il ne nous est pas possible de stabiliser la solution avec un autre réactif que l'H_2O_2, et peut-être faudra-t-il envisager d'en augmenter la teneur dans la solution d'attaque (0,5 ou 1%, au lieu de 0,3%).

Quoi qu'il en soit, les rendements calculés ici sont très élevés, et ont permis dans tous les cas de récupérer assez d'analyte pour obtenir un signal mesurable sans problème sur les différents spectromètres utilisés.

Tableau 38: Rendements de Zr, Hf, Nd, Sm et Lu avec les deux méthodes modifiées d'après Yang et Pin (2000, 2002) et Pin et Joannon (2002). Les rendements sont calculés comme le rapport de la teneur mesurée (étalonnage externe, ICP-QMS) à la valeur recommandée (Govindaraju, 1994). La précision de nos mesures est de l'ordre de 5%.

BPHA + AG50-X8	Zr	Hf	Nd	Sm	Lu
RGM-1 A	91	85	97	98	95
RGM-1 B	90	87	97	97	96
RGM-1 C	91	86	98	98	97
W-2 A	92	88	99	99	95
W-2 B	93	85	101	98	98
W-2 C	92	86	99	100	97

AG50-X8 + RE-Spec	Zr	Hf	Nd	Sm	Lu
RGM-1 A	90	92	97	100	102
RGM-1 B	93	97	96	99	96
RGM-1 C	94	95	98	97	95
W-2 A	94	96	96	103	97
W-2 B	95	91	98	98	93
W-2 C	92	90	100	97	90

a-2) Pureté

Le Tableau 39 présente les facteurs de séparation de quatre éléments majeurs vis-à-vis des analytes recherchés (Nd, Sm, Lu et Hf), pour les deux méthodes modifiées. Pour la

méthode U-TEVA + AG50-X8, les facteurs de séparation pour le Hf ont été donnés dans l'article à Analytical Chemistry (voir page 80).

Tableau 39: Facteurs de séparation FS* (Sandell, 1968) pour les deux méthodes modifiées (BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec) vis-à-vis de quatre éléments majeurs, dont deux (Ti et Fe) interfèrent avec la séparation des Terres Rares et/ou du Hf avec la plupart des méthodes actuellement en usage.

BPHA + AG50-X8									
	RGM-1					W-2			
	Mg	Al	Ti	Fe		Mg	Al	Ti	Fe
Nd	0,0017	0,0085	0,0012	0,1459	Nd	0,0077	0,0112	0,0008	0,1774
Sm	0,0020	0,0096	0,0013	0,1651	Sm	0,0072	0,0105	0,0008	0,1663
Lu	0,0019	0,0092	0,0013	0,1575	Lu	0,0095	0,0138	0,0010	0,2195
Hf	0,0061	0,0244	0,0144	0,0997	Hf	0,0002	0,0040	0,0805	0,0136
AG50-X8 + RE-Spec									
	RGM-1					W-2			
	Mg	Al	Ti	Fe		Mg	Al	Ti	Fe
Nd	0,0480	0,0063	0,0198	0,0730	Nd	0,0004	0,0022	0,0024	0,0041
Sm	0,0652	0,0086	0,0268	0,0991	Sm	0,0004	0,0023	0,0026	0,0043
Lu	0,1553	0,0205	0,0640	0,0315	Lu	0,0006	0,0036	0,0039	0,0066
Hf	0,0418	0,0168	0,0057	0,1058	Hf	0,0001	0,0033	0,0004	0,0085

* FS = $[(\text{analyte à séparer})/(\text{élément majeur})]_{\text{échantillon}}/[(\text{analyte séparé})/(\text{élément majeur})]_{\text{fraction analysée}}$, les quantités entrant dans l'équation étant des quantités de matière (Sandell, 1968).

b) Blancs

Les blancs pour les différentes colonnes sont donnés (en pg) dans le Tableau 40.

Nous constatons que, dans l'ensemble, les blancs semblent cohérents, avec un blanc total (attaque + chimie sur les deux colonnes) égal ou légèrement supérieur aux blancs individuels des colonnes. Seul le Lu pour la méthode U-TEVA + AG50-X8 pose un problème manifeste, qui a déjà été traité dans le chapitre précédent. Le protocole expérimental est le suivant: pour chaque colonne, trois blancs indépendants sont réalisés, qui n'impliquent que les réactifs utilisés dans le cas du traitement normal d'un échantillon, ainsi que les étapes d'évaporation. En plus de ces blancs de colonnes individuelles, trois mesures indépendantes du blanc total sont réalisées pour chaque méthode, qui comportent la fusion de 300 mg de $LiBO_2$ dans un creuset en graphite, puis la chimie normale sur les deux colonnes. Les fractions contenant les différents éléments sont évaporées à sec, puis reprises par 0,5 ml d'HNO_3 0,5M pour les fractions de Terres Rares et de Sr, et par le même volume d'HNO_3 0,5M additionné de 10 µl d'HF 0,5M pour les fractions contenant le Hf. Les blancs sont alors mesurés quantitativement par ICP-QMS, en mode Option-S, et sans standard interne, comme cela a été précisé dans le chapitre précédent. Le système d'introduction utilisé est celui décrit dans le chapitre B de la troisième partie de ce manuscrit (micro-nébuliseur pneumatique concentrique + chambre cyclonique chauffée à 70°C).

Tableau 40: Blancs (en pg) des trois méthodes proposées. Pour chaque méthode, chacune des deux colonnes a été testée seule, avec uniquement le blanc de séparation (colonne + acides). Une chimie complète (300 mg de $LiBO_2$ fondus dans un creuset en graphite, puis passage sur les deux colonnes) a été réalisée pour chaque méthode. Tous les blancs ont été réalisés en triple. * Donnée de Le Fèvre et Pin (2001), voir page 80. Les blancs de Sr ne prennent pas en compte les colonnes Sr-Spec décrites dans le paragraphe précédent.

U-TEVA + AG50-X8	Sr	Nd	Sm	Lu	Hf
U-TEVA 1	-	8	10	3	
U-TEVA 2	-	12	16	4	57 ± 15*
U-TEVA 3	-	10	14	3	
AG50 1	338	700	35	*170*	-
AG50 2	130	280	43	*151*	-
AG50 3	135	1200	62	*152*	-
Attaque + séparation 1	558	1000	90	90	-
Attaque + séparation 2	565	1180	96	97	-
Attaque + séparation 3	574	1091	85	52	-

Tableau 40 (suite)

BPHA + AG50-X8	Sr	Nd	Sm	Lu	Hf
BPHA 1	75	99	5	5	33
BPHA 2	92	86	3	5	23
BPHA 3	81	91	7	8	24
AG50 1	693	45	8	18	-
AG50 2	703	43	8	18	-
AG50 3	589	39	9	20	-
Attaque + séparation 1	3709	173	18	21	110
Attaque + séparation 2	3639	173	16	18	86
Attaque + séparation 3	3506	228	12	15	88

Tableau 40 (Suite).

AG50-X8 + RE-Spec	Sr	Nd	Sm	Lu	Hf
AG50 1	725	125	41	38	114
AG50 2	770	125	35	28	142
AG50 3	758	120	33	25	140
RE-Spec 1	-	33	22	2	57
RE-Spec 2	-	43	20	3	59
RE-Spec 3	-	25	24	7	54
Attaque + séparation 1	835	176	40	5	171
Attaque + séparation 2	882	300	34	5	199
Attaque + séparation 3	904	336	26	17	197

Pour les méthodes BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec, les colonnes (conteneurs et résines) sont neuves, et les béchers de récupération des fractions ont été, sauf cas d'incompatibilité chimique avec la fraction recueillie, des vaisselles en polystyrène à usage unique. Tous les récipients (y compris les colonnes) ont été préalablement lavés à l'HCl

(pour les vaisselles servant à la chimie des Terres Rares et du Sr), ou à l'HCl puis à l'HF (pour les vaisselles destinées au Hf).

b-1) Blanc de Nd

Nous constatons que la méthode possèdant le blanc le plus élevé en Nd est celle couplant U-TEVA à AG50-X8 (7,5 ml). Ce résultat paraît logique, dans la mesure où cette méthode utilise une grande quantité de résine cationique (matériel pouvant présenter un certain effet de mémoire vis-à-vis du Nd), et nécessite un grand volume de réactif pour l'élution des Terres Rares (50 ml HNO_3 5M).

Les deux autres méthodes sont pratiquement équivalentes du point de vue du blanc en Nd, en comparaison de celui de la méthode U-TEVA + AG50-X8 (environ 200 pg pour BPHA + AG50-X8 et environ 300 pg pour AG50-X8 + RE-Spec).

Les blancs des deux dernières méthodes sont, de loin, meilleurs que celui de la première, et, dans la mesure où nous avons vu que le blanc de la méthode U-TEVA + AG50-X8 n'est pas rédhibitoire pour la plupart des applications, il est clair que ceux des méthodes BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec sont sans conséquence pour les mesures sur les échantillons géologiques courants.

b-2) Blancs de Sm et Lu

Ici encore, les blancs les plus élevés sont ceux de la méthode U-TEVA + AG50-X8, pour les mêmes raisons que pour le Nd. Toutefois, les écarts avec les deux autres méthodes sont moins importants que pour ce dernier, et, sachant que le but de la séparation du Sm et du Lu est le dosage de ces éléments par DI, la pollution est un facteur moins critique que pour le Sr, le Hf ou le Nd, qui sont séparés en vue de mesures de compositions isotopiques.

Les blancs de Sm et de Lu sont excellents dans les méthodes BPHA + AG50-X8 (environ 20 pg pour Sm et Lu) et AG50-X8 + RE-Spec (respectivement 35 pg et environ 10 pg). Pour la méthode U-TEVA + AG50-X8, les blancs de Sm et Lu sont bons, et sans conséquence sur les dosages par DI, compte tenu de la quantité de matière traitée dans un échantillon moyen (environ 500 ng de Sm et 50 ng de Lu, ce qui implique des blancs représentant de l'ordre de 0,2 et 2 pour mille de l'échantillon, respectivement).

b-3) Blancs de Hf

Pour cet élément, le blanc le plus faible est celui de la méthode U-TEVA + AG50-X8, du fait de la simplicité du schéma de séparation (une seule colonne, peu de réactifs). Le blanc de Hf plus élevé pour la colonne BPHA (environ 90 pg) que pour la colonne U-TEVA provient vraisemblablement du volume important d'H_2SO_4 2M + H_2O_2 0,3% utilisé pour éluer

le Ti avant l'élution du Hf. En effet, dans ce milieu, le Hf n'est pas élué, et nous pouvons donc craindre qu'une partie du Hf éventuellement présent dans l'acide sulfurique ne soit retenu sur BPHA.

Le blanc plus élevé de la méthode AG50-X8 + RE-Spec (environ 150 pg) reflète la complexité du schéma de séparation, les volumes plus importants de réactifs impliqués, et également la nature du bécher utilisé pour récupérer la fraction contenant le Hf. En effet, l'élution de cette fraction nécessite l'utilisation d'HNO_3 5M + HF 0,1M, ce qui impose une évaporation dans un récipient en Téflon. Or, le Téflon possède un effet de mémoire non négligeable vis-à-vis du Hf (C. Pin et X. Yang, communications personnelles). Certains Téflons (dont le PFA) peuvent même être polymérisés à l'aide de catalyseurs au Ti, voire au Zr (Jürgen et Heumann, 1999). L'évaporation d'un mélange HNO_3 – HF dans un tel bécher peut donc s'accompagner de blancs relativement élevés, même si le récipient a été soigneusement lavé à l'HF avant usage.

Quoi qu'il en soit, les blancs de Hf des trois méthodes proposées ici sont tous dans la partie inférieure de la gamme des valeurs de blancs publiées pour cet élément, et ce pour diverses méthodes classiques d'attaque et de séparation (entre moins de 10 pg et plus de 4 ng, voir Le Fèvre et Pin (2001, article en page 80) pour une compilation de ces valeurs). En effet, nos trois méthodes se classeraient deuxième, troisième et septième par ordre de blanc croissant, sur une quinzaine de données publiées. Ces valeurs font que les trois méthodes présentées ici sont utilisables, sans problème lié au blanc, pour la mesure de la CI du Hf.

b-4) Blancs de Sr

L'impossibilité d'obtenir des blancs d'éléments en traces d'un niveau acceptable en utilisant une méthode d'attaque par fusion alcaline, est une idée très ancrée dans la communauté des "géo-analystes". Nous venons de montrer que la fusion alcaline, lorsqu'elle est réalisée avec un fondant soigneusement préparé à partir de précurseurs rigoureusement contrôlés, n'est pas une méthode plus "sale" que l'attaque acide, en tout cas pour des éléments aux caractères chimiques éloignés de ceux des alcalins (Terres Rares, Hf). Ce fait n'était pas immédiatement transposable au Sr, dont nous pouvions craindre qu'il soit présent en quantités significatives dans notre fondant. En effet, ce dernier avait été préparé sans accorder de soin particulier à sa pureté en Sr, puisque nous n'envisagions pas alors de séparer cet élément à partir d'attaques par fusion. Les mesures de blancs de Sr effectuées à l'occasion de cette comparaison des trois méthodes, dont deux facilement couplables à une séparation de ce dernier élément, nous ont montré qu'en fait nos niveaux de blanc étaient compatibles avec l'analyse isotopique du Sr dans les échantillons géologiques courants.

Contrairement à ce que nous pouvions attendre, le blanc de Sr est plus faible avec le couple U-TEVA + AG50-X8 qu'avec les deux autres méthodes. Ce fait peut avoir deux explications. La première est le nombre d'utilisation faite de chaque colonne. En effet, comme nous l'avions précisé dans le chapitre précédent, les blancs de la colonne AG50-X8 post U-TEVA ont été réalisés sur les résines utilisées en routine depuis trois ans pour les séparations d'échantillons. Ces résines, qui ne possèdent par un très fort effet de mémoire pour le Sr, ont donc été très abondamment lavées de cet élément au fil du temps, contrairement aux résines AG50-X8 neuves utilisées avec RE-Spec et BPHA. Cependant, les résines neuves ont été lavées à l'HCl 6M avant usage, et cette explication n'est probablement pas la meilleure.

Le second phénomène est tout simplement la place du Sr dans le profil d'élution. En effet, pour les méthodes BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec, le Sr est élué pour l'essentiel dans la même fraction que les Terres Rares. Ce n'est pas le cas pour la méthode U-TEVA + AG50-X8, où le Sr est en grande partie élué dans la fraction d'HNO_3 2M qui précède la fraction contenant les Terres Rares. Le Sr des blancs ayant été dosé dans la fraction de Terres Rares (puisque c'est cette fraction qui sera traitée pour en extraire le Sr), il est très probable que le blanc de Sr de la colonne AG50-X8 post U-TEVA a été sous-estimé.

Concernant le blanc de Sr des deux autres méthodes (BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec), nous constatons que la colonne AG50-X8 possède un blanc reproductible d'environ 700 pg, quelle que soit la méthode utilisée. Le blanc de Sr n’a pas été mesuré sur RE-Spec, car le Sr n’est pas retenu sur cette colonne, et il aurait donc dû être mesuré dans la fraction de chargement + rinçage sur RE-Spec. Or, cette fraction n’a pas été conservée. Nous pouvons grossièrement estimer que la colonne RE-Spec et l’attaque induisent un blanc de Sr d'environ 130 pg (blanc de chimie + attaque (≈ 880 pg) – blanc AG50-X8 (≈ 750 pg) = 130 pg). La fusion et la colonne RE-Spec ne sont donc pas des contributeurs importants au blanc de Sr. Le blanc de la méthode AG50-X8 + RE-Spec a été mesuré à environ 880 pg, ce qui est acceptable lorsque l'on sait que la plupart des échantillons traités ont des teneurs en Sr de l'ordre de la dizaine de ppm au moins (les plus riches des échantillons couramment traités contenant plusieurs centaines de ppm), soit un minimum de 1 µg de Sr séparé.

En comparaison, le blanc de la méthode BPHA + AG50-X8 est très élevé (plus de 3 ng). Les colonnes AG50-X8 et BPHA sont visiblement hors de cause (voir leur blancs individuels, Tableau 40) et le Sr ne peut donc provenir que de l'attaque et/ou des récipients utilisés pour la mesure du blanc de chimie complète. Les récipients utilisés pour les colonnes de cette méthode ont été identiques pour chaque type de fraction recueillie (c'est-à-dire que les Terres Rares ont été recueillies dans le même type de bécher pour les colonne AG50-X8 seules et pour les colonnes AG50-X8 couplées aux colonnes BPHA, etc). Donc, si les béchers

étaient en cause, nous aurions également un fort blanc de Sr, soit sur la colonne BPHA seule, soit sur la colonne AG50-X8 seule.

La seule source de pollution susceptible d'expliquer ce blanc total de Sr très élevé est l'attaque. Le fondant n'étant visiblement pas la source majeure de cette pollution (voir le blanc d'attaque + chimie sur AG50-X8 + RE-Spec), il ne reste que les creusets en graphite comme responsables de la contamination en Sr. Ceux-ci sont en effet très probablement la cause de cette pollution, car ils étaient neufs au moment de l'attaque réalisée pour la mesure des blancs sur BPHA + AG50-X8. Ensuite, les même creusets ont été réutilisés pour les deux autres méthodes.

Cette expérience nous montre donc que, lors d'un premier usage, les creusets en graphite ne sont pas forcément propres en Sr, et que cette pollution est superficielle, puisqu'elle disparaît au cours de la première fusion (son origine est probablement la poussière de l'atelier de mécanique de l'UMR 6524 où ont été usinés les creusets, et qui est souvent utilisé pour l'usinage de pièces en céramiques de diverses natures (talc, pyrophyllite, etc)). Il faudra tenir compte de cette observation à l'avenir, et réaliser une "attaque à blanc" dans chaque creuset neuf avant d'y traiter des échantillons que l'on destine à l'analyse isotopique du Sr.

Mis à part ce problème de blanc de creuset neuf, la méthode BPHA + AG50-X8 possède un blanc de Sr tout à fait acceptable, et proche de celui de la méthode AG50-X8 + RE-Spec, si l'on en juge par la somme des contributions (BPHA ≈ 80 pg + AG50-X8 ≈ 700 pg + attaque (base AG50-X8 + RE-Spec) ≈ 130 pg = 910 pg environ).

2) Compositions isotopiques du Hf, du Nd et du Sr

Afin de démontrer leur possibilités d'applications concrètes, nous avons, pour les trois méthodes, mesuré les compositions isotopiques du Hf (MC-ICP-MS) et du Nd (TIMS) sur des matériaux de référence (standards de roches). Nous avons également mesuré les compositions isotopiques du Sr des mêmes standards pour les méthodes BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec. Les mesures sont données dans le Tableau 41.

Nous constatons que l'ensemble des valeurs est cohérent, même si certaines mesures font figure d'exception (par exemple le Nd de RGM-1 B par la méthode U-TEVA + AG50-X8, ou celui de W-2 A par la méthode BPHA + AG50-X8). Ces mesures apparaissant légèrement hors gamme ne sont pas le fait d'une méthode plus qu'une autre, ce qui nous laisse penser qu'il s'agit soit de problèmes d'hétérogénéité des standards, soit de contamination accidentelle, soit encore de problèmes de spectrométrie. Nous pouvons donc conclure qu'aucune de nos méthodes n'est incompatible avec les mesures spectrométriques du Hf, du Nd ou du Sr, en ce sens qu'elles ne présentent pas de problème de pureté ni d'interférence (par

de masses organiques). A partir de ce constat, et sous réserve d'assurer des niveaux de blancs corrects, aucune méthode n'est préférable à une autre sur la base des seuls résultats de CI du Hf, du Nd ou du Sr.

Tableau 41: Mesure des CI de Sr, Nd et Hf sur les standards RGM-1 et W-2 (USGS), après séparation par les trois méthodes proposées. Pour la méthode U-TEVA + AG50-X8, la CI du Sr n'a pas été mesurée (voir texte), et le standard W-2 n'a pas été mesuré en Nd.

Méthode U-TEVA + AG50-X8.

	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\pm 2\sigma_m$	$^{176}Hf/^{177}Hf$	$\pm 2\sigma_m$
RGM-1 A	0,512784	7	0,283011	5
RGM-1 B	0,512809	9	0,283018	6
RGM-1 C	0,512793	7	0,283006	6
W-2 A			0,282718	6
W-2 B			0,282745	9
W-2 C			0,282719	9

Tableau 41 (suite): Méthode BPHA + AG50-X8.

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\pm 2\sigma_m$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\pm 2\sigma_m$	$^{176}Hf/^{177}Hf$	$\pm 2\sigma_m$
RGM-1 A	0,704297	9	0,512788	6	0,283031	10
RGM-1 B	0,704292	10	0,512791	8	0,282992	9
RGM-1 C	0,704295	10	0,512785	7	0,283026	10
W-2 A	0,707000	9	0,512532	7	0,282762	9
W-2 B	0,707001	9	0,512520	9	0,282739	10
W-2 C	0,707001	10	0,512518	8	0,282717	10

Tableau 41 (suite): Méthode AG50-X8 + RE-Spec.

	$^{87}Sr/^{86}Sr$	$\pm 2\sigma_m$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\pm 2\sigma_m$	$^{176}Hf/^{177}Hf$	$\pm 2\sigma_m$
RGM-1 A	0,704187	11	0,512798	5	0,283017	4
RGM-1 B	0,704185	10	0,512793	6	0,282995	6
RGM-1 C	0,704184	11	0,512790	6	0,283028	5
W-2 A	0,706981	13	0,512512	8	0,282765	5
W-2 B	0,706973	15	0,512518	6	0,282746	5
W-2 C	0,706977	11	0,512513	6	0,282768	5

3) Ergonomie des méthodes et durée totale des séparations

Si les trois méthodes proposées sont équivalentes du point de vue du temps de travail (chacune permet la séparation des fractions recherchées moyennant une journée de travail normale), elles ne le sont pas du point de vue de l'ergonomie. Les méthodes U-TEVA + AG50-X8 et BPHA + AG50-X8 sont relativements équivalentes, puisqu'elles permettent de pratiquer l'élution des éléments retenus (Zr, Hf) pendant le temps du chargement et du rinçage

de la colonne suivante (AG50-X8). Il n'y a pas de retour sur une colonne, ni de fraction éluée en partie sur chacune d'elles.

La méthode AG50-X8 + RE-Spec est plus inconfortable, dans la mesure où elle nécessite d'utiliser la même colonne deux fois (pour séparer Zr et Hf des Terres Rares moyennes, tout au moins avec le lot de résine RE-Spec que nous avons utilisé), avant de terminer l'élution des mêmes éléments, restés sur AG50-X8. Ces élutions croisées entraînent un grand nombre de manœuvres des béchers et des colonnes, ce qui augmente le risque d'accident (perte d'une fraction, interversion des échantillons, pollution).

4) Compatibilité avec l'attaque acide

Nous avons déjà évoqué l'utilisation de la méthode U-TEVA + AG50-X8 après des attaques acides, suivies d'un traitement à l'acide orthoborique (H_3BO_3) en étuve. Ce traitement présente cependant une grande sensibilité aux conditions d'attaque et à la chimie de l'échantillon, comme nous l'ont indiqué quelques échecs de traitement de grenats par cette voie. La méthode AG50-X8 + RE-Spec est utilisable après attaque acide, puisque c'est ce mode d'attaque qui a été utilisé par Pin et Joannon (2002), dont nous avons modifié le protocole. Toutefois, pour obtenir de bons rendements, il est nécessaire de pratiquer un traitement à l'acide perchlorique long, et vraisemblablement peu propice au maintien d'un bon niveau de blanc. Peut-être serait-il possible d'écourter ce traitement grâce a un protocole de complexation de l'HF par l'acide borique, inspiré de celui utilisé avant U-TEVA. Ceci n'a pas été essayé, faute de temps.

Concernant BPHA + AG50-X8, il semble, *a priori*, que le couplage à l'attaque acide possède de bonnes chances de réussite, dans la mesure où cette méthode est la seule qui possède une tolérance certaine vis-à-vis du fluor au cours de l'extraction de Zr et Hf (voir Yang et Pin (2000 et 2002) pour des exemples de séparation sur BPHA après attaques acides). Ceci relâche l'obligation, incontournable avec les autres schémas, de débarrasser totalement l'échantillon du fluor (ou au minimum de le masquer) avant la séparation.

5) Etapes de séparation supplémentaires nécessaires avant l'analyse

En comparant les figure 3a et b, ainsi que la figure 1 page 91, nous constatons que, suite aux séparations par les méthodes U-TEVA + AG50-X8 et BPHA + AG50-X8, nous n'obtenons qu'une seule fraction prête à être analysée (celle contenant le Hf, destinée à l'analyse par MC-ICP-MS). La fraction de Terres Rares (± Sr) extraite de l'échantillon au terme de chacun de ces couples de colonnes doit en effet être évaporée à sec, puis reprise et scindée en deux au niveau des Terres Rares moyennes (colonne RE-Spec de 100 µl) pour livrer d'une part une fraction contenant le Lu (analysable par MC-ICP-MS), et d'autre part,

une fraction contenant Sm et Nd. Dans le cas de BPHA + AG50-X8, il est possible d'isoler également le Sr à ce moment.

Dans les deux cas, il faudra ensuite séparer Sm et Nd sur Ln-Spec. Le travail de séparation est donc loin d'être terminé après les deux premières colonnes, puisqu'il faut compter encore deux jours de travail avant d'obtenir tous les éléments recherchés sous une forme analysable en TIMS.

Dans le cas de AG50-X8 + RE-Spec, nous obtenons sans évaporation intermédiaire, et en une seule journée de travail, une fraction contenant le Hf, une fraction de Terres Rares lourdes contenant le Lu, et une fraction de Sr, toutes prêtes pour l'analyse spectrométrique. Le seul travail de séparation restant à faire consistera à séparer Sm et Nd à partir de la fraction de Terres Rares légères, ce qui ne nécessite que l'usage de la colonne Ln-Spec au cours d'une deuxième journée (mais avec seulement quelques dizaines de minutes de présence cumulées sur la colonne).

En récapitulant, les deux méthodes U-TEVA + AG50-X8 et BPHA + AG50-X8 nous donnent accès aux quatre (cinq avec le Sr) éléments recherchés en trois jours, à l'aide de quatre colonnes (dont deux en ligne), et avec deux stades d'évaporations intermédiaires. Toutefois, le deuxième stade de venue à sec pourrait être supprimé, grâce à l'élution directe des Terres Rares légères sur Ln-Spec (depuis RE-Spec). Cette configuration permettrait de réduire la durée totale des séparations à deux journées, mais maintient le nombre de colonnes à quatre pour Sm et Nd, dans le cas où leurs analyse spectrométrique se fait en TIMS.

La méthode AG50-X8 + RE-Spec nous permet de séparer les cinq éléments en deux jours seulement (au maximum), avec un seul stade d'évaporation intermédiaire. Dans ce cas, il n'est pas envisageable d'éluer les Terres Rares légères directement sur Ln-Spec, car le volume nécessaire à leur élution depuis RE-Spec est trop important (2,5 ml HCl 0,05M). Le nombre de colonne pour obtenir Sm et Nd est de trois seulement, dont deux en ligne.

-IV- Discussion

Nous avons évalué trois méthodes nouvelles et performantes pour la séparation du Hf et des Terres Rares en vue d'applications géochimiques et géochronologiques. Deux de ces méthodes sont de surcroît susceptibles d'être couplées à la séparation du Sr, pour des applications de traçage géochimique. Les trois méthodes sont plus performantes que les schémas de séparation actuellement utilisés dans la plupart des laboratoires (et tous dérivés, avec des amélioration conséquentes, des schémas de Patchett et Tatsumoto (1980), Salters et Hart (1991) ou Salters (1994)), en ceci qu'ils donnent accès à une fraction de Hf analysable par MC-ICP-MS en une seule colonne (U-TEVA + AG50-X8 et BPHA + AG50-X8) ou deux colonnes couplées, sans évaporation intermédiaire (AG50-X8 + RE-Spec). De plus, les trois

méthodes décrites ici n'utilisent pas de réactifs dangereux (HF) à haute concentration, ni en grandes quantités, ni de réactifs difficiles à évaporer ou incompatibles avec l'analyse par MC-ICP-MS, tel que l'acide sulfurique (voir *a contrario* les schémas de Salters et Hart (1991) et Barovich *et al.* (1995)). Aucun des schémas proposés dans notre étude ne comprend d'alternance de réactifs mutuellement incompatibles d'une colonne à l'autre (par exemple HCl, puis H_2SO_4, (Barovich *et al.*, 1995), ou HF puis HCl, (Salters, 1994)). Enfin, les trois méthodes proposées sont rapides en comparaison avec les autres schémas de séparation du Hf et des Terres Rares actuellement publiés (au maximum trois jours, attaque incluse, contre deux (voire trois) semaines pour la plupart des autres méthodes (A. Agranier, communication personnelle).

La comparaison de nos trois méthodes avec les techniques publiées semble donc être à l'avantage des premières, et nous allons maintenant déterminer quels sont les points forts de chacune.

Les trois méthodes proposées sont assez comparables du point de vue des blancs et des rendements, avec toutefois un net avantage aux méthodes BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec, en ce qui concerne les blancs de Terres Rares (en particulier Nd).

L'ergonomie des deux méthodes U-TEVA + AG50-X8 et BPHA + AG50-X8 est bonne, avec des schémas d'élution simples et directs. L'utilisation de AG50-X8 + RE-Spec est plus complexe, et son schéma d'élution est quelque peu contourné. Cela ne serait pas le cas si la résine RE-Spec que nous avons utilisée s'était comportée conformément aux observations de Huff et Huff (1993) et Pin et Joannon (2002). Il est donc possible que, avec un lot de résine récent, ce schéma d'élution complexe soit largement simplifié, ce qui rendrait cette méthode aussi directe que les autres.

Concernant la compatibilité avec l'attaque acide, il semble, *a priori*, que la colonne BPHA soit la plus indiquée pour ce type d'attaque, sachant que c'est la seule qui supporte la présence de traces d'HF pour l'extraction du Hf (des rendements quasiment quantitatifs de Zr et Hf ont été obtenus pour cette méthode après attaque acide, Yang et Pin, 2002). La méthode AG50-X8 + RE-Spec est compatible avec l'attaque acide, selon les données de Pin et Joannon (2002), mais au prix d'un traitement perchlorique long (lequel a d'ailleurs été la cause du développement d'une attaque par fusion alcaline). La méthode U-TEVA + AG50-X8 s'étant montrée très sensible à la nature des échantillons (et en particulier aux conditions d'attaque plus ou moins fortes nécessaires pour dissoudre celui-ci), elle ne peut être utilisée avec confiance après une attaque acide, et doit donc être écartée dans ce cas, du moins dans l'état actuel de nos connaissances.

Les trois méthodes proposées sont pratiquement équivalentes également en terme de durée de la séparation, sachant que le temps de passage total (incluant RE-Spec (± Sr-Spec) et

Ln-Spec) sur U-TEVA + AG50-X8 et BPHA + AG50-X8 (trois jours) peut être ramené au niveau de celui sur AG50-X8 + RE-Spec (deux jours), moyennant l'élution directe des Terres Rares légères depuis RE-Spec sur Ln-Spec. Le nombre de colonnes n'est cependant changé pour aucune des méthodes, et reste à quatre (pour Sm et Nd, lorsqu'ils sont analysés en TIMS) pour les deux premières, et à trois pour la dernière.

Cet avantage en nombre de colonnes est dû au fait que la méthode AG50-X8 + RE-Spec est en quelque sorte "auto-nettoyante" vis-à-vis des alcalino-terreux. En effet, dans les deux autres méthodes, après élimination du Fe sur résine cationique, les Terres Rares et les alcalino-terreux sont élués en même temps, dans un grand volume de réactif (20 ou 50 ml d'HNO_3 5M). Ceci implique une purification ultérieure des Terres Rares, sur une petite colonne RE-Spec (100 µl). Au contraire, avec la méthode AG50-X8 + RE-Spec, la séparation du Fe sur résine cationique est suivie d'une élution directe des autres éléments sur RE-Spec, réalisant une séparation en ligne des Terres Rares et des alcalino-terreux.

Un autre point de comparaison important entre les trois méthodes est la stabilité des colonnes, et surtout leur reproductibilité dans le temps. En effet, parmi les trois méthodes, deux (U-TEVA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec) utilisent des résines commercialisées par Eichrom, dont la stabilité dans le temps ne semble pas assurée, ce qui pose problème pour la reproductibilité à long terme des schémas de séparation. De plus, ces matériels sont chers, et beaucoup de laboratoires hésitent à les employer, par crainte de ne pas pouvoir les réutiliser (effets de mémoire). La dernière méthode (BPHA + AG50-X8) utilise d'une part une résine cationique conventionnelle, dont l'usage est très répandu, et qui, probablement, inspire moins de méfiance à la plupart des utilisateurs. La même méthode utilise, d'autre part, un colonne de chromatographie d'extraction qui est "faite maison", à partir de réactifs aisément disponibles. Les caractéristiques de cette colonne sont donc contrôlées par l'utilisateur, qui ne dépend plus d'un fournisseur de matériel "prêt à l'emploi", tel que Eichrom. Le coût bien moindre d'une telle "résine faite maison" autorise l'usage unique de chaque colonne, sous réserve de pouvoir laver et réutiliser le support de l'extractant, qui, dans le cas de BPHA, est le composant le plus cher de la colonne. Ce lavage est possible grâce à un solvant approprié (chloroforme dans le cas de la BPHA), lequel solvant peut être recyclé et réutilisé pour le même usage, comme nous avons pu le constater au cours d'un premier essai de lavage du support de nos colonnes BPHA.

Du point de vue de l'environnement, préoccupation de plus en plus présente dans les laboratoires, la méthode U-TEVA + AG50-X8 est celle produisant le plus grand volume d'effluents toxiques (20 ml HNO_3 2M, 50 ml HNO_3 5M, plus l'acide oxalique), mais il s'agit de réactifs qui pourraient être aisément distillés et recyclés, sauf l'acide oxalique. De plus, cette méthode n'emploie aucun solvant organique (acétone, chloroforme). Les deux autres

méthodes emploient des volumes de réactifs réduits, mais utilisent également des quantités importantes de solvants organiques (acétone pour les deux, ainsi que chloroforme pour BPHA + AG50-X8). L'usage de réactifs mixtes (HNO_3 – HF, HCl – acétone) par ces deux méthodes rend un éventuel recyclage plus difficile, contrairement à la méthode U-TEVA + AG50-X8, qui n'utilise que des réactifs purs.

En terme de coût, la méthode la plus onéreuse est certainement U-TEVA + AG50-X8, qui combine l'utilisation d'un matériel d'extraction coûteux à de grands volumes de réactifs. La plus avantageuse est probablement BPHA + AG50-X8, du fait de l'absence de ces matériels commerciaux onéreux dans le schéma. Cependant, elle utilise des volumes de réactifs supérieurs à ceux de AG50-X8 + RE-Spec, et l'utilisation du chloroforme pour la fixation de la BPHA sur le support Amberchrom-CG 71md augmente le coût de fabrication de la résine. Il est donc probable que, du point de vue financier, BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec se valent à peu de chose près.

-V- Conclusions

Au terme de cette comparaison (que nous espérons aussi complète que possible), il semble que la méthode la moins attrayante soit U-TEVA + AG50-X8, essentiellement à cause du blanc de Nd qui lui est associé, et à cause de la difficulté de la coupler à l'attaque acide (comportement parfois négatif lorsqu'une attaque par l'HF est utilisée, en particulier pour la dissolution sélective de grenats contenant des inclusions de zircons). De plus, il est délicat de l'utiliser pour la séparation du Sr, en vue des mesures de CI de cet élément. Enfin, c'est probablement la méthode la plus coûteuse, en termes à la fois de coût et de pollution environnementale. Cependant, cette méthode ayant été la première à être développée dans notre laboratoire, dans le cadre d'un schéma intégrant Sm-Nd et Lu-Hf, c'est celle que nous avons le plus utilisée jusqu'à présent.

Les deux autres méthodes (BPHA + AG50-X8 et AG50-X8 + RE-Spec) sont pratiquement équivalentes sur la plupart des points de comparaison, et leur usage, outre l'indépendance recherchée par l'utilisateur vis-à-vis des fournisseurs de matériels de chromatographie d'extraction prêts à l'emploi, dépendra essentiellement de l'objectif choisi. Les deux cas où l'une des méthodes l'emporte sur l'autre sont les suivants:

* Combinaison à une attaque acide (avantage supposé à la méthode BPHA + AG50-X8)
* Maximisation du nombre de fractions analysables séparées sans évaporation (avantage à la méthode AG50-X8 + RE-Spec).

C Mesure des coefficients de partage des Terres Rares et de l'Y en milieux HNO_3 et HNO_3 – acide oxalique sur le matériel de chromatographie d'extraction RE-Spec

-I- Introduction

Au cours ce travail, j'ai exploré un certain nombre de schémas de séparation chimique différents, en vue de différentes applications. Un de ces schémas m'a conduit à mesurer les coefficients de partage des Terres Rares et de l'Y sur le matériel de chromatographie d'extraction RE-Spec, fourni par Eichrom. Ce matériel a déjà été cité plusieurs fois au cours de ce travail, et ses caractéristiques ne seront pas répétées ici. Les coefficients de partage des Terres Rares sur RE-Spec en milieux nitrique ou chlorhydrique avaient été mesurés par Huff et Huff (1993), sauf en ce qui concerne l'Yb et le Lu.

Nous avons constaté que l'extrapolation des valeurs de K_d des Terres Rares lourdes mesurés par Huff et Huff (1993) ne permettait pas de prévoir correctement le devenir de l'Yb et du Lu sur RE-Spec. En effet, les prévisions que nous faisions concernant la rétention de ces deux Terres Rares lourdes étaient toujours biaisées vers le haut, laissant supposer que nos K_d estimés étaient trop élevés. De plus, dans l'optique de développer une voie de séparation des Terres Rares pour leur dosage dans les échantillons géologiques, nous voulions savoir quel était exactement l'effet de la présence d'acide oxalique ($H_2C_2O_4$) sur la rétention des Terres Rares par RE-Spec, en vue d'utiliser ses propriétés d'agent complexant pour améliorer la sélectivité de l'extraction des Terres Rares vis-à-vis d'éléments interférants (Fe et Ti). En effet, nous observions, dans un milieu contenant de l'acide oxalique, une fuite qui nous semblait précoce de ces éléments depuis la colonne RE-Spec, dans un milieu où la normalité d'acide nitrique aurait dû permettre leur rétention. Ces observations nous ont conduit à mesurer systématiquement les coefficients de partage des Terres Rares sur RE-Spec, en milieu nitrique de normalité variable, et avec différentes concentrations en acide oxalique.

-II- Protocole expérimental

Pour la mesure des coefficients de partage, nous avons utilisé la méthode dite "en batch". Cette méthode consite à mettre en contact, dans le milieu d'échange, la résine et les analytes en quantités connues, puis à séparer les deux phases (solide et liquide) après un temps de mise à l'équilibre. La quantité d'analyte restant dans la phase liquide est dosée, puis le coefficient de partage est calculé par la relation suivante:

$K_d = \frac{C_r}{C_l}$, où C_r représente la concentration dans la résine à l'équilibre, et C_l, celle dans le liquide à l'équilibre.

Le protocole est le suivant:

Une solution de normalité en HNO_3 connue et contenant une quantité connue de chacun des éléments est préparée, puis ajoutée en pesée sur la résine sèche, préalablement pesée.

Le mélange est doucement agité pendant environ 20 minutes, puis laissé à décanter 15 minutes. Une fraction du surnageant est prélevée et centrifugée, pour éviter que des billes de résines en suspension ne viennent soit boucher le nébuliseur au cours de l'analyse, soit fausser les résultats si elles atteignaient le plasma en même temps que le liquide.

Une aliquote du surnageant est diluée en pesé avec une solution contenant les standards internes, puis analysée quantitativement par étalonnage externe – ICP-QMS, ce qui nous donne directement la concentration des éléments dans le liquide à l'équilibre C_l, en $\mu g.g^{-1}$.

La concentration de chaque élément dans le solide à l'équilibre C_r est calculée en divisant la quantité de cet élément qui n'est plus dans le liquide suite à la mise à l'équilibre par le poids de résine sèche. Connaissant la concentration initiale dans le liquide de chaque élément, et sa concentration dans le même liquide après équilibrage, il est aisé de calculer la quantité de matière qui a été retenue par la résine, selon l'équation:

$$Masse_{élément\ retenue}\ (\mu g) = (C_{l,\ initiale} - C_{l,\ mesurée})(\mu g.g^{-1}) * Pds_{liquide}\ (g)$$

La concentration dans la résine à l'équilibre C_r vaut donc:

$$C_r\ (\mu g \cdot g^{-1}) = \frac{Masse_{élément-retenu}\ (\mu g)}{Pds_r\ (g)}$$

-III- Résultats

Nous avons mesuré les coefficients de partage des Terres Rares et de l'Y sur RE-Spec pour des normalités d'acide nitrique de 0,2, 0,5, 1, 2, 3, 5 et 7M (acide nitrique seul), ainsi qu'avec 5 et 10% en poids d'acide oxalique aux concentrations 0,5, 1, 2 et 3M HNO_3. Les valeurs trouvées sont présentées ci-dessous, et la figure 4 présente les mêmes données en graphique log-log, ainsi que les mesures de Huff et Huff (1993), en acide nitrique seul.

Tableau 42: Coefficients de partage mesurés pour les Terres Rares et l'Y sur RE-Spec, à différentes normalités d'HNO_3, seul et en présence d'acide oxalique. (*) Les mesures pour les Terres Rares lourdes (Tb ◊ Lu et Y) en HNO_3 0,5M étaient incohérentes avec les données à 0,2M et avec les données de Huff et Huff (1993), par suite d'une erreur de manipulation. En effet, les coefficients de partage à cette normalité ont été mesurés à part des autres, et la fraction de liquide à l'équilibre a été évaporée à sec avant l'analyse quantitative. Il est probable que les Terres Rares lourdes n'ont pas été totalement redissoutes suite à cette venue à sec, entraînant le calcul de coefficients de partage trop élevés. Les valeurs données sont estimées justes à ± 10%.

Normalité HNO_3	0,2M	0,5M	1M	2M	3M	5M	7M
Y	7	*	21	30	42	73	144
La	50	74	171	143	129	105	88
Ce	81	133	268	235	217	180	155
Pr	89	139	304	256	243	218	201
Nd	81	132	277	234	231	214	201
Sm	77	133	248	224	222	248	282
Eu	60	119	191	195	186	220	273
Gd	35	87	117	129	125	155	203
Tb	23	*	88	105	115	156	230
Dy	18	*	67	95	102	145	226
Ho	11	*	41	76	87	114	190
Er	7	*	27	48	71	98	174
Tm	5	*	19	55	82	91	176
Yb	3	*	14	22	36	75	148
Lu	4	*	12	18	28	56	118

	5 % Pds $H_2C_2O_4$				10 % Pds. $H_2C_2O_4$			
Normalité HNO_3	0,5M	1M	2M	3M	0,5M	1M	2M	3M
Y	11	10	19	49	11	6	12	28
La	6	27	79	104	4	10	55	90
Ce	6	37	123	167	3	14	82	139
Pr	6	37	133	182	3	13	84	153
Nd	6	34	119	171	2	10	74	141
Sm	4	29	105	166	2	9	67	130
Eu	4	24	86	141	2	7	52	106
Gd	4	17	60	100	2	6	36	73
Tb	5	14	52	100	3	5	31	70
Dy	4	12	40	82	5	6	23	60
Ho	8	9	28	68	5	7	17	45
Er	9	9	22	55	6	6	12	35
Tm	15	7	17	47	12	7	10	30
Yb	16	9	17	42	15	7	8	26
Lu	17	8	13	38	9	6	6	16

-III- Discussion

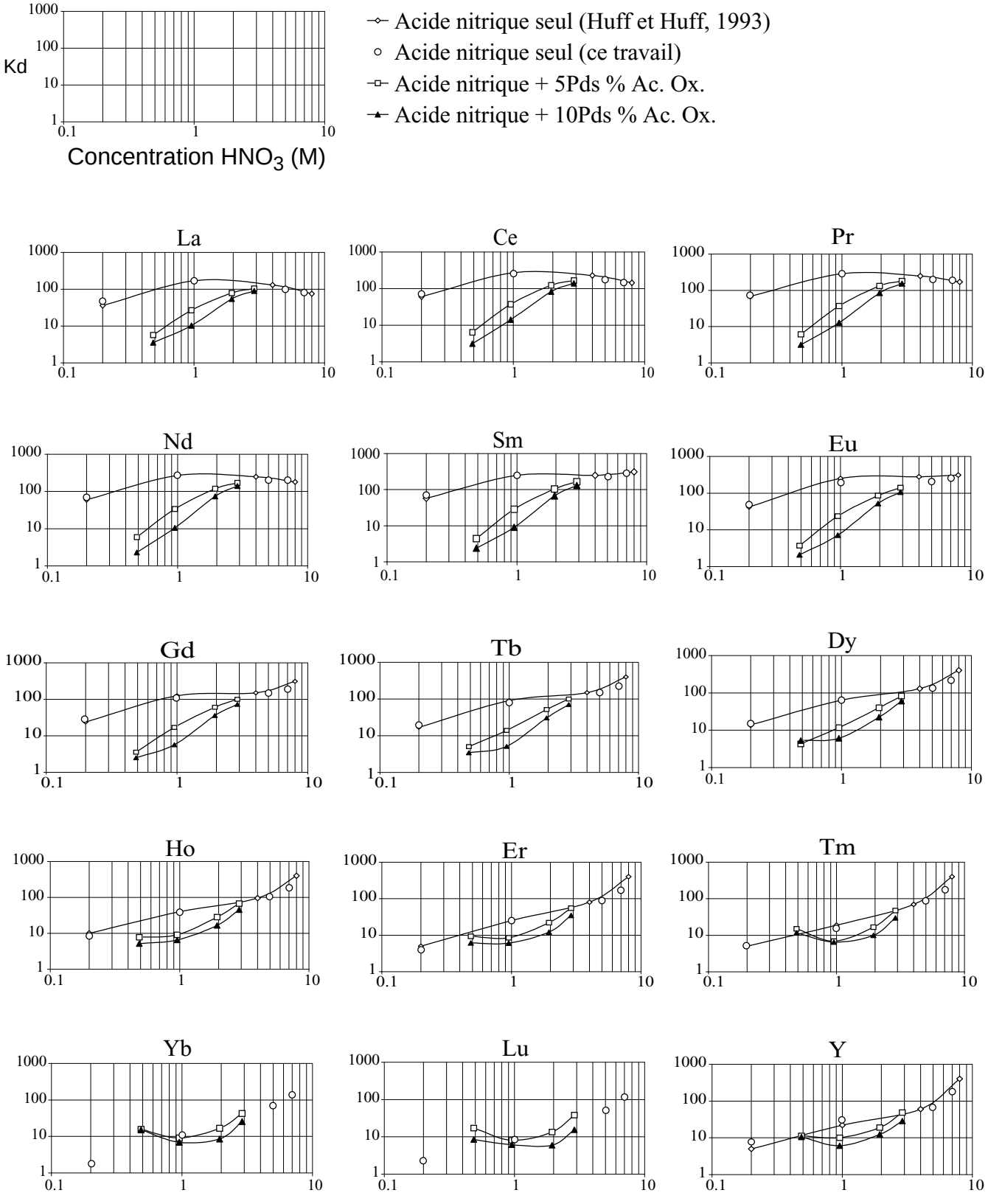
Nous constatons (figure 4) que nos données sont tout à fait cohérentes avec celles obtenues par Huff et Huff (1993), ce qui valide notre protocole expérimental pour la mesure des coefficients de partage. Nous constatons également que l'ajout d'acide oxalique présente essentiellement une action sur les Terres Rares légères, dont il fait fortement baisser les coefficients de partage dans les solutions faiblement et moyennement concentrées en HNO_3 ($\leq$ 3M). Au delà de 3M HNO_3 (et ce, pour toutes les Terres Rares et l'Y) les courbes de variation de K_d en présence d'acide oxalique se branchent sur les courbes représentant le milieu nitrique seul. Ce phénomène est lié à l'efficacité décroissante de l'acide oxalique comme complexant des Terres Rares avec l'augmentation de la concentration en acide de la solution. La diminution de la capacité des ligands à se lier aux espèces présentes dans la solution, en fonction de l'augmentation du caractère acide du milieu, est bien connu en chimie (voir par exemple (Perrin, 1979). L'origine de ce phénomène est la protonation des molécules de ligand dans un milieu très acide, ce qui empêche la libération du ligand sous sa forme ionique (active), et le rend donc inopérant. La sensibilité des différents complexants à la protonation dépend de la constante de dissociation de la molécule (caractérisé par son pK_a).

La concentration en acide oxalique joue également un rôle, et nous constatons que l'ajout de 10% en poids de cet agent complexant entraîne une baisse des K_d plus importante que son ajout à une teneur de 5% en poids.

Les courbes de K_d en présence d'acide oxalique montrent une évolution intéressante, depuis les Terres Rares légères vers les Terres Rares lourdes. Dans le premier groupe, les K_d diminuent constamment des fortes normalités d'acide (efficacité de complexation moindre) vers les milieux plus dilués. Dans ce groupe, l'action de l'acide oxalique est clairement exprimée par une baisse des K_d par rapport à un milieu nitrique seul. Puis, progressivement, nous voyons apparaître une forme en cuillère, qui se creuse franchement à partir de l'Ho. Dans le cas de l'Er, du Tm, de l'Yb, du Lu et de l'Y, la courbure est si prononcée que les K_d en présence d'acide oxalique présentent un minimum vers 1M HNO_3, puis remontent lorsque la concentration en acide nitrique diminue. Pour Tm, Yb et Lu, les K_d à 0,5M HNO_3 + acide oxalique (à 5 ou 10% en poids) sont même supérieurs à ceux en acide nitrique pur. Nous manquons de données pour finir de tracer les courbes, et il est difficile de savoir si, à plus faible normalité d'acide nitrique, les courbes en présence d'acide oxalique vont continuer à monter vers de plus grandes valeurs de K_d, ou au contraire amorcer une nouvelle inflexion vers le bas, pour rejoindre les valeurs en milieu nitrique pur.

Figure 4

Coefficients de partage des Terres Rares et de l'Y sur RE-Spec, en milieux nitrique et nitrique - oxalique.



-IV- Conclusion

Nous avons acquis, au cours de ces campagnes de mesure des coefficients de partage des Terres Rares et de l'Y sur RE-Spec, des données nouvelles concernant le comportement de ces éléments vis-à-vis de RE-Spec en présence d'acide oxalique. Nous avons également confirmé les résultats de Huff et Huff (1993) en acide nitrique seul.

Le temps nous a manqué pour faire de ces données fondamentales une exploitation qui débouche sur un protocole de séparation établi et reproductible. Toutefois, nous avons obtenu d'intéressants résultats préliminaires sur un standard propre au laboratoire (basalte de Laguiole), et nous espérons pouvoir confirmer le potentiel du masquage du Fe par l'acide oxalique dans le cas de la séparation des Terres Rares à l'aide de RE-Spec.

TROISIEME PARTIE:

Techniques analytiques, développements et utilisations

A Mesure simultanée de la CI du Nd et du rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ par MC-ICP-MS

-I- Introduction

Pour les applications géochronologiques ou le traçage géochimique (correction d'âge), il est nécessaire de déterminer avec précision et justesse les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$. Depuis les travaux pionniers dans ce domaine, les valeurs les plus précises sont obtenues par une combinaison de CI-DI du Nd et de DI du Sm sur une même prise d'échantillon, avec un traceur mixte Sm-Nd. Jusqu'à très récemment, les mesures étaient faites en TIMS, après purification du Sm et du Nd. Cette méthode nécessite un long travail de préparation (séparation chimique, construction des filaments, dépôt des fractions purifiées de Sm et Nd, deux analyses spectrométriques par échantillon). La capacité des appareils MC-ICP-MS à mesurer précisement les rapports isotopiques tout en acceptant des solutions non parfaitement séparées (Blichert-Toft *et al.*, 1997 ; Le Fèvre et Pin, 2001) nous a amené à penser qu'il était possible d'ioniser et d'analyser ensemble le Sm et le Nd, de façon à déterminer en une seule analyse et sans traceur les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$.

La faisabilité de cette approche avait été démontrée par la détermination directe du rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ sur un appareil à quadripôle (Pin *et al.*, 1995). Il était donc permis d'espérer que les appareils à double focalisation et multi-collection permettraient de faire au moins aussi bien, tout en autorisant la mesure des rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ avec une précision suffisante pour la plupart des applications géochimiques.

Les avantages d'une telle méthode sont évidents. En l'absence de traceur, il n'y a pas de problème d'équilibrage traceur-échantillon, et pas de propagation des incertitudes sur le traceur (composition, rapport des concentrations en Sm et Nd) aux résultats finaux. La chimie est extrêmement simplifiée, puisqu'il suffit de séparer les Terres Rares de la matrice, sans aucune séparation mutuelle. Enfin, le débit analytique est considérablement amélioré, puisque une seule solution est analysée en quelques minutes, alors que deux filaments et plusieurs heures de mesure sont nécessaires en TIMS.

En contrepartie, les contraintes sur la chimie sont plus fortes, puisque la séparation des Terres Rares ne doit introduire aucun fractionnement du couple Sm-Nd, ce qui implique presque obligatoirement une séparation parfaitement quantitative.

-II- Appareillage

L'analyse des Terres Rares par ICP-MS pose un problème récurrent, qui est la formation d'oxydes réfractaires dans le plasma. La difficulté vient de ce que les Terres Rares ont des énergies de liaison métal-oxygène différentes, ce qui entraîne des taux de formation

d'oxyde différents, et donc une modification des rapports d'abondances mesurés entre les Terres Rares. Dans le cas qui nous intéresse, c'est un point critique au regard de la justesse recherchée, et nous avons besoin d'un moyen de réduire la formation des oxydes à un taux négligeable. Ceci est rendu possible par les dispositifs de désolvatation. En effet, l'oxygène à l'origine des molécules d'oxydes est essentiellement issu de l'eau de la solution analysée. Les moyens de désolvater un aérosol sont au nombre de deux: les membranes semi-perméables et la condensation. Dans les deux cas, le solvant est préalablement vaporisé par chauffage conductif ou radiatif. Ensuite, le mélange argon porteur + vapeur de solvant + aérosol d'échantillon peut-être mis en contact avec une membrane à travers laquelle les phases gazeuses sont seules à diffuser (désovatation à membrane). L'autre face de la membrane est en permanence balayée par un contre-courant d'argon sec, permettant d'équilibrer la perte d'argon porteur tout en maintenant un flux de vapeur de solvant depuis le compartiment "échantillon" vers le compartiment "sec".

Alternativement, le mélange issu de la vaporisation du solvant peut être envoyé dans un piège froid, où la vapeur de solvant est éliminée par condensation. La température règnant dans le piège froid permet de distinguer deux types de désolvatation. Si la condensation à lieu à l'état liquide, le piège est un simple condenseur, et il est généralement équipé d'un drain permettant l'évacuation du solvant condensé. Si la condensation a lieu directement à l'état solide (ce qui implique des températures de fonctionnement très basses, souvent inférieures à –30°C), on parle de désolvatation cryogénique ou cryodésolvatation. L'évacuation des condensats solides étant impossible, les cryodésolvateurs ne sont pas équipés de drains.

Les procédés de désolvatation par condensation étant moins efficaces qu'une membrane, il est nécessaire de répéter l'opération de vaporisation-condensation plusieurs fois avant d'obtenir un aérosol sec. La tension de vapeur saturante étant plus faible à basse température, les pièges cryogéniques sont plus efficaces que les condenseurs. Cependant, ils ne peuvent travailler longtemps sur des aérosols trop chargés en solvant, du fait de leur bouchage inévitable par les condensats solides. C'est pourquoi la plupart des dispositifs de désolvatation par condensation font appel aux deux procédés mis en série.

Nous avons repris pour nos mesures l'appareillage de cryodésolvatation développé à partir du schéma proposé par Alves *et al.* (1992), et utilisé par Pin *et al.* (1995). Par rapport à ces derniers auteurs, nous avons utilisé un modèle différent de nébuliseur à ultrasons (U-5000 AT, Cetac Technologies Inc., Omaha (NE), USA), mais nous avons conservé le piège cryogénique en verre, ainsi que la série de 8 demi-boucles, alternativement chaudes et froides. La température des demi-boucles froides (-40°C environ) est obtenue à l'aide d'un groupe frigorifique (Cryocool CC60, Neslab, USA); le transfert thermique est assuré par un bain d'éthanol placé dans un bac isotherme. La température des demi-boucles chaudes

(+130°C) est obtenue au moyen d'un ruban chauffant enroulé autour des 4 demi-boucles, et isolé par de la laine de verre. La température y est contrôlée par l'alimentation du ruban, qui se fait à travers un potentiostat.

Nous avons ajouté un petit condenseur drainé en sortie d'USN, afin de supprimer le maximum possible de solvant avant le premier piège cryogénique. Ceci nous a permis de réduire la vitesse d'obstruction des parties cryogéniques par la glace, et de travailler plus de 8h en continu sans perte notable de sensibilité ni de stabilité. La figure 5 présente le schéma de principe de l'appareil, ainsi que l'ensemble USN + cryodésolvateur en fonctionnement sur le PQ2+ de l'UMR 6524. Il faut noter qu'au moment de la prise de vue, le condenseur additionnel en sortie d'USN n'était pas présent, et que le solvant se condensait dans le tuyau de connexion entre la sortie de l'USN et le piège froid. D'où la nécessité de chauffer ce tuyau par une lampe de forte puissance (visible sur la photo).

Pour les mesures combinées $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$, l'appareillage de désolvatation a été couplé à l'ICP-MS à double focalisation et multi-collection Plasma54 (P54, Fisons Instruments) de l'Ecole Normale Supérieure de Lyon.

-III- Paramètres opératoires

1) Paramètres instrumentaux

a) Conditions de fonctionnement des appareillages

Les paramètres de fonctionnement du couple désolvateur cryogénique-P54 sont résumés ci-dessous. Le choix de ces paramètres a été fixé après plusieurs séries d'essais sur le PQ2+ de l'UMR 6524 de Clermont-Ferrand. Ces essais ont visé à optimiser le signal tout en réduisant autant que possible la différence de taux d'ionisation entre Sm et Nd.

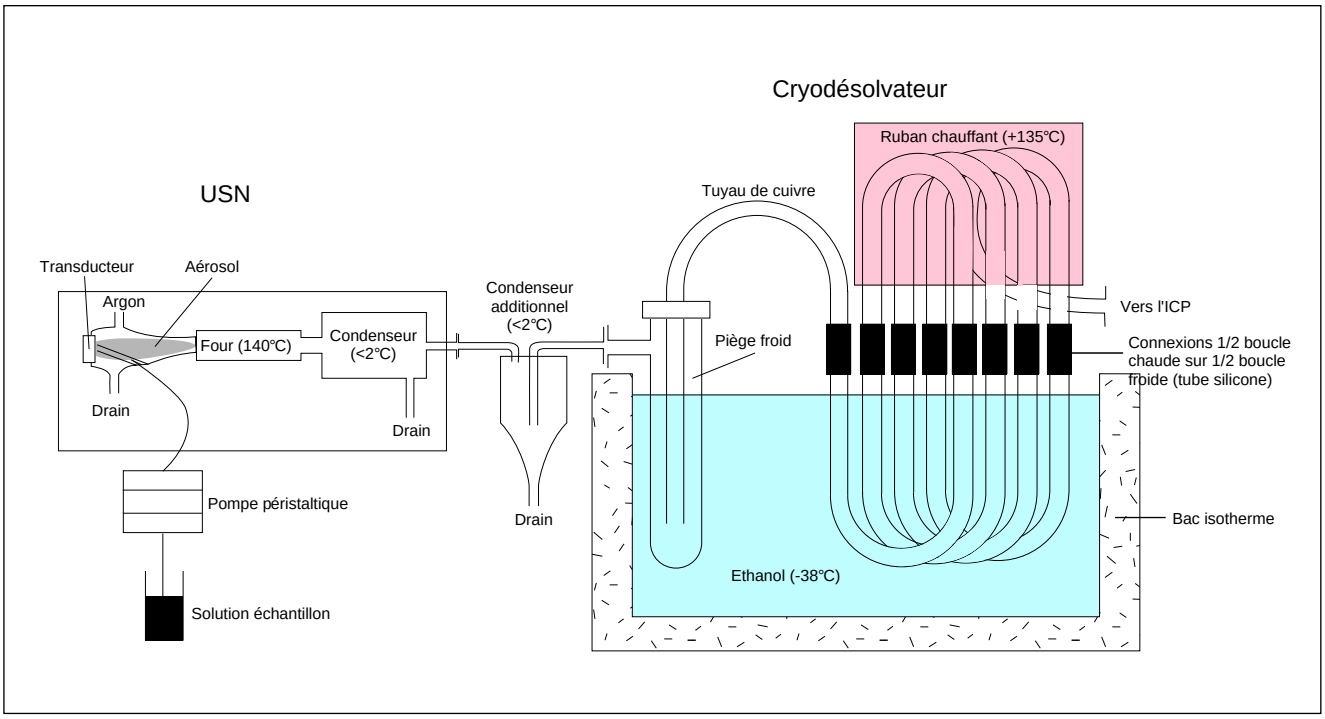
USN

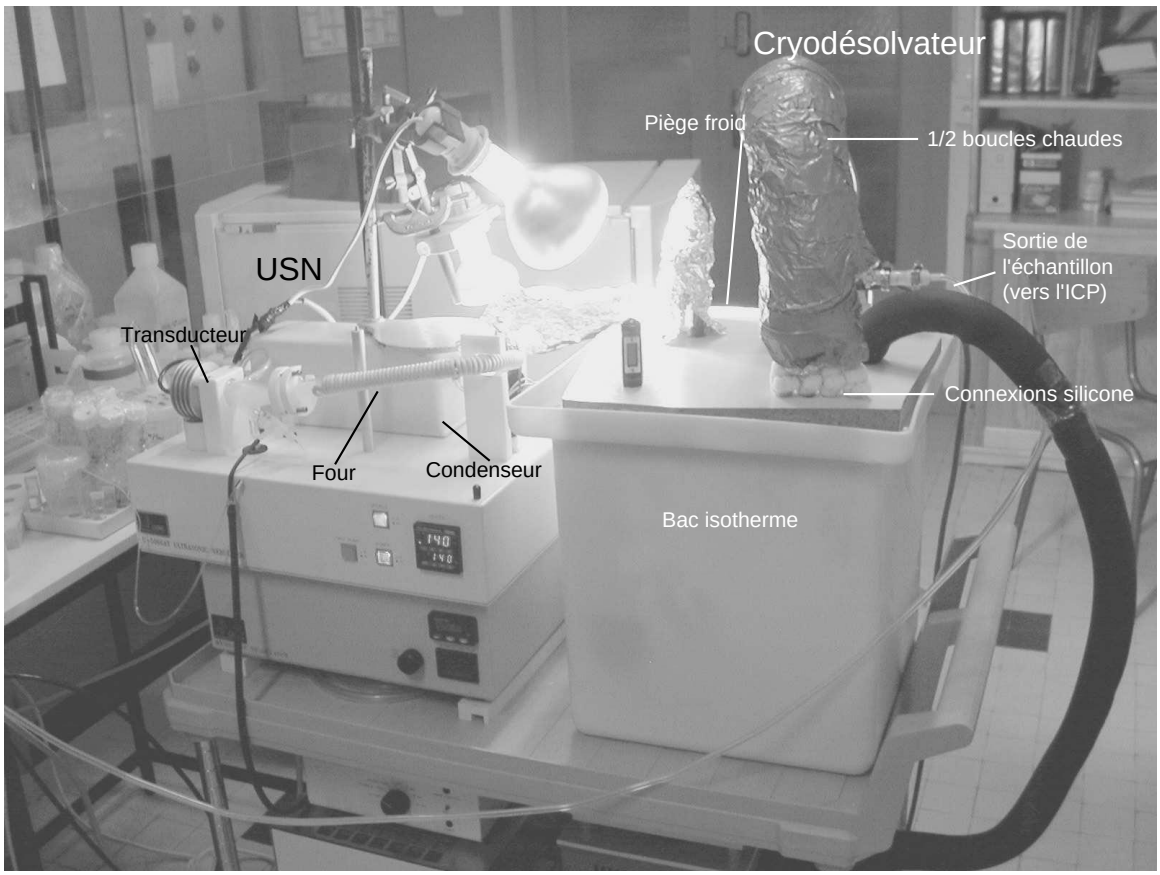
Débit de solution:	Environ 1 $ml.mn^{-1}$
Débit d'argon porteur:	1,2-1,7 $l.mn^{-1}$
Température du four:	140°C
Température des condenseurs:	<2°C

Cryodésolvateur

Température en boucle chaude:	130 ± 5°C
Température en boucle froide:	-38 ± 1°C

Figure 5
Schéma de principe (d'après Pin et al., 1995) de l'USN à cryodésolvatation (en haut), et photographie de l'ensemble en fonctionnement sur le PQ2+ de l'UMR 6524.





Torche à plasma:

Type:	Fassel, semi-démontable
∅ interne injecteur:	2,2 mm

Plasma:

Puissance incidente:	1500W
Débit de gaz de nébulisation:	1,2-1,7 $l.mn^{-1}$
Débit de gaz auxiliaire:	1,2-1,4 $l.mn^{-1}$
Débit de gaz plasmagène:	13,5 $l.mn^{-1}$

b) Choix des collecteurs

Afin d'éviter une saturation des amplificateurs tout en gardant un signal maximum sur les isotopes nous intéressant, nous n'avons pas analysé la masse 144. L'analyse est faite en mode statique sur cages de Faraday, selon le positionnement des cages présenté dans le Tableau 43.

Tableau 43: Configuration des collecteurs du spectromètre pour l'analyse combinée Sm-Nd.

L4	L3	L2	L1	Ax	H1	H2	H3	H4
-	-	-	143	145	146	147	148	149
-	-	-	Nd	Nd	Nd	Sm	Sm	Sm

2) Données naturelles et choix des rapports mesurés

Le Tableau 44 ci-dessous présente les compositions isotopiques du Sm et du Nd.

Tableau 44: Abondances (en %) des isotopes du Nd (compatible avec la normalisation à $^{146}Nd/^{144}Nd = 0,7219$ (O'Nions *et al.*, 1977)) et du Sm, selon les dernières recommandations de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC, 1998).

	142	**143**	**144**	**145**	**146**	**147**	**148**	**149**	**150**	**151**	**152**	**153**	**154**
Nd	27,169	12,197	23,794	8,290	17,177		5,748		5,625				
Sm			3,07			14,99	11,24	13,82	7,38		26,75		22,75

L'isotope habituellement utilisé comme référence dans les rapports du Nd, à savoir le ^{144}Nd, étant interféré par le ^{144}Sm, nous avons choisi un autre isotope non interféré, plutôt que d'effectuer des corrections de la participation du ^{144}Sm à la masse 144. En effet, dans le cas d'un rapport Sm/Nd défavorable, la correction peut devenir très importante, ce qui n'est pas une situation très confortable. De plus, les corrections entraînent la propagation d'incertitudes, dont il convient de s'accommoder uniquement lorsqu'il est impossible de faire autrement.

Nous avons donc choisi de mesurer le rapport $^{143}Nd/^{145}Nd$ pour établir la CI du Nd. La correction du biais en masse est faite en mesurant le rapport $^{146}Nd/^{145}Nd$, et en normalisant à

la valeur $^{146}Nd/^{145}Nd=2,07194$. Le rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ est ensuite calculé en multipliant par $^{145}Nd/^{144}Nd=0,348417$.

Pour quantifier le rapport entre les deux éléments, nous avons mesuré $^{147}Sm/^{146}Nd$. Le rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ est ensuite calculé en multipliant la valeur obtenue par $^{146}Nd/^{144}Nd=0,7219$.

-IV- Préparation des échantillons

Avant l'analyse, les Terres Rares des échantillons sont normalement séparées de la matrice sur la résine TRU-Spec (Eichrom), après décomposition par attaque acide à l'HF – HNO_3 (Pin et Santos-Zalduegui, 1997).

Une chimie différente a été utilisée pour les standards internationaux dont les mesures sont présentées ici. L'attaque a été faite par fusion au métaborate de lithium, et la séparation a été réalisée sur résine cationique AG50-X8, selon le protocole décrit par Pin et Joannon (1997). L'utilisation de cette méthode de séparation chimique relève du fait que les solutions d'attaque au $LiBO_2$ étaient disponibles, suite à la mesure de la CI du Hf des standards. Nous avons voulu "rentabiliser" l'utilisation des standards internationaux (matériaux précieux, donc sujet à une "valorisation" maximale).

-V- Données, calculs et résultats

1) Signal obtenu et taux d'oxydes

a) Sensibilité

L'USN permet des gains en sensibilité très significatifs, puisque la proportion d'échantillon envoyée dans le système four + condenseur est typiquement de 30%. L'adjonction du cryodésolvateur provoque une perte en sensibilité, à cause de la capture d'une partie de l'échantillon par les cristaux de solvant dans les parties froides de l'appareillage. Cependant, la transmission jusqu'au plasma reste très supérieure à celle d'une ligne d'introduction classique (nébuliseur pneumatique concentrique + chambre de Scott à double passage). Le signal obtenu sur le P54 pour une solution de Nd pur à 200 ppb est de l'ordre de 1.10^{-11} A sur le ^{145}Nd. La consommation d'échantillon est d'environ 5 ml par bloc de 20 rapports, et il faut avoir accumulé 40 rapports pour obtenir une erreur sur les mesures qui n'évolue plus significativement. Il faut donc 10 ml de solution pour réaliser une analyse correcte, ce qui représente environ 2 µg de Nd.

b) Taux d'oxydes

Avec le système de cryodésolvatation utilisé, les taux d'oxydes sont considérablement réduits, comme cela avait déjà été démontré par Pin *et al.* (1995). Nous avons obtenu des performances identiques avec notre USN, comme le montre le Tableau 45.

Tableau 45: Comparaison des taux d'oxydes obtenus avec un système d'introduction classique (nébuliseur pneumatique concentrique et chambre de Scott à double passage) et avec les USN à cryodésolvatation.

	NdO^+/Nd^+ %	SmO^+/Sm^+ %
Système classique (Pin *et al.*, 1995)	0,7	0,3
USN + cryodésolvateur (Pin *et al.*, 1995)	0,03	0,02
USN + cryodésolvateur (Ce travail)	0,02	0,02

2) CI du Nd

L'ensemble des valeurs obtenues consiste en des rapports bruts, sans aucune correction de biais en masse ou de biais des chaînes d'électrométrie. Pour le rapport $^{143}Nd/^{145}Nd$, nous avons fait une correction du biais en masse selon une loi exponentielle, à partir du rapport $^{146}Nd/^{145}Nd$. Nous avons également fait une correction du biais des chaînes d'électrométrie à partir du rapport $^{143}Nd/^{145}Nd$ (corrigé du biais en masse) mesuré sur un standard mixte Sm-Nd préparé au laboratoire à partir de métaux de haute purété (Ames Laboratory, Ames (Iowa), USA) et mesuré par ailleurs en TIMS afin d'en déterminer le rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 46. L'erreur est calculée par propagation linéaire de l'erreur sur le rapport mesuré $^{143}Nd/^{145}Nd$.

Tableau 46: Rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ obtenus sur trois standards internationaux par MC-ICP-MS, avec l'USN à cryodésolvatation. (a): valeurs obtenues par TIMS (Pin et Santos-Zalduegui, 1997) ; (b) valeurs de CI-DI TIMS (moyenne des mesures sur quatre différentes prises, Pin et Le Fèvre, données non publiées).

Standard	$^{143}Nd/^{144}Nd$	$\pm 2\sigma_m$	Valeurs attendues
RGM-1 1	0,512841	17	
RGM-1 2	0,512838	10	0,512810 ± 5 (a)
RGM-1 3	0,512796	16	
JA-1 1	0,513098	23	
JA-1 2	0,513134	18	0,513098 ± 18 (b)
JA-1 3	0,513176	23	
W-2 1	0,512590	14	
W-2 2	0,512574	13	0,512513 ± 6 (a)
W-2 3	0,512514	20	

Ces valeurs apparaissent assez éloignées des valeurs attendues, et surtout très dispersées. Toutefois, au cours de ces essais préliminaires, notre effort a surtout porté sur le rapport inter-élémentaire $^{147}Sm/^{144}Nd$, et la démonstration de la capacité de l'ICP-MS à multicollection à permettre de bonnes analyses isotopiques du Nd a été donnée antérieurement (Luais *et al.*, 1997 ; Blichert-Toft *et al.*, 1999). L'origine de cette inexactitude est probablement liée à la position des cages. En effet, la cage L1 est très désaxée, afin de recevoir les ions de m/z = 143, alors que la cage axiale est positionnée à M/z = 145 (voir Tableau 43). Ce déplacement vers une position très excentrée de la cage L1 peut provoquer une mauvaise réception du pic 143. Il serait probablement plus judicieux de placer la cage L1 à part du signal à M/z = 144 (par exemple à 143,5 ou 144,5), et d'utiliser la cage L2 pour collecter les ions à M/z = 143. De plus, la machine devait, peu après ces essais, subir une révision complète, et elle ne se trouvait pas au mieux de ses performances.

3) Rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$

Le rapport $^{147}Sm/^{146}Nd$ mesuré est affecté d'un biais en masse, comme tous les rapports mesurés par spectromètrie de masse à source plasma. La correction de biais en masse du rapport inter-élémentaire a été faite suivant une loi linéaire, et en prenant pour valeur du biais la moyenne des valeurs obtenues sur le Nd (correction à $^{146}Nd/^{145}Nd = 2,07194$) et sur le Sm (correction à $^{149}Sm/^{147}Sm = 0,9216$). Selon les résultats de Pin *et al.* (1995), nous nous attendions à trouver dès ce stade la valeur juste du rapport $^{147}Sm/^{146}Nd$ des standards analysés, ce qui n'a pas été le cas. En effet, malgré tous nos efforts, un biais résiduel inter-élémentaire a persisté à travers l'ensemble des essais, aussi bien sur le PQ2+ que sur le P54, reflètant une différence significative de taux d'ionisation entre Sm et Nd.

La valeur de ce biais dépend fortement du diamètre de l'injecteur, et donc du temps de résidence de l'échantillon dans le plasma. Plus ce temps est court, plus le biais est important, dénotant que l'ionisation est incomplète, et variable selon les éléments. A tel point que même deux éléments aussi voisins que le Sm et le Nd (énergies de première ionisation: 5,6eV et 5,7eV respectivement) se trouvent fractionnés. Le Tableau 47 résume quelques valeurs du biais inter-élémentaire en fonction de deux paramètres jouant sur le taux d'ionisation: le diamètre de l'injecteur (temps de résidence) et la puissance incidente; le débit de gaz porteur est fixé à 1,2 $l.mn^{-1}$. Le biais inter-élémentaire est défini ainsi:

$$Biais=[(^{147}Sm/^{146}Nd)_{mesuré}-(^{147}Sm/^{146}Nd)_{théorique})]/(^{147}Sm/^{146}Nd)_{théorique}).$$

Tableau 47: Influence de la puissance incidente et du diamètre de l'injecteur sur le biais inter-élémentaire, à débit de gaz porteur fixé (1,2 l.mn^{-1}).

		Puissance incidente (W)		
		1350	1500	1600
DIamètre interne de l'injecteur (mm)	1,5	>13%		
	2,0	10-13%	6-8%	2-5%
	2,2		2,5-5%	
	2,5		6-7%	

Tableau 48: Calcul des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ (correction du biais inter-élémentaire). Comparaison avec les mesures de: [a] Pin *et al.* (1995) en DI-TIMS ou (ICP-QMS); [b] Pin et Santos-Zalduegui (1997), en DI-TIMS.

	$^{147}Sm/^{146}Nd$ corrigé du biais en masse	%RSD (2s)	Biais inter-élémentaire	$^{147}Sm/^{146}Nd$ corrigé du biais inter-élémentaire	$^{147}Sm/^{144}Nd$ (valeurs attendues)	$^{147}Sm/^{144}Nd$ calculés	%RSD (2σ)	RSD externe
AMES 1	0,8244		0,0387					
AMES 2	0,8240		0,0382					
AMES 3	0,8224		0,0361					
RGM-1 a	0,1802	0,086		0,1735		0,1252	0,09	
RGM-1 b	0,1795	0,034		0,1728	0,1238 (0,1259)[a]	0,1247	0,03	
RGM-1 c	0,1805	0,059		0,1738		0,1254	0,06	0,003
AMES 4	0,8222		0,0359					
JA-1 a	0,2751	0,109		0,2648		0,1912	0,11	
JA-1 b	0,2725	0,067		0,2623	0,1883 (0,1892)[a]	0,1894	0,07	
JA-1 c	0,2713	0,064		0,2612		0,1886	0,06	0,007
AMES 5	0,8173		0,0297					
AMES 6	0,8165		0,0288					
W-2 a	0,2159	0,017		0,2093		0,1511	0,02	
W-2 b	0,2130	0,014		0,2064	0,1530[b]	0,1490	0,01	
W-2 c	0,2170	0,007		0,2103		0,1518	0,01	0,010
AMES 7	0,8165		0,0287					

La question qui se pose alors est de savoir si ce biais inter-élémentaire peut être corrigé par étalonnage externe (Longerich *et al.*, 1990), c'est-à-dire de savoir si il est constant, quel que soit la solution analysée. Selon nos mesures, exposées dans le Tableau 48, la réponse est oui. Nous avons corrigé les mesures faites sur trois standards internationaux à l'aide de la même solution artificielle mixte que celle utilisée pour étalonner les biais des chaînes d'électrométrie.

-VI- Discussion

-Equilibre du plasma- Selon les données du Tableau 47, et compte tenu de la réduction des taux d'oxydes à un niveau négligeable, il apparaît clairement que l'ionisation de l'échantillon n'est jamais complète, et que l'écart entre les taux d'ionisation du Sm et du Nd se réduit lorsque l'échantillon reçoit plus d'énergie, que ce soit par augmentation du temps de résidence ou par augmentation de la puissance incidente. Ceci remet en cause l'idée couramment admise que les plasmas des appareils à source ICP ionisent tous les atomes introduits par l'aérosol. Les conséquences du caractère erroné de cet *a priori* sont nombreuses, en particulier en ce qui concerne les mesures par étalonnage externe. En effet, dans ce cas, un(des) étalon(s) interne(s) ajouté(s) à la solution analysée est(sont) utilisé(s) pour établir le suivi des variations d'efficacité de transport de l'échantillon vers le détecteur. Cette manière de procéder n'est valable que si l'ensemble des éléments se comporte de la même manière à travers l'ensemble des processus conduisant les analytes de la solution au détecteur. En particulier, la standardisation interne ne joue correctement son rôle que si tous les éléments analysés gardent le même rapport de leur taux d'ionisation au taux d'ionisation du(des) standard(s) interne(s), quelles que soient la matrice et les conditions physiques du plasma. La variabilité de la différence de taux d'ionisation entre deux éléments aussi proches que le Sm et le Nd (et ce, en l'absence de matrice) en fonction des conditions physiques du plasma, laisse entrevoir la possibilité d'une inexactitude systématique introduite dans les dosages par étalonnage externe. Cette inexactitude n'est que partiellement compensée par l'évolution parallèle des taux d'ionisation des éléments entre les solutions d'étalonnage et les solutions inconnues.

Concernant la remontée de la valeur du biais avec de très grands diamètres d'injecteur (2,5 mm), nous pouvons supposer qu'elle est due à un autre phénomène, celui de la diffusion différentielle des éléments dans le plasma, liée à leur plus ou moins grande volatilité. Dans ce cas, le plasma est zoné radialement, et l'échantillonage par les cônes n'est plus représentatif de l'aérosol injecté. De plus, à ces diamètres d'injecteur, il se peut que le diamètre du canal axial (où se déplace l'échantillon) soit plus grand que le diamètre interne du tore dans lequel se fait le couplage inductif. Si c'est le cas, il est très probable que le couplage thermique entre le plasma induit par la haute fréquence et le plasma d'ionisation thermique devienne mauvais.

Quoi qu'il en soit, les résultats obtenus par Pin *et al.* (1995) n'ont pas pu être reproduits ici, même en utilisant un générateur identique à celui dont ils disposaient alors, monté sur un appareil identique à celui de Solaize (PlasmaQuad, Fisons Instruments). Il semble donc que l'efficacité du couplage inductif dépende fortement de l'ensemble générateur-inducteur-torche, et des conditions particulières dans lesquelles cet ensemble fonctionne, sans qu'il soit possible en première analyse de définir les paramètres influents.

-Rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$- Le Tableau 48 présente les données dans l'ordre chronologique de leur acquisition. La correction de biais a été appliquée en prenant, pour les six premiers standards (RGM-1 a,b et c, JA-1 a, b et c), la moyenne des quatre premières mesures de la solution artificielle (biais à peu près constant, de l'ordre de 3,7%). Les trois derniers standards (W-2 a, b et c) ont été corrigés avec la moyenne des trois dernières mesures de la solution artificielle (biais à peu près constant, de l'ordre de 2,9%). La propagation linéaire de l'erreur mesurée sur le rapport $^{147}Sm/^{146}Nd$ donne une précision sur chaque rapport inférieure à 0,1% (2 RSD). Toutefois, étant donnée l'incertitude propagée par les différentes corrections de biais, il est plus probable que l'erreur à 2σ sur chaque rapport se rapproche de la valeur de la reproductibilité externe, qui est comprise entre 0,3 et 1% (RSD).

Ces valeurs d'incertitude sont élevées, et ne peuvent, en l'état, concurrencer les valeurs obtenues par dilution isotopique-TIMS (typiquement 0,2% à 2σ sur le rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$). Elles sont cependant suffisament basses pour permettre d'effectuer des corrections d'âge dans la plupart des roches, en vue de l'utilisation des résultats pour le traçage isotopique.

De plus, il est probablement possible d'améliorer ces résultats en travaillant sur une machine révisée, et dans des conditions d'introduction de l'échantillon constantes, entraînant un biais inter-élémentaire moins variable, et éventuellement plus faible. L'obtention d'un biais égal à zéro ne semble pas accessible avec le P54, probablement à cause de caractéristiques intrinsèques du système générateur de fréquence-inducteur-torche, et plus certainement encore à cause de la géométrie de ce trio, c'est-à-dire la manière dont les éléments s'organisent dans l'espace (cf. l'exemple du générateur et du PlasmaQuad de Solaize utilisés par Pin *et al.* (1995), comparés à un générateur et à un spectromètre identiques, installés à L'ENS de Lyon).

Si une tentative d'explication devait être avancée, elle concernerait en particulier la proximité du générateur et du plasma lui même, qui doit être importante en raison de l'influence que peuvent avoir les interférences provoquées par des "fuites" d'énergie en provenance du générateur sur le couplage inductif. Il est probable que ces interférences ne peuvent pas favoriser le couplage, et donc l'ionisation des éléments, puisqu'elles vont introduire une hétérogénéité spatiale de la distribution de l'énergie dans le plasma.

Partant du constat qu'un biais résiduel était inévitable avec l'instrumentation utilisée, nous avons corrigé le biais inter-élémentaire par comparaison avec un rapport connu, mesuré avant et après les échantillons inconnus. Nous avons pour cela utilisé le standard artificiel Sm-Nd déjà utilisé pour calibrer le biais en masse et le biais des chaînes d'électrométrie (standard préparé au laboratoire à partir de métaux de haute pureté AMES). Nous avons comparé le biais obtenu avec cette solution à celui obtenu sur un standard de roche (trachy-

andésite de Volvic, standard propre au laboratoire de Clermont-Ferrand), et dont les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$ ont été plusieurs fois déterminés par TIMS (CI Nd, CI-DI Nd et DI Sm). Les avantages de ce standard sont de ne pas être porphyrique, de ne pas avoir de minéraux accessoires susceptibles de fractionner le Sm et le Nd, et de posséder une grande homogénéité chimique et isotopique.

Les biais obtenus se sont révélés identiques sur les deux standards, pour une période donnée. De plus, leur évolution au cours du temps s'est révélée être la même, ce qui nous a permis de valider la correction externe du biais inter-élémentaire pour les solutions inconnues.

-VII- Conclusions

Ce travail démontre qu'il est possible de mesurer correctement, et en une seule analyse, les rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$ des échantillons les plus communs, et ce, à la conditions de pouvoir en extraire 2 µg de Nd environ. Toutefois, il est évident que le plasma n'est pas dans des conditions idéales, puisque l'échantillon n'est pas entièrement ionisé. En effet, le biais inter-élémentaire observé traduit un déséquilibre dans les taux d'ionisation du Nd et du Sm, en faveur du Sm (énergie de première ionisation Sm < énergie de première ionisation Nd). Ce problème peut-être résolu par l'étalonnage externe du biais inter-élémentaire, comme proposé initialement par Longerich *et al.* (1990). Il faut pour cela disposer d'une solution, naturelle ou artificielle, contenant Sm et Nd en rapport connu. Le biais inter-élémentaire est considéré comme identique pour le standard et pour les échantillons inconnus, ce qui permet de corriger les valeurs mesurées sur ces derniers. Le choix d'une solution d'étalonnage naturelle ou artificielle est dépendant du fait que chacune possède un avantage et un inconvénient, qui sont d'ailleurs réciproques. L'avantage de la solution naturelle, extraite d'une roche selon le même procédé que les échantillons inconnus, est de présenter les mêmes caractéristiques de matrice que ceux-ci (présence d'autres Terres Rares que le Sm et le Nd, présence éventuelle de produit organiques issues des résines de séparation, etc…). L'inconvénient est que la solution d'étalonnage est alors sujette aux incertitudes de composition chimique inhérentes aux matériaux naturels, et que le choix du standard doit être fait en fonction de l'homogénéité de la roche de départ, mais aussi de la connaissance que l'on a de sa composition, et en particulier de son rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$. Cela suppose que le standard ne contienne pas de minéraux accessoires susceptible de fractionner fortement Sm et Nd, ce qui, en pratique, limite le choix aux roches basiques à intermédiaires.

Le choix d'une solution artificielle d'étalonnage bénéficie de l'avantage d'une connaissance excellente de sa composition, mais souffre du défaut qu'est l'absence totale de matrice, et donc de ses effets potentiels sur la valeur du biais inter-élémentaire.

Quoi qu'il en soit, les valeurs calculées des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ sont entachées d'une erreur assez importante, et souffrent d'une dispersion élevée, sans doute essentiellement due à ce que le plasma n'est pas dans des conditions idéales. L'amélioration des résultats obtenus passera obligatoirement par une stabilisation (voire une réduction) du biais inter-élémentaire, et donc par la maîtrise des conditions de fonctionnement de l'ensemble USN à cryodésolvatation – MC-ICP-MS.

B Caractérisation des combinaisons d'un nébuliseur pneumatique à microdébit avec une chambre de Scott refroidie ou chauffée et une chambre cyclonique chauffée. Comparaison avec un nébuliseur Meinhard bridé.

-I- Introduction

Un des aspects les moins encourageants de la technique ICP-MS sur solutions est le fait que l'introduction de l'échantillon par un nébuliseur pneumatique via une chambre de nébulisation drainée conduit à la perte irrémediable de la majeure partie de solutions parfois précieuses (échantillons pauvres et/ou rares) et souvent obtenues au prix d'un long travail. Une chambre de Scott à double passage utilisée avec un nébuliseur concentrique classique (débit de solution de l'ordre de 1 $ml.mn^{-1}$) permet d'introduire dans le plasma une fraction de l'échantillon de 2% au mieux (Beres *et al.*, 1994).

Pour remédier à cet inconvénient, divers types de chambres ont été développés, dont les chambres cycloniques et apparentées, à savoir toriques ("donut-shaped") ou à rotation ("rotary"), qui améliorent le transfert de l'échantillon vers le plasma, sans dégrader la sensibilité ni les limites de détection de l'appareil (Wu et Hieftje, 1992 ; Beres *et al.*, 1994 ; Liu *et al.*, 1998). Une autre approche a consisté à développer des nébuliseurs moins gourmands, consommant entre 10 et 25 fois moins de solution (par exemple le Micromist (Glass Expansion, Camberwell, Victoria, Australie), le MCN-100 (CETAC Technologies, Inc., Omaha, NE, USA) ou le HEN (J.E. Meinhard Associates, Inc., Santa Ana, CA, USA), voir Todoli *et al.* (1999) pour une revue de ces trois nébuliseurs), et qui permettent donc d'atteindre des débits inférieurs à 100 $\mu l.mn^{-1}$, et jusqu'à 40 $\mu l.mn^{-1}$ pour certains, pour peu qu'ils soient bridés par l'adjonction d'un capillaire d'alimentation assez fin (cas du nébuliseur Meinhard classique). Mais à ces faibles débits se posent souvent des problèmes de stabilité et/ou d'amorçage du nébuliseur, qui en rendent l'utilisation délicate pour des opérations de routine. De plus, ces débits, aussi faibles soient-ils, sont encore trop élevés pour certaines applications (combinaison au désolvateur à membrane MCN 6000 de CETAC par exemple). Enfin, les volumes morts de ces nébuliseurs restent souvents importants, et un faible débit augmente le temps de dépollution.

Pour améliorer encore l'utilisation de l'échantillon, des voies alternatives ont été explorées avec de bons résultats, comme la nébulisation ultrasonique (USN) ou les nébuliseurs pneumatiques à injection directe, tels le DIN de CETAC ou le DIHEN de Meinhard (Becker *et al.*, 1999). Mais ces appareils sont soit lourds à mettre en œuvre (cas de l'USN), soit difficiles à manipuler (cas du DIHEN, qui nécessite une alimentation en argon stable à 12 bars selon les prescriptions du constructeur), et dans tous les cas d'un coût très supérieur à un nébuliseur conventionnel.

Le nébuliseur que nous avons développé permet une injection quasi totale de l'échantillon dans le plasma (taux de transfert supérieur à 95% avec une chambre cyclonique, et de 85% avec une chambre de Scott chauffée), grâce à une consommation minimale d'échantillon (inférieure ou égale à 20 µl.mn^{-1} selon les conditions d'utilisation), tout en préservant la facilité et la souplesse d'utilisation d'un nébuliseur concentrique classique, et ceci pour un coût minimal (environ 150 euros de matériel plus un peu de doigté).

-II- Aspect technique

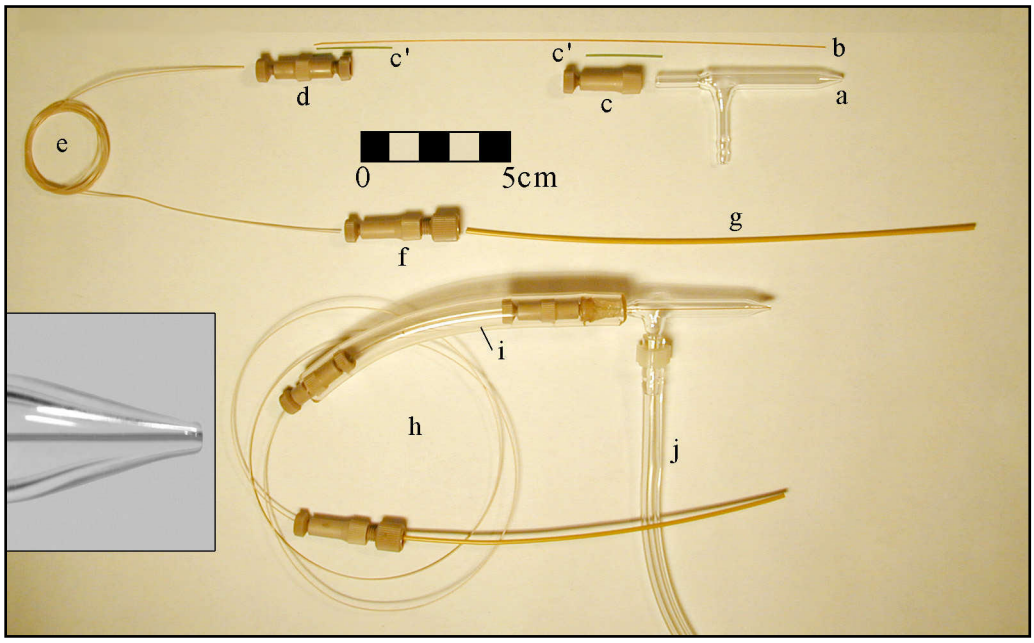
Le nébuliseur est basé sur une forme en verre pyrex que nous avons fait fabriquer à un verrier selon le modèle d'un nébuliseur Meinhard classique (figure 6). Le diamètre de l'orifice au nez de la forme est compris entre 350 et 500 µm. Nous y avons inséré un capillaire de silice fondue (ID 250 µm, Cluzeau, Ste-Foy-La-Grande, France), de 15 cm de longueur. La coupe du capillaire devant être nette, nous avons utilisé un coupe-colonne à lame en diamant pour l'effectuer (HP 5183-5620, Hewlett-Packard, Palo Alto, CA, USA). L'ajustement de la position du capillaire se fait par l'intermédiaire d'un raccord en PEEK pour micro-colonnes chromatographiques (UpChurch Scientific, Whidbey Island, WA, USA) réalésé au diamètre de la forme en verre et collé sur celle-ci par une colle époxy à deux composants (type Araldite®). Ensuite viennent 60 cm de capillaire PEEK (ID 254 µm, UpChurch Scientific), et enfin une sonde rigide, en PEEK également, de 15 cm (ID 170 µm, UpChurch Scientific). Cet assemblage permet d'éviter de boucher les capillaires de PEEK et de silice fondue avec d'éventuelles particules en suspension dans la solution aspirée, puisque la première pièce en PEEK possède le diamètre interne le plus faible.

-III- Utilisation

Malgré un faible débit d'aspiration compris entre 17 et 20 µl.mn^{-1} en aspiration libre (pour une différence de hauteur entre la surface de la solution aspirée et le nez du nébuliseur inférieure à 5 cm), ce nébuliseur fonctionne dans les mêmes conditions qu'un nébuliseur classique (pression d'alimentation en argon: 3,0 à 3,4 bars), et s'amorce seul sans difficulté si la différence de hauteur entre le nez du nébuliseur et la surface du liquide aspiré n'excède pas 20 cm pour des solutions faiblement salines d'acide nitrique 0,5M. Il s'adapte à tout dispositif susceptible d'accepter un nébuliseur pneumatique concentrique. Nous l'avons essayé sur deux types de chambres (Scott à double passage refroidie ou chauffée et chambre cyclonique chauffée) montées sur un ICP-MS PlasmaQuad 2+ (Fison Instruments ; voir ci-dessous tableau des conditions instrumentales). Les chambres chauffées sont thermostatées à 70°C, ce qui suffit pour vaporiser la totalité de l'échantillon introduit, et ces chambres sont donc dépourvues de tout drainage (les drains existants ont été bouchés). La chambre de Scott

Figure 6

Vue générale du nébuliseur



En haut, éclaté du montage. En bas, nébuliseur complet. En insert: détail du nez. On peut remarquer que l'extrémité du capillaire affleure au bout du corps du nébuliseur.
a) forme en verre pyrex ; b) capillaire de silice fondue (ID 250 µm, L 15 cm) ; c) raccord pour micro-colonne chromatographique (0.6-1.6 mm) réalésé au diamètre de la forme pyrex ; c') adaptateur de diamètre en PEEK permettant d'assurer l'étanchéité entre le capillaire de silice fondue et les raccords c et d ; d) raccord pour micro-colonne chromatographique (0.6-0.6 mm) ; e) capillaire en PEEK (ID 250 µm, L 60 cm) ; f) raccord pour micro-colonne chromatographique (0.6-1.6 mm) ; g) sonde en PEEK (ID 170 µm, L 15 cm) ; h) nébuliseur monté ; i) Gaine en Tygon destinée à éviter la rupture du capillaire de silice fondue ; j) arrivée du gaz de nébulisation.

refroidie est thermostatée à 1°C. Pour comparaison, nous avons présenté les données obtenues dans les mêmes conditions avec un nébuliseur Meinhard bridé (40 µl.mn^{-1}) sur la chambre de Scott refroidie.

Tableau 49: Conditions instrumentales (optimisation sur ^{115}In).

Puissance incidente	1350 W
Débit gaz de nébulisation	0,85 (Scott) – 0,87 (cyclonique) l.mn^{-1}
Débit gaz auxilliaire	1,20 (Scott) – 1,650 (cyclonique) l.mn^{-1}
Débit gaz plasmagène	13,5 l.mn^{-1}

-IV- Performances

1) Taux de transfert

Nous avons mesuré le taux de transfert du solvant à travers les trois dispositifs testés en piégeant le solvant à la sortie de l'injecteur d'une torche du modèle habituellement utilisé sur notre machine (VG Elemental, Winford, UK ; diamètre d'injecteur 1,5 mm). Pour cela, nous avons monté la torche sur la chambre, et placé un tuyau de Tygon® au bout de l'injecteur. L'autre extrêmité du tuyau est fixée à l'entrée d'un tube en U plongé dans un mélange d'éthanol à 95% et d'air liquide, à une température inférieure à –40°C. Le piège et le pilulier où se trouve la solution à aspirer (HNO_3 0,5M) sont pesés avant et après la manipulation, qui dure environ 20 minutes (temps au bout duquel le piège se trouve presque entièrement colmaté par la glace). Ce montage permet en outre de s'assurer que l'aérosol ne se condense pas dans l'injecteur au cours des analyses. Nous n'avons jamais observé ce phénomène, même en faisant circuler le gaz auxilliaire (fraîchement détendu, et donc relativement froid) autour de l'injecteur. Le taux de transfert est le rapport poids de solution piégée / poids de solution aspirée. Les résultats sont présentés dans le Tableau 50. Les valeurs indiquées sont des valeurs minimales, puisque la solution cesse d'être aspirée au moment où le piège est déconnecté, ce qui fait qu'une partie de la solution aspirée se trouve encore en aval du piège au moment de la pesée finale.

Tableau 50 : Taux de transfert du solvant à travers les trois combinaisons testées avec notre nébuliseur

Dispositif	Chambre de Scott refroidie	Chambre de Scott chauffée	Chambre cyclonique
Taux de transfert	80%	85%	>95%

Figure 7
Stabilité du signal dans les différentes configurations nébuliseur + chambre testées, suivant deux pas d'échantillonage, permettant de suivre les variations d'intensité du signal d'In à 10ppb à court terme (0.25 s, figure a) et à plus long terme (1 s, figure b). Le temps d'acquisition est de 10.24ms par point. Sauf indication contraire, le nébuliseur utilisé est celui que nous avons développé.

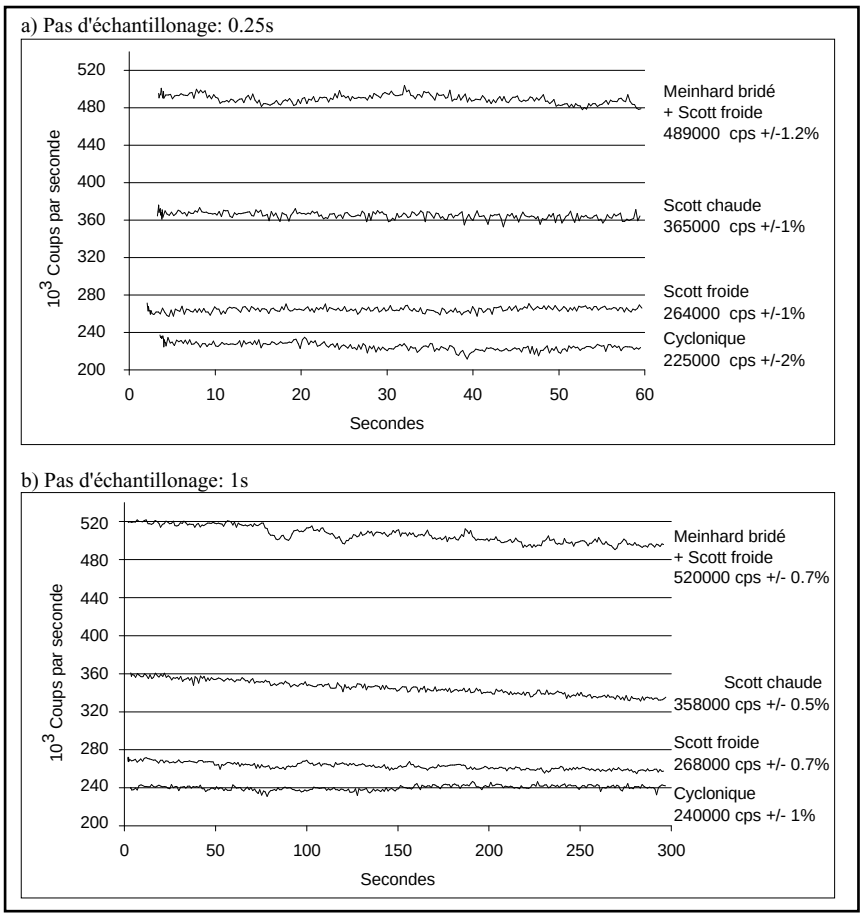
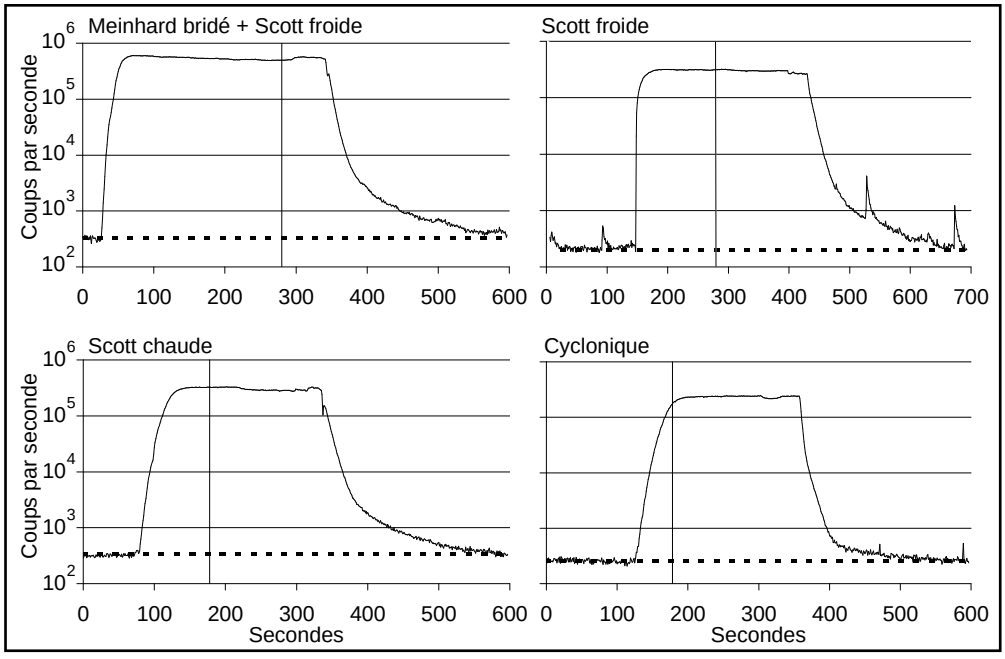


Figure 8
Temps de montée du signal et de dépollution dans les différentes configurations nébuliseur + chambres testées. Sauf indication contraire, le nébuliseur utilisé est celui que nous avons développé. Une solution d'In à 10 ppb est aspirée à partir du temps zéro, et la solution de lavage (HNO_3 2M) est aspirée à partir du temps indiqué par le trait continu vertical. Le trait pointillé horizontal est la ligne de base de la machine.



2) Stabilité

Nous avons testé la stabilité des signaux (figure 7) sur l'^{115}In à 10 ppb avec deux pas d'échantillonnage différents, afin de visualiser la stabilité à court terme (0,25 s de pas d'échantillonage, 1 mn d'acquisition) et la stabilité à plus long terme (1 s de pas d'échantillonage, 5 mn d'acquisition). Puis nous avons calculé la stabilité relative du signal, après avoir corrigé les valeurs des dérives à tendances linéaires, imputées à une dérive en sensibilité de l'ICP-MS lui-même. En effet, les dérives observées ne sont pas systématiquement dans le même sens, alors que les conditions opératoires du nébuliseur sont les mêmes. En particulier, les solutions aspirées sont identiques, donc rien ne permet d'attribuer une augmentation de la sensibilité à des variations d'efficacité du nébuliseur à cause des propriétés de la solution, et il paraît dès lors difficile de concevoir que le nébuliseur devienne parfois plus efficace avec le temps, et parfois moins.

La stabilité relative est calculée comme le rapport de l'écart-type des mesures corrigées à la moyenne de ces mêmes mesures corrigées.

Il ressort de ces tests que notre nébuliseur est aussi stable que le nébuliseur Meinhard bridé, en stabilité relative (voir figure 7). Le cas le plus défavorable semble être la combinaison avec la chambre cyclonique (stabilité à court terme 2% et à long terme 1%, contre 1% et 0,7-0,5% respectivement pour les autres combinaisons). Toutefois, la sensibilité obtenue au moment du test de la chambre cyclonique était faible, et les valeurs absolues des variations d'intensité sont comparables dans tous les cas.

3) Sensibilité

Les sensibilités obtenues ne sont pas directement comparables, car les tests ont été effectués à plusieurs jours d'intervalle, mais jamais notre nébuliseur n'est sorti de la gamme de sensibilité habituellement rencontrée sur notre appareil (entre 15 et 50.10^6 $cps.ppm^{-1}$ pour ^{115}In). Il semble donc que le faible débit de notre nébuliseur n'affecte en rien la sensibilité obtenue, ce à quoi on pouvait s'attendre en faisant un rapide calcul de la quantité d'échantillon transferée dans le plasma avec un nébuliseur classique et avec notre nébuliseur, à savoir:

$1000\ \mu l.mn^{-1} \times 2\% = 20\ \mu l.mn^{-1} \times 100\% = 20\ \mu l.mn^{-1}$ injectés dans le plasma.

4) Limites de détection

Du point de vue des limites de détection (Tableau 51), notre nébuliseur est comparable au Meinhard bridé (mesures effectuées par un autre opérateur, mais dans les mêmes conditions, (Joannon, 1999), sauf en ce qui concerne les éléments légers (Be, Mg), pour

lesquels il est supérieur. Notre nébuliseur a alors l'avantage en combinaison avec la chambre cyclonique, ce qui est aussi le cas pour les masses moyennes (La, Ho). Les combinaisons avec la chambre de Scott donnent des limites de détections pour l'aluminium meilleures que celle de la chambre cyclonique, mais de peu. Les limites de détection sur les masses lourdes (Bi, U) se valent entre la chambre de Scott chaude et la chambre cyclonique. Le cas du plomb est un peu particulier, puisque cet élément est extrêmement sensible à la pollution. La chambre de Scott froide montre des limites de détection proches de celles de son homologue chauffée, et c'est l'aspect "effet de mémoire" qui permettra de départager ces deux usages de la chambre de Scott.

Tableau 51: Limites de détection (en ppt) des différentes combinaisons nébuliseur + chambre testées. Sauf indication contraire, le nébuliseur est celui que nous avons développé.

Elément	Isotope	Meinhard bridé + Scott froide (≈2°C) (Joannon, 1999)	Scott froide ≈2°C	Scott chaude 70°C	Cyclonique 70°C
Be	9	5	4	4	3
Mg	24	170	23	25	13
Al	27	-	17	10	20
Co	59	4	3	2	3
Y	89	4	1	1	1
In	115	1	1	2	1
La	139	2	2	1	1
Ho	165	1	1	1	0,3
Pb	208	14	2	3	25
Bi	209	1	2	2	1
U	238	1	3	0,5	0,4

Conditions opératoires: 10 acquisitions de 40 s ont été faites par mesure, en saut de pic et 3 points par pic. Le temps total d'acquisition est de 7 s par point. La limite de détection (LD) est donnée par l'équation suivante: $LD=(3 \times \sigma_{blanc} \times [cible](ppt)) / (I_{cible}(cps) - I_{blanc}(cps))$.

5) Dépollution, effet de mémoire

Les tests de dépollution ont été faits en suivant l'évolution temporelle du signal d'^{115}In à 10 ppb (figure 8). Il est clair que le refroidissement de la chambre de Scott provoque l'accumulation de gouttes de solution échantillon qui peuvent être remobilisées tardivement (voir courbe de dépollution de la chambre de Scott refroidie). Ceci n'arrive pas avec les chambres chauffées, puisque la totalité du solvant est vaporisée. Le refroidissement à basse température est donc une option à rejeter avec ce type de nébuliseur à micro-débit, puisque le temps de dépollution d'une surface mouillée est alors très long.

Des deux chambres chauffées, la chambre cyclonique possède le volume le plus faible, et elle permet donc une dépollution plus rapide (temps légèrement supérieur à 3 mn) que la chambre de Scott (dont le temps de dépollution atteint 4 min 30s). Le fait qu'il n'apparaisse pas de trace de liquide dans les chambres après plusieurs heures de

fonctionnement en continu permet de confirmer l'absence d'effet de mémoire que nous avons constaté dans les chambres chauffées.

-V- Discussion

Les performances de notre nébuliseur par rapport à un nébuliseur classique s'expliquent assez facilement par deux phénomènes propres à l'aérosol et à sa production (Sharp, 1988a, b ; Olesik *et al.*, 1999):

-Premièrement, la taille des gouttelettes dans le nébulisat. Elle dépend de l'énergie apportée par le gaz et du volume de liquide nébulisé. Plus le débit de gaz est grand et/ou plus le volume de liquide aspiré est petit, plus l'énergie disponible par unité de volume de liquide est grande, et donc plus les gouttes sont petites (plus grande efficacité de dispersion). Ceci entraîne une moindre perte de solution par sédimentation, puisque un plus grand nombre de gouttes sont susceptibles d'être portées par le gaz.

-Deuxièmement, la densité de l'aérosol. A débit de gaz constant, plus le débit de liquide est grand, plus le nombre de gouttelettes par unité de volume de gaz est grand. Dans ce cas, la taille moyenne des gouttes augmente également (voir paragraphe précédent). Cette augmentation de la densité du nébulisat et de sa granulométrie moyenne entraîne une coalescence plus importante des gouttes, dont certaines deviennent rapidement trop grosses pour être portées par le gaz, et sont donc perdues par sédimentation.

L'avantage de notre nébuliseur est de combiner à la fois un fort débit de gaz (0,80 à 0,85 $l.mn^{-1}$) et un faible débit d'aspiration (de l'ordre de 20 $\mu l.mn^{-1}$). Ceci entraîne une amélioration des taux de transfert vers le plasma à la fois en diminuant la taille des gouttes et en diminuant la densité de l'aérosol, deux phénomènes qui, nous l'avons vu, minimisent la perte de solution par sédimentation. Par ailleurs, dans le cas des chambres chauffées, le solvant du nébulisat est très rapidement vaporisé, ce qui diminue encore les risques de perte de solution par coagulation et sédimentation des gouttelettes. Enfin, le rapport des débits de liquide et de gaz est tel que l'argon est sous-saturé en solvant (essentiellement de l'eau) à température ambiante, ce qui permet d'éviter la condensation du solvant en aval de la chambre.

Il apparaît donc clairement que les performances analytiques de notre nébuliseur s'expliquent par une diminution notoire des pertes de solution, pertes qui tendent vers zéro comme en témoigne l'absence de tout drain sur les chambres chauffées. Dans l'absolu, il n'y a pas plus d'échantillon transféré dans le plasma avec notre nébuliseur qu'avec un nébuliseur pneumatique classique (voir paragraphe "sensibilité").

-VI- Conclusion

Nous avons développé un nébuliseur pneumatique travaillant à très faible débit (20 µl.mn^{-1} ou moins), dans des conditions d'utilisation proches de celle d'un nébuliseur concentrique classique. Ce nébuliseur, entièrement monté par nos soins, est robuste en terme de manipulations (amorçage facile, démontage intégral possible, faible sensibilité au bouchage par des particules solides) et fournit un aérosol stable. Après comparaison de diverses combinaisons nébuliseur-chambre, il ressort que les meilleures performances (taux de transfert, stabilité du signal, limites de détection, temps de lavage inter-échantillon et effet de mémoire) sont obtenues en combinant notre nébuliseur à une chambre cyclonique thermostatée à 70°C. Toutefois, une chambre de Scott à double passage thermostatée à 70°C permet d'obtenir des résultats tout à fait comparables, au prix d'un temps de lavage inter-échantillon légèrement plus long.

C Développement et caractérisation d'un système de désolvatation miniaturisé

-I- Introduction

Les usages que nous avons faits du micro-nébuliseur pneumatique décrit dans le chapitre précédent n'ont pas fait appel à des systèmes impliquant la désolvatation de l'aérosol, sauf en combinaison avec le désolvateur à membrane MCN-6000 (CETAC). Ceci est dû au fait que le très faible débit de l'échantillon à travers le nébuliseur est incompatible avec les grands volumes morts des systèmes classiques de désolvatation disponibles dans le commerce. En effet, un grand volume mort signifie un grand volume de gaz à saturer avec l'aérosol d'échantillon avant d'obtenir un état stationnaire, ce qui augmente les temps d'arrivée du signal et les temps de dépollution entre les échantillons (voir l'exemple des temps de dépollution de la chambre de Scott et de la chambre cyclonique dans le chapitre précédent).

Par ailleurs, il a été démontré que le chauffage des chambres de nébulisation par conduction est moins efficace que le chauffage de l'aérosol par rayonnement (Eastgate *et al.*, 1993), et c'est ce qui nous a conduit à développer un four à chauffage radiatif adapté à notre micro-nébuliseur. Le besoin occasionnellement rencontré de désolvater l'aérosol (essentiellement pour l'analyse quantitative des Terres Rares, interférées par la formation d'oxydes), associé à l'observation de gouttelettes de condensation dans le tuyau conduisant l'aérosol du four à la torche (si le tuyau dépasse la longueur de 30 cm), nous a conduit à développer un système de désolvatation lui aussi adapté au très faible débit de notre nébuliseur.

Nous avons caractérisé l'ensemble constitué de ces trois dispositifs (nébuliseur, four et désolvateur) en termes d'efficacité de désolvatation, de stabilité, de limite de détection, d'efficacité de transfert de l'échantillon, de taux de formation d'oxydes et de capacité à mesurer précisément les rapports isotopiques. Nous avons également testé l'effet de l'ajout d'un étage supplémentaire de désolvatation cryogénique sur la sensibilité, la stabilité du signal, les taux d'oxydes et la précision des rapports isotopiques.

-II- Description technique

1) Le four à chauffage radiatif

La plus grande efficacité du chauffage radiatif par rapport au chauffage conductif (Eastgate *et al.*, 1993) provient de ce que le solvant de l'aérosol est rapidement vaporisé au sein même du nébulisat, ce qui implique que les particules diminuent continuellement en taille, jusqu'à être totalement solides. Ce phénomène s'oppose fortement à la perte de l'échantillon par coalescence et sédimentation des gouttelettes. De plus, contrairement à ce

qui se produit dans le cas du chauffage par conduction, la vaporisation du solvant se fait dans la totalité du volume de la chambre, dès l'émission au nez du nébuliseur. De ce fait, on évite la perte d'échantillon par adsorption de gouttelettes sur les parois, comme cela se produit dans le cas du chauffage conductif, où l'aérosol doit s'approcher de la zone chaude (c'est-à-dire la paroi de la chambre) pour être efficacement désolvaté.

Notre four (figure 9a) est constitué d'un élément chauffant et d'une chambre en verre de silice, placés chacun au foyer d'une enveloppe réfléchissante pseudo-ellipsoïdale. L'élément chauffant est une lampe à halogène de 500 W, et la chambre est un tube de 21 cm de long et de 18 mm de diamètre interne. L'enveloppe est constituée de deux miroirs hémi-cylindriques de 50 mm de diamètre interne et de 13 cm de long, reliées par des miroirs plans de même longueur et de 30 mm de large. L'ensemble des miroirs est en aluminium poli.

Les différents éléments sont assemblés dans un bâti en téflon et polypropylène, recouvert intérieurement d'un film auto-adhésif d'aluminium protégé par une pellicule de Téflon. Deux ventilateurs assurent le refroidissement des différentes pièces du montage, et le bâti est assemblé de façon à assurer une circulation de l'air sur toutes les faces externes de la cavité du four.

La puissance délivrée par la lampe est contrôlée grâce à un variateur de puissance identique à ceux utilisés sur les lampadaires à halogènes à usage domestique.

2) Le piège froid

Afin de limiter l'encombrement, nous avons choisi d'utiliser un générateur de froid utilisant l'effet Peltier (DL-121-24-00-00-00, Supercool AB, Göteborg, Suède). En effet, nous nous affranchissons ainsi du besoin de générer la basse température à l'aide d'un groupe frigorifique, lourd et encombrant. De plus, la mise en équilibre thermique des modules à effet Peltier est quasiment instantanée, contrairement aux groupes frigorifiques, qui nécessitent de refroidir un grand volume de fluide caloporteur à chaque mise en service. Le circuit de refroidissement habituellement utilisé sur notre ICP-MS pour thermostater la chambre de Scott est dérivé afin de refroidir la face chaude des modules à effet Peltier. L'équilibre thermique du refroidisseur (piège froid inclus) est atteint en moins de 15 minutes.

Le générateur de froid est plaqué sur une feuille de cuivre de 0,8 mm d'épaisseur, formée en Ω autour du piège froid (figure 9b). Le bord libre de la partie distale de la feuille (qui revient vers la base de l'Ω après avoir fait le tour du piège) est brasé en quatre points sur le bord libre de la partie plane en contact avec le générateur de froid. Ceci assure le transfert thermique à travers les deux branches de l'Ω. Les ponts thermiques sont repliés en Z, afin de protéger le piège contre tout écrasement lors de la rétraction thermique de la feuille de cuivre, tout en assurant un contact mécanique aussi ajusté que possible.

La feuille de cuivre est enfermée dans un bâti en PVC et ennoyée dans un isolant (mousse de polyuréthane). Le contact thermique entre le générateur de froid et la feuille de cuivre est assuré par un joint de graisse silicone.

Le condenseur est un modèle standard en verre Pyrex, de 23 cm de long pour 30 mm de diamètre interne.

Dans notre série d'essai, nous avons également testé une configuration où le montage normal décrit ci-dessus est additionné d'un piège cryogénique (piège 2, voir figure 10), après le piège refroidi par effet Peltier (piège 1). Il s'agit d'un piège identique au premier, mais plongé dans un bain d'éthanol maintenu à une température de –41°C grâce à un cryoplongeur (Cryocool CC60, Neslab, USA). Entre le piège refroidi par effet Peltier et le piège cryogénique, l'échantillon passe par un tube en quartz de 22 cm de long pour environ 10 mm de diamètre interne, placé lui aussi dans l'enceinte du four (four 2), entre la paroi hémicylindrique et le foyer occupé par la lampe. Ce deuxième four est destiné à vaporiser le solvant résiduel. L'échantillon y circule à contre-sens du four 1. Cette version "cryogénique" a été testée avec deux types de connexions: en matières plastiques (Tygon et Polyuréthane), ou en cuivre. Les raisons du développement de ces deux configurations ont été l'observation de fortes instabilités et d'un effet de mémoire dans le cas des connexions en plastiques. Ces phénomènes sont détaillés plus loin, ainsi que les raisons de l'utilisation du cuivre pour les connexions entre les pièces du montage.

3) Paramètres d'utilisation

Les conditions d'utilisation du système combiné micronébuliseur-four-désolvateur sont résumées dans le Tableau 52. Les conditions d'utilisation avec le piège cryogénique sont également indiquées.

Tableau 52: Paramètres d'utilisation des différents montages testés.

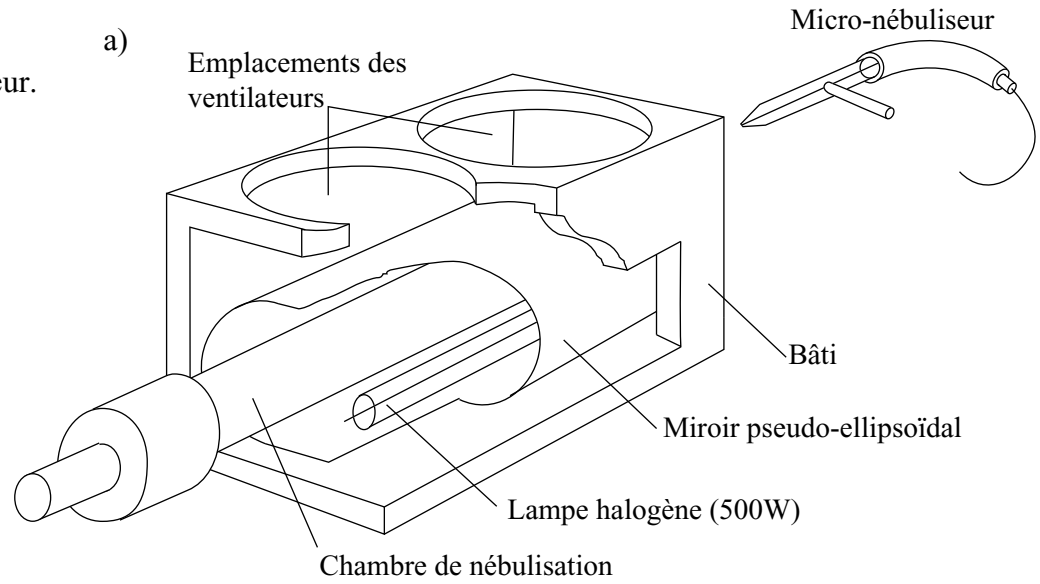
Paramètre	**Montage normal**	**Montage cryogénique (cuivre)**
Puissance incidente plasma	1350 W	1200 W
Débit du gaz de nébulisation	0,80-0,83 $l.mn^{-1}$	
Débit de la solution en aspiration libre	20 ± 2 $\mu l.mn^{-1}$	
Température à la sortie du four 1	60°C	
Température du piège 1 (Peltier)	-12 à -15°C	
Température à la sortie du four 2	-	60°C
Température du piège 2 (cryogénique)	-	-41°C
Débit d'azote	-	13 $ml.mn^{-1}$

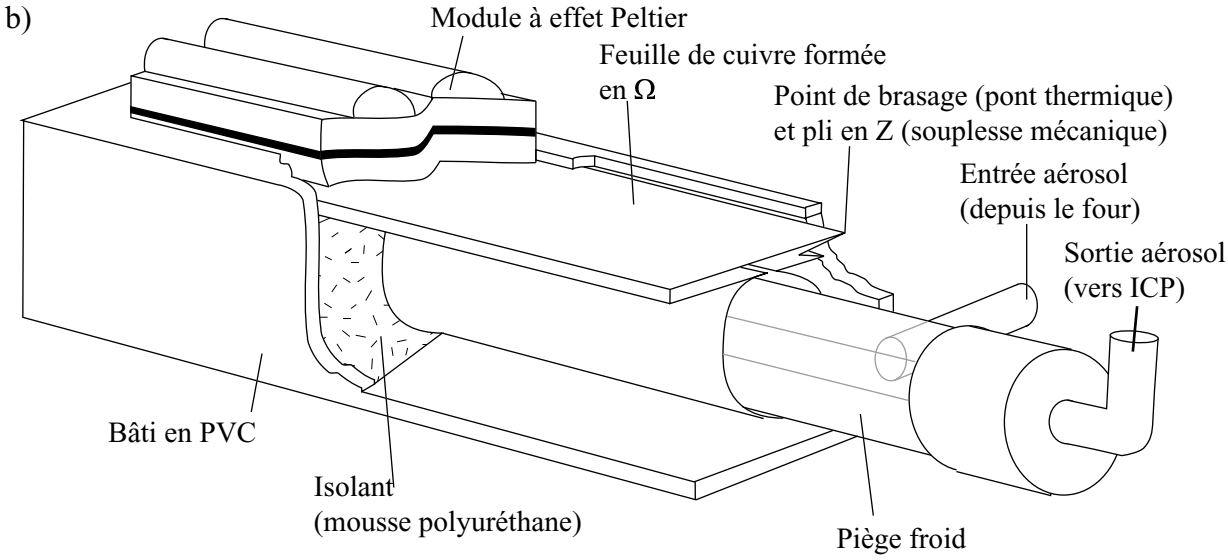
Figure 9
Schéma des différentes parties du minidésolvateur.

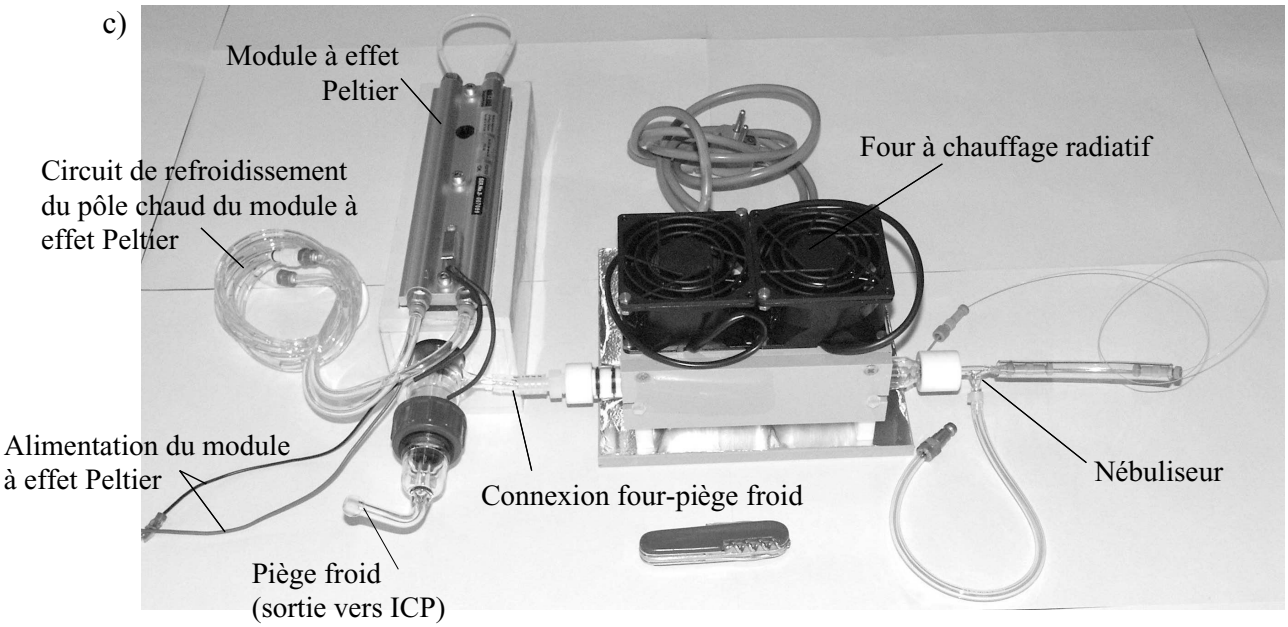
a) Le four à chauffage radiatif.

b) Le piège refroidi par module à effet Peltier.

c) Photographie de l'ensemble monté.







-III- Performances

1) Efficacité de désolvatation

Nous avons placé l'ensemble four-minidésolvateur en condition de fonctionnement pendant toute une nuit, en mode aspiration libre. Le pot de prélèvement (contenant de l'eau purifiée par le procédé Milli-Q) a été pesé avant et après l'essai, ainsi que le piège froid. L'échantillon ne pouvant s'échapper du système que par la sortie du piège froid (puisqu'il n'y a pas de drain), le rapport du gain de poids du piège à la perte de poids du pot de solution nous donne directement l'efficacité de la désolvatation. Celle-ci a été de 90,5% au cours de l'essai.

Ayant par ailleurs noté les heures de début et de fin de l'essai, nous avons pu calculer précisément la consommation de solution, qui a été de 19 $\mu l.mn^{-1}$.

Au cours d'une deuxième expérience, impliquant le piège cryogénique additionnel, nous avons mesuré une efficacité de désolvatation de 79% pour le piège refroidi par effet Peltier, pour un débit de solution toujours égal à 19 $\mu l.mn^{-1}$. Cette efficacité moindre a été enregistrée sur une période plus courte, et est sans doute due à ce que la glace formée au cours du premier essai avait considérablement rétréci le diamètre libre dans le piège 1. Beaucoup de gouttelettes d'eau, condensées mais non piégées, ont pu être captées par la paroi alors qu'elle auraient dû être envoyées vers la torche. Nous considèrerons donc que l'efficacité de désolvatation de ce piège est de l'ordre de 80%. Cette efficacité est inférieure à celle mesurée pour notre USN (U-5000 AT, CETAC), qui est de 97,7% (Joannon, 1999), mais à partir d'un volume nébulisé 50 fois plus important (environ 1 $ml.mn^{-1}$). L'USN envoie donc environ 23 µl de solvant par minute dans le plasma, contre environ 4 µl pour notre système. Cette différence de quantité absolue de solvant envoyée dans le plasma se traduit par des différences notables dans les taux d'oxydes produits par les deux systèmes.

Au cours de la deuxième expérience, nous avons également mesuré le taux de désolvatation obtenu grâce au piège cryogénique. Nous avons trouvé une valeur de 18%, par rapport à la quantité de solvant nébulisée. Cela nous amène donc à un total de 97% du solvant éliminé par le couplage des deux pièges, soit une quantité de solvant résiduel envoyé dans le plasma de l'ordre de 0,6 $\mu l.mn^{-1}$.

Pour quantifier le transfert des analytes à travers le système, nous avons fait une troisième expérience, au cours de laquelle l'efficacité de désolvatation du piège 1 a été de 87%, avec un débit de nébulisation légèrement supérieur (22 $\mu l.mn^{-1}$). L'efficacité de désolvatation mesurée du piège 2 était alors de 23% du solvant nébulisé, soit un total de 110% de solvant piégé. Cette valeur aberrante reflète vraisemblablement la très petite quantité de solvant piégée dans le piège 2 (environ 600 mg) par rapport au poids du piège lui-même

(environ 200 g). Nous en concluons que l'efficacité de désolvatation globale de notre système est très bonne, et atteint probablement plus de 98%.

2) Taux d'oxydes et ions doublement chargés

Les taux d'oxydes et d'ions doublement chargés ont été mesurés pour le montage normal et pour le montage cryogénique avec connexions en cuivre. Pour le montage cryogénique avec connexions plastiques, seul les taux d'oxydes ont été mesurés. En effet, après les premiers essais, cette version s'est avérée posséder deux défauts majeurs (instabilité et fort effet de mémoire), qui nous ont conduit à l'abandonner. Les résultats sont présentés dans le Tableau 53.

Nous voyons que l'amélioration apportée par le piège cryogénique additionnel (version cuivre) est d'un facteur 2 à 6 sur les taux d'oxydes, et est très proche de celle apportée par la version plastique. Par contre, nous constatons que, même en travaillant avec une faible puissance incidente dans le plasma (1200 W, voir Tableau 52), les taux d'ions doublement chargés ont plus que triplés. Ceci est dû à la fois à la très faible quantité d'analyte injectée dans le plasma et à l'ajout d'azote à l'aérosol. Ces deux points contribuent à un meilleur transfert d'énergie du plasma vers l'échantillon, et donc à une efficacité d'ionisation meilleure.

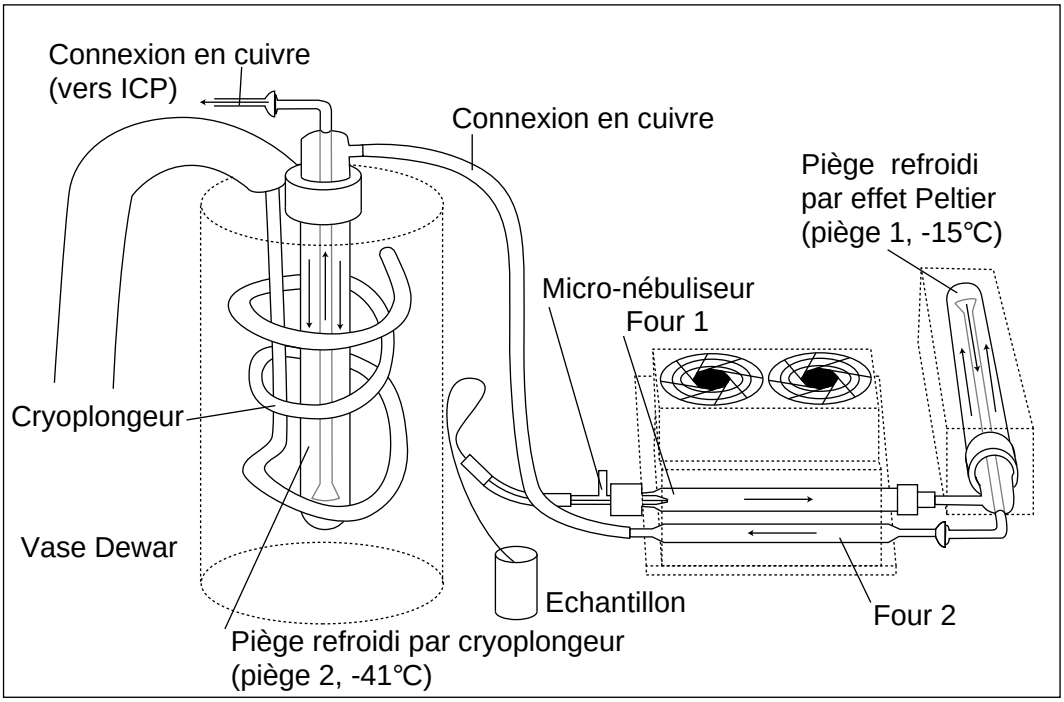
Nous constatons surtout que, même sans le piège cryogénique additionnel, notre montage permet d'obtenir des taux d'oxydes sur le La et l'U plus bas que ceux obtenus avec notre USN (0,55% et 1,42% respectivement, Joannon, 1999). Ces taux d'oxydes plus bas malgré une efficacité de désolvatation moindre (≥80% contre 97,7%) s'expliquent par le moindre rapport solvant/échantillon obtenu avec notre système, comme expliqué dans le paragraphe précédent. L'ajout du piège cryogénique nous permet de réduire les taux d'oxydes au niveau de ceux rencontrés dans le cas du couplage de l'USN à une membrane (MDX-100, CETAC) ou à un dispositif de désolvatation cryogénique (Alves *et al.*, 1992 ; Pin *et al.*, 1995 ; Joannon, 1999). L'utilisation du MCN-6000 (CETAC) permet d'obtenir des taux d'oxydes du même ordre de grandeur (environ 0,02%).

Tableau 53: Taux d'oxydes et d'ions doublement chargés mesurés avec les montages testés. Toutes les valeurs sont exprimées en %.

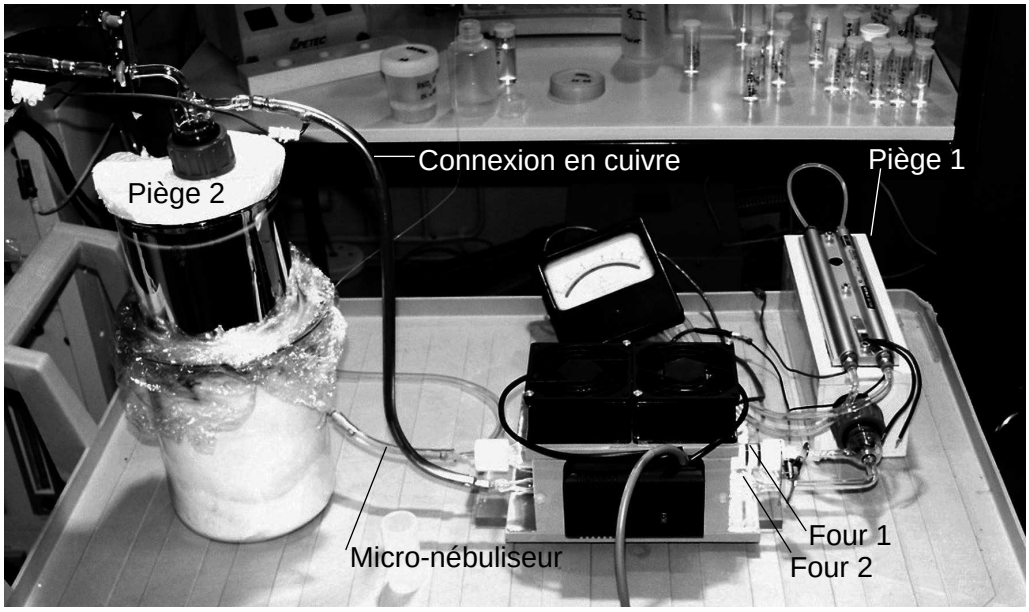
Montage	LaO^+ / La^+	HoO^+ / Ho^+	UO^+ / U^+	Ba^{++} / Ba^+
Normal	0,13	0,04	0,23	0,6
Normal + piège cryogénique (plastique)	0,07	0,01	0,09	_
Normal + piège cryogénique (cuivre)	0,04	≤0,01	0,04	1,9

Figure 10

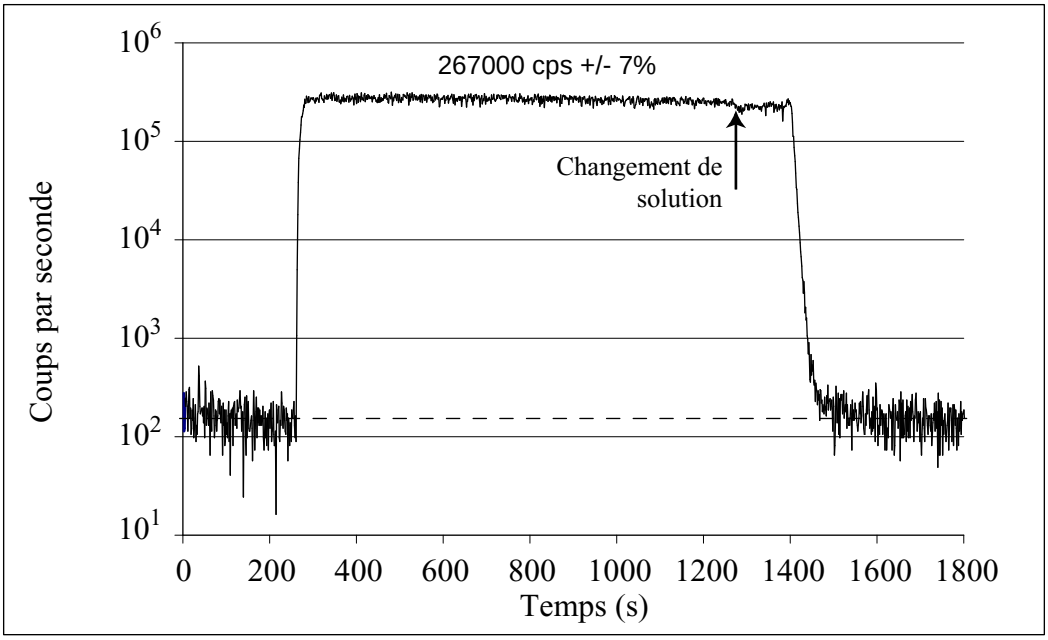
a) Schéma de principe du montage avec cryodésolvatation. Les flèches indiquent le sens de circulation de l'aérosol.



b) Photographie du montage cryogénique en fonctionnement sur l'ICP-QMS de l'UMR 6524.



c) Temps caractéristiques et stabilité du signal obtenu avec le montage cryogénique. En pointillés, la ligne de base de la machine. Le signal suivi est celui de l'^{115}In à 10 ppb.



3) Stabilité et temps caractéristiques

Nous avons suivi le signal de l'^{115}In durant une demi-heure environ, afin de tracer ses évolutions temporelles (figure 11a et b). Nous voyons que, avec le montage normal, le signal n'est pas plus instable à court terme que lorsque le nébuliseur est utilisé avec des chambres plus classiques (environ 2% de variation relative, voir chapitre précédent). De plus, la stabilité à long terme semble meilleure, puisque nous n'observons pas de tendance nette à la croissance ou à la diminution du signal avec le temps.

Concernant les temps caractéristiques, nous voyons sur la figure 11 tout l'intérêt de travailler avec un dispositif aux dimensions adaptées au micronébuliseur. En effet, si le temps d'arrivée du signal est de l'ordre de deux minutes (temps nécessaire pour amener la solution échantillon de l'extrêmité de la sonde jusqu'au nez du nébuliseur), le temps de mise à l'équilibre du système, aussi bien en montée qu'en dépollution, est de l'ordre de une minute seulement. Ce temps très court est possible grâce au fait qu'il n'y a aucune partie du système qui soit mouillée par la solution échantillon, et le temps de dépollution correspond au temps de renouvellement du gaz dans le système. Nous pouvons donc envisager d'intégrer le temps de dépollution dans le temps d'arrivée du signal.

Avec le piège cryogénique additionnel (connexions plastiques, figure 11), nous avons constaté que notre montage donne un signal beaucoup plus instable à court terme que le montage normal. L'origine de cette instabilité est difficile à comprendre. Nous pouvons, pour l'expliquer, avancer l'hypothèse de variations de pression liées aux différences de température et/ou à la mise en série des deux pièges et des deux fours (phénomènes de résonance entre les différentes variations de volumes?). En effet, il n'y a pas de raison particulière pour que le même modèle de piège génère parfois des instabilités (piège 2), et parfois non (piège 1 seul), ce qui élimine d'emblée la géométrie du piège 2 comme seul facteur d'instabilité. Cependant, on pourrait s'attendre à ce que des phénomènes de résonance soient sensibles à la géométrie du système, et en particulier à la longueur des jonctions entre les différents éléments. Nous n'avons pas observé d'amélioration ni de dégradation de la stabilité du signal en faisant varier les longueurs des tuyaux. Ceci nous amène à poser deux hypothèses: soit il existe un très grand nombre de modes de résonance, ce qui fait que plusieurs sont actifs quelle que soit la configuration du système, soit la résonance des pressions dans le système n'est pas la cause majeure de l'instabilité. Dans ce cas, nous devons chercher sa source ailleurs.

Par contre, en utilisant des connexions en cuivre, nous voyons une très nette amélioration de la stabilité (voir figure 10c), qui passe de ± 14% à ± 7%. Cette dernière valeur est une estimation maximale, du fait d'une dérive en sensibilité au cours de l'expérience. En effet, nous voyons sur la figure 10c que le signal moyen a diminué avec le

temps. Concernant le bruit de fond, il est clair que la version cuivre est meilleure, puisque nous voyons que sur la figure 11b, la ligne de base est de l'ordre de 1000 cps, tandis que sur la figure 10c, elle n'est que de 100 cps.

4) Limites de détection

Les limites de détection obtenues avec notre montage sont exposées dans le Tableau 54. Nous voyons que, globalement, elles sont moins bonnes aux basses masses (d'un facteur 2 à 25) que pour les montages avec des sytèmes sans désolvatation. Cependant, pour les masses au delà du Sr (84 et plus), elles restent tout à fait acceptables, puisqu'elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec des systèmes conventionnels (nébuliseur pneumatique concentrique classique + chambre de Scott). L'avantage incontestable revenant à la version cryogénique avec connexions en cuivre.

Si nous comparons entre eux les deux premiers montages développés (normal et cryogénique version plastique), nous voyons que l'avantage est au montage normal. L'ajout du piège cryogénique semble provoquer l'apparition soit d'instabilité (ce que nous avons observé), soit d'un effet de mémoire supplémentaire, avec pour cause des fluctuations plus importantes de la ligne de base de la machine.

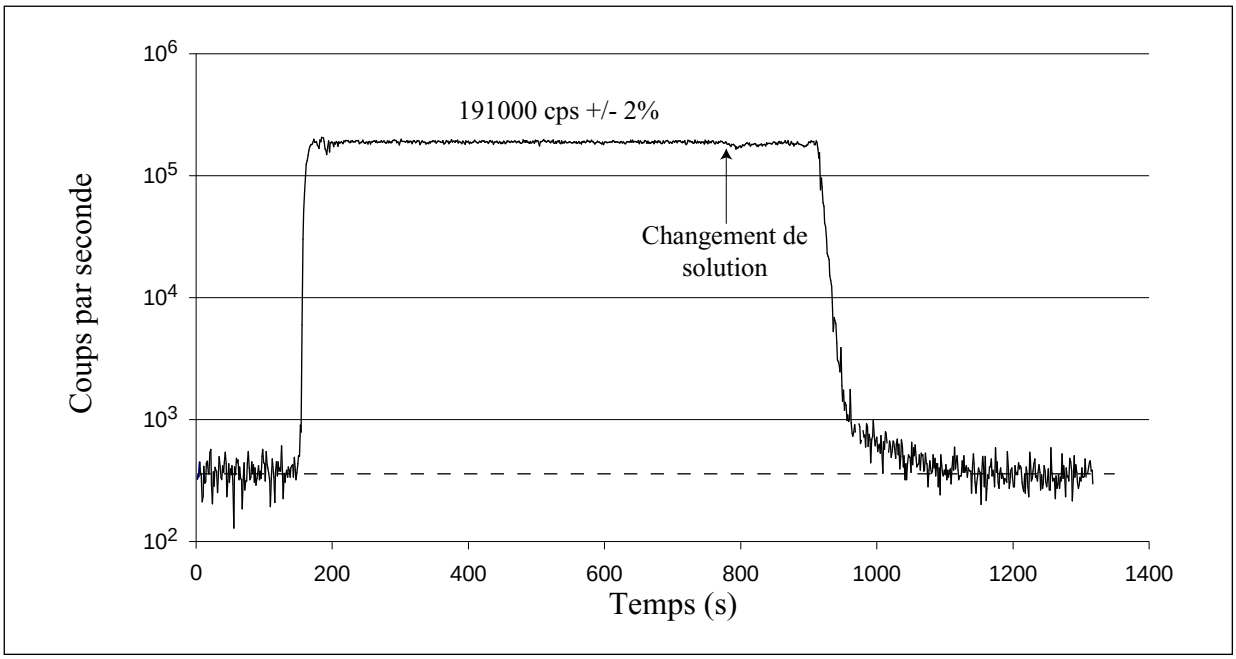
Tableau 54: Limites de détection (en ppt) obtenues avec la combinaison du micro-nébuliseur, du four et du mini-désolvateur (montage normal). Les limites de détection obtenues avec le même montage, additionné du piège cryogénique sont également indiquées. Celles obtenues avec un montage classique (nébuliseur pneumatique concentrique bridé à environ 40 $\mu l.mn^{-1}$ + chambre de Scott refroidie à 2°C, (Joannon, 1999) sont rappelées, pour comparaison.

Elément	Isotope	Montage normal	Montage normal + piège cryogénique (plastique)	Montage normal + piège cryogénique (cuivre)	Meinhard bridé + Chambre de Scott
Be	9	17	25	660	5
Mg	24	119	470	420	170
Co	59	9	41	2	4
Y	89	3	5	0,5	4
In	115	3	5	0,8	1
La	139	10	4	2	2
Ho	165	2	2	0,3	1
Pb	208	18	11	56	14
Bi	209	3	2	0,5	1
U	238	2	12	0,2	1

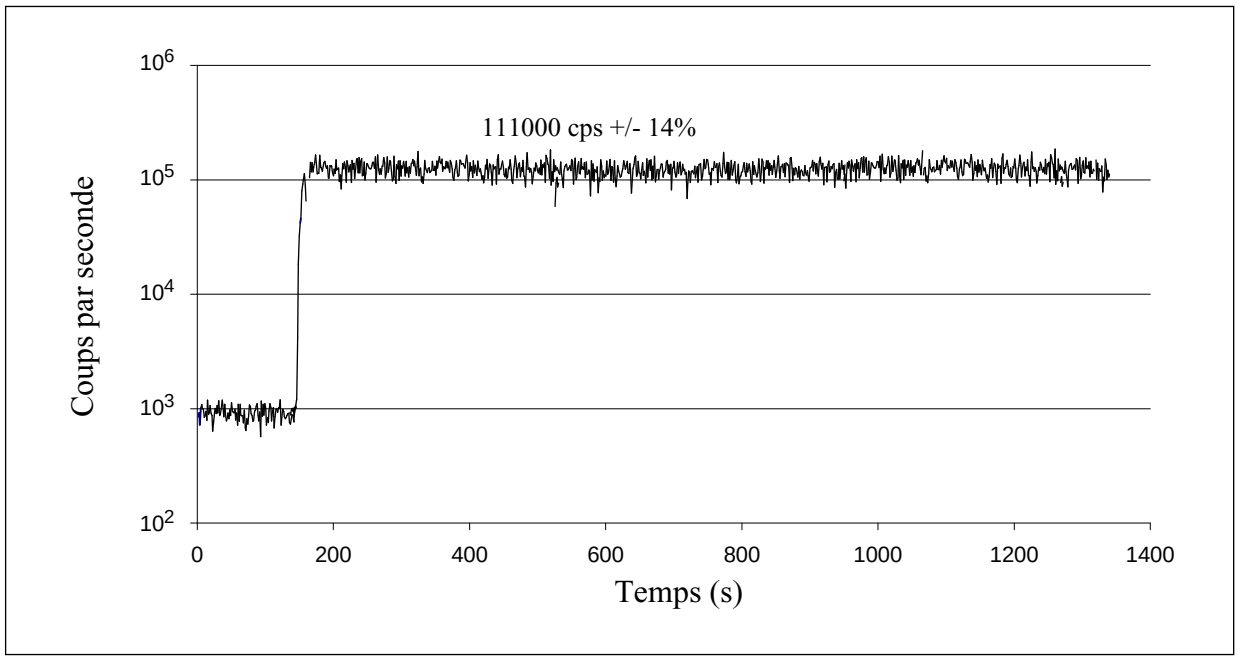
Conditions opératoires: 10 acquisitions de 40 s ont été faites par mesure, en saut de pic et 3 points par pic. Le temps total d'acquisition est de 7 s par point. La limite de détection (LD) est calculée selon l'équation: $LD=(3 \times \sigma_{blanc} \times [cible](ppt)) / (I_{cible}(cps) - I_{blanc}(cps))$.

Figure 11

a) Temps d'arrivée et stabilité du signal avec le montage normal. La sonde est placée dans la solution cible au temps 0. Le temps d'arrivée du signal est d'environ 2 minutes (temps mis par la solution pour aller de la sonde au nébuliseur). Le temps de stabilisation du signal (temps nécessaire pour atteindre un état stationnaire dans tout le dispositif) est d'environ 1 minute.
La courbe de dépollution est également tracée. Le temps de retour à la ligne de base (trait horizontal pointillé) est d'environ 2 minutes après l'arrivée de la solution de rinçage au nez du nébuliseur, soit environ 4 minutes après avoir changé la sonde de solution.
Le signal suivi est celui de ^{115}In à 10 ppb.



b) Temps d'arrivée et stabilité du signal (^{115}In à 10 ppb) avec le piège cryogénique (connexions plastiques) monté en sortie du four 2. La stabilité à court terme est beaucoup moins bonne que pour le montage normal. Par contre, les temps de stabilisation sont les mêmes dans les deux cas, à quelques secondes près.



Cette variabilité de la ligne de base est la cause principale de l'augmentation des limites de détection. Il est *a priori* difficile d'expliquer une telle instabilité avec des solutions sans analytes, sauf à imaginer que des particules d'échantillon, piégées temporairement dans certaines parties du système, sont relarguées à des temps aléatoires et contribuent donc à un fort effet de mémoire. Nous reparlerons de ce phénomème un peu plus loin (voir alinéa "Taux de transfert de l'échantillon").

5) Taux de transfert de l'échantillon, sensibilité

a) Taux de transfert de l'échantillon

Nous avons mesuré le taux de transfert de l'échantillon en présence d'un premier modèle de piège cryogénique additionnel, qui était un simple tube en U de 12 mm de diamètre intérieur et de 25 cm de longueur totale. Le protocole expérimental est le suivant: les pièges et le bécher contenant la solution à analyser (solution de Be, Mg, Co, Y, In, La, Ho, Bi et U à 100 ppb chacun) sont pesés avant et après l'expérience. Une partie de la fraction de solvant piégé dans chacun des étages de désolvatation est récupérée en pesée, puis évaporée à sec. Une reprise en pesée est faite pour chacune de ces fractions. La solution nébulisée et les deux fractions piégées sont analysées en même temps comme des inconnues, de façon à connaître la quantité de chaque élément contenu dans chacune d'elle. Les taux de perte sont donnés par la relation suivante:

$\%perte = Qté_{piégée}(ng) / Qté_{nébulisée}(ng) \times 100$

Les pertes d'analytes avec le montage testé sont indiquées dans le Tableau 55.

Tableau 55: Taux de perte de différents éléments dans les deux pièges froids du montage testé. En italique sont indiqués les éléments pour lesquels une pollution de l'aérosol par les pièges est évidente.

Elément	Perte dans le piège à effet Peltier (%)	Perte dans le piège cryogénique en U (%)	Perte globale %
Be	11	11	22
Mg	*203*	*81*	*284*
Co	14	10	24
Y	10	10	20
In	10	9	19
La	*20*	*430*	*450*
Ho	11	10	20
Pb	*75*	*33*	*108*
Bi	10	9	19
U	11	9	20

Nous voyons que, à part pour le Mg, le La et le Pb, les pertes sont cohérentes sur tout le spectre de masse et comparables dans les deux pièges, avec une valeur moyenne proche de 10% par piège. La perte totale pour ce montage est donc de l'ordre de 20%, quel que soit

l'élément analysé. Il faut noter que ces valeurs sont des valeurs maximales, dans la mesure où aucune indication de la contamination par les pièges eux-mêmes ne peut être obtenue ici. Toutefois, la cohérence des résultats sur 7 éléments, additionnée de trois résultats aberrants, tend à indiquer que la contamination par les pièges est soit très faible (résultats cohérents), soit évidente (résultats du Mg, du La et du Pb). Nous pouvons donc considérer la valeur de 10% de perte par piège comme correcte.

Ce protocole ne peut cependant nous apporter d'information que sur la perte d'analyte provoquée par chaque piège, et ne nous renseigne en rien sur le taux réel de transmission de l'analyte vers le plasma. En particulier, nous ne pouvons pas savoir si des particules d'échantillon sont perdues à l'état sec sur certaines parois (dans les fours, dans les conduits, dans des parties non englacées des pièges,…). Pour caractériser au mieux le transfert de l'échantillon, nous avons réalisé un montage consistant en l'ajout de trois filtres à membrane de Téflon PTFE (0,2 µm, Nalgène) montés en série à la sortie du piège 2. Nous avons pour cette expérience utilisé le modèle définitif de piège cryogénique, avec connexions plastiques. Une trompe à vide en circuit fermé a été branchée en aval des filtres, afin de compenser leur perte de charge. La pression à l'intérieur du système d'introduction est réglée par l'intermédiaire d'un robinet de fuite placé en amont des filtres. Un manomètre différentiel permet d'ajuster l'écart entre les pressions extérieure et intérieure au système aussi près que possible de zéro, afin que le nébuliseur fonctionne dans des conditions aussi proches que possible de la normale (c'est-à-dire que l'on fait l'hypothèse que le système four + désolvateur fonctionne à la pression atmosphérique).

Le système est mis en fonctionnement durant au moins deux heures, et le bécher de solution nébulisée (la même que pour l'expérience précédente) est pesée avant et après l'expérience. Après l'expérience, les filtres sont séparés et mouillés à l'alcool isopropylique avant d'être lavés plusieurs fois à l'acide nitrique 3M. Toutes les solutions sont récupérées, chaque filtre donnant lieu à une récupération indépendante. Les quantités de chaque élément sont ensuite précisément dosées dans la solution aspirée et dans les rinçages des filtres. Le Tableau 56 donne les valeurs en pourcentage d'analyte récupéré sur chacun des trois filtres, par rapport à la quantité totale nébulisée. Nous avons également dosé, dans la même expérience, la quantité d'analyte perdue dans chacun des pièges.

Nous voyons tout d'abord que le piège cryogénique utilisé ici (modèle tubulaire, identique au piège 1) provoque une perte d'analyte bien moindre que le tube en U utilisé au cours de la première expérience de quantification du taux de transfert (2% contre 10%, voir Tableau 55). Nous constatons surtout que, dans le cas du montage normal (expérience 1), et en considérant une perte d'analyte de 10 à 15 % dans le piège 1 (expérience 2 et données du Tableau 55), nous ne récupérons au mieux (piège 1 + filtres) que 90% de l'échantillon

nébulisé. Dans le cas de l'expérience 2, le total récupéré n'atteint même pas 60%. L'absence quasi complète de particules piégées sur les filtres placés en 2ème et 3ème position nous indique que toutes les particules, soit sont arrêtées par le premier filtre, soit sont de taille très inférieure à 0,2 µm. Toutefois, la production de l'aérosol ne se fait qu'au niveau du nébuliseur, et il est peu probable que les cycles de désolvatation (réchauffement – refroidissement) entraînent une variation de la distribution granulométrique des particules en sortie des pièges froids. De ce fait, si les quantités manquantes d'analytes étaient perdues à travers les filtres, nous ne devrions pas observer de différence de "quantité manquante" entre les deux expériences. Nous en concluons donc que l'analyte non récupéré est perdu dans le système, entre le nébuliseur et les filtres.

Tableau 56: Pourcentages d'analyte aspiré récupéré à divers niveaux des montages testés. La moyenne et l'écart-type pour chaque position sont calculés à partir des données obtenues sur 6 éléments (Y, In, La, Ho, Bi et U), pour lesquels aucune pollution n'était manifeste.

Expérience 1 : montage normal

	Filtre 1 (amont)	Filtre 2 (milieu)	Filtre 3 (aval)	Total récupéré sur filtres
Moyenne	**72,4**	**0,7**	**0,7**	**73,8**
Ecart-type ($\sigma/\sqrt{n}$)	*1,7*	*0,7*	*0,7*	*2,4*

Expérience 2 : montage avec piège cryogénique additionnel (connexions plastiques)

	Filtre 1'	Filtre 2'	Filtre 3'	Total récupéré sur filtres	Piège 1	Piège 2	Total récupéré en pièges	Quantité totale récupérée
Moyenne	**39,8**	**0,5**	**0,7**	**41,0**	**13,9**	**1,9**	**15,8**	**56,8**
Ecart-type ($\sigma/\sqrt{n}$)	*0,7*	*0,5*	*0,6*	*1,7*	*0,2*	*0,2*	*0,2*	1,9

La très forte différence entre les fractions manquantes de l'expérience 1 (environ 10%) et de l'expérience 2 (plus de 40%), alliée à la faible perte d'analyte dans le piège 2 (2%) nous amène à penser que l'essentiel de l'analyte est perdu entre la sortie du piège 1 et l'entrée du piège 2. Une explication possible est la capture, par les tuyaux en matière plastique, des particules sèches et électriquement chargées. En effet, au moment du passage dans le four 2, l'aérosol preque sec (il a été désolvaté à plus de 80%, voir alinéa "efficacité de désolvatation") est soumis à une très forte irradiation lumineuse, pouvant entraîner l'apparition de charges électrostatiques par effet photoélectrique. On pourrait penser également à un phénomène tribo-électrique, par frottement des particules sur les parois en plastique, mais si c'était le cas, le phénomène devrait se produire pour tout aérosol sec, quel que soit le procédé physique utilisé pour le générer. Or, sur notre machine, nous n'avons jamais observé ce type d'instabilité avec les autres dispositifs de désolvatation (MCN-6000 ou USN + désolvateur) ni

avec l'ablation laser, en utilisant des connexions en plastiques identiques (Tygon et/ou polyuréthane).

Pour confirmer l'hypothèse de la photo-électricité, une solution était d'utiliser une tuyauterie moins sensible aux charges statiques, soit en verre (difficile à mettre en œuvre et fragile), soit en métal (cuivre ou acier inoxydable). C'est pourquoi nous avons développé une version du montage cryogénique avec des connexions en cuivre.

Cette hypothèse offre également une explication à l'instabilité du signal observée lorsque les deux pièges et les deux fours sont utilisés. En effet, il est possible que, au gré des mouvements des charges électriques, ou bien en progressant par saltation le long des parois, des "bouffées" de particules arrivent à quitter les tuyaux de plastique où elles se trouvaient piégées. Dans ce cas, le signal augmente brusquement, avant de retomber. Ce phénomène peut se produire longtemps après l'arrêt de la nébulisation d'une solution contenant des analytes, et contribuer à l'effet de mémoire intermittent observé lors des mesures des limites de détection (instabilité du bruit de fond). La neutralisation des effets électrostatiques devait donc entraîner l'amélioration de la stabilité du signal, l'amélioration de la sensibilité (et donc l'amélioration des limites de détection), et diminuer l'effet de mémoire et la variabilité du bruit de fond.

C'est en effet ce que nous avons observé, même si le bruit de fond et l'instabilité restaient, dans des conditions d'utilisation identiques à celles du montage normal, trop élevés pour un usage aisé et fiable du dispositif. Le bruit de fond (dû à un effet de mémoire) a été considérablement réduit par la diminution de l'énergie délivrée par la lampe halogène du four (qui est désormais réglée au minimum de puissance permis par le variateur utilisé). L'effet de mémoire a été dans le même temps réduit au niveau de celui de dispositifs d'introduction plus classiques. Ainsi, les taux de comptage pour un élément nébulisé à 10 ppb en solution retombent de 2 ou 3.10^5 cps à environ 100 cps en un temps de l'ordre de la minute. Cette amélioration implique qu'une partie de l'échantillon possédait un temps de résidence dans le dispositif supérieur au temps de renouvellement du gaz. La rétention était due à un phénomène ayant pour base la puissance lumineuse délivrée par la lampe, et ce constat va dans le sens d'un effet photo-électrique.

Concernant l'instabilité du signal, nous avons obtenu une nette amélioration (stabilité deux fois meilleure dans le deuxième cas, comparer la figure 10c et la figure 11b) en ajoutant un faible débit d'azote à l'aérosol (13 $ml.mn^{-1}$). Il est bien établi que l'ajout au gaz porteur d'un gaz diatomique tel que l'azote améliore la conductivité thermique du plasma, et favorise le transfert de l'énergie depuis la haute fréquence incidente vers le canal axial. L'amélioration de la stabilité s'explique dans ce cas par la plus grande efficacité du plasma à vaporiser, atomiser et ioniser les particules les plus grosses et les plus réfractaires de l'aérosol. En effet, dans un

plasma faiblement efficace en terme de transfert thermique, ces particules ne seront pas entièrement vaporisées, atomisées ni ionisées, d'où une perte de signal. Les variations de ce dernier sont, dans ce cas, liées à la variation de distribution granulométrique des particules injectées dans le plasma.

Les conditions optimales de sensibilité ont été trouvées dans ce cas pour une puissance incidente de 1200 W.

Par ailleurs, une autre campagne de mesure des taux de transfert de l'échantillon à travers le système a été conduite. Nous avons mesuré le taux de transfert pour le montage cryogénique (cuivre), pour le montage normal en utilisant les deux fours (c'est-à-dire four 1 + piège 1 + four 2), et pour le four 1 seul (donc sans désolvatation). Les résultats sont donnés dans le Tableau 57. Nous constatons que les taux de transfert ont été considérablement améliorés par l'utilisation des connexions en cuivre, et que les pertes d'analytes dans les pièges sont identiques à ce qu'elles étaient au cours des précédents essais (piège 1 environ 12% et piège 2 environ 3%). Nous voyons également que la connexion directe du four à la torche (expérience "four 1 seulement") permet d'injecter la totalité de l'échantillon dans le plasma, ce qui est un avantage considérable sur la plupart des dispositifs d'introduction actuellement disponibles. L'utilisation de tuyau en cuivre a donc résolu le problème des pertes d'analytes, et la "quantité manquante" est désormais inférieure à 6% pour tous les montages testés (si l'on considère une perte de 12% d'analyte dans le piège 1 en toutes circonstances, le taux de récupération des analytes pour le montage normal est de 12 + 87 = 99%).

Tableau 57: Taux de récupération de l'échantillon (en % de la quantité nébulisée) à différentes positions, pour la version définitive (connexions en cuivre) de notre dispositif. La moyenne et l'écart-type sont calculés à partir des mesures effectuées sur 8 éléments (Be, Co, Y, In, La, Ho, Bi et U).

	Montage cryogénique (cuivre)			
	Piège 1	Piège 2	Filtre	Total
Moyenne	**12,3**	**2,6**	**79**	**94**
Ecart-type	*0,3*	*0,6*	*2*	*2*

	Montage normal (2 fours)	Four 1 seulement
	Filtre	Filtre
Moyenne	**87**	**102**
Ecart-type	*4*	*4*

b) sensibilité

Nos deux montages (normal et cryogénique cuivre) ont montré des sensibilités comparables, et du même niveau que celles des dispositifs d'introduction les plus efficaces utilisés sur notre machine (MCN-6000, USN). L'efficacité globale de transmission, incluant

l'échantillonnage du plasma et le spectromètre de masse, est de $1{,}2.10^{-5}$ ion détecté par atome aspiré pour le montage cryogénique cuivre, et de $1{,}6.10^{-5}$ pour le montage normal (à comparer avec les valeurs de 3.10^{-5} pour le MCN-6000, $1{,}1.10^{-5}$ pour l'USN, et 4.10^{-7} pour un nébuliseur pneumatique concentrique conventionnel Meinhard (Joannon, 1999).

6) Rapport isotopiques

Nous avons vérifié la capacité de notre montage à mesurer précisément et avec reproductibilité les rapports isotopiques. Pour cela, nous avons mesuré le rapport $^{107}Ag/^{109}Ag$ d'une solution spectrométrique (Aldrich) pour deux montages (la version cryogénique avec connexions en plastique ayant été éliminée). Nous avons également mesuré le rapport $^{238}U/^{235}U$ du standard U500 (NIST), à l'aide du montage cryogénique.

Tableau 58: Composition isotopique de l'Ag mesurée avec le montage normal et le montage cryogénique en cuivre sur une solution à 20 ppb. Le montage cryogénique a également été testé sur une solution à 10 ppb de U500 (NIST, valeur certifiée du rapport $^{238}U/^{235}U$: 1,0003). Les paramètres d'acquisition sont: 10 acquisitions de 40 s, 3 points par pic et 2,56 ms par point. La quantité de solution consommée (incluant le temps d'arrivée du signal) a été d'environ 200 µl.

Montage normal

Acquisition	^{107}Ag / ^{109}Ag	RSD (%)	Biais par u (%)
1	1,0359	0,16	1,81
2	1,0346	0,13	1,87
3	1,0355	0,20	1,82
Moyenne	**1,0353**		
Ecart-type	*0,0007*		

Montage cryogénique (cuivre)

Acquisition	^{107}Ag / ^{109}Ag	RSD (%)	Biais par u (%)	$^{238}U/^{235}U$ (U500)	RSD (%)	Biais par u (%)
1	1,0343	0,15	1,88	1,0097	0,21	-0,31
2	1,0357	0,12	1,81	1,0076	0,17	-0,24
3	1,0362	0,14	1,79	1,0057	0,13	-0,18
Moyenne	**1,0354**			**1,0077**		
Ecart-type	*0,0010*			*0,0020*		

Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 58, sont précis et reproductibles. Le biais en masse observé est assez élevé dans le cas de l'Ag, mais il n'est en rien rédhibitoire, car il est lui aussi reproductible, et reste dans la gamme de valeurs couramment rencontrées sur les appareils à source plasma. Ces résultats démontrent qu'il est possible d'utiliser notre montage pour la mesure de rapports isotopiques à des fins de dosages par dilution isotopique.

7) Mesure directe du rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$

Nous avions vu que, avec l'USN à cryodésolvatation (chapitre A de cette partie), nous ne pouvions pas obtenir une valeur exacte du rapport mesuré $^{147}Sm/^{146}Nd$, et qu'il restait toujours un biais inter-élémentaire (de l'ordre de 3%), que nous devions corriger par un étalonnage externe.

Compte tenu des performances de notre mini-désolvateur en version cryogénique cuivre (sensibilité, stabilité, taux d'oxydes, limites de détection et précision des rapports isotopiques mesurés), nous avons tenté de l'utiliser pour mesurer le rapport Sm/Nd de la solution normale mixte déjà utilisée lors des mesures avec l'USN à cryodésolvatation sur le Plasma 54 de Lyon (solution préparée à partir de métaux purs obtenus auprès des laboratoires AMES). Les résultats obtenus, présentés dans le Tableau 59, sont très encourageants. En effet, nous constatons que le biais inter-élémentaire est d'emblée comparable au plus faible rencontré avec l'USN à cryodésolvatation. Il est également reproductible d'une mesure à l'autre. Les conditions du plasma utilisées pour obtenir ces valeurs sont toutefois assez largement différentes de celles définies précédemment, puisque nous avons travaillé à 1300 W de puissance incidente, et avec 80 $ml.mn^{-1}$ d'azote, ajoutés au gaz porteur à la sortie du piège 2. Le biais inter-élémentaire étant interprété en terme de déficit d'ionisation du Nd par rapport au Sm, nous pouvions logiquement nous attendre à obtenir une amélioration de la justesse en ajoutant de l'azote, puisque celui-ci favorise le transfert énergétique vers les éléments introduits dans le plasma. C'est effectivement ce que nous avons observé, mais la baisse du biais inter-élémentaire grâce à ces conditions inhabituelles est accompagnée par une baisse importante de la sensibilité. Une perte de sensibilité dans des conditions *a priori* plus favorables à l'ionisation de l'échantillon ne s'explique pas sans faire intervenir d'autres phénomènes, tels que la diffusion des ions vers les couches externes du plasma, ou encore un déplacement de la zone d'ionisation maximale vers l'amont ou l'aval du plasma.

Tableau 59: Résultats de la mesure du rapport $^{147}Sm/^{146}Nd$ du normal mixte avec notre montage (version cryogénique cuivre). La valeur attendue de ce rapport est de 0,7937.

Mesure	$^{147}Sm/^{146}Nd$	Biais inter-élémentaire (%)
1	0,8103	2,05
2	0,8094	1,94
2	0,8108	2,11
Moyenne	**0,8102**	**2,03**
Ecart-type	*0,0007*	*0,08*

Nous avons exploré une certaine gamme de puissances incidentes et de débits d'azote (Tableau 60), afin de déterminer si le biais pouvait être encore diminué. Les résultats montrent que la valeur de 2% semble difficile à dépasser vers le bas. La valeur de –1,8% obtenue à 1200 W et 125 $ml.mn^{-1}$ d'azote est incompréhensible dans le cadre du modèle

simple "plus d'azote = plus d'ionisation". En effet, les potentiels d'ionisation étant fixés pour chaque élément, nous ne devrions pas pouvoir observer un biais qui favorise l'élément le plus difficilement ionisable. Ce biais en faveur du Nd confirme que d'autres phénomènes sont à l'œuvre, qui conduisent à un zonage latéral et/ou longitudinal des rapports Sm^+/Nd^+ dans le plasma.

Tableau 60: Biais inter-élémentaire (en %) mesuré dans différentes conditions de plasma.

		Débit N_2 ($ml.mn^{-1}$)			
		15	80	100	125
Puiss. (W)	1200	7,5			
	1300		2,0	2,1	-1,8
	1500	6,3	5,7		

-IV- Conclusions

Nous avons développé un appareillage pour l'introduction à haut rendement (près de 90% de l'échantillon en mode normal) dans le plasma. Ce dispositif est spécialement conçu pour travailler simplement et efficacement avec des échantillons de petite taille (rares et/ou pauvres), et sera particulièrement utile dans le cas du dosage par dilution isotopique après séparation chimique. En effet, il est préjudiciable dans ce cas de dissoudre les éléments séparés dans un grand volume de solvant, ce qui est pourtant inévitable avec des dispositifs d'introduction conventionnels, du fait de leur consommation importante de solution. Notre système ne nécessite pas plus de 200 µl d'une solution contenant idéalement 10 ppb (potentiellement moins) de l'analyte pour effectuer une mesure de rapport isotopique de bonne qualité, soit une quantité de matière proche de 2 ng.

Le développement de l'étage de désolvatation utilisant le refroidissement par effet Peltier permet de travailler dans des conditions sûres vis-à-vis des problèmes de condensation de la vapeur de solvant dans les conduits, en éliminant en un seul passage plus de 80% du solvant nébulisé. Ce taux de désolvatation conduit à une réduction des taux d'oxyde sur les Terres Rares légères et l'U (0,3% environ) meilleure que celle obtenue avec un USN (U-5000 AT, CETAC), et suffisante pour la plupart des applications de dosage.

Par ailleurs, l'utilisation d'un module à effet Peltier permet de réaliser un ensemble très compact, facilement intégrable dans un volume réduit. Ceci est un avantage certain par rapport à d'autres systèmes (tels les USN, à l'exception des plus récents qui utilisent aussi un refroidissement à effet Peltier), qui nécessitent l'utilisation d'un groupe frigorifique extérieur, avec tous les inconvénients associés (encombrement, présence de liquide susceptible de se renverser ou de fuir, temps de mise en froid, etc…). Nous avons, par commodité, utilisé le circuit de refroidissement de la chambre de Scott pour thermostater le pôle chaud de notre

module à effet Peltier, mais il est tout à fait envisageable d'utiliser l'eau de la ville ou de dériver le circuit de refroidissement de l'interface, comme cela se fait sur certaines machines pour d'autres applications (thermostatation de la chambre de nébulisation par exemple).

Le couplage de cet appareillage à un piège cryogénique permet de réduire encore les taux d'oxydes (jusqu'à 0,04% pour l'U et le La et moins de 0,01% pour l'Ho). Ces performances sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec d'autres désolvatateurs, tels que le MCN-6000 (CETAC) ou la désolvatation cryogénique, et permettent d'envisager l'utilisation de notre appareil pour l'étude des Terres Rares, soit en dosage par étalonnage externe, soit pour des applications isotopiques (DI). Par exemple, notre appareil semble présenter une alternative à l'utilisation du lourd et encombrant appareillage utilisé pour la mesure simultanée des rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$ par MC-ICP-MS (voir chapitre A de cette partie).

Enfin, l'accessibilité complète des différentes parties du montage offre la possibilité de nettoyer entièrement l'ensemble des pièces où circule l'aérosol, depuis le capillaire du nébuliseur jusqu'au tuyaux de jonction, en passant par les fours et les pièges, ce qui est un avantage considérable sur d'autres dispositifs d'efficacité comparable (MCN-6000, USN).

QUATRIEME PARTIE:

Géochronologie Sm-Nd et Lu-Hf des roches métamorphiques de haut degré

Introduction à la quatrième partie

Dans cette partie nous traiterons des résultats isotopiques Sm-Nd et Lu-Hf obtenus sur les échantillons de différents environnements de haut degré métamorphique (granulites basi-crustales en xénolites dans des basaltes quaternaires marocains, granulites hercyniennes d'Europe Centrale, éclogites de la zone de Sesia).

Faute du temps nécessaire, nous ne développerons pas notre étude comme nos résultats l'auraient sans doute mérité, mais nous nous bornerons à donner et commenter les valeurs obtenues. Nous donnerons également, autant que possible, quelques idées de travail qui permettent de replacer nos échantillons dans une évolution logique de leur environnement de formation.

Cette partie est donc, pour l'essentiel, une illustration de quelques applications possibles des différentes techniques décrites dans les trois premières parties de ce manuscrit. Nous y verrons que les résultats obtenus sur différents types de roches et de minéraux séparés, à des teneurs très différentes en Sm, Nd, Lu et Hf, sont cohérents, et reflètent sans doute assez fidèlement la réalité. Nous espérons donc surtout convaincre le lecteur de la validité de nos méthodes d'analyses pour la géochronologie comparée Sm-Nd et Lu-Hf.

A Les xénolites crustaux dans les basaltes quaternaires du Moyen-Atlas (Maroc)

-I- Introduction

1) Présentation générale

Les informations présentées dans ce paragraphe sont essentiellement issues de la monographie de A. Michard, consacrée à la géologie marocaine (Michard, 1976).

Les xénolites étudiés sont présents en enclaves dans des tufs basaltiques issus des nombreux appareils volcaniques quaternaires recouvrant le "Causse moyen-atlasique" (figure 12), structure tabulaire carbonatée d'âge Cénozoïque, située sur le versant nord-est de la partie plissée du Moyen-Atlas (structuré par l'orogenèse alpine *s.l.*). Au sud-ouest du causse se trouve la province géologique du Maroc Central, constituée de terrains paléozoïques structurés à l'Hercynien. Ces terrains se retrouvent de l'autre côté de la chaîne plissée, dans les structures de la Haute-Moulouya. Le contenu sédimentaire et les styles tectoniques du Maroc Central et de la Haute-Moulouya sont très proches de ceux de l'Anti-Atlas (au sud du pays et vers le Sahara), et ceci a conduit l'auteur à identifier ces différentes régions comme des parties d'un seul ensemble, ayant connu la même sédimentation paléozoïque et la même histoire orogénique hercynienne. Dans l'Anti-Atlas, le socle précambrien des bassins sédimentaires paléozoïques est connu, et plusieurs orogenèses y sont identifiées, à savoir l'Eburnéen (1,8-2,0 Ga), peut-être une phase vers 1,1 Ga, le Panafricain (600-550 Ma). Les phases éburnéenne et panafricaine ont été datées en U-Pb sur zircons respectivement autour de 2 Ga (2050 ± 7 Ma et 1987 ± 20 Ma) et vers 570 Ma (583 ± 11, 575 ± 4 et 560 ± 2 Ma; Aït Malek *et al.*, 1998). Un orogène qualifié de "calédonien" (c'est-à-dire dont l'âge correspond à celui des chaînes calédoniennes. Le nom est peut-être mal choisi, dans la mesure où, vu la géométrie des paléocontinents, les structures marocaines n'ont rien en commun avec le Calédonien) est également représenté dans la région, autour de 530-515 Ma.

A. Michard suppose que le socle anté-Hercynien du Maroc-Central et de la Haute Moulouya est identique à celui du Moyen-Atlas, même si les affleurements de Précambrien structuré avant l'Hercynien sont rares au nord de l'Accident Sud Atlasique. On peut citer le Massif Central du Haut-Atlas Occidental (autour du granite hercynien du Tichka), des boutonnières découpées dans l'Hercynien du Maroc Central (au pied du Moyen-Atlas plissé, près de Khenifra), et quelques pointements près d'El Jadida (sous la Meseta Côtière). Le Cambrien Inférieur de la Meseta Côtière repose en discordance sur ce socle, représenté à El Jadida par des rhyolites (Piqué, 1979).

Nous voyons donc que l'histoire de la croûte échantillonnée par les basaltes récents est complexe, puisqu'elle a pu être affectée par des orogenèses successives depuis 2 Ga. Cependant, l'événement majeur que nous nous attendons à trouver, du point de vue métamorphique, est d'âge Hercynien, dans la mesure où l'intense phénomène de granitisation qui accompagne cet orogène est susceptible d'avoir largement perturbé les systèmes isotopiques. En effet, de nombreux massifs syn- à post-tectoniques, d'origine mantellique, crustale ou mixte, sont connus au Maroc, dans les terrains paléozoïques structurés à l'Hercynien (Gasquet *et al.*, 1996). Selon la compilation établie par ces auteurs, les âges de mise en place des plutons hercyniens s'étalent entre 340 et 270 Ma (âges obtenus essentiellement par isochrones Rb-Sr).

2) Présentation des échantillons

Nous avons analysé en Lu-Hf un lot de 13 roches totales, qui avaient pour la plupart été étudiées (pétrologie, chimie des éléments majeurs, chimie des éléments en traces, isotopes du Sr et isotopes du Nd) dans le cadre de la thèse d'état d'A. Moukadiri. Tous sauf un (B27) proviennent des maars de Tafraout, sur le Causse moyen-atlasique. B27 est un méta-gabbro provenant du maar de Bou Ibalrhatène, toujours sur le causse. Dix échantillons ont été sélectionnés sur des critères d'appartenance aux groupe des granulites paradérivées. Trois autres (B27, TF47 et TF57) représentent, pour comparaison, des granulites orthodérivées. Ces xénolites provenant tous du même appareil volcanique (sauf B27), ils ont été échantillonnés sur une même verticale, dans un cylindre de diamètre très réduit à l'échelle crustale. Cette origine géographiquement restreinte nous permet de faire l'hypothèse que l'ensemble des xénolites étudiés ont subi une histoire commune, en particulier lors des événements de fusion partielle anatectique à l'Hercynien.

La description détaillée des caractéristiques de ces échantillons ayant été faite par ailleurs (Moukadiri et Pin, 1998 ; Moukadiri, 1999), nous nous bornerons ici à rappeler les données indispensables à notre interprétation, et nous ne rediscuterons pas le caractère ortho- ou para-dérivé attribué à chaque échantillon par A. Moukadiri. Des données Sm-Nd avaient été acquises antérieurement (Moukadiri et Pin, inédit) sur ces roches. Leur études dans le système Lu-Hf avait donc pour but de comparer le comportement des deux systèmes isotopiques en roches totales dans des conditions de métamorphisme de très haut degré ($\geq$ 850°C, 9-11 kbar, Moukadiri et Bouloton, 1998), accompagné d'un fort taux de fusion partielle (Moukadiri et Pin, 1998).

Tableau 61: Minéralogie des échantillons étudiés (thèse A. Moukadiri)

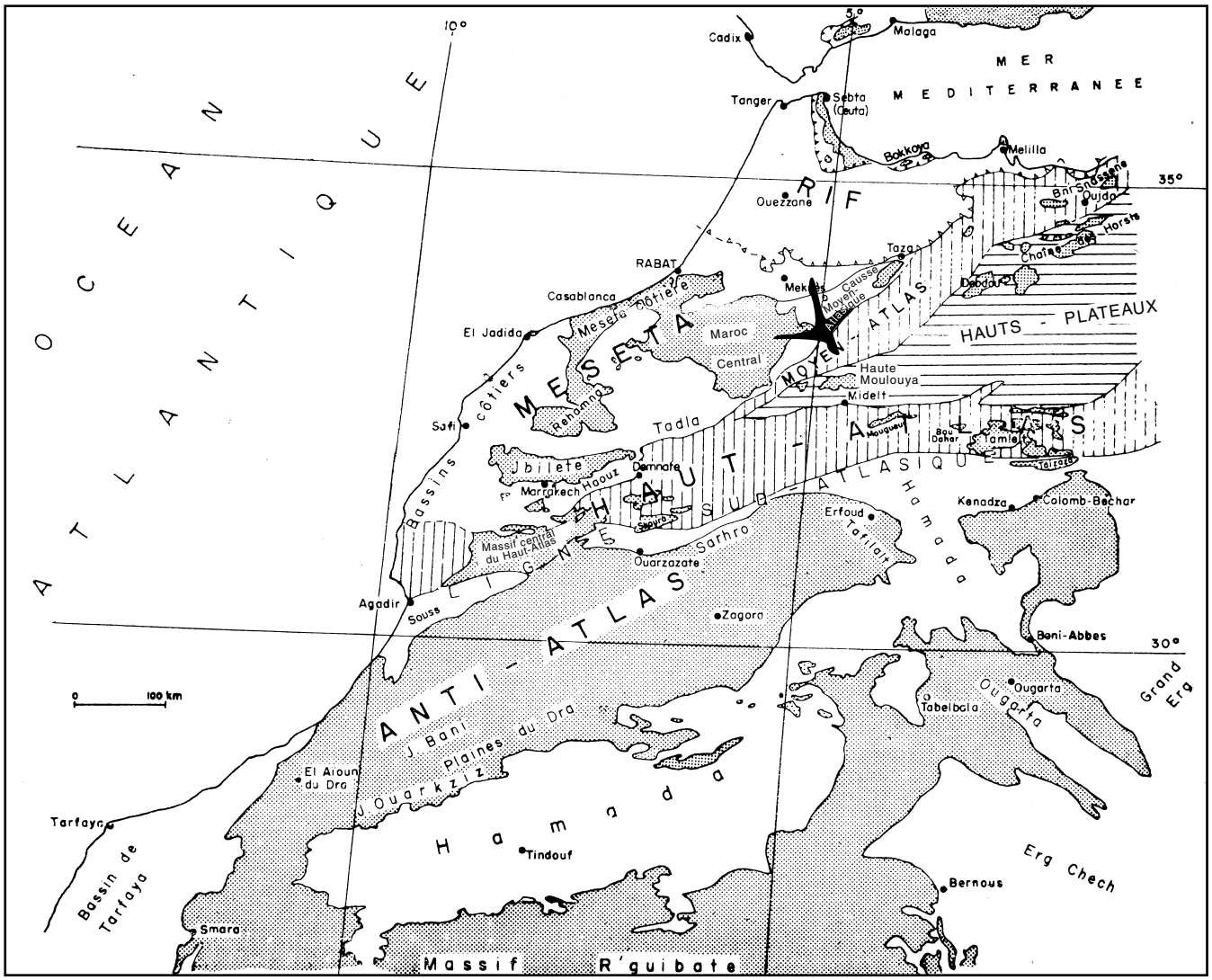
Echantillons	Minéralogie
B27	Opx - Cpx - Pl - Bi - Ilm - Amph (exsolution)
TF21	Pl - Or - Sill - Qz - Opaques (Ti-Mag - Ilm) - Amph(?) - Symplec. à (Sp - Opx - Pl - Or - verre)
TF33	Or - Qz - Opaques - Sill - Symplec. à (Opx - Sp - verre) - Pl
TF42	Pl - Qz - Sill - Rut - Opaques - Gt - Symplec. à (Opx - pl - Sp - verre)
TF44	Or - Pl - Gt - Sill - Qz - Rut - Opaques (Mag)
TF47	Pl - Gt - Opx - Scapolite - Qz - Rut - Opaques (Ti-Mag)
TF51	Pl - Or - Gt - Sill - Qz - Opaques (Ti-Mag) - Rut ?
TF52	Pl - Or - Gt - Sill - Qz - Bi - Rut - Opaques (Ilm)
TF54	(Or - Pl) - Gt - Sill - Rut - Opaques (Mag et Ilm) - Qz - verre abondant
TF57	Opx - Cpx - Pl - Scapolite - Opaques (Mag)
TF61	Gt -Sill - (Or - Pl) - Qz - Ilm
TF78	Gt - Sill - Rut - Symplec. à (Opx - Sp - Pl - verre)
TF83	Pl - Gt - Sill - Qz - Rut

Tableau 62: Composition en éléments majeurs des xénolites étudiés (thèse A. Moukadiri).

	Ortho-granulites			Para-granulites									
	sans grenat		à Gt	à sillimanite		à sillimanite et grenat							
	B27	TF57	TF47	TF21	TF33	TF42	TF44	TF51	TF52	TF54	TF61	TF78	TF83
SiO2	48,70	48,10	53,85	49,91	57,70	50,60	54,07	52,64	54,60	44,20	34,40	36,25	41,55
Al2O3	15,52	14,78	18,60	28,40	22,80	27,05	25,75	26,45	24,90	29,80	35,29	34,20	26,25
TiO2	1,16	2,04	1,20	1,50	1,20	1,50	1,32	1,15	1,28	2,51	2,09	1,28	0,22
MnO	0,18	0,22	0,30	0,24	0,22	0,24	0,35	0,26	0,21	0,28	0,68	0,46	0,46
FeO	11,24	13,25	12,10	12,37	10,20	13,35	11,33	12,27	11,00	14,45	20,65	18,00	17,76
MgO	7,61	6,90	5,70	3,04	2,55	3,61	3,03	3,25	3,05	4,09	5,13	6,40	7,61
CaO	10,88	11,50	5,10	0,94	1,00	1,78	1,25	1,53	1,25	1,12	1,18	2,03	4,24
K2O	2,73	2,30	1,60	0,52	0,72	0,65	0,73	0,54	0,60	0,65	0,00	0,14	1,17
Na2O	1,00	0,38	0,35	2,29	2,65	0,19	1,69	1,26	2,65	2,77	0,00	0,24	0,12
P2O5	0,60	0,32	0,13				0,06		0,07	0,08	0,08		0,12
H2O (+)	0,36	0,00	0,00	0,13	0,04	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H2O (-)		0,00	0,00	0,00	0,00	0,08	0,10	0,00	0,03	0,07	0,00	0,17	0,00
Total	*99,98*	*99,79*	*98,93*	*99,34*	*99,08*	*99,05*	*99,68*	*99,35*	*99,64*	*100,02*	*99,50*	*99,17*	*99,50*

Figure 12

Schéma structural du Maroc (reproduit de Michard, 1976, figure 2).



Extension approximative du volcanisme quaternaire du Causse moyen-atlasique

Formations tertiaires non déformées et formations quaternaires

Zones atlasiques (déformation alpine)

Terrains paléozoïques (essentiellement au nord de l'accident sud-atlasique) et terrains précambriens (essentiellement au sud de la même ligne)

Tableau 63: Données Sm-Nd disponibles sur les xénolites étudiés (Moukadiri et Pin, inédit). La normalisation de la composition isotopique du Nd est faite par rapport à $^{146}Nd/^{144}Nd=0,7219$ (O'Nions *et al.*, 1977). La précision sur le rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ est estimée à 0,1% RSD. N.B.: l'échantillon TF21 n'a pas été analysé en Sm-Nd.

	Echantillons	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	±(2σ)	εNd_0
Sans Gt	B 27	10,1	46,8	0,1311	0,512401	10	-4,6
	TF 57	8,33	32,0	0,1575	0,512443	8	-3,8
A Gt	TF 47	8,67	42,1	0,1244	0,512096	6	-10,6
A Sill seule	TF 33	7,99	34,0	0,1422	0,511947	6	-13,5
A sill +Gt	TF 42	5,62	14,6	0,2324	0,512241	8	-7,7
	TF 44	6,19	19,3	0,1944	0,512090	7	-10,7
	TF 51	6,25	16,3	0,2317	0,512167	7	-9,2
	TF 52	7,63	29,8	0,1545	0,511966	7	-13,1
	TF 54	4,89	9,68	0,3054	0,512335	10	-5,9
	TF 61	7,65	8,58	0,5392	0,512777	8	2,7
	TF 78	5,31	6,25	0,5136	0,512493	7	-2,8
	TF 83	9,22	25,9	0,2153	0,512169	6	-9,1

Tableau 64: Données Lu-Hf obtenues sur les xénolites étudiés selon la méthode décrite dans ce travail (U-TEVA + AG50-X8). Les échantillons ont tous été attaqués par fusion dans des creusets en graphite. Valeurs pour le Hf dans le CHUR selon Blichert-Toft et Albarède (1997).

	Echantillons	Lu (ppm)	± (2σ)	Hf (ppm)	± (2σ)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	± (2σ)	$^{176}Hf/^{177}Hf$	± (2σ)	εHf_0
Sans	B 27	0,343	0,001	2,348	0,002	0,0208	0,0001	0,282764	45	-0,3
Gt	TF 57	0,464	0,002	1,290	0,001	0,0513	0,0003	0,281361	5	5,6
A Gt	TF 47	0,775	0,003	5,142	0,005	0,0215	0,0003	0,282780	20	0,3
A Sill	TF21	0,764	0,003	7,192	0,007	0,0151	0,0003	0,282418	16	-12,5
	TF 33	0,691	0,002	5,326	0,005	0,0185	0,0003	0,282404	6	-13,0
A Sill	TF 42	0,898	0,004	5,143	0,005	0,0249	0,0004	0,282567	7	-7,2
+	TF 44	0,725	0,003	4,343	0,004	0,0238	0,0003	0,282565	6	-7,3
Gt	TF 51	0,767	0,003	3,282	0,003	0,0333	0,0004	0,282698	7	-2,6
	TF 52	0,771	0,003	6,337	0,006	0,0173	0,0003	0,282508	7	-9,3
	TF 54	0,735	0,003	4,684	0,005	0,0224	0,0003	0,282693	7	-2,8
	TF 61	1,775	0,007	7,208	0,007	0,0351	0,0010	0,282729	20	-1,5
	TF 78	1,070	0,004	3,922	0,004	0,0389	0,0006	0,282663	7	-3,8
	TF 83	1,106	0,004	2,709	0,003	0,0582	0,0008	0,282732	5	-1,4

-II- Discussion

La figure 13a montre que les données obtenues sont dispersées à la fois en Nd et en Hf. Cette dispersion n'est pas inattendue, puisque ces xénolites sont probablement anciens, et que rien ne permet d'affirmer *a priori* leur caractère cogénétique. Cependant, certains échantillons présentent une convergence de leurs valeurs d'ε en Nd ou en Hf (figure 13a). Ceci implique que, à l'âge considéré, ces échantillons avaient des compositions isotopiques proches, et qu'ils peuvent donc définir des isochrones. Les échantillons présentant les

meilleures convergences sont reportés sur la figure 13b. Les critères de sélection ont été que plus de trois échantillons convergent à moins de 2 unités ε près (chaque valeur possède un incertitude propre de l'ordre de une unité), sur une période de 50 Ma. Cette sélection nous a permis d'isoler deux zones intéressantes, autour de 825 Ma en Hf et 370 Ma en Nd, matérialisées par les lignes verticales sur la figure 13b. Nous avons représenté sur cette figure les mêmes échantillons en εNd et en εHf, afin de vérifier si une cohérence existait entre les deux systèmes. Ce n'est visiblement pas le cas, puisque les échantillons montrant une convergence en Hf (lignes pointillées) sont totalement dispersés en Nd, et réciproquement. Tout au plus peut-on déceler un rapprochement vers 300 Ma des εNd des échantillons convergeant en Hf. Il est à noter que l'échantillon TF21 n'a pas été analysé en Sm-Nd, d'où son absence du diagramme en εNd.

La figure 13 (a et b) nous apprend donc que, en ce qui concerne les granulites basicrustales du Maroc, les deux systèmes Sm-Nd et Lu-Hf sont totalement découplés du point de vue géochronologique.

La figure 13c présente les diagrammes isochrones Sm-Nd et Lu-Hf des xénolites. Un certain nombre d'alignements, plus ou moins bien définis et plus ou moins réalistes du point de vue géologique, y sont visibles. Ils sont tracés sur la figure 15 page 206, avec indication des âges et informations d'ordre statistique correspondants.

Tout d'abord, nous constatons que la convergence de 5 échantillons en εNd autour de 370 ma est toute relative lorsque l'on se place dans le diagramme isochrone correspondant (figure 15a). En effet, les 5 points concernés ne définissent qu'un mauvais alignement (non représenté sur la figure 15a) à 368 ± 46 Ma, avec un MSWD de 11,2 (Ludwig, 1998). Les autres "isochrones" présentées dans ce diagramme sont toutes peu satisfaisantes du point de vue statistique, et donnent des âges s'étalant entre 600 et 200 Ma. Si l'on prend l'ensemble des paragranulites, sauf TF78 qui est visiblement hors de "l'alignement" (problème analytique?), on obtient une droite de pente 314 ± 46 Ma, avec un MSWD de 131. Cet âge, bien que peu précis et statistiquement mal défini, se situe près de la médiane des âges (305 Ma) de mise en place des plutons hercyniens (entre 340 et 270 Ma, Gasquet *et al.*, 1996), dont la genèse à nécessairement impliqué la croûte continentale inférieure locale.

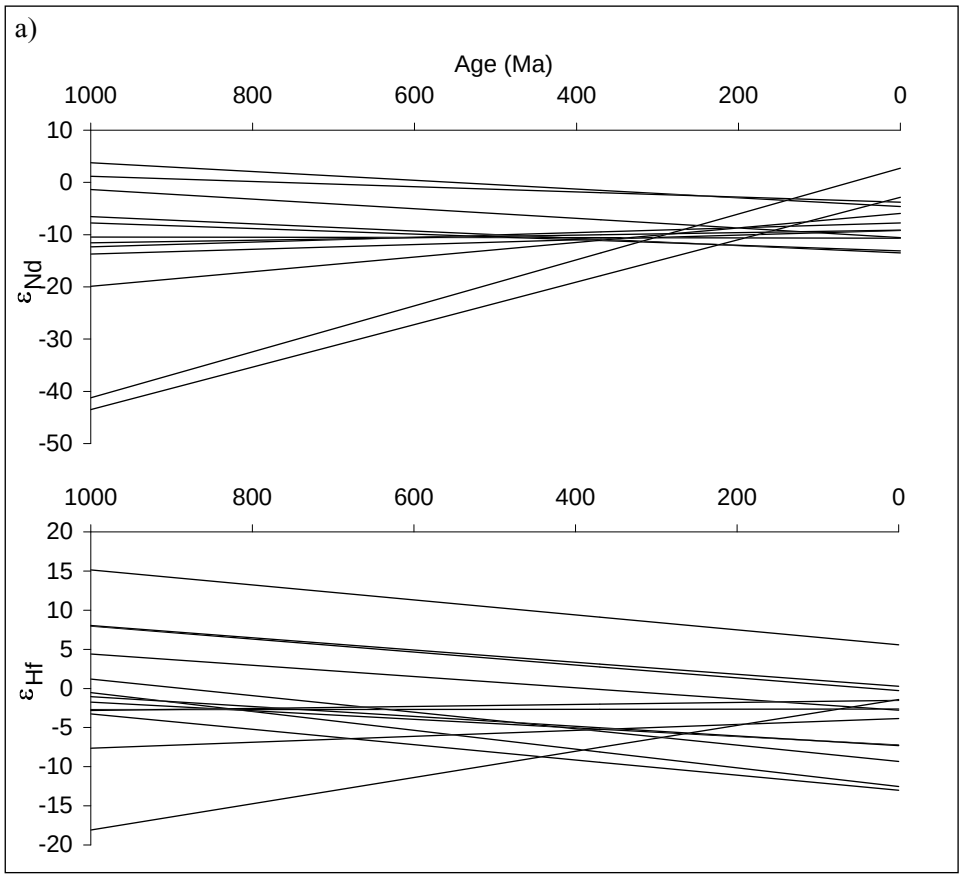
La convergence observée en Hf autour de 825 Ma (figure 13b) est confirmée par l'alignement des xénolites impliqués. Cet alignement forme une droite isochrone à 824 ± 50 Ma, avec une probabilité d'alignement de 0,96 et un MSWD de 0,043 (figure 15b). Un tel alignement sur quatre points n'est probablement pas le fait du hasard, et nous devons considérer qu'il s'agit soit d'une isochrone réelle, soit d'une droite de mélange. Nous discuterons plus loin de ces deux hypothèses. Il existe une autre "isochrone" d'âge anté-hercynien, à 1982 ± 150 Ma, avec un bon MSWD (0,44), mais une faible probabilité

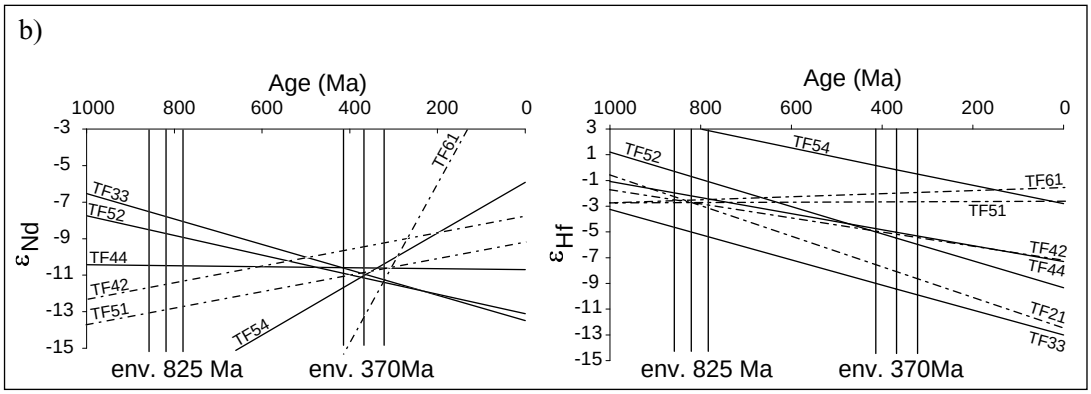
Figure 13

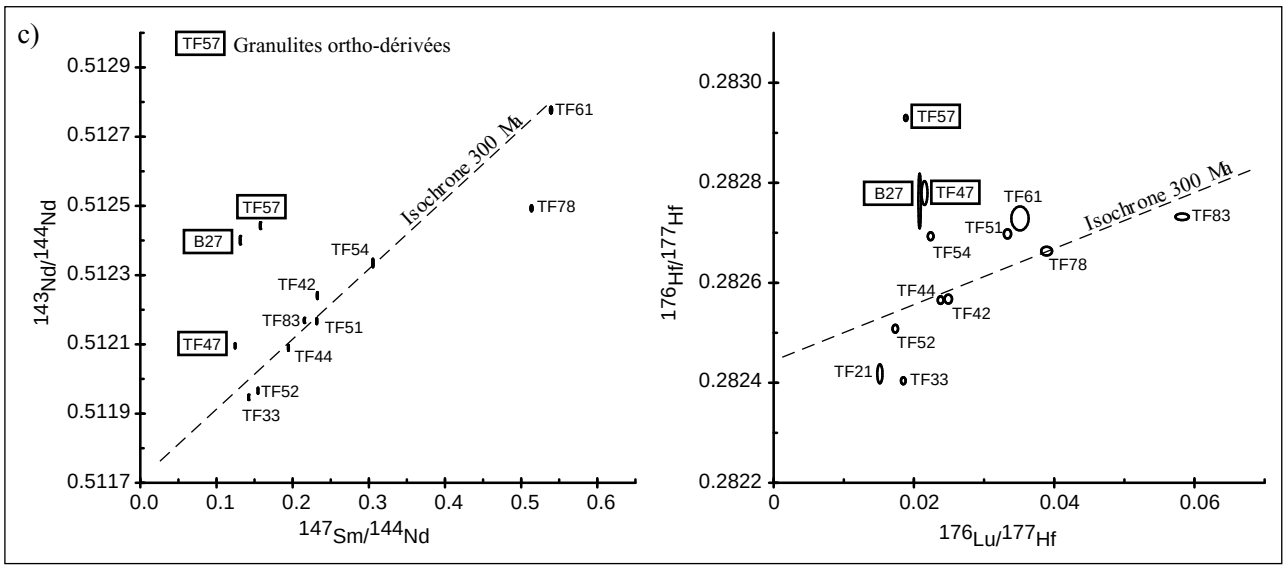
a) Evolution temporelle des ε_{Nd} et ε_{Hf} des xénolites étudiés.

b) Sélection des échantillons dont les ε convergent pour un âge donné, soit en Nd (à gauche et en traits pleins), soit en Hf (à droite et en traits pointillés). Les mêmes échantillons sont représentés dans les deux cas.
Les barres verticales définissent approximativement l'âge correspondant.

c) Diagrammes isochrones Sm-Nd et Lu-Hf des xénolites étudiés.







d'alignement (0,51). De plus, cette droite reprend un point (TF21) déjà utilisé pour "l'isochrone" à 824 Ma. Si cet échantillon appartenait autrefois à l'isochrone à 1982 Ma, il n'y a pas de raison pour que le phénomène à l'origine de la droite à 824 Ma l'ait laissé en place sur l'isochrone ancienne. Nous considérons donc que cet alignement est fortuit, et nous n'attribuons pas l'échantillon TF21 à la droite d'âge 1982 Ma. L'alignement des deux points restants (TF52 et TF44) n'a pas de valeur statistique, et ne sera donc pas discuté. Les deux autres alignements observés ne sont pas vraiment plus satisfaisants que ceux obtenus avec le système Sm-Nd et donnent un "âge" autour de 385 Ma. Il existe une quatrième possibilité d'alignement de trois points (visible sur la figure 13a), impliquant les xénolites TF 51, TF 54 et TF 83. La pente de cet alignement correspondrait à un âge de 61 ± 140 Ma (MSWD 2,6, probabilité d'alignement 0,10). La faible vraisemblance de l'âge calculé et l'erreur énorme sur cette droite nous ont conduit à l'évincer des diagrammes.

Concernant les rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$, nous constatons une corrélation linéaire positive entre caractère restitique (marqué par la teneur décroissante en silice) et fractionnement des rapports Sm/Nd et Lu/Hf (Figure 14). Ce fractionnement est très net, et surtout très régulier, dans le cas du système Sm-Nd. Pour le Lu-Hf, la relation fractionnement – extraction de liquide est moins marquée. Cela est très certainement dû au fait que le système Lu-Hf est gouverné essentiellement par deux minéraux (grenat et zircon, lequel est isomorphe du xénotime) qui sont réfractaires, et ne participent donc que de manière limitée à la production des liquides d'anatexie. Le cas de TF83 est particulier, puisqu'il est à la fois trop peu fractionné en Sm-Nd et trop fractionné en Lu-Hf pour sa teneur en silice. Ceci le place au dessous de l'alignement défini par les autres xénolithes dans le système Sm-Nd, et au dessus dans le cas du système Lu-Hf. Un tel couple de fractionnement impose que cet échantillon possède un(des) minéral(aux) restitique(s) à la fois enrichi en Nd et en Lu, au détriment du Sm et de Hf, respectivement. La présence de quantités importantes de Sm, Nd et Lu, associée à une faible teneur en Hf (voir Tableau 63 et Tableau 64) laisse penser que les deux systèmes sont gouvernés dans ce cas par des phases phosphatées à forte affinité pour les Terres Rares (xénotime, monazite), et ce en l'absence de quantités importantes de zircon.

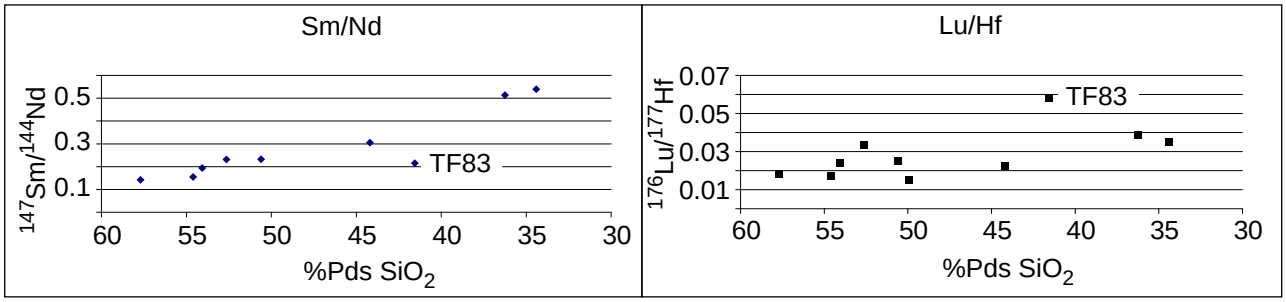


Figure 14: Evolution des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$ des granulites paradérivées en fonction du caractère restitique de chacune (SiO_2 décroissant).

Après avoir établi les grands traits caractéristiques des deux systèmes isotopiques étudiés, nous allons maintenant discuter plus en détail les résultats obtenus pour chacun d'eux.

1) Résultats Lu-Hf

L'alignement à 824 Ma: isochrone ou mélange?

"L'isochrone" à 824 Ma pose problème quant à son origine géologique. En effet, bien que l'existence d'un socle anté-cambrien soit attestée dans la région, aussi bien à l'ouest, sous la Meseta, qu'au sud, avec les structures de l'Anti-Atlas (Michard, 1976 ; Piqué, 1979), il n'y a pas de preuve de l'existence d'une différenciation intracrustale intense dans la région du Moyen-Atlas avant l'Hercynien. Le Cambrien inférieur de la Meseta repose bien en discordance sur des rhyolites (Piqué, 1979), ce qui atteste qu'un épisode magmatique a eu lieu dans la région avant le Cambrien, mais ni son extension ni son âge ne sont bien définis. De plus, les quelques pointements de "socle" observés dans la région de Khénifra ne correspondent pas à des structures de cratonisation intense. Il s'agit du "Précambrien III", c'est-à-dire des séries volcano-sédimentaires faiblement déformées dans l'ensemble, avec localement une structuration marquée. Dans l'Anti-Atlas, ces séries sont recouvertes en discordance faible par les séries paléozoïques. Elles reposent elles-mêmes sur les terrains fortement structurés au cours des orogenèses précédentes (éburnéenne ou plus tardive?), dont elles pourraient représenter les dernières manifestations (volcanisme tardi-orogénique), selon Michard (1976).

Les paramètres chronologiques absolus ressortant de ces faits sont peu contraignants et laissent une trop grande latitude pour devenir des preuves d'une structuration de la croûte inférieure vers 825 Ma. Il est plus probable que cet âge corresponde grossièrement à l'âge du dépôt du sédiment, entre l'Eburnéen et le Panafricain, sur une plateforme continentale structurée à l'Eburnéen

Dans l'hypothèse d'une isochrone réelle, le fait le plus frappant est que quatre échantillons n'ont pas vu leur système Lu-Hf perturbé depuis 825 Ma, ce qui signifie qu'ils ont, de ce point de vue, traversé l'orogenèse hercynienne sans en être affectés. Nous pouvions penser que le sytème Lu-Hf pouvait être robuste et résister, au moins partiellement, à des métamorphismes forts (du fait de l'importance du zircon dans l'évolution de ce système), mais il n'était pas prévisible qu'un métamorphisme granulitique de haute température à fort degré de fusion partielle pourrait ne pas affecter certains systèmes isotopiques en roche totale dans sa zone d'influence directe. Toutefois, une explication réside dans la nature même de ces roches. Leur composition en éléments majeurs (Tableau 62, échantillons TF21, TF42, TF51 et TF61) et leur minéralogie (Tableau 61) montrent qu'il s'agit de restites, constituées de

grenat et de sillimanite, avec des traces de plagioclase, feldspath potassique et quartz, pour les minéraux cardinaux. Il est envisageable que le système Lu-Hf ait résisté dans ces roches, simplement parce que les deux éléments impliqués sont contenus pour l'essentiel dans deux minéraux (Lu dans le grenat, Hf dans le zircon), de comportement réfractaire. Toutefois, la conservation d'un âge anté-anatectique implique que les phénomènes de diffusion n'ont joué qu'un rôle mineur.

Dans l'hypothèse très probable où l'épisode majeur de fusion partielle enregistrée par ces roches a eu lieu à l'Hercynien, il faut tout d'abord constater que le système Lu-Hf est beaucoup plus robuste que le système Sm-Nd. Ensuite, l'âge du pic de métamorphisme étant alors hercynien, il faut trouver une origine à cette droite, soit en terme d'héritage "simple", soit en terme de mélange entre deux composantes. Nous allons envisager ici ces deux cas de figure, en écartant volontairement l'hypothèse d'un alignement fortuit, du fait de la très bonne statistique d'alignement des quatre xénolithes impliqués (ce qui impose une très faible probabilité de réussite dans le cas d'un alignement purement aléatoire).

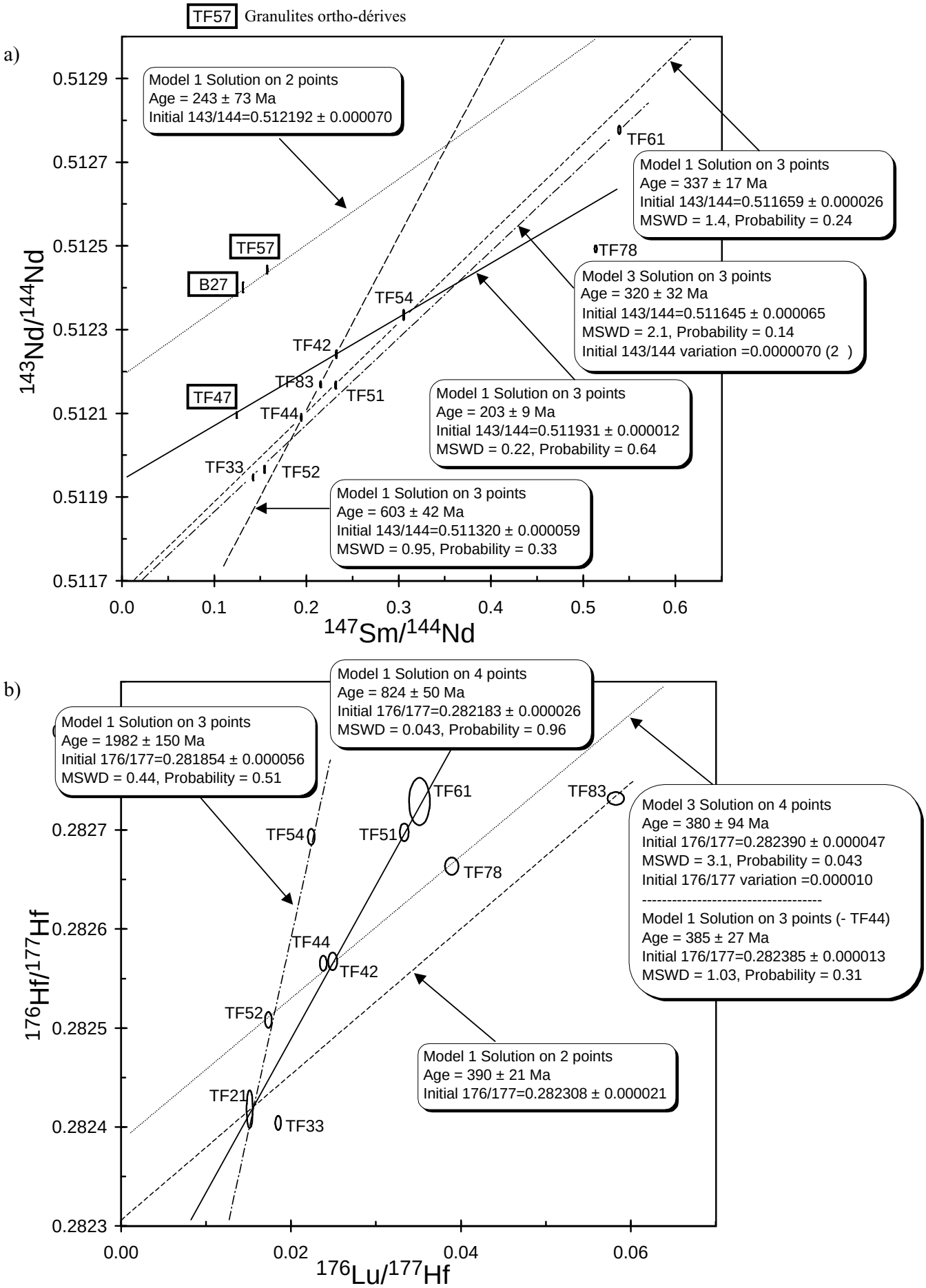
a) Héritage simple d'une source d'âge homogène

Si les roches ont subi une fusion partielle importante au cours de l'Hercynien (cf l'existence des nombreux granitoïdes peralumineux mis en place dans la croûte supérieure à ce moment), c'est qu'elles étaient "fertiles", c'est-à-dire qu'elles n'avaient pas connu de fusion partielle antérieure importante. Ceci nous amène à considérer que, avant la phase majeure Hercynienne, les protolithes de nos échantillons étaient probablement des métasédiments.

L'âge à 824 Ma serait donc hérité du sédiment lui-même, et il faut rechercher l'origine de cette droite dans l'histoire du bassin sédimentaire. Dans le cas d'un héritage simple, nous considèrerons un bassin sédimentaire alimenté par une source de composition isotopique homogène, par exemple, une province magmatique soumise à l'érosion. Dans ce cas, les compositions isotopiques et les rapports père/fils portés par les minéraux de la roche-mère sont transportés dans le bassin sédimentaire, ce qui va préserver l'information isotopique héritée de la roche-mère, à deux conditions toutefois:

* La préservation d'une droite isochrone par la séparation des minéraux porteur du Lu ou du Hf (par exemple par la formation de placers à zircons ou phosphates détritiques). En effet, si le sédiment formé est totalement homogène (à la fois dans son rapport Lu/Hf et dans sa composition isotopique du Hf), nous n'aurons plus une droite isochrone, mais un seul point, représentant la composition moyenne de la roche mère.

Figure 15
Diagrammes isochrones des xénolites étudiés montrant certains des alignements possibles, ainsi que les âges correspondants. Les granulites ortho-dérivées ne sont pas représentées sur le diagramme b.



* Ni le Lu ni le Hf ne doivent être séparés au sein des minéraux sédimentés (c'est-à-dire que les phénomènes d'altération et de transport ne permettent pas l'homogénéisation isotopique de ces éléments entre minéraux). Dans ce cas, le mélange sédimentaire en tout point du bassin sera un mélange de constituants tous placés sur l'isochrone de la roche-mère, et donc tous les mélanges possibles effectués à partir des composants de la roche-mère se trouveront alignés sur la droite isochrone. Dans le cas d'un échange possible de Hf ou de Lu entre minéraux, les phases issues de ces échanges ne seront plus alignées sur la droite isochrone (par exemple, si un minéral à faible rapport Lu/Hf incorpore par un quelconque mécanisme du Hf radiogénique issu d'une phase à fort rapport Lu/Hf, sans accepter dans le même temps de Lu).

La suite de l'histoire impose un enfouissement en base de croûte des sédiments, puis leur fusion partielle à l'Hercynien. Dans cette hypothèse, la source (homogène) du sédiment serait probablement une roche d'origine magmatique âgée d'environ 800 Ma.

Ceci nous ramène au problème de la réalité d'un événement magmatique de grande ampleur à cette époque. Tout au plus peut-on envisager comme source du sédiment certaines volcanites du Précambrien III, dont l'âge (entre Eburnéen Terminal et Panafricain) pourrait correspondre à celui de l'isochrone. Toutefois, les sources potentiellement différentes des volcanites et leur mélange avec des sédiments détritiques nous amènent à traiter de cette hypothèse dans le paragraphe ci-dessous, consacré au mélange de sources.

b) Mélange de sources

b-1) Mélange de sédiments

Nous pouvons aussi considérer que la droite à 824 Ma représente un mélange entre des sources différentes. Nous pouvons imaginer par exemple que le sédiment mixte résultant comporte des minéraux à fort rapport Lu/Hf (grenat, apporté par une source métamorphique), et des minéraux à faible rapport Lu/Hf (zircon, apportés en partie par une autre source). Si le mélange est à plus de deux composants, nous ne pouvons pas obtenir une droite dans le diagramme isochrone. La pente de la droite obtenue n'est alors reliée qu'aux caractéristiques du système Lu-Hf de chacun des minéraux, et n'a aucune signification chronologique. Cependant, ce cas de figure concerne des sédiments relativement grossiers, où les minéraux sont clairement individualisés.

b-2) Evolution diagénétique

Dans le cas de sédiment fins (tels que les pélites du Précambrien III, et, vraisemblablement, les métapélites à l'origine des paragranulites), nous pouvons imaginer un autre schéma, basé sur une homogénéisation des rapports isotopiques du Hf dans le bassin sédimentaire (comme cela est souvent reconnu pour le Nd). Le fractionnement des rapports

Lu/Hf fait alors appel à la cristallisation localisée de phosphates authigènes (figure 16a, en haut), porteurs de Terres Rares (monazite, xénotime ou autre, (McNaughton *et al.*, 1999 ; Fletcher *et al.*, 2000 ; Cabella *et al.*, 2001). La pente de la droite est dans ce cas directement liée à l'âge de la diagenèse, puisque la composition isotopique du Hf est homogène dans tout le bassin.

Dans le cadre de ce modèle, il faut noter que si les phosphates authigènes sont probablement impliqués dans la formation de zones à forts rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$, la présence de zircons pourrait participer à l'étalement des points représentatifs des sédiments en provoquant localement l'apparition de zones à très bas rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$. Toutefois, dans le cas d'un enrichissement en zircons détritiques, l'effet sur le rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ n'est pas négligeable, et le maintien d'une composition isotopique homogène en Hf n'est plus assurée, sauf à imaginer que tous les zircons (ou mélanges de zircons) ont le même Hf en terme de caractère radiogénique, et que cette composition isotopique soit la même que celle de la moyenne du bassin.

Nous pouvons penser que l'essentiel du Hf est, dans une pélite, hébergé par les zircons détritiques. Si ceux-ci sont apportés par plusieurs sources, nous devons considérer que les différentes sources participent à la formation d'un "zircon moyen", défini par la proportion de zircons de chaque source dans la population totale de zircons du bassin. L'étalement des points en termes de rapports $^{176}Lu/^{177}Hf$, sans modification du rapport $^{176}Hf/^{177}Hf$ (figure 16a, en haut), implique alors que les zones riches en zircons contiennent le "zircon moyen" précédemment défini, et que seule change la quantité de ce "zircon moyen" par rapport à la quantités des autres minéraux, non porteurs de Hf.

c) Evolution du système Lu-Hf dans les sédiments

Dans tous les cas exposés ci-dessus se pose la question de la nature des porteurs du Lu et du Hf, et de leur devenir au cours de la diagenèse et du métamorphisme prograde. Le Tableau 65 présente quelques uns des minéraux les plus susceptibles de se trouver impliqués dans le cycle sédimentaire et/ou dans les étapes suivantes.

Dans le Tableau 65, il apparaît que, après un épisode métamorphique, et *a fortiori* anatectique, le Lu et le Hf seront concentrés dans le grenat (pour le Lu) et dans le zircon (pour le Hf). Ces deux minéraux peuvent être hérités du sédiment, ou bien avoir été néoformés au cours du métamorphisme prograde, ou bien encore représenter un mélange des deux origines. Le grenat peut aussi être produit par la fusion incongruente de la biotite (probablement selon la réaction biotite + sillimanite + quartz ◊ grenat + liquide) au moment de l'anatexie. Dans tous les cas se pose le problème de la survivance du rapport Lu-Hf au cours du métamorphisme prograde. En effet, il semble que les autres porteurs du Lu (monazite, xénotime, allanite) vont assez rapidement recristalliser au cours de l'enfouissement. Ceci sera

d'autant plus vrai que le sédiment sera riche en minéraux hydratés, susceptibles de générer d'importantes phases fluides, auxquelles les phosphates sont apparemment très sensibles (Goncalvès *et al.*, en préparation).

Tableau 65: Quelques minéraux susceptibles de participer au bilan du Lu et du Hf en roche totale, avec leurs origines possibles. Entre parenthèses sont indiqués les contextes où la présence du minéral est sujette à des conditions particulières (chimisme des phases liquides, présence ou non de fluides aqueux susceptibles de transporter les éléments,…).

Minéral	Igné	Détritique	Authigène	Prograde	Anatectique
Zircon (Hf)	X	X	?	X	(X)
Grenat (Lu)	(rare)	X		X	X
Monazite (Lu)	X	X	X	(X)	X
Xénotime (Lu)	X	X	X	(X)	X
Allanite (Lu)	X	X			

Toutefois, le Lu et le Hf sont des éléments peu mobiles, susceptibles d'entrer dans divers minéraux accessoires (phosphates ou silicates) avant d'intégrer les minéraux porteurs réfractaires que sont le grenat et le zircon-xénotime. La survivance de l'information isotopique de ce système au cours du métamorphisme prograde est donc possible, sinon probable. Le mécanisme serait, à chaque réaction impliquant les minéraux porteurs du Lu, le transfert du Lu d'un minéral I à un minéral II, sans qu'il y ait possibilité de diffusion sur de grandes distances. Le Hf radiogénique issu de la désintégration du ^{176}Lu dans le minéral I serait incorporé lui aussi dans le minéral II, à cause de sa très faible mobilité intrinsèque (élément réfractaire, très peu soluble en phase aqueuse). Nous aurions alors dans ce cas un métamorphisme parfaitement topochimique du point de vue de système Lu-Hf, et ce même à petite échelle (centimétrique, voire millimétrique). Alternativement, il est possible que le Hf migre sur une courte distance, jusqu'à intégrer un minéral voisin en cours de croissance où il est compatible (zircon). Pour trancher entre les deux hypothèses, il faudra faire des analyses sur minéraux séparés, afin de vérifier si la cohérence du système isotopique est conservée dans les minéraux progrades et/ou anatectiques. Si les minéraux donnent aussi un âge voisin de 820 Ma, nous aurons la preuve du caractère totalement isochimique de la recristallisation de la roche. Si au contraire, les minéraux ne s'alignent pas sur une isochrone de cet âge, nous pourrons conclure à une diffusion différentielle du Lu et du Hf à l'échelle de l'échantillon, avec préservation de l'information isotopique uniquement en roche totale.

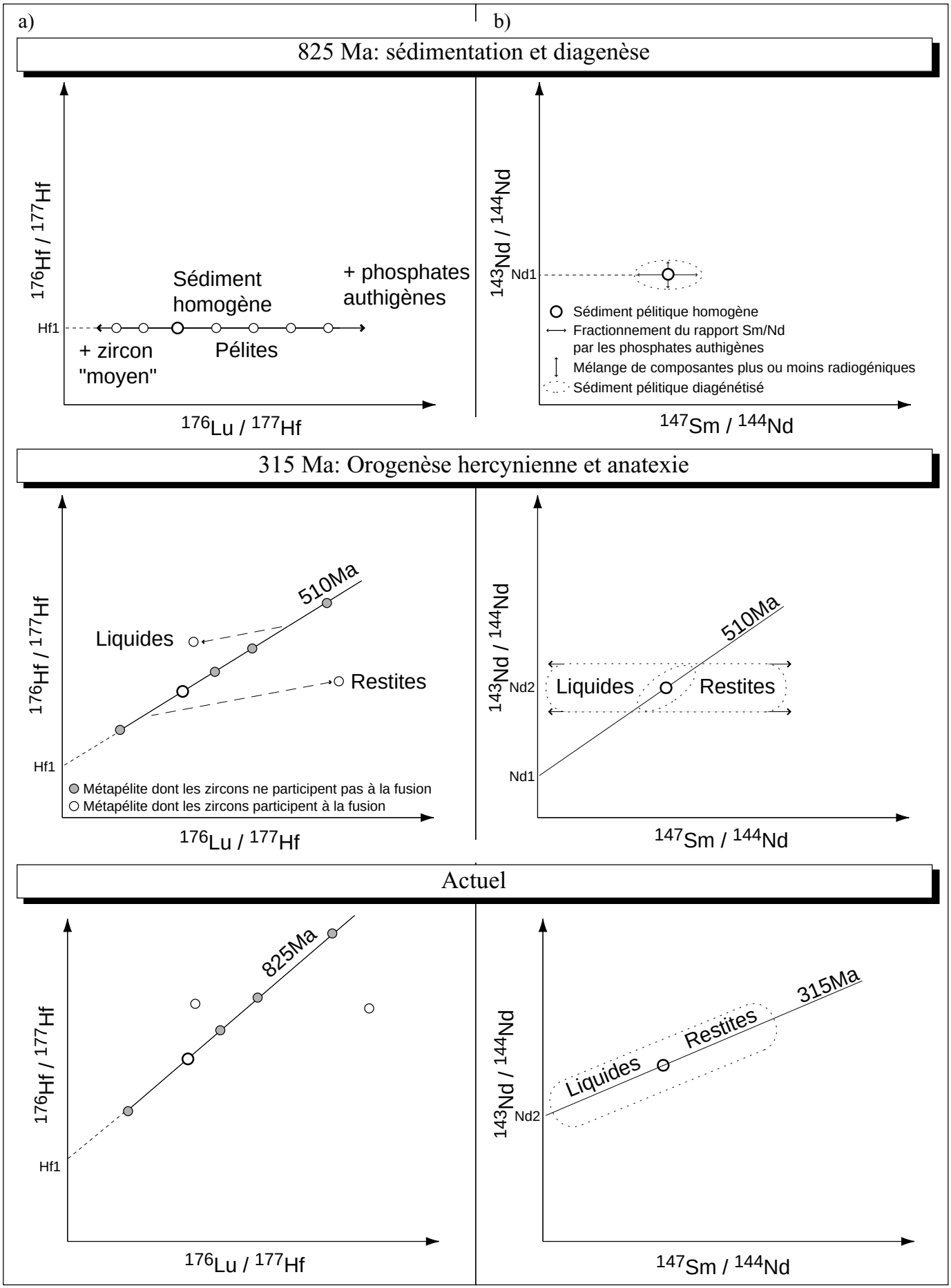
Dans les deux cas, les caractéristiques préservées au cours de l'enfouissement peuvent encore se conserver au moment de l'anatexie, parce que le Lu et le Hf ont vraisemblablement des coefficients de partage globaux liquide/solide très supérieurs à 1, du fait de leur compatibilité dans deux minéraux (grenat et zircon) qui ne contribuent que de façon très mineure à la production des liquides anatectiques dans les méta-pélites. Il est possible aussi

que la condition nécessaire à la préservation de l'information isotopique soit la cristallisation, au cours du métamorphisme prograde, du grenat, lequel va préserver le Lu au moment de la fusion partielle. Si cette hypothèse est vraie, il est facile d'expliquer l'absence de cohérence entre les xénolites n'appartenant pas à l'isochrone à 824 Ma, en considérant que ces échantillons étaient dépourvus de grenat prograde. Ceci impliquerait que, au cours de l'anatexie, le Lu et le Hf se partagent entre le liquide et les minéraux, et qu'une partie variable de chacun soit exportée avec le magma (c'est ce que nous observons en fait, puisqu'il existe une corrélation entre caractère restitique et fractionnement Lu/Hf, voir Figure 14). Ce mécanisme conduit à un fractionnement des rapports Lu/Hf qui est fonction des coefficients de partage du Lu et du Hf entre solides et liquide(s), du taux de fusion partielle et du taux d'extraction des magmas.

Le xénolite TF21 est un cas particulier qui pourrait infirmer l'hypothèse de la nécessité du grenat prograde pour préserver l'information isotopique. En effet, il appartient à l'isochrone à 824 Ma, mais ne possède pas de grenat actuellement visible. Nous pourrions donc considérer que le grenat n'est pas nécessaire, et que la solution au problème des xénolites non-alignés sur l'isochrone est à rechercher ailleurs. Toutefois, il faut rappeler que le xénolite TF21 possède des symplectites à spinelle, orthopyroxène, plagioclase et orthose, attribuées par Moukadiri (1999) à une rétromorphose complète du grenat, originellement peu abondant dans cette restite, lors du séjour et de la remontée de ce xénolite dans son basalte hôte. De plus, il est possible que la quasi-totalité du système Lu-Hf de cette roche ait été contenu dans des zircons, comme en atteste son faible rapport $^{176}Lu/^{177}Hf$ (figure 15b).

Cette hypothèse d'une absence de grenat prograde dans certains protolithes pour expliquer la dispersion, si elle semble confirmée dans le cas de TF21 (où l'on observe des symplectites de rétromorphose du grenat), est confrontée à la quasi impossibilité pour des pélites de composition moyenne d'atteindre le faciès amphibolite sans cristalliser du grenat. En effet, toutes les pélites voient apparaître ce minéral au cours du métamorphisme prograde, sauf dans le cas de compositions très magnésiennes, qui entraînent l'apparition de paragenèses à staurotide seule (Spear, 1993). Les granulites les moins restitiques que nous possèdons n'ont pas une composition ultra-magnésienne ($Mg/(Fe+Mg) \approx 0,2$), et n'ont donc pas pu échapper à l'apparition du grenat dans leur paragenèse au cours du trajet prograde vers le faciès granulite (pour des métapélites de rapport $Mg\# \approx 0,2$, il y a apparition du grenat vers 550°C, avec une très faible dépendance à la pression (Spear, 1993), soit dans les conditions du faciès amphibolite. Pour mémoire, rappelons que les conditions d'équilibre des xénolites sont $T \geq 850$°C, P 9-11 kbar, Moukadiri et Bouloton, 1998).

Figure 16
Modèles d'évolution des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf dans les protolithes des xénolites marocains. Ces modèles expliquent les héritages observés en Hf et les alignements observés en Nd à partir d'un seul et même sédiment, homogène dans les deux systèmes.



Une autre hypothèse pour expliquer les dispersions consiste à faire appel à des sédiments variés, de compositions isotopiques et de rapports Lu/Hf divers. Cette dernière hypothèse se heurte toutefois à un obstacle, qui est la relativement bonne homogénéité isotopique des protolithes de toutes les paragranulites (sauf TF78) au moment de l'anatexie, comme nous pouvons le voir en Sm-Nd (voir ci-dessous).

En définitive, nous ne pouvons pas déterminer si la dispersion de certains échantillons dans le système Lu-Hf est due à une dispersion originelle, à un étalement des points de part et d'autre de l'isochrone à 824 Ma par fractionnement du Lu et du Hf entre restites et liquides, au moment de l'anatexie, ou à une combinaison de ces deux causes.

2) Sm-Nd

Dans les quatre échantillons appartenant à "l'isochrone" à 824 Ma, le système Sm-Nd a été perturbé, puisque cette isochrone n'existe pas dans ce système. Les trois points appartenant à l'isochrone qui ont également fait l'objet d'une analyse en Sm-Nd (TF42, TF51, TF61) ne sont pas alignés dans le diagramme isochrone Sm-Nd (figure 13c, figure 15a). Ceci peut s'expliquer par le fait que Sm et Nd sont à la fois plus incompatibles que Lu et Hf dans les minéraux des xénolites, et contenu dans de plus nombreux minéraux (dont grenat et zircon, mais aussi apatite, monazite, xénotime, amphiboles, allanite, pyroxènes, sphène, etc). Certains de ces minéraux participent pour une part substantielle à la fusion partielle, et Sm et Nd vont donc se partager entre magma et solide au cours de celle-ci. Nous allons étudier ensemble les xénolites appartenant à l'isochrone et les autres, afin de déterminer si ils possèdent un schéma cohérent d'évolution, qui permettrait de les rattacher à l'orogenèse hercynienne. Pour cela, nous avons examiné leur déplacement dans le diagramme εNd vs. εHf (figure 17), à l'actuel, à 315 Ma et à 825 Ma.

Nous pouvons remarquer sur la figure 17a, au milieu, que les paragranulites se regroupent en εNd vers 315 Ma, ce qui correspond à l'isochrone à 314 ± 46 Ma que nous avons précédemment évoquée. Par ailleurs, cinq xénolites se placent sur une courbe qui pourrait représenter un phénomène de mélange. Les pôles de ce mélange seraient les magmas basiques (hercyniens?), représentés par les ortho-granulites TF57 et éventuellement B27, et les restites ultimes (TF61, TF78). La granulite TF47, dont le caractère ortho- ou para-dérivé est plus délicat à mettre en évidence (Moukadiri, 1999), serait alors le produit du mélange de ces deux pôles, c'est-à-dire une restite de type TF78 "imprégnée" par un magma basique de type TF57. Cependant, cette hypothèse n'est pas confirmée, puisque, comme le montre la figure 17b, les courbes de mélange entre ces pôles ne passent pas par l'alignement des points.

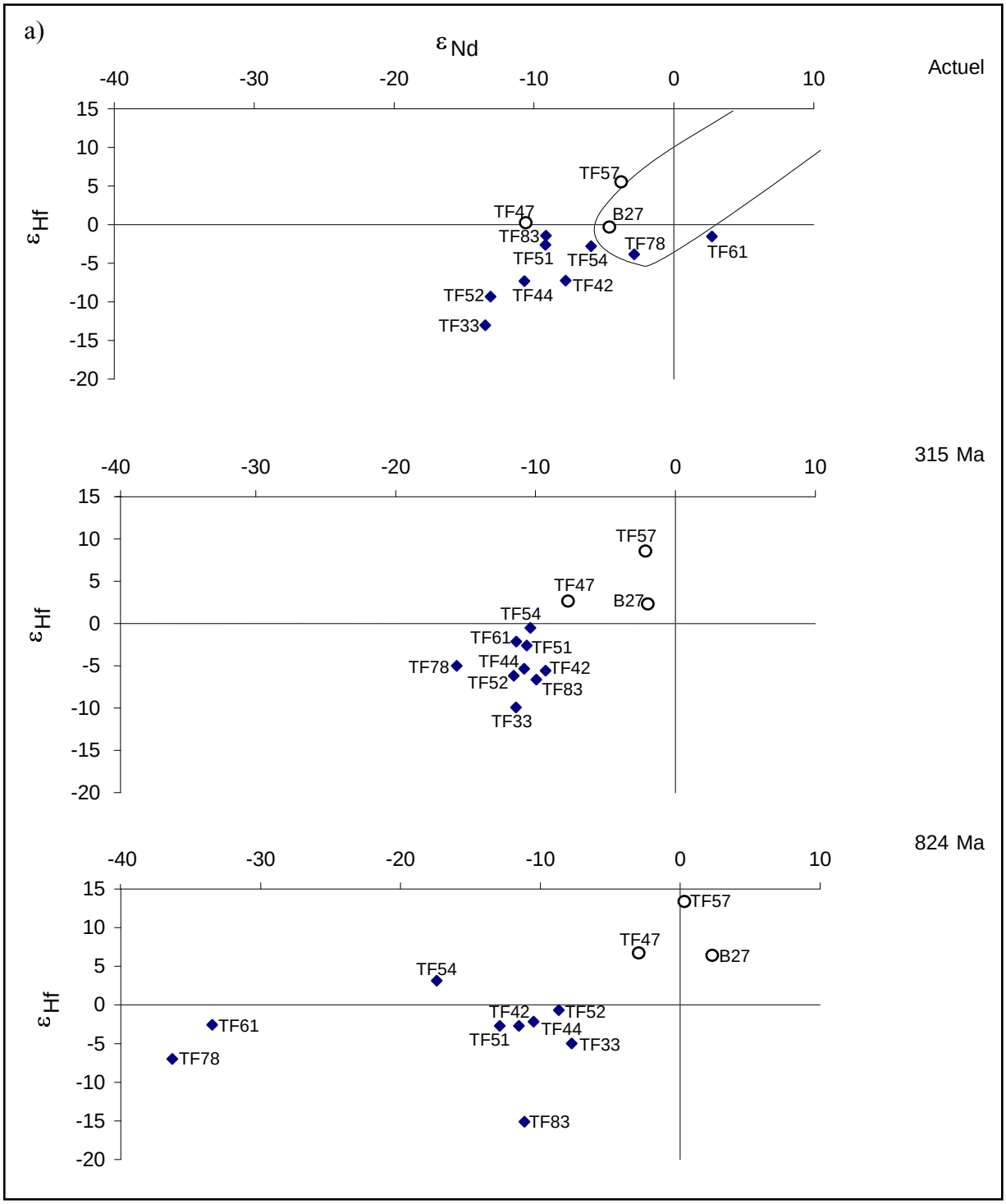
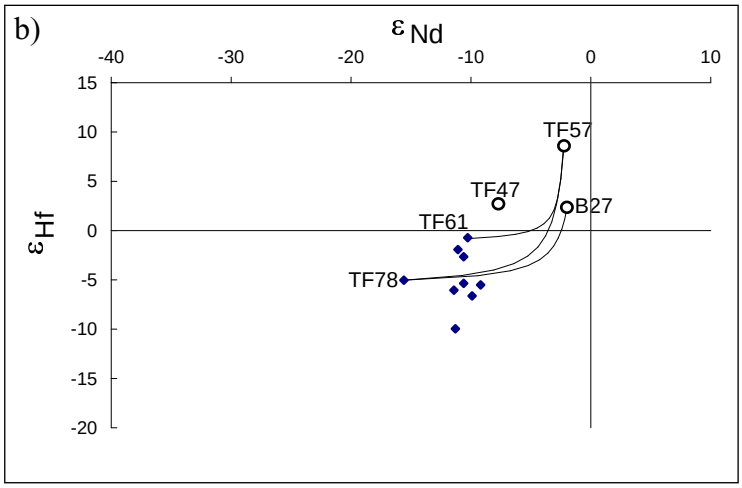


Figure 17

a) Déplacement au cours du temps des xénolites étudiés dans l'espace Hf-Nd. Les âges choisis sont ceux définis par les isochrones les plus probables (315 Ma pour le Sm-Nd et 824 Ma pour le Lu-Hf, voir texte). Le champ délimité sur le diagramme à l'actuel (en haut) est celui du "mantle array" (OIB + MORB, d'après Nowell *et al.*, 1998).



b) Hyperboles de mélange entre les compositions extrêmes crustales et mantelliques des xénolites à 315 Ma.

Par contre, le regroupement des εNd affiché par plusieurs échantillons (y compris ceux définissant l'isochrone Lu-Hf à 824 Ma) est intéressant. Il montre que, au moment de l'orogenèse hercynienne, il y avait une certaine convergence des compositions isotopiques en Nd des roches de la croûte inférieure, comme cela était déjà visible sur la figure 13a. Cette convergence vers une même valeur du rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ peut s'expliquer par un héritage, liée à la source du sédiment. En effet, comme nous l'avons évoqué plus haut pour le Hf, les processus sédimentaires (érosion, transport, dépôt) peuvent homogénéiser les compositions isotopiques des sédiments détritiques fins à l'échelle d'un bassin. Dans ce cas, si les rapports Sm/Nd étaient homogènes eux aussi, la fusion partielle anatectique va affecter des roches ayant toutes à peu près les mêmes rapports $^{143}Nd/^{144}Nd$ et $^{147}Sm/^{144}Nd$. L'homogénéité géochimique, en particulier des Terres Rares, des sédiments pélitiques est un fait reconnu (voir par exemple Taylor et McLennan, 1985), et cette hypothèse n'a donc rien de choquant dans le cas des granulites basicrustales paradérivées du Maroc.

Le degré de fusion partielle subi par chaque xénolite va alors fractionner Sm et Nd, les roches les plus restitiques acquérant les rapports Sm/Nd les plus élevés (figure 16b, au milieu). Les compositions isotopiques des restites vont ensuite évoluer sur une isochrone de pente correspondant à l'âge de la fusion partielle (figure 16b, en bas). La dispersion des compositions isotopiques autour de cette droite (calculée pour l'ensemble des paragranulites à 314 ± 46 Ma, MSWD 131) résulterait dans ce cas des hétérogénéités héritées de la sédimentation, et/ou des perturbations liées à la remontée brutale de ces échantillons par les basaltes quaternaires (certains xénolites présentent une phase vitreuse attestant de leur degré de déséquilibre thermodynamique lors de la mise en place des basaltes hôtes en surface).

L'hypothèse de l'hétérogénéité du sédiment de départ se heurte toutefois à un écueil, qui concerne le besoin d'un sédiment parfaitment homogène dans le système Lu-Hf. En effet, nous avons fait appel plus haut à un tel sédiment pour expliquer l'existence d'une isochrone d'âge sédimentaire ou diagénétique dans le système Lu-Hf. Dès lors, pourquoi le bassin aurait-il été alimenté par un sédiment imparfaitement homogène en Nd? L'explication pourrait être liée à la présence de phosphates authigènes. Ceux-ci sont nécessaires[3] pour comprendre l'étalement des rapports Lu/Hf du sédiment impliqué dans l'isochrone à 824 Ma (figure 16a, en haut). Or, ces minéraux incorporent aussi Sm et Nd, en les fractionnant légèrement. Ces deux éléments provenant pour l'essentiel de l'environnement immédiat du cristal en formation, le minéral authigène aura des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{143}Nd/^{144}Nd$ proches de ceux du sédiment. L'incorporation de Nd en provenance de minéraux différents, ajoutée au fractionnement du rapport Sm/Nd par le minéral authigène, est suffisante pour

[3]Rappelons toutefois que les zircons peuvent eux aussi participer à l'étalement des points représentatifs du sédiment, et que les phosphates authigènes ne sont donc pas forcément les seuls en cause. Il n'est pas possible actuellement de définir quel est le rôle respectif de ces deux groupes de minéraux dans l'étalement des points.

commencer à étaler le point représentatif du sédiment en un nuage (figure 16b, en haut). Ce nuage possède une pente moyenne correspondant à un âge d'environ 510 Ma au moment de l'anatexie (figure 16b, au milieu).

A ce moment, et comme cela a été évoqué plus haut, la fusion partielle va fortement fractionner Sm et Nd, et le nuage, allongé selon une pente à environ 510 Ma, va être étiré en une large bande selon le rapport $^{147}Sm/^{144}Nd$ (figure 16b au milieu), tout en conservant un rapport $^{143}Nd/^{144}Nd$ peu variable (rapport hérité du sédiment, noté "Nd 2" sur la figure 16b). Les xénolites inclus dans cette bande vont définir l'erreurchrone à environ 315 Ma que nous observons aujourd'hui (figure 16b, en bas).

Nous constatons également sur la figure 17 que, à 315 Ma, les εHf des granulites para-dérivées semblent s'ordonner (TF33 ◊ TF61), les moins restitiques (TF33) possèdant le Hf le moins radiogénique. Ceci peut s'expliquer de deux façons: soit les métapélites étaient hétérogènes, et l'anatexie a mieux homogénéisé le système Sm-Nd que le système Lu-Hf, soit elles étaient homogènes, et la fusion partielle a fractionné les isotopes du Hf, la fraction radiogénique restant plutôt dans le solide. Nous favoriserons ici la seconde hypothèse, car, comme nous venons de le voir, un sédiment homogène à l'origine est susceptible d'avoir les caractéristiques isotopiques de l'ensemble des paragranulites telles que nous les observons aujourd'hui. Dans ce cadre, l'enrichissement du Hf des restites en composants radiogéniques s'explique par le fait que ce Hf est hébergé par les grenats issus du métamorphisme prograde, lesquels ont piégés le Lu, et probablement aussi le Hf radiogénique spatialement associé. Dans le cas où le Hf radiogénique associé au Lu avant la cristallisation du grenat n'a pas été piégé dans ce dernier en même temps que le Lu, nous pouvons imaginer que, entre le moment de la cristallisation du grenat et le moment de l'anatexie, il s'est écoulé suffisament de temps pour que le Hf des grenats devienne radiogénique. Ce dernier point est tout à fait envisageable, dans la mesure où nous ne possèdons aucun argument pour établir une durée de séjour des protolithes dans la croûte inférieure avant la fusion anatectique.

Le fractionnement isotopique observé en fonction du taux d'extraction de liquide doit alors faire appel à la disparition progressive, avec l'augmentation du taux de fusion partielle, d'un porteur de Hf faiblement radiogénique. Ce minéral est le zircon, dont la solubilité dans les liquides d'anatexie n'est pas nulle, et devient même importante à haute température (Watson et Harrison, 1983). Ainsi, plus la fusion est importante, et plus le zircon disparaît, laissant au grenat une contribution de plus en plus importante dans la composition globale du Hf.

Si cette hypothèse est confirmée, elle donne une explication à la dispersion de certaines granulites autour de la droite isochrone à 824 Ma. En effet, nous pouvons considérer que les xénolites alignés sur cette droite soit avaient un bilan de répartition du Hf largement

dominé par le grenat (ce seraient donc des roches sans ou avec très peu de zircon), soit possédaient des zircons qui n'ont pas participé à la fusion partielle (par exemple parce que beaucoup d'entre eux étaient blindés dans le grenat).

-III- Conclusion

Il semble que, dans certains cas favorables, l'information isotopique Lu-Hf portée par un sédiment puisse perdurer à travers le métamorphisme prograde, y compris lorsque celui-ci atteint des conditions d'anatexie généralisée. Nous faisons l'hypothèse que la condition *sine qua non* soit la présence de grenat prograde, et vraisemblablement celle de zircon, nécessaires pour abriter l'essentiel des deux éléments impliqués (Lu dans le grenat, Hf dans le zircon). La présence de grenat est inévitable dans le cas du métamorphisme prograde d'une série pélitique telle que celle qui est à l'origine des granulites paradérivées étudiées ici, dès lors que l'on atteint les conditions de pression et température du faciès amphibolite. Le zircon est un minéral ubiquiste dans les faciès traversés par ces pélites (voir Tableau 65), et sa présence dans les roches étudiées ne fait aucun doute.

La survivance du système Lu-Hf au cours du métamorphisme prograde peut s'expliquer par le fait que le Lu et le Hf sont deux éléments très peu mobiles et moyennement (Hf) à faiblement (Lu) incompatibles dans les minéraux des métapélites. Il est donc aisé de concevoir des cristallisations de minéraux incorporant successivement ces deux éléments *in situ*, ce qui empêche leur migration et donc l'homogénéisation des caratéristiques isotopiques à l'échelle de la formation géologique. Nous envisageons leur transfert entre différents porteurs à matrice phosphatée (xénotime), avant la cristallisation du grenat prograde. Ce dernier est capable de piéger le Lu se trouvant dans sa zone de nourrissage dès qu'il sera libéré par la déstabilisation d'un autre porteur. Etant immobile, le Hf radiogénique issu de la désintégration du ^{176}Lu va rester à proximité, voire intégrer lui aussi le grenat (métamorphisme strictement topochimique, même à très petite échelle). L'information isotopique héritée du sédiment est ainsi préservée, au moins à l'échelle de l'échantillon en roche totale.

La cristallisation du grenat au cours du métamorphisme prograde est donc susceptible de totalement blinder le système Lu-Hf, le rendant ainsi apte à résister à l'anatexie. Une condition supplémentaire pour la préservation de l'information isotopique semble être que le zircon (contenant la fraction faiblement radiogénique du Hf de l'échantillon) ne participe pas de façon trop importante à la fusion partielle.

B Les granulites hercyniennes d'Europe centrale (Autriche, Pologne)

-I- Introduction

Les roches métamorphiques de haut degré d'origine crustale sont, *a priori*, des candidates intéressantes pour la géochronologie comparée Sm-Nd et Lu-Hf par construction d'isochrones internes (c'est-à-dire à l'aide de deux ou plus fractions minérales séparées sur le même échantillon). En effet, ces roches contiennent à la fois divers porteurs du Sm et du Nd, souvent issus de réactions prograde (pyroxènes, phosphates, amphiboles,…), ainsi que du grenat (porteur de Terres Rares lourdes) et du zircon (porteur du Hf). De ces deux derniers minéraux, le zircon n'est souvent que partiellement d'origine métamorphique, et le grenat peut être hérité d'une phase métamorphique antérieure. Ils peuvent donc porter un héritage qui fausserait les données en cas de remise à zéro incomplète du système Lu-Hf. Nous nous attendions à ce qu'une telle remise à zéro des deux chronomètres se soit produite au moment du pic de métamorphisme, dans les roches de très haut degré d'Europe centrale (faciès granulite de haute pression, >22 kbar, >900°C (Kryza *et al.*, 1996) ; 14-16 kbar, 950-1050°C (Cook et O'Brien, 2001) ; voir aussi Pin et Vielzeuf (1983) pour une revue des conditions P-T des granulites médio-européennes). L'ordre de fermeture des deux systèmes étudiés est, dans l'immense majorité des cas (pour ne pas dire la totalité), Lu-Hf, puis, à plus basse température, Sm-Nd (Scherer *et al.*, 2000), ce qui nous permet d'envisager de positionner nos échantillons sur un trajet rétrograde avec une information d'ordre chronologique (trajet P-T-t).

Pour ces différentes raisons, il y a un intérêt certain à étudier la géochronologie des roches crustales de haut degré métamorphique.

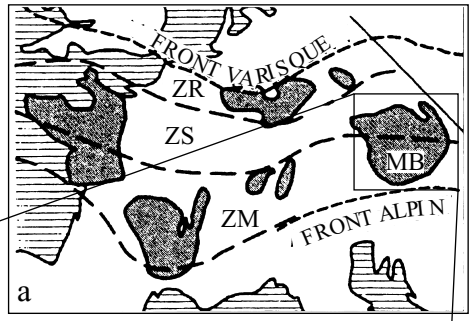
-II- Contexte géologique

Nous avons étudié pour les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf cinq échantillons de granulites d'âge hercynien provenant de la région du Waldviertel, en Autriche, et cinq autres provenant des Sudètes, en Pologne. Les échantillons d'Autriche appartiennent à l'unité supérieure du Moldanubien *sensu stricto*, représentée par les gneiss de Gföhl (voir figure 18). Les échantillons polonais proviennent soit de l'équivalent supposé dans les Sudètes des terrains moldanubiens (bloc de Góry Sowie, figure 18), soit de terrains gneissiques, attribués par Franke (1989) au sous-basement cadomien des terrains moldanubiens (figure 18), et constituant le dôme gneissique d'Orlika-Snieznick. Les échantillons autrichiens ont été récoltés sur plusieurs affleurements classiques de granulites felsiques (Janoschek et Matura, 1980 ; Carlswell et O'Brien, 1993 ; Roberts et Finger, 1997 ; Petrakakis, 1997 ; Cook et O'Brien, 2001), indiqués sur la figure 19.

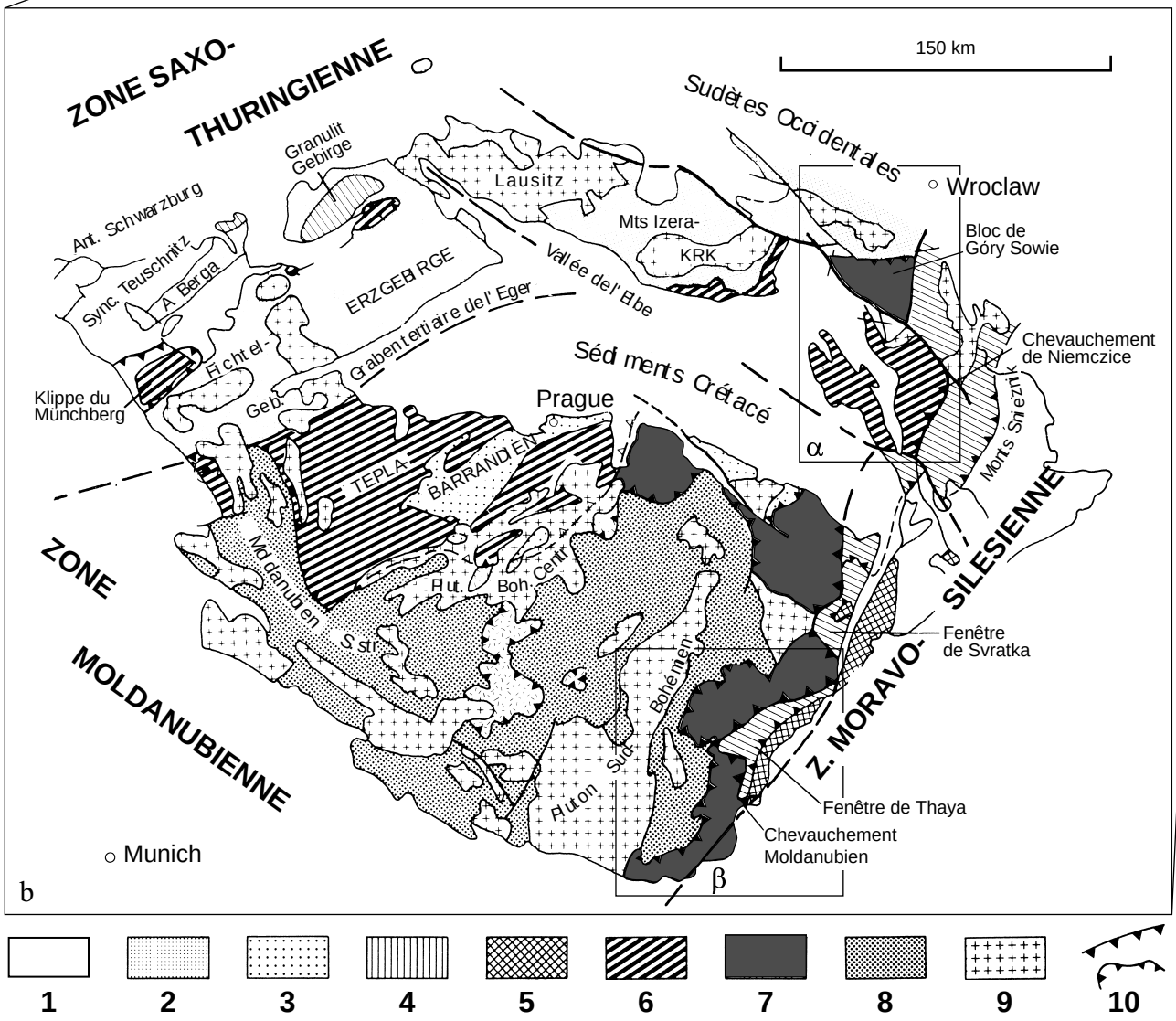
Figure 18

a) Localisation des terrains varisques en Europe (reproduit de Cooke et O'Brien, 2001), avec indication de la position du cadre b).

b) Carte géologique simplifiée du massif de Bohème (reproduite de Franke, 1989). Les cadres α et β indiquent, respectivement, les positions des cartes α et β de la figure 19.



ZR- Zone Rhéno-Hercynienne
ZS- Zone Saxo-Thuringienne
ZM- Zone Moldanubienne
MB- Massif de Bohème



(1) Sédiments et volcanites d'âge Dévonien et Carbonifère, non métamorphiques. **(2)** Anté-Dévonien (éventuellement avec métamorphisme hercynien). **(3)** Terrains paléozoïques indifférenciés, éventuellement métamorphiques (Barrandien). **(4)** Terrains métamorphiques varisques, à protolithes d'âge Précambrien à Dévonien (Granulit Gebirge de Saxe, Moravo-Silésien). **(5)** Sous-bassement Cadomien de la zone Moravo-Silésienne. **(6)** Sous-bassement Cadomien, éventuellement repris à l'Hercynien, des zones Tepla-Barrandienne, du Münchberg et des klippes associées; équivalents possibles dans les Sudètes. **(7)** Unité des gneiss de Gföhl (unité supérieure du Moldanubien *sensu stricto*) et bloc de Sowie Góry (Sudètes). **(8)** Unité de Drosendorf (unité inférieure du Moldanubien *sensu stricto*). **(9)** Granitoïdes hercyniens. **(10)** Chevauchements majeurs.

Figure 19

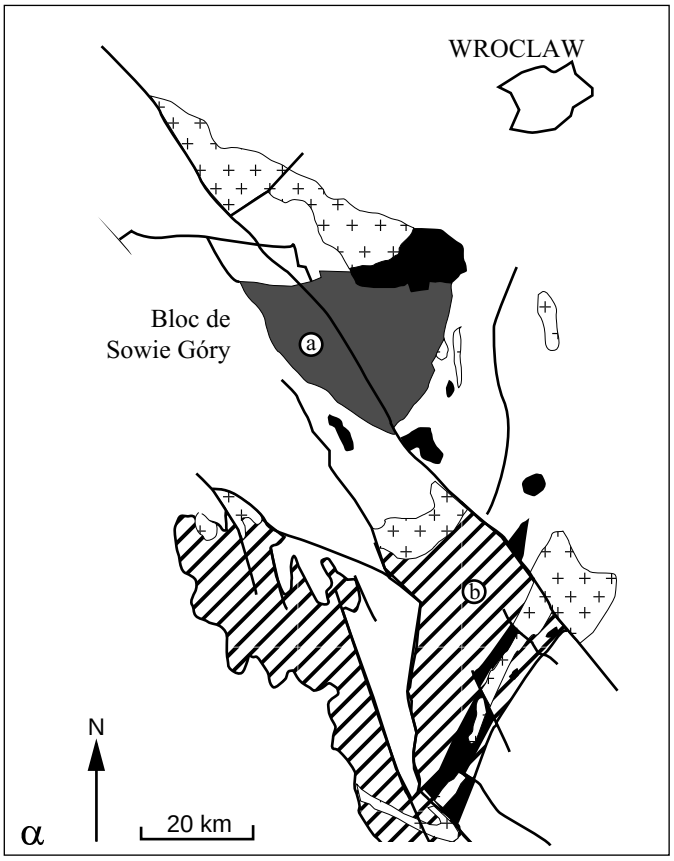
α) Carte géologique simplifiée de la région des monts Śnieżnik et du bloc de Sowie Góry (Pologne)
(reproduite de Kryza *et al.*, 1996).

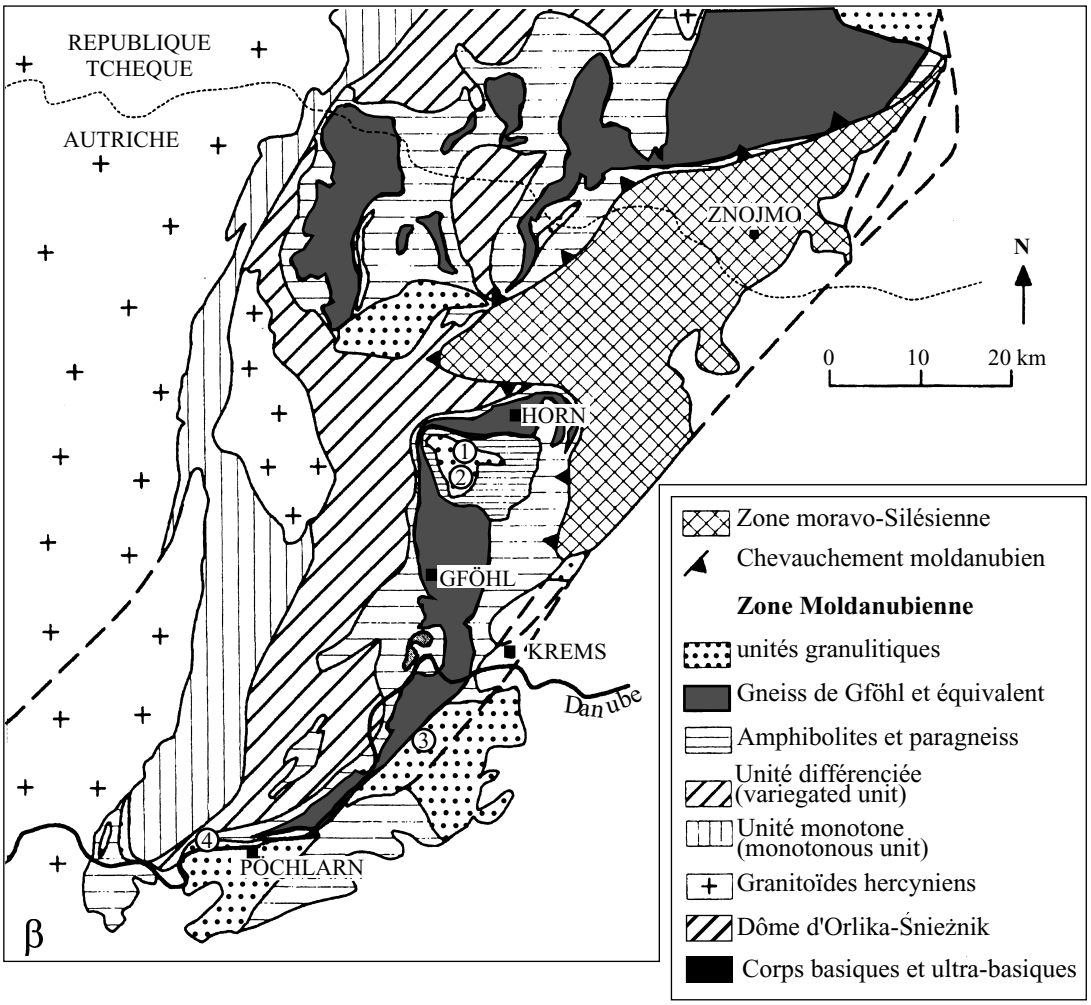
β) Carte géologique simplifiée de la zone moldanubienne (partie autrichienne)
(reproduite de Cooke et O'Brien, 2001).

Localisation des échantillons (du nord au sud)

Pologne
ⓐ Zagórze Ślaşkie
ⓑ Stary Gieraltów

Autriche
① ST (Steinegg)
② POPP (Carrière Popp, Sankt Leonhard)
③ DU (Dunkelsteinerwald)
④ YSP (Yspertal)
⑤ OST (Österberg)





1) Contexte géologique des granulites d'Autriche

Ces roches possèdent les caractères géochimiques de granitoïdes légèrement peralumineux, riches en potassium, de type I ou S, impliquant un protolithe en majorité de la même nature (Roberts et Finger, 1997). La minéralogie de haute température – haute pression de ces échantillons est dominée par les assemblages à quartz, feldspaths potassiques méso-perthitiques, et plagioclase. Le grenat est plutôt peu abondant, et la présence de disthène et d'orthopyroxène est occasionelle (Roberts et Finger, 1997).

Les corps granulitiques sont de dimensions modestes par rapport à la masse de leur encaissant (les gneiss de Gföhl), et beaucoup d'auteurs ont vu entre ces deux formations des contacts tectoniques (Janoschek et Matura, 1980 ; Carlswell et O'Brien, 1993 ; Roberts et Finger, 1997 ; Petrakakis, 1997). Cependant, les contacts sont souvent graduels, et il n'est pas rare de trouver des transitions continues entre les granulites et les gneiss, tant du point de vue minéralogique (remplacement progressif du grenat par la biotite, du disthène par la sillimanite, et dans les termes intermédiaires, remplacement des pyroxènes par des amphiboles, Cooke et O'Brien, 2001), que par évolution de la texture.

Le modèle le plus souvent invoqué pour expliquer l'origine des granulites, ainsi que leur mise en place sur le sommet de la pile tectonique des terrains moldanubiens, est que les granulites proviennent d'une zone de subduction, sur la marge active d'un bassin océanique séparant deux micro-plaques. La marge passive de ce bassin est représentée par le bloc Moravo-Silésien. Les différentes unités des terrains moldanubiens ont été charriées sur cette marge lors de la fermeture du bassin, les unités de plus haut grade étant mises en place les dernières, et en sommet de pile, selon les modèles classiques de la convergence continentale (voir Roberts et Finger, 1997 pour une illustration de ce modèle). Dans ce cas, les massifs granulitiques représentent des klippes isolées, reliques d'une nappe de grande dimension démantelée par l'érosion, et qui recouvrait les gneiss de Gföhl.

Cependant, la convergence de plusieurs caractéristiques entre les gneiss et les granulites (caractères géochimiques, assemblages minéralogiques HP-HT relictuels dans les gneiss, passage progressif des gneiss aux granulites, lambeaux métriques à décamétriques de granulites isolés dans la masse des gneiss, loin de tout contact tectonique majeur) ont incité Cooke et O'Brien (2001) à proposer un autre modèle de relation entre les deux types de roches. Pour ces auteurs, il apparaît que les gneiss de Gföhl sont l'expression de la rétromorphose à moyenne pression – moyenne température (7-8 kbar, 800-870°C) des granulites felsiques, lesquelles ne sont donc plus, dans cette optique, que des reliques de haute pression préservées de la rétromorphose.

L'histoire des granulites est probablement la suivante: mise en place du protholite (granitoïde I ou S) vers 370 Ma (âges U-Pb sur fractions de zircons, Wendt *et al.*, 1994, à conditions que la matrice actuelle de ces zircons soit bien cogénétique de ceux-ci, et que cet âge corresponde donc à un événement magmatique), bien que des héritages protérozoïques soient avérés dans les zircons des granulites (Roberts et Finger, 1997). L'enfouissement par subduction, et le pic de métamorphisme (14-16 kbar, 950-1050°C, Cooke et O'Brien, 2001, et autre valeurs semblables publiées, voir Pin et Vielzeuf, 1983) serait éo-hercynien, autour de 340-350 Ma (Van Breemen *et al.*, 1982 ; Kröner *et al.*, 1988 ; Aftalion *et al.*, 1989 ; Wendt *et al.*, 1994). Un stade de rétromorphose est ensuite enregistré par les granulites, dans des conditions MP-MT (7-8 kbar, 800-870°C, Carlswell et O'Brien, 1993, Cooke et O'Brien, 2001), à environ 335 Ma (Friedl *et al.*, 1994).

Les corps granulitiques sont souvent associés à des masses mafiques-ultramafiques, constituées de pyroxénites à grenats et de méta-péridotites (par exemple dans les massifs de Dunkelsteinerwald, en rive droite du Danube, et de Sankt-Leonhard, entre Gföhl et Horn, voir figure 19).

2) Contexte géologique des granulites de Pologne

Pour une description plus détaillée du contexte géologique, ainsi qu'une compilation des données chronométriques, voir l'article de Kryza *et al.* (1996).

Le contexte géologique des granulites des Sudètes est très semblable à celui des granulites moldanubiennes, du moins pour celles du dôme d'Orlika-Snieznick. Les protholites sont ici moins bien définis qu'en Autriche. Leur nature est mal connue, et leur âge est également flou (une donnée U-Pb sur zircon de Oliver *et al.* (1993) à 490 Ma pour l'orthogneiss de Góry Sowie est interprétée comme l'âge du protolithe magmatique de ce bloc). En considérant les données d'âges disponibles, Kryza *et al.* (1996) ont conclu que l'âge du pic métamorphique est plus ancien dans le cas du bloc de Góry Sowie (sans doute vers 470-450 Ma) que dans les autres cas (proche de 350 Ma, aussi bien pour les granulites du dôme d'Orlika-Snieznick que pour celles des terrains moldanubiens). Un événement anatectique important à ensuite été enregistré par les roches encaissantes, autour de 370-380 Ma (voir Timmermann *et al.*, 2000, pour une revue des différents âges publiés sur ces granulites). Il semble donc que le contexte de formation de ces deux groupes de granulites (Góry Sowie d'une part, et Orlika-Snieznick + moldanubien d'autre part) soient différents.

Les conditions du métamorphisme sont plus intenses, en termes de pression, pour les granulites du dôme d'Orlika-Snieznick que pour les terrains moldanubiens (pic à environ 22-25 kbar, 900-1000°C, sans enregistrement postérieur d'un rééquilibrage à moyenne pression – moyenne température, Kryza *et al.*, 1996). Pour le bloc de Góry Sowie, les

données thermobarométriques des mêmes auteurs font état d'un pic à 15-18 kbar, 900°C, suivi d'un réequilibrage à des conditions moins intenses, autour de 6-8 kbar et 600-700°C.

-III- Présentation des échantillons

1) Les granulites d'Autriche

Nous avons étudié cinq échantillons de granulites autrichiennes, récoltées par C. Pin et M. Roberts, et dont toute la préparation minéralogique a été faite par M. Roberts (sciage, broyage, séparation des minéraux, pulvérisation). Les cinq sites échantillonnés sont indiqués sur la figure 19β. Il s'agit de:

ST, récolté près de Steinegg. Granulite homogène, très leucocrate, à grenat et disthène millimétriques.

POPP, récolté dans la carrière Popp, près de Sankt-Leonhard. Granulite rubanée, leucocrate dans ses parties claires (POPP-L (Light)), et de couleur violette dans ses parties plus sombres (POPP-D (Dark)), associée à une plus forte concentration en grenats sub-millimétriques.

YSP, récolté dans une petite carrière de l'Yspertal, au nord de la ville d'Ybbs. Granulite rubanée, très semblable à POPP.

OST, récolté sur l'Österberg. Granulite rubanée, également très semblable à POPP.

DU, récolté dans le massif de Dunkelsteinerwald, au sud du Danube. Granulite homogène, sombre (mésocrate), à Gt + saphirine + Cpx, associée à des pyroxénites à grenat + saphirine, ainsi qu'à des péridotites à grenat.

Les trois échantillons rubanés ont été séparés en deux fractions L (Light) et D (Dark). L'origine de ce rubanement est aujourd'hui très controversée (héritage volcano-sédimentaire? Litage métamorphique?). La nature des minéraux ne change pas entre les différentes zones, pas plus que leurs caractéristiques chimiques. Seules changent les abondances relatives des minéraux felsiques (FK, Pl, Qz) par rapport au grenat (M. Roberts, communication personnelle). Nous verrons plus loin que le rubanement est accompagné d'une modification de la nature et/ou de l'abondance de certaines phases accessoires jouant un rôle important vis-à-vis des deux systèmes Sm-Nd et Lu-Hf (monazites, xénotimes, zircons,…).

2) Les granulites de Pologne

Les sites échantillonnés, ainsi que la description minéralogique des échantillons polonais que nous avons étudiés, sont précisés dans l'article de Kryza *et al.* (1996).

a) Le bloc de Góry Sowie

Les granulites du bloc de Góry Sowie dont nous disposons ont été échantillonnées sur le site de Zagórze Slaskie (échantillon Zagórze). Il s'agit d'une granulite leucocrate, à grenats généralement infra-millimétriques à rarement pluri-millimétriques. La roche est très finement litée (lits de 1 mm ou moins), présentant des zones centimétriques à lits sombres abondants, séparées par des zones de mêmes dimensions, à lits clairs abondants.

b) Le dôme d'Orlika-Snieznick

Les granulites du dôme d'Orlika-YnieÎ nick proviennent d'un affleurement situé près de Stary Gieraltów, et appartiennent aux faciès décrits par Kryza *et al.* (1996). Ces échantillons sont plus mélanocrates que toutes les autres granulites étudiées, hormis l'échantillon DU. Les granulites de Stary Gieraltów sont de couleur rouge sombre dans les parties felsiques (à Qz + Pl + FK + Gt + Ky), et plutôt gris sombre, voire vert, dans les parties plus mafiques (à Qz + Pl + Gt + Cpx + Ky + Bi prograde). Les granulites présentent les traces de plusieurs stades d'évolution postérieurs au pic de métamorphisme, notés par ordre chronologique supposé:

A, paragenèse du pic métamorphique HP-HT (A1, parties mafiques, A2, partie felsiques)

B, filonnets assez diffus et plutôt rares, de nature quartzo-feldspathiques, attribués à des liquides de fusion partielle, fusion sans doute intervenue lors de la décompression liée à la remontée des granulites vers la croûte moyenne.

C, plans de largeur millimétrique, à assemblages rétromorphiques à amphiboles.

D, plans centimétriques d'altération hydrothermale tardive.

Les échantillons de Stary Giéraltów étudiés ici sont au nombre de quatre, et seules les zones correspondant aux paragenèses HP-HT (A) ont été considérées, les autres parties (B, C et D) ayant été séparées à la scie.

Stary G. 1 A2, partie représentant le faciès HP-HT d'un bloc pluridécimétrique, rubané, dont seule la partie felsique (représentant plus de 75% du volume total du bloc) a été étudiée. La partie "mafique" (c'est-à-dire à Cpx, A1) était trop proche de cassures anciennes et de filons de types B pour être utilisée avec confiance.

Stary G. 2 A, granulite à Cpx, provenant d'un bloc décimétrique entièrement mafique.

Stary G. 3 A, très semblable au précédent.

Stary G. 4 A, très semblable au précédent.

-IV- Résultats isotopiques

Les tableaux ci-dessous présentent les résultats des analyses isotopiques effectuées sur les échantillons d'Autriche et de Pologne. Les différents minéraux ont été séparés par susceptibilité magnétique, puis triés à la main sous la loupe binoculaire. Les données d'âge sur monazites ont été obtenues par J.-L. Paquette, sur fractions séparées par liqueurs denses.

Nous ne traiterons pas, dans un premier temps, de l'échantillon de Zagórze, car nous avons vu qu'il appartient à un épisode de HP-HT différent de celui à l'origine des autres granulites étudiées ici.

Note: les granulites Stary G. 1 A2 et Stary G. 3 A ont été attaquées par fusion, mais également par dissolution acide, dans le but d'éviter de dissoudre les zircons. Ceci aurait dû permettre de comprendre le rôle de ces derniers dans un héritage éventuel, en particulier pour le système Lu-Hf. Malheureusement, ces attaque acides n'ont pas permis la séparation du Hf sur U-TEVA, et les données Lu-Hf sont donc manquantes à ce niveau. Le temps nous a ensuite manqué pour tenter une autre attaque par la même voie, suivie d'une séparation chimique du Hf sur BPHA (voir deuxième partie, chapitre B).

Ages U-Pb sur monazites des granulites d'Autriche:

Age concordant sur YSP-L + POPP-L (moyenne 2 fractions):	339 ± 1 Ma
Age concordant sur YSP-D:	346 ± 1 Ma.

Echantillons	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	± ($2\sigma_m$)	Age (Ma)	±	εNd[a] (340 Ma)	εNd[a] (500 Ma)	Age modèle (Ma) (CHUR)[a]
OST-D RT	5,87	25,9	0,1367	0,512109	8	301	1	-7,7	-6,5	1344
OST-D Gt	7,51	3,83	1,1866	0,514180	11					
OST-L RT	1,92	7,15	0,1625	0,512299	8	361	7	-5,1	-4,4	1513
OST-L Gt	18,6	40,0	0,2806	0,512578	7					
POPP-D RT	7,83	35,1	0,1348	0,512196	8	330	5	-5,9	-4,7	1090
POPP-D Gt	6,91	14,4	0,2905	0,512532	7					
POPP-L RT	5,35	22,5	0,1440	0,512233	7	369	8	-5,6	-4,5	1173
POPP-L Gt	6,22	15,1	0,2482	0,512485	9					
YSP-D RT	4,16	17,0	0,1482	0,512272	9	273	10	-5,0	-4,1	1152
YSP-D Gt	11,8	29,6	0,2417	0,512439	8					
YSP-L RT	3,60	13,80	0,1579	0,512253	9	339	5	-5,8	-5,0	1514
YSP-L Gt	6,66	11,4	0,3527	0,512688	7					
DU RT	6,45	35,2	0,1106	0,512091	7	332	9	-6,9	-5,2	969
DU Gt	30,0	15,6	1,1646	0,514388	7					
ST RT	3,41	12,4	0,1660	0,512291	8	358	7	-5,4	-4,8	1724
ST Gt	6,56	13,2	0,2998	0,512608	8					

Tableau 66: Résultats Sm-Nd pour les granulites d'Autriche. La précision sur les rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ est estimée à 0,2% (2σ). Toutes les précisions indiquées sont données sur le dernier chiffre significatif. [a] Valeurs du CHUR selon Jacobsen et Wasserburg (1980).

Echantillons	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	± ($2\sigma_m$)	Age (Ma)	±	Isochrone	εNd^a (340 Ma)	εNd^a (500 Ma)	Age modèle (Ma) (CHUR)[a]
Stary G. 1 A2 RT	8,22	33,4	0,1489	0,512326	8	376	4	RT-Gt	-4,0	-3,0	997
Stary G. 1 A2 Gt	13,1	20,7	0,3826	0,512902	7						
Stary G. 2 A RT	6,27	24,3	0,1558	0,512395	9	331	3	Px-Gt	-3,0	-2,1	908
Stary G. 2 A Px	6,43	34,7	0,1121	0,512327	8	345	3	RT-Gt			
Stary G. 2 A Gt	10,4	13,9	0,4536	0,513068	8						
Stary G. 3 A RT	6,79	27,1	0,1517	0,512391	8	333*	7	RT-Px-Gt	-2,9	-2,0	839
Stary G. 3 A Px	8,42	48,3	0,1055	0,512297	8	332	3	Px-Gt			
Stary G.3 A Gt	11,0	15,6	0,4277	0,512998	8	336	3	RT-Gt			
Stary G. 4 A RT	7,97	32,7	0,1470	0,512351	7	457	4	RT-Gt	-3,5	-2,4	886
Stary G. 4 A Gt	13,2	21,3	0,3743	0,513031	10						
Attaques acides											
Stary G. 1 A2 RT	8,25	33,4	0,1490	0,512332	7	335	4	RT-Gt	-3,9	-2,9	980
Stary G. 1 A2 Gt	12,6	19,8	0,3856	0,512851	8						
Stary G. 3 A RT	6,86	27,2	0,1525	0,512396	8	362	4	RT-Gt	-2,8	-1,9	837
Stary G. 3 A Gt	14,9	21,0	0,4285	0,513050	9						
Zagórze RT (**)	4,57	20,3	0,1357	0,512136	15	466	3		-5,9		
Zagórze Gt (**)	5,93	5,94	0,6037	0,512564	9						

Tableau 67: Résultats Sm-Nd pour les granulites de Pologne. La précision sur les rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ est estimée à 0,2% (2σ). Toutes les précisions indiquées sont données sur le dernier chiffre significatif. [a] Valeurs du CHUR selon Jacobsen et Wasserburg, 1980. *MSWD = 1,3 (Ludwig, 1998). ** Echantillon du même affleurement que celui traité pour le Lu-Hf, mais récolté antérieurement (1985) et analysé par C. Pin (donnée non publiée).

Echantillons	Lu (ppm)	± (2σ)	Hf (ppm)	± (2σ)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	± (2σ)	$^{176}Hf/^{177}Hf$	± ($2\sigma_m$)	Age (Ma)	±	εHf [a] (340 Ma)	εHf [a] (500 Ma)	Age modèle (Ma) (CHUR)[a]
OST-D RT	0,646	0,002	5,196	0,005	0,0177	0,0003	0,282504	7	349	4	-6,0	-4,4	924
OST-D Gt	6,6	0,03	2,210	0,002	0,4265	0,0049	0,285168	8					
OST-L RT	0,497	0,002	0,2035	0,0002	0,3484	0,0015	0,284055	140	350	15	-25,4	-59	218
OST-L Gt	12,8	0,06	1,469	0,001	1,2447	0,0324	0,289909	6					
POPP-D RT	0,675	0,002	5,953	0,006	0,0162	0,0003	0,282574	7	358	5	-3,2	-1,4	623
POPP-D Gt	6,9	0,03	1,942	0,002	0,5040	0,0064	0,285832	5					
POPP-L RT	0,616	0,003	3,727	0,004	0,0236	0,0003	0,282654	7	344	9	-2,0	-1,0	651
POPP-L Gt	11,1	0,06	2,669	0,003	0,5946	0,0149	0,286317	5					
YSP-D RT	0,538	0,002	2,497	0,002	0,0308	0,0003	0,282697	11	359	10	-2,1	-1,9	1631
YSP-D Gt	11,5	0,1	4,248	0,004	0,3847	0,0102	0,285067	5					
YSP-L RT	0,528	0,002	3,001	0,003	0,0251	0,0003	0,282685	7	345	9	-1,3	-0,4	574
YSP-L Gt	12,5	0,1	3,754	0,004	0,4734	0,0115	0,285567	5					
DU RT	0,383	0,001	7,464	0,007	0,0073	0,0001	0,282441	37	370	7	-5,9	-3,1	682
DU Gt	6,86	0,03	2,814	0,003	0,3477	0,0044	0,284792	7					
ST RT	0,458	0,002	0,528	0,001	0,1236	0,0007	0,283380	32	332	9	1,2	-4,8	361
ST Gt	11,4	0,1	1,518	0,001	1,0696	0,0265	0,289239	10					

Tableau 68: Résultats Lu-Hf pour les granulites d'Autriche. Toutes les précisions sont données sur le dernier chiffre significatif. [a] Valeur du CHUR selon Blichert-Toft et Albarède (1997).

Echantillons	Lu (ppm)	± (2σ)	Hf (ppm)	± (2σ)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	± (2σ)	$^{176}Hf/^{177}Hf$	± ($2\sigma_m$)	Age (Ma)	±	Isochrone	εHf [a] (340 Ma)	εHf [a] (500 Ma)	Age modèle (Ma) (CHUR)[a]
Stary G. 1 A2 RT	0,980	0,004	15,30	0,01	0,00914	0,00035	0,282790	10	488	18	RT-Gt	6,0	8,6	-40
Stary G. 1 A2 Gt	2,081	0,009	3,726	0,004	0,07956	0,00159	0,283435	16						
Stary G. 2 A RT	0,682	0,003	6,197	0,006	0,01569	0,00028	0,283031	22	1997	130	RT-Px	13,1	15	-802
Stary G. 2 A Px	0,1234	0,0005	3,135	0,003	0,00561	0,00004	0,282650	7	735	22	Px-Gt			
Stary G. 2 A Gt	1,835	0,009	2,811	0,003	0,09102	0,00149	0,283855	21	576	24	RT-Gt			
Stary G. 3 A RT	0,751	0,003	6,753	0,007	0,01587	0,00031	0,283144	23	2163	110	RT-Px	17,0	19	-1165
Stary G. 3 A Px	0,1065	0,0004	4,402	0,004	0,00345	0,00003	0,282634	7	748	19	Px-Gt			
Stary G. 3 A Gt	1,840	0,009	1,511	0,001	0,16919	0,00234	0,285017	36	650	17	RT-Gt			
Stary G. 4 A RT	0,889	0,004	15,70	0,02	0,00807	0,00030	0,282663	11	524	21	RT-Gt	1,8	4,4	233
Stary G. 4 A Gt	1,831	0,009	4,797	0,005	0,05361	0,00109	0,283113	10						
Zagórze RT	0,573	0,003	6,38	0,01	0,01279	0,00024	0,282440	5	527	31	RT-Gt	-7,2	-5,0	866
Zagórze Gt	2,12	0,01	6,69	0,01	0,04518	0,00179	0,282759	6						

Tableau 69: Résultats Lu-Hf pour les granulites de Pologne. Toutes les précisions sont données sur le dernier chiffre significatif. [a] Valeurs du CHUR selon Blichert-Toft et Albarède, 1997.

1) Les données relatives aux protolithes

Les tableaux des pages 225 à 228 indiquent les εNd et εHf des granulites étudiées, ainsi que les âges modèles au CHUR. Il apparaît clairement que les granulites autrichiennes sont plutôt homogènes en terme d'εNd à 500 Ma (εNd -5,0 à -6,5), mais dispersées en εHf (-0,4 à -59). Ces valeurs d'εHf apparaissent plus homogènes si l'on écarte les deux valeurs extrêmes (-1,0 à -8,4). Toutes les valeurs d'εNd et εHf sont négatives, indiquant que la signature des protolithes, avant le pic de métamorphisme, était à tendance crustale, comme attendu.

Les âges modèles au CHUR calculés pour ces granulites sont largement dispersés (de 969 à 1724 Ma en Nd, et de 218 à 1631 Ma pour le Hf). Il existe cependant une logique dans les âges modèles, liée à la nature minéralogique des granulites. Les granulites claires possèdent des âges modèles Nd en moyenne plus anciens que les sombres, et réciproquement pour le Hf (Figure 20, granulites claires en symboles évidés, granulites sombres en symboles noirs). Ceci implique que, à partir d'un groupe assez homogène, le caractère radiogénique des granulites claires évolue plus lentement en Nd que celui des granulites sombres, et inversement pour le Hf. Il y a donc un fractionnement Sm/Nd et Lu/Hf entre les granulites claires et les granulites sombres. Ce fait est confirmé par l'examen des rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ et $^{176}Lu/^{177}Hf$ dans les granulites d'Autriche, qui montrent que les fractionnements dans les parties claires sont globalement en faveur du Nd et du Lu.

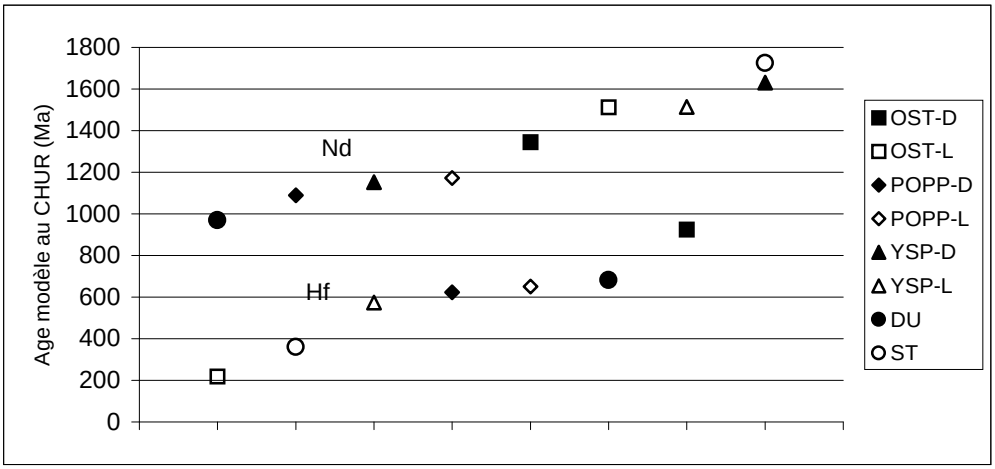


Figure 20: Ages modèles au CHUR pour les granulites d'Autriche. Pour chaque élément (Nd et Hf), les échantillons sont classés par ordre d'âge modèle croissant. Les âge modèles en Nd sont systématiquement plus anciens que ceux en Hf, sauf pour YSP-D, qui présente un âge modèle en Hf très élevé (1631 Ma).

En Pologne, les εNd sont également très bien groupés sur une signature crustale à 500 Ma (εNd –1,9 à –3,0), avec des âges modèles relativement semblables également (837 à 997 Ma). Par contre, les εHf sont dispersés (+4,4 à +19), et possèdent une signature

mantellique, avec des âges modèles négatifs, sauf pour Stary G. 4 A. Cette conjonction de données nous indique que le protolithe de ces granulites a été extrait d'un réservoir de type mantellique (à εHf positif), et que le Hf n'a, dans la plupart des cas, pas encore recoupé la ligne du CHUR, contrairement au Nd.

2) Géochronologie

Si l'on considère les âges calculés pour chaque échantillon, et donnés dans les tableaux des pages 225 à 228, nous constatons une forte dispersion, et ce pour toutes les granulites rattachées au domaine Moldanubien (Autriche et Orlika-Snieznick), dans les deux systèmes Sm-Nd et Lu-Hf (Autriche, Sm-Nd: de 273 à 361 Ma ; Autriche, Lu-Hf: 332 à 370 Ma ; Pologne, Sm-Nd: de 331 à 457 Ma ; Pologne, Lu-Hf: 428 à 748 Ma, si on écarte les données RT-Px).

Dans ce paragraphe, nous tenterons d'abord de comprendre la dispersion des âges calculés pour les échantillons autrichiens, puis nous considèrerons l'ensemble des granulites dans un contexte plus général.

a) Variabilité individuelle des âges calculés dans les échantillons d'Autriche

Nous constatons que, pour ces échantillons, les âges calculés ne sont pas identiques entre les parties sombres (D) et claires (L), ni en Sm-Nd ni en Lu-Hf (hormis pour OST-D en Lu-Hf). Le graphique ci-dessous (Figure 21) montre que, pour l'ensemble des granulites Autrichiennes, il existe une relation simple entre le caractère leucocrate et l'âge donné par le système Lu-Hf (les granulites sombres ont des âges Lu-Hf plus élevé que les plus claires, sauf pour OST, qui donne OST-L plus ancien que OST-D, mais avec une différence d'âge insignifiante de 1 Ma). Nous pouvons aussi y voir la relation entre caractère leucocrate et différence d'âge selon le système étudié: les partie les plus claires ont un âge Sm-Nd plus ancien que l'âge Lu-Hf, tandis que dans les parties sombres, c'est l'inverse.

Ceci nous indique qu'il y a une dépendance de l'âge mesuré à la composition minéralogique des échantillons, et que, très probablement, une partie importante des deux systèmes est contrôlée par des phases accessoires inégalement réparties entre les différents domaines. Nous pouvons peut-être y trouver des indices sur l'origine du rubanement. En effet, pour des roches ayant subi le même métamorphisme au même moment (comme l'impose le contexte géologique), les différences d'âges observées s'expliquent si le Hf des phases à forts rapports Lu/Hf était plus radiogénique dans les parties sombres que dans les parties claires au moment du métamorphisme, et que le Hf des phases à faible rapport Lu/Hf s'est homogénéisé à ce moment.

Un Hf plus radiogénique dans les parties sombres pourrait être hérité d'un réservoir radiogénique, à fort εHf (mantellique ou par héritage de phase(s) ancienne(s) à fort rapport Lu/Hf), tandis que le Hf moins radiogénique des parties claires serait issu d'un réservoir peu radiogénique (crustal ou sans phases héritées riches en Lu). Dans ce cas, le rubannement serait en partie hérité de la sédimentation, par intercalation de lits volcano-détritiques à dominance basique (sombres) ou acide (rhyolitiques, clairs). Cependant, si tel était le cas, le Nd mimerait le comportement du Hf, alors que nous avons vu qu'il s'y opposait. L'origine du fractionnement des isotopes du Hf et du Nd est donc à rechercher, au moins en partie, ailleurs que dans un héritage sédimentaire.

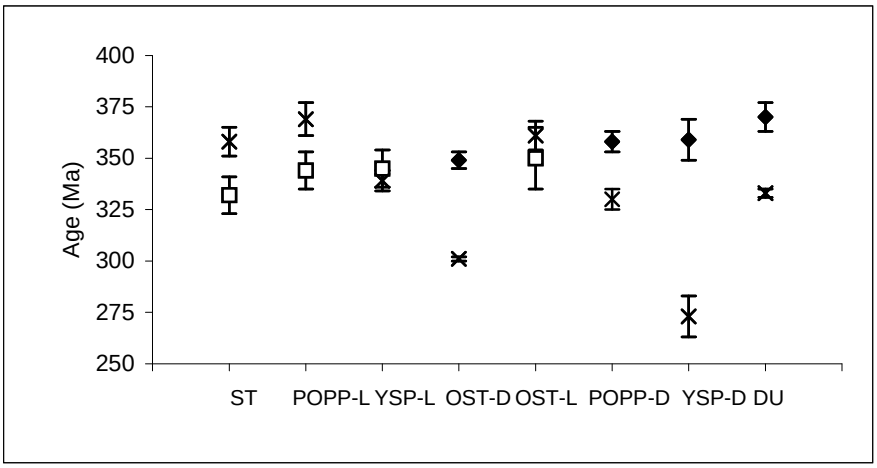


Figure 21: Relation entre les âges Sm-Nd (croix) et les âges Lu-Hf (carrés évidés = ST (granulite leucocrate) et fractions claires (L) des granulites rubanées ; losanges noirs = DU (granulite mélanocrate) et parties sombres (D) des granulites rubanées) dans les granulites d'Autriche. Les échantillons ont été rangés par âges Lu-Hf croissants.

Cependant, si il y a bien un héritage, celui-ci pourrait faire correspondre les lits sombres à des zones à dominance méta-pélitique, à grenats et/ou xénotime (éventuellement authigène, voir le cas des xénolites marocains) hérités. Dans ce cas, les lits sombres (relativement riches en biotites) pourrait être caractérisés par un caractère hydraté, tandis que les lits clairs (rhyolitiques) pourraient être secs. Un tel caractère hydraté ou sec a sans aucun doute un rôle très important dans le comportement des différents lits vis-à-vis de la fusion, c'est-à-dire la quantité et la composition des liquides produits. Ceci influence directement le devenir des phases minérales accessoires, et *in fine*, le comportement des systèmes Sm-Nd et Lu-Hf.

Nous avons vu, dans le cas des xénolites marocains, que la fusion partielle de méta-pélites peut entraîner le fractionnement des isotopes du Hf par dissolution du zircon (Hf peu radiogénique), et conservation dans le résidu solide du grenat (Hf radiogénique). Ce cas de figure peut être appliqué aux granulites d'Autriche, pour lesquelles un modèle géochimique permettant une importante fusion partielle au moment du pic de métamorphisme a été proposé

par Roberts et Finger (1997), sur la base des compositions chimiques et minéralogiques des protolithes, portées dans les conditions du pic de métamorphisme. Ce modèle permet d'expliquer les oscillations de compositions chimiques des zircons, qui sont de nature magmatique.

Un épisode de fusion partielle impliquant le zircon pourrait expliquer en partie le comportement du système Lu-Hf tel que nous l'observons. Il resterait dans ce cas à expliquer pourquoi le rapport Lu/Hf des parties claires (issues du liquide de fusion partielle?) est plus élevé que celui des parties sombres (restites à grenats ± zircons?). En effet, dans le cas de la dissolution du zircon, on conserve certes le Hf radiogénique contenu dans le grenat, mais également le fort rapport Lu/Hf de ce dernier. De plus, il nous faut trouver une explication au comportement inverse du Nd par rapport au Hf.

Une possibilité d'enrichir le liquide en Nd radiogénique est de faire participer à la fusion de vieux zircons hérités (riches en Nd radiogéniques), et/ou un minéral hérité à très fort rapport Sm/Nd, par exemple la monazite et/ou le xénotime. De plus, le xénotime est très riche en Lu, ce qui pourrait expliquer l'enrichissement du liquide en cet élément (à condition toutefois que le bilan de masse Lu/(Hf radiogénique associé) permette l'apport de Lu sans contrebalancer l'apport de Hf peu radiogénique par le zircon. Ceci nécessite de faire appel à des zircons hérités antérieurs au xénotime).

Cette hypothèse d'une fusion partielle n'exclut pas une origine partiellement sédimentaire du rubanement.

b) Etude globale des échantillons de granulites moldanubiennes et apparentées

Les variations individuelles d'âges citées au début de ce paragraphe recouvrent des périodes séparées par les événements majeurs évoqués dans la partie "contexte géologique", à savoir:

Autriche (Sm-Nd): de la HP-HT au refroidissement post-orogénique

Autriche: (Lu-Hf): Anté HP-HT (protolithe ?) à la MP-MT

Pologne (Sm-Nd): Anté HP-HT (protolithe ?) à la MP-MT

Pologne (Lu-Hf): Anté HP-HT (protolithe ?)

Ces tendances sont certes très approximatives, lorsqu'elles sont exposées ainsi, en tenant compte de toute la variabilité individuelle des différents échantillons. Cependant, un moyen de lisser cette variabilité consiste à considérer ensemble toutes les granulites d'Autriche d'une part, et toutes celles de Pologne (le bloc de Sowie Góry, échantillon Zagórze excepté) d'autre part. Si cette méthode est *a priori* valide pour les granulites de Stary Gieraltów (qui ont toutes été échantillonnées sur le même affleurement), il est plus difficile de l'admettre pour les échantillons d'Autriche, récoltés sur une zone d'environ 40 km de long

pour 10 de large. Pourtant, ces échantillons appartenant tous à la même unité tectono-métamorphique, nous allons voir que cette idée n'est pas complètement aberrante. Les résultats (calculés à l'aide du programme Isoplot, Ludwig, 1998) sont les suivants:

Autriche (Sm-Nd, 16 points): 305 ± 18 Ma (MSWD 245)
Autriche, (Lu-Hf, 16 points): 332 ± 17 Ma (MSWD 84)
Pologne (Sm-Nd, 14 points): 356 ± 34 Ma (MSWD 129)
Pologne (Lu-Hf, 10 points): 705 ± 140 Ma (MSWD 286)

b-1) Les granulites d'Autriche

Nous voyons que, dans l'ensemble, les granulites d'Autriche ont été rééquilibrées[4] en Lu-Hf et Sm-Nd, au moment de la phase de MT-MP pour le Lu-Hf, et même après celle-ci pour le Sm-Nd. Cette différence entre les âges donnés par les deux systèmes pourrait être attribuée au temps séparant leur clôture, c'est-à-dire un temps de refroidissement. Cependant, ce temps est très long (près de 30 Ma), et l'âge du système Sm-Nd (s'il s'agit d'un âge de fermeture du système) est en désaccord avec l'âge Rb-Sr de 335 ± 5 Ma (Borkowska *et al.*, 1990) mesuré sur les gneiss de YnieÎ nick, qui implique que le système Rb-Sr (*a priori* plus fragile que le système Sm-Nd) était déjà fermé à ce moment en Pologne. Toutefois, il apparaît également que les conditions du métamorphisme rétrograde ont été très différentes en Autriche et en Pologne. En effet, si l'on considère les âges Sm-Nd, il semble que les granulites de Pologne ont enregistré le stade de HP-HT, à environ 350 Ma, mais pas le stade de rétromorphose (ce qui est assez logique, puisque celui-ci n'est pas enregistré dans la minéralogie des granulites de Stary Gieraltów).

Le fait que le trajet de rétromorphose a été enregistré dans la minéralogie des granulites autrichiennes implique qu'il y avait une importante phase fluide, très invasive, qui, selon le modèle de Cooke et O'Brien (2001), a été assez importante pour provoquer la réhydratation des gneiss de Gföhl depuis une paragenèse identique à celle des granulites HP-HT. Dès lors, il est possible que la présence de cette phase fluide, très active, ait empêché la fermeture du système Sm-Nd pendant 20 ou 30 Ma, pratiquement jusqu'à la fin de la phase majeure hercynienne. Alternativement, il est possible que le système Sm-Nd ait, dans un environnement favorable (présence de fluide), enregistré la relaxation thermique fini-orogénique responsable de l'épisode d'anatexie généralisée, très largement représentée dans la chaîne hercynienne à cette époque (330-320 Ma). Cependant, cet épisode n'a pas complètement homogénéisé le Nd, comme en atteste le très fort MSWD de la droite isochrone

[4] Le rééquilibrage mentionné ici fait appel à la notion d'échelle d'hétérogénéité initiale et d'échelle d'homogénéisation des éléments impliqués. Voir Roddick et Compston (1977), et Le Fèvre (1997).

calculée (245), soit parce qu'il n'y avait pas de liquide de fusion partielle au contact des granulites à cette époque, soit, une fois encore, pour des raisons de différences d'échelle entre les volumes représentatifs et les volumes réellement homogénéisés.

Toujours en Autriche, le sytème Lu-Hf a enregistré, sur l'ensemble de la zone étudiée, le stade de rétromorphose (à environ 330 Ma), ce qui nous pousse à conclure qu'il y a eu, à cette période, un Hf isotopiquement assez homogène sur l'ensemble de l'unité tectono-métamorphique à laquelle appartiennent les granulites (ici encore, il faut rappeler les travaux de Roddick et Compston, 1977, sur les échelles d'hétérogénéité et les volumes effectivement réhomogénéisés). Connaissant la difficulté que peut avoir le système Lu-Hf pour s'équilibrer (voir le cas des xénolites marocains, chapitre A de cette partie), nous émettons l'hypothèse que cette redistribution s'est faite en présence d'une phase liquide silicatée, avec dissolution de la majorité des zircons. Ceci va dans le même sens que l'explication proposée plus haut pour comprendre les comportements des système Sm-Nd et Lu-Hf entre granulites leucocrates et mésocrate. Ceci est également en accord avec le modèle proposé par Roberts et Finger (1997), qui fait appel à une fusion partielle importante (présence de liquide à hauteur de 5 à 15% en volume) dans la croûte inférieure au moment du pic de métamorphisme (à 340-350 Ma), avec dissolution de la majeure partie du zircon, suivie d'une décompression adiabatique, entraînant la cristallisation du zircon dans les conditions de MP-MT de la rétromorphose (vers 335-340 Ma).

Cette fusion importante du zircon aurait empêché une grande partie du système Lu-Hf de se fermer, tant que les conditions de cristallisation du zircon n'ont pas été atteintes. D'où l'enregistrement, avec une certaine variabilité individuelle selon les échantillons, du moment de la rétromorphose par le système Lu-Hf. Par contre, les chronomètres U-Pb dans les monazites ont été fermés pratiquement dès le stade HP-HT (339 ± 1 Ma pour YSP-L et POPP-L, 346 ±1Ma pour YSP-D), ce qui implique, d'une part, que ces minéraux étaient stables dans l'environnement de fusion partielle qui régnait à ce moment (c'est-à-dire que leur solubilité dans le liquide silicaté était très faible), et d'autre part que leur "température de fermeture" pour le système U-Pb (entre 500 et 750°C) a été atteinte très tôt après le pic de métamorphisme, qui se serait produit entre 350 et 340 Ma environ.

b-2) Les granulites de Pologne

En Pologne, le rôle des phases fluides, silicatées ou non, a été très mineur. En effet, le liquide silicatée n'a pas existé, ou bien les zircons n'ont pas été dissouts, et seul le système Sm-Nd a été partiellement homogénéisé à l'échelle de l'affleurement (MSWD de la droite isochrone calculée = 129), au moment du pic de métamorphisme. Le système Lu-Hf a conservé une grande partie de son héritage anté-HP-HT. Au cours du trajet rétrograde,

l'activité des phase fluides de réhydratation a été très minime, puisque seuls quelques filonnets à amphibole sont visibles. La paragenèse de HP-HT a donc été totalement conservée dans ces roches, ainsi que les informations isotopiques héritées de cette phase.

Le comportement différent des protolithes autrichiens et polonais au cours du métamorphisme HP-HT est sans doute dû à deux différences majeures entre les deux domaines:

1- la nature même du protolithe, qui est dérivé d'une source à signature mantellique (ou en tout cas plus basique, $\%SiO_2$ = 52,6 à 53,5) en Pologne, et crustale en Autriche.

2- les conditions du métamorphisme, qui se fait à plus haute pression en Pologne (≥22 kbars, Kryza *et al.*, 1996) qu'en Autriche (14-16 kbars, par exemple, Cooke et O'Brien, 2001).

c) Le bloc de Góry Sowie

Nous n'avons pas jusqu'ici parlé de l'échantillon de Zagórze, lequel, rappelons-le, est probablement issu d'une phase de haute pression antérieure à la phase éo-hercynienne qui a donné naissance aux granulites moldanubiennes et apparentées. Nous n'avons pas obtenu de données Sm-Nd sur la fraction de grenat de cet échantillon, par suite d'une erreur de manipulation (confusion des fractions Sm et Nd au moment de l'analyse spectrométrique). Cependant, un échantillon du même affleurement avait été analysé antérieurement (Pin, donnée non publiée), et avait livré un âge Sm-Nd de 466 ± 3 Ma. Cet âge pourrait être interprété comme âge du métamorphisme de haute pression. Notre âge Hf (527 ± 31) serait lui trop ancien pour être attribué au pic de métamorphisme, et se rapprocherait plutôt d'un âge possible du protolithe.

Nous constatons donc que le cas des granulites de Góry Sowie est complexe, avec des âges très différents selon les systèmes chronologiques et les fractions minérales étudiés. Ceci, associé à la phase d'anatexie autour de 400 Ma visible dans les gneiss encaissants, suggère même un métamorphisme polyphasé dont il ne sera pas facile d'identifier les différentes composantes.

-V- Conclusions

Nous avons rapidement étudié les caractéristiques isotopiques de granulites hercyniennes d'Europe Centrale, échantillonnées en Pologne et en Autriche. Nous avons commencé à montrer que le rôle des phases liquides silicatées a probablement été important en Autriche, et que la fusion partielle des protolithes, et surtout de leurs zircons, a permis de relativement bien homogénéiser le système isotopique Lu-Hf. Nous avons aussi évoqué l'effet

que pourrait avoir la nature hydratée ou sèche des différentes granulites sur le comportement des roches face à la fusion, et sur le comportement des systèmes isotopiques.

Nous avons aussi évoqué l'importance du rôle que les minéraux réfractaires semblent jouer dans le comportement de ce système. Enfin, en étudiant plus profondément les données acquises ici, nous obtiendrons peut-être des éléments de réponse concernant l'origine du rubanement des granulites.

Nous avons également émis l'hypothèse que le site de Stary Gieraltów, en Pologne, a vu ses zircons résister au pic de métamorphisme. Les raisons possibles sont une absence de liquide silicaté, ou bien un liquide silicaté de composition impropre à la dissolution du zircon dans les conditions P-T du métamorphisme.

Si la première hypothèse était vérifiée par un examen plus approfondi de nos données, l'absence de rééquilibrage du système Lu-Hf dans un contexte de métamorphisme à l'état entièrement "sec" (pas de fusion partielle) mettrait bien en évidence le rôle des phases liquides silicatées dans l'évolution de ce système. Si la seconde hypothèse était vérifiée, cela mettrait l'accent sur l'importance primordiale de l'interaction entre le zircon et le liquide de fusion (position relative des deux phases, composition et quantité du liquide), ce que nous avions déjà pressenti lors de l'étude des xénolites marocains.

C Les roches éclogitiques de la zone de Sésia (Alpes)

-I- Introduction

L'âge du métamorphisme éclogitique dans les Alpes franco-italiennes est très controversé, et a évolué au fil des travaux publiés entre 130 Ma et à peine 30 Ma. Les interprétations qui en ont été faites sont tout aussi diverses, dans la mesure où la reconstitution de l'évolution géodynamique de cette partie de la chaîne alpine dépend beaucoup de l'âge de l'éclogitisation, c'est-à-dire de l'enfouissement maximum.

Nous avons étudié pour les systèmes Sm-Nd et Lu-Hf des échantillons d'éclogites basiques et de granite éclogitique du Monte Mucrone (Italie). Les résultats obtenus sont intéressants, et surtout concordants entre les deux systèmes, ce qui nous invite à penser qu'ils reflètent une partie de la réalité. Toutefois, il est rappelé au lecteur que ne sont présentées ici que des suggestions à caractère préliminaire (en effet, nous nous refusons à parler d'hypothèse, dans la mesure où aucune argumentation n'a encore été construite autour de ces idées), issues d'une étude encore très superficielle de nos données.

-II- Présentation des échantillons

Les échantillons étudiés ici, et récoltés par C. Pin en 1978, sont au nombre de sept. Trois d'entre eux représentent des roches acides ou intermédiaires (granite, granodiorite), et quatre sont des méta-basites. Il s'agit des échantillons:

Mu 2 γ : granite éclogitique non déformé, à gros grain.

Mu 2 e : enclave intermédiaire (granodioritique?) à grain moyen dans le granite Mu 2 γ.

Mu 1A Ψ : granite éclogitique non déformé, à grain moyen.

Mu 2A: éclogite (métabasite) à grain fin (grenat et omphacite)

Mu 4 : éclogite (métabasite) à grain moyen (grenat, omphacite et glaucophane)

Mu 5 : éclogite (métabasite) à gros grain (grenat, omphacite et glaucophane)

Mu 6 : éclogite (métabasite magnésienne) dans une zone de cisaillement syn-éclogitique, à très gros grain (omphacites pluricentimétriques).

-III- Résultats

Les résultats isotopiques obtenus sur les échantillons du Monte Mucrone sont présentés dans les tableaux suivants.

	Echantillons	Sm (ppm)	Nd (ppm)	$^{147}Sm/^{144}Nd$	$^{143}Nd/^{144}Nd$	± ($2\sigma_m$)	Age (Ma)	±	εNd^a (180Ma)	εNd^a (280Ma)
ACIDES	Mu 2 γ RT	6,92	32,9	0,1269	0,512250	10	85	4	-6,0	-5,1
	Mu 2 γ Gt	0,477	0,617	0,4666	0,512438	14				
	Mu 1A Ψ RT	5,62	23,7	0,1432	0,512271	9	57	13	-5,9	-5,3
	Mu 1A Ψ Gt	1,06	2,86	0,2241	0,512301	11				
	Mu 2 e RT	2,57	7,25	0,2142	0,512314	10	94	3	-6,7	-7,0
	Mu 2 e Gt	0,683	0,698	0,5915	0,512545	13				
BASIQUES	Mu 2A RT	5,84	23,8	0,1483	0,512701	7	30	9	2,3	3,0
	Mu 2A Gt	28,4	71,1	0,2415	0,512719	8				
	Mu 4 RT	2,43	6,63	0,2217	0,512933	8	137	41	5,2	4,9
	Mu 4 Gt	0,13	0,192	0,408	0,513100	100				
	Mu 5 RT	4,97	16,5	0,1815	0,512916	10	58	8	5,8	6,0
	Mu 5 Gt	3,83	7,67	0,3018	0,512962	8				
	Mu 6 RT	1,06	3,13	0,2057	0,512895	9	189	5	4,8	4,7
	Mu 6 Gt	0,164	0,184	0,5405	0,513308	20				
Attaques acides										
	Mu 2 γ RT	7,51	36,8	0,1234	0,512210	7	133	4	-6,7	-5,7
	Mu 2 γ Gt	0,498	0,722	0,4173	0,512466	13				

Tableau 70: Résultats Sm-Nd pour les roches éclogitiques du Monte Mucrone. La précision sur les rapports $^{147}Sm/^{144}Nd$ est estimée à 0,2% (2σ). Toutes les précisions indiquées sont données sur le dernier chiffre significatif. [a] Valeurs du CHUR selon Jacobsen et Wasserburg (1980).

	Echantillons	Lu (ppm)	± (2σ)	Hf (ppm)	± (2σ)	$^{176}Lu/^{177}Hf$	± ($2\sigma_m$)	$^{176}Hf/^{177}Hf$	± ($2\sigma_m$)	Age (Ma)	±	εHf [a] (180 Ma)	εHf [a] (280 Ma)
ACIDES	Mu 2 γ RT	0,577	0,003	5,53	0,01	0,0149	0,0002	0,282589	6	152	11	-4,3	-3,1
	Mu 2 γ Gt	2,923	0,012	6,93	0,01	0,060	0,002	0,282718	5				
	Mu 1A Ψ RT	0,482	0,002	4,136	0,004	0,0166	0,0002	0,282632	5	137	5	-3,0	-1,9
	Mu 1A Ψ Gt	2,444	0,013	1,467	0,001	0,238	0,007	0,283197	6				
	Mu 2 e RT	0,444	0,003	2,632	0,003	0,0240	0,0002	0,282632	6	109	2	-3,9	-3,2
	Mu 2 e Gt	1,388	0,005	0,585	0,001	0,338	0,004	0,283270	9				
BASIQUES	Mu 2 A RT	0,453	0,002	4,434	0,004	0,0146	0,0002	0,282817	6	89	12	3,8	5,0
	Mu 2 A Gt	4,113	0,021	10,94	0,01	0,054	0,003	0,282882	4				
	Mu 4 RT	0,197	0,001	1,074	0,001	0,0262	0,0001	0,283095	14	141	4	12,2	12,7
	Mu 4 Gt	0,995	0,005	0,4067	0,0004	0,349	0,004	0,283944	14				
	Mu 5 RT	0,672	0,003	4,729	0,005	0,0203	0,0003	0,283042	5	121	9	11,1	11,9
	Mu 5 Gt	1,598	0,008	3,326	0,003	0,069	0,002	0,283151	6				
	Mu 6 RT	0,139	0,001	0,569	0,001	0,0349	0,0001	0,283091	5	162	4	11,1	11,0
	Mu 6 Gt	0,485	0,002	0,2606	0,0003	0,265	0,001	0,283787	10				

Tableau 71: Résultats Lu-Hf pour les roches éclogitiques du Monte Mucrone. Toutes les précisions sont données sur le dernier chiffre significatif. [a] Valeur du CHUR selon Blichert-Toft et Albarède (1997).

-IV- Discussion

1) Résultats Sm-Nd

Nous constatons dans les tableaux des deux pages précédentes que les valeurs d'εNd à 150 Ma sont conformes à ce que nous pouvions attendre, à savoir des roches acides (avec une longue histoire crustale) possédant des εNd négatifs, et des roches basiques (dérivées du manteau) avec des εNd positifs.

Nous remarquons aussi que l'échantillon Mu 2 A possède de ce point de vue des caractéristiques intermédiaires entre les deux groupes.

En considérant les âges obtenus pour ces échantillons dans le système Sm-Nd, il apparaît que les valeurs calculées sont dispersées entre 89 et 162 Ma, sans que les groupes définis sur la nature du protolithe (acide ou basique) ne soient respectés.

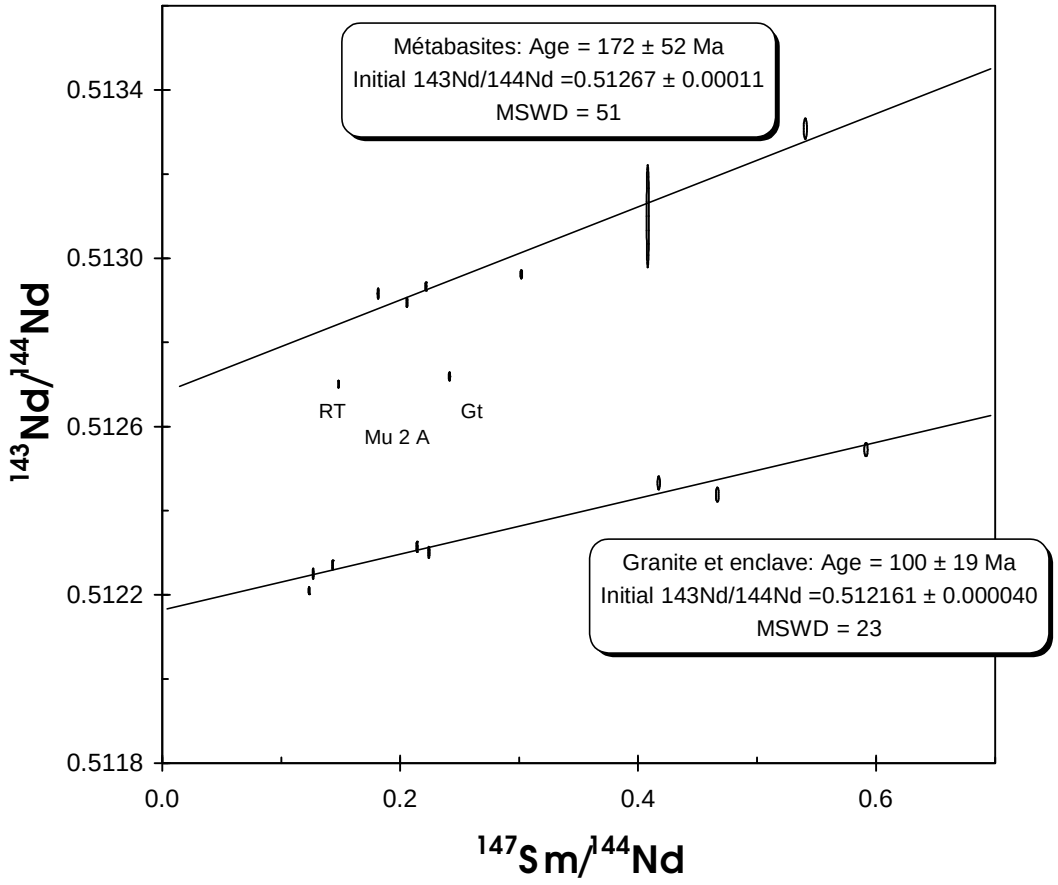


Figure 22: Diagramme isochrone Sm-Nd des éclogites et granites éclogitiques du Monte Mucrone (points des roches totales et des grenats).

On remarque cependant que les deux âges individuels RT-Gt les plus jeunes (Mu 1 A Ψ : 57 ± 13 Ma ; Mu 5 : 58 ± 8 Ma) correspondent à des roches possédant un grenat

à faible rapport Sm/Nd, par suite d'une forte teneur en Nd. Ceci suggère que le grenat inclut un minéral accessoire riche en Nd et facile à ouvrir du point de vue du système Sm-Nd.

Dans le diagramme isochrone Sm-Nd (Figure 22), la distinction entre les éclogites en fonction de la nature de protolithe est très nette. Les métabasites s'aligne sur une droite de pente correspondant à un âge plus élevé (172 ± 52 Ma) que les granites ou roches associées (100 ± 19 Ma), avec un Nd bien sûr plus radiogénique. L'échantillon Mu 2 A est toujours placé entre les deux groupes acide et basique, et il ne peut pas être pris en compte dans le calcul des droites, sur lesquelles il ne s'aligne visiblement pas (Figure 22). L'alignement des métabasites est toutefois peu satisfaisant, plus par la dispersion des points que par le fait d'une très grande erreur sur le point Mu 4 Gt (échantillon très pauvre en Nd).

2) Résultats Lu-Hf

Les données Lu-Hf sont cohérentes avec les données Sm-Nd, tant du point de vue des valeurs d'εHf (Figure 23) que du point de vue géochronologique (Figure 24).

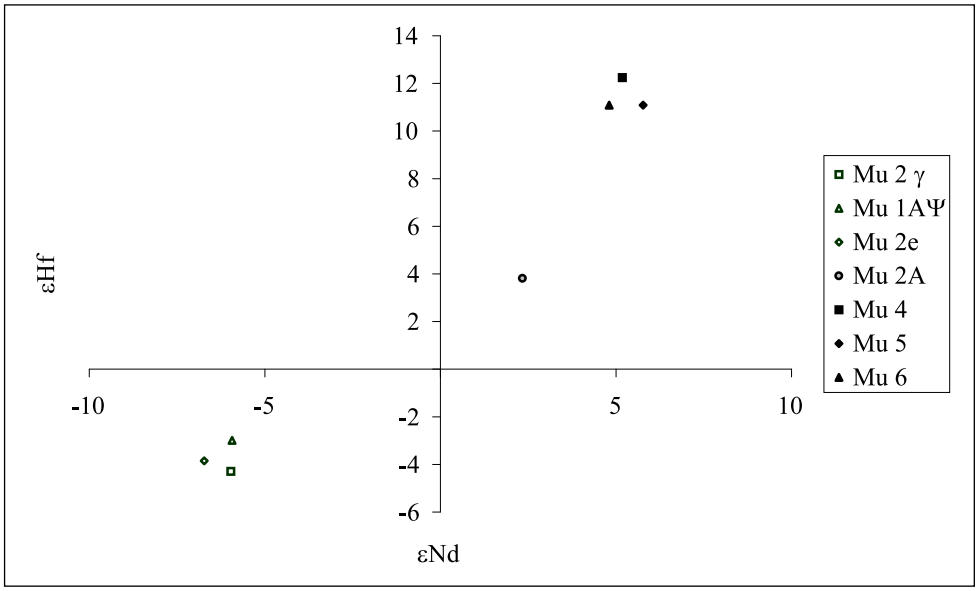


Figure 23: Diagramme εNd-εHf à 150 Ma des éclogites du Monte Mucrone. Nous voyons que l'échantillon Mu 2 A est intermédiaire entre les métabasites et les granitoïdes à la fois en Nd et en Hf.

En effet, les εHf sont crustaux dans les granitoïdes et mantelliques dans les métabasites, avec toujours l'échantillon Mu 2 A intermédiaire entre les deux groupes. Du point de vue géochronologique, les métabasites, tout comme dans le système Sm-Nd, s'alignent sur une droite de pente correspondant à un âge plus élevé que les granitoïdes (métabasites: 151 ± 17 Ma ; Granitoïdes: 118 ± 27 Ma). Les âges Sm-Nd et Lu-Hf obtenus pour chaque groupe se recouvrent dans la marge d'erreur, et ils ont donc probablement une signification, même si elle doit s'avérer plus minéralogique que chronologique. Le fait que les granitoïdes donnent systématiquement un âge plus jeune est probablement dû à la présence de

minéraux accessoires dans les grenats et/ou dans la matrice (zircons, xénotimes), à moins que la différence d'âge ne reflète l'histoire antérieure propre à chaque groupe (contamination des magmas basiques par la croûte inrférieure et moyenne lors de leur mise en place). Toutefois, l'interprétation des résultats présentés ici reste très préliminaire, et, faute de temps, nous ne pouvons avancer à ce stade la moindre hypothèse un tant soit peu construite.

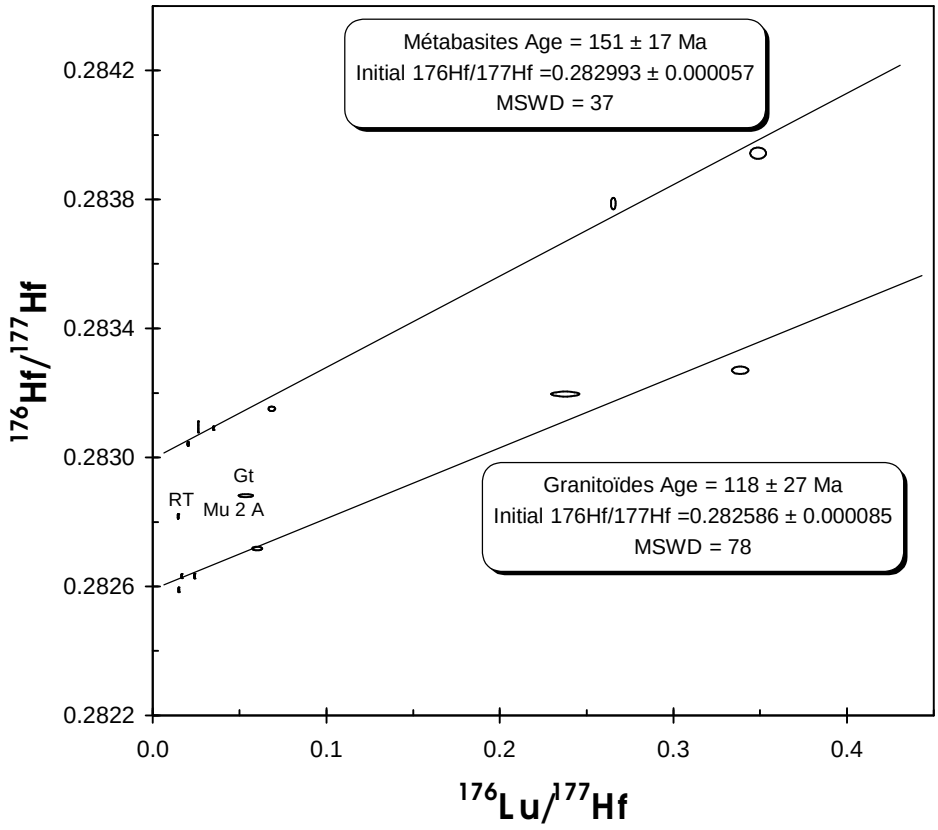


Figure 24: Diagramme isochrone Lu-Hf des éclogites du Monte Mucrone.

-V- Conclusion

Nous avons obtenu quelques résultats Sm-Nd et Lu-Hf sur les éclogites du Monte Mucrone, qui suggèrent que des processus d'homogénéisation isotopique au moins partielle auraient pu se produire dès le Jurassique Supérieur (Kimméridgien-Volgien, âges obtenus sur les métabasites), ou Crétacé Inférieur (Aptien-Albien, âges obtenus sur les granitoïdes). Ceci ne résout pas le débat depuis longtemps ouvert sur l'âge de l'éclogitisation, mais apporte une pierre supplémentaire à l'édifice, en faveur d'un épisode d'éclogitisation qui serait largement antérieur à la collision alpine *sensu stricto*, d'âge Eocène Supérieur.

Conclusions sur la quatrième partie

Au cours de la lecture de cette quatrième et dernière partie du manuscrit, le lecteur aura pu se rendre compte à quel point les hypothèses et idées émises sont fragiles et sujettes à discussion. Toutefois, nous rappellerons que le but de cette quatrième et dernière partie était essentiellement de présenter et de commenter succintement une partie des données Sm-Nd et Lu-Hf obtenues conjointement sur des roches métamorphiques de haut degré. Ces résultats nécessitent de toute évidence un travail d'interprétation débordant largement le cadre de ce manuscrit.

Toutefois, ces résultats montrent que nos techniques analytiques sont adaptées à l'analyse des roches de haut degré métamorphique, dont l'étude est très importante pour la compréhension de la dynamique de structuration de la croûte inférieure.

Il apparaît cependant que l'interprétation des datations fournies par les couples RT-Gt en termes d'âges d'événements métamorphiques géologiquement bien définis est beaucoup plus problèmatique que ce que l'on pouvait espérer. La complexité du comportement des deux systèmes Sm-Nd et Lu-Hf au cours du métamorphisme est probablement liée au fort contrôle exercé sur ces deux systèmes par certaines phases accessoires dans les roches d'origine crustale. Le rôle du grenat, minéral très ubiquiste dans les roches crustales, est certainement très important également, en particulier à cause de l'étendue de son domaine de stabilité dans le métamorphisme prograde.

Mieux comprendre, et si possible contourner, ces difficultés constituera un défi majeur pour la géochronologie combinée dans les années à venir. Ces années devront peut-être voir changer la philosophie actuellement en vigueur dans le milieu de la géochronologie (un événement = un âge, donné par un ou plusieurs chronomètres). Il faudra sans doute admettre que des géochronomètres différents nous donnent une vision différente de la même réalité, et que chacun d'eux fournit une version de l'histoire de la roche qui dépend non seulement des comportements chimiques des éléments père et fils, mais aussi des phases minérales hôtes, des intéractions entre tous les acteurs du métamorphisme (minéraux, liquides de fusion, phases fluides, conditions P-T), et enfin (voire surtout), de la préhistoire des matériaux constitutifs de la roche (héritages, polymétamorphismes,…).

Références bibliographiques

Aftalion, M., Bowes, D. R. and Vrana, S., 1989. Early Carboniferous U-Pb zircon age for garnetiferous perpotassic granulites, Blansky les massif, Czechoslovaquia. *Neues Jachbuch für Mineralogie Monatshefte*, 1989(H4), pp. 145-152.

Aït Malek, H., Gasquet, D., Bertrand, J.-M. and Leterrier, J., 1998. Géochronologie U-Pb sur zircon de granitoïdes éburnéens et panafricains dans les boutonnières protérozoïques d'Igherm, du Kerdous et du Bas-Drâa (Anti-Atlas occidental, Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 327, pp. 819-826.

Alves, L. C., Wiederin, D. R. and Houk, R. S., 1992. Reduction of polyatomic ion interferences in ICP-MS by cryogenic desolvatation. *Analytical Chemistry*, 64, pp. 1164-1169.

Barovich, K. M., Beard, B. L., Cappel, J. B., Johnson, C. M., Kyser, T. K. and Morgan, B. E., 1995. A chemical method for hafnium separation from high-Ti whole rock and zircon sample. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 121, pp. 303-308.

Becker, J. S., Dietze, H.-J., Mclean, J. A. and Montaser, A., 1999. Ultratrace and isotope analysis of long-lived radionuclides by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry using a direct injection high efficiency nebulizer. *Analytical Chemistry*, 71, pp. 3077-3084.

Beres, S. S., Brückner, P. H. and Denoyer, E. R., 1994. Performance evaluation of a cyclonic spray chamber for ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, March/April 1994, pp. 96-99.

Blichert-Toft, J., 2001. On the Lu-Hf isotope geochemistry of silicate rocks. *Geostandards Newsletter*, 25, N°1, pp. 41-56.

Blichert-Toft, J. and Albarède, F., 1997. The Lu-Hf isotope geochemistry of chondrites and the evolution of the mantle-crust system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 148, pp. 243-258.

Blichert-Toft, J., Albarède, F., Rosing, M., Frei, R. and Bridgewater, D., 1999. The Nd and Hf isotopic evolution of the mantle through the Archean. Results from the Isua supracrustals, West Greenland, and from the Birimian terranes of West Africa. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 22, pp. 3901-3914.

Blichert-Toft, J., Chauvel, C. and Albarède, F., 1997. Separation of Hf and Lu for high-precision isotope analysis of rock samples by a magnetic sector-multiple collector ICP-MS. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 127, pp. 248-260.

Borkowska, M., Choukroune, P., Hameurt, J. and Martineau, F., 1990. A geochemical investigation of the age, significance and structural evolution of the YnieÎ nick metamorphic area (Central Sudetes, Poland). *Geologia Sudetica*, 15, pp. 1-27.

Cabella, R., Lucchetti, G. and Marescotti, P., 2001. Authigenic monazite and xenotime from pelitic metacherts in pumpellyite-actinolite-facies conditions, Sestri-Voltaggio zone, Central Liguria, Italy. *The Canadian Mineralogist*, Vol 39 Part 3, pp. 717-727.

Cantagrel, F. and Pin, C., 1994. Major, minor and rare-earth element determinations in 25 rock standards by ICP-atomic emission spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 18, N°1, pp. 123-138.

Carlswell, D. A. and O'Brien, P. J., 1993. Thermobarometry and geotectonic significance of high-pressure granulites: examples from the moldanubian zone of the Bohemian Massif in Lower Austria. *Journal of Petrology*, 34, Part. 3, pp. 427-459.

Chen, C. Y., Frey, F. A., Garcia, M. O., Dalrymple, G. B. and Hart, S. R., 1991. The tholeiitic to alcalik basalt transition at Haleakala Volcano, Maui, Hawaii. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 106, pp. 183-200.

Cook, R. A. and O'Brien, P. J., 2001. Resolving the relationship between high P-T rocks and gneisses in collisional terranes: an example from the Gföhl gneiss-granulite association in the Moldanubian Zone, Austria. *Lithos*, 58, pp. 33-54.

Dalmasso, J., Barci-Funel, G. and Ardisson, G. J., 1992. Reinvestigation of the decay of the long-lived odd-odd 176Lu nucleus. *International Journal of Radiation Application*, 43, pp. 69-76.

Eastgate, A. R., Fry, R. C. and Gower, G. H., 1993. Radiation versus conduction in heated spray chamber desolvatation for inductively coupled plasmas. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8, pp. 305-308.

Fletcher, I. R., Rasmussen, B. and McNaughton, N. J., 2000. SHRIMP U-Pb geochronology of authigenic xenotime and its potential for dating sedimentary basins. *Australian Journal of Earth Sciences*, 47, pp. 845-859.

Franke, W., Tectonostratigraphic units in the Variscan belt of central Europe, in: Terranes in the circum-Atlantic paleozoic orogens (1989); Dallmeyer, R. D., Ed. Geological Society of America. pp. 67-90.

Friedl, G., Von Quadt, A. and Finger, F., 1994. 340 Ma U/Pb monazitalter aus dem Niederösterreichischen Moldanubikum und ihre geologische Bedeutung. *Terra Nostra*, 94/3, pp. 43-46.

Fritz, J. S. and Dahmer, L. H., 1965. Cation exchange separation of Molybdenum, Tungsten, Niobium, and Tantalum from other metal ions. *Analytical Chemistry*, 37, 10, pp. 1272-1274.

Gasquet, D., Stussi, J.-M. and Nachit, H., 1996. Les granitoïdes hercyniens du Maroc dans le cadre de l'évolution géodynamique régionale. *Bulletin de la Société Géologique de France*, 167, n°4, pp. 517-528.

Gast, P. W., Hubbard, N. J. and Wiesmann, H., 1970. Chemical composition and petrogenesis of basalts from tranquility base. Proceedings of Apollo 11 Lunar Science Conference; 2. pp. 1143-1163.

Govindaraju, K., 1994. 1994 compilation of working values and sample description for 383 geostandards. *Geostandards newsletter*, Vol. XVIII (Special Issue), July 1994.

Govindaraju, K. and Mévelle, G., 1987. Fully automated dissolution and separation methods for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Application to determination of rare earth elements. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2, pp. 615-621.
Hallyday, A. N., Lee, D.-C., Christensen, J. N., Walder, A. J., Freedman, P. A., Jones, C. E., Hall, C. M., Yi, W. and Teagle, D., 1995. Recent development in inductively coupled plasma magnetic sector multiple collector mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes (Nier Vol.)*, 146/147, pp. 21-33.
Hofmann, A., 1971. Fractionation correction for mixed-isotope spikes of Sr, K and Pb. *Earth and Planetary Science Letters*, 10, pp. 397-402.
Huff, E. A. and Huff, D. R., 1993. TRU.Spec and RE.Spec chromatography: Basic studies and applications. *34th ORNL/DOE Conference on Analytical Chemistry in Energy Technologies, Gatlinburg, TN*.
IUPAC, 1998. Isotopic compositions of the elements. *Pure and Applied Chemistry*, 70, N°1, pp. 217-236.
Jacobsen, S. B. and Wasserburg, G. J., 1980. Sm-Nd isotopic evolution of chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, 50, pp. 139-155.
Janoschek, W. R. and Matura, A., 1980. Outline of the geology of Austria. *Abh. Geol. B.-A.*, 26e C.G.I., pp. 7-98.
Joannon, S., 1999. Analyse multi-élémentaire des (ultra-)traces dans les roches par ICP-MS après dilution isotopique et séparation chimique en groupes. Thèse d'Université, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. N°246. 232 pp.
Jochum, K. P., SeufertT, H. M. and Thirlwall, M. F., 1990. High-sensitivity Nb analysis by spark source mass spectrometry (SSMS) and calibration of XRF Nb and Sr. *Chemical Geology*, 81, pp. 1-16.
Jürgen, D. and Heumann, K. G., 1999. Determination of zirconium traces in polymers by ICP-IDMS - a powerfull and fast method for routine testing of zirconium residues in polyolefins. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 364, pp. 421-423.
Kostitsyn, Y. S. and Zhuravlev, A. Z., 1987. Analysis of errors in and methods of optimizing the method of isotope dilution. *Geokhimia*, 7, pp. 1024-1036.
Kröner, A., Wendt, I., Liew, T. C., Compston, W., Todt, W., Fiala, J., Vankova, V. and Vanek, J., 1988. U-Pb zircon and Sm-Nd model age of high grade moldanubian sediments, Bohemian Massif, Czechoslovaquia. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 99, pp. 257-266.
Kryza, R., Pin, C. and Vielzeuf, D., 1996. High-pressure granulites from the Sudetes (south-west Poland): evidence of a crustal subduction and collisional thickening in the Variscan Belt. *Journal of Metamorphic Geology*, 14, pp. 531-546.
Le Fèvre, B.,1997. Géochimie isotopique Sm-Nd et Rb-Sr de deux segments de l'orogène Cadomien en Bretagne (France) et Moravie (Rép. Tchèque / Autriche). *Mémoire de DEA, Univ. B. Pascal, Clermont-Fd.* 50 pp
Le Fèvre, B. and Pin, C., 2001. An extraction chromatography method for Hf separation prior to isotopic analysis using Multiple Collection ICP-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 73, pp. 2453-2460.
Le Fèvre, B. and Pin, C., 2002. Determination of Zr, Hf, Th, and U by Isotope Dilution and ICP - Quadrupole Mass Spectrometry after concomitant separation using Solid Phase Extraction Chromatography. *in press (Geostandards Newsletter*).
Liu, J., Huang, B. and Zeng, X., 1998. Donut-shaped spray chamber for inductively coupled plasma spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 53, pp. 1469-1474.
Longerich, H. P., Jenner, J. A., Fryer, B. J. and Jackson, S., 1990. Inductively coupled plasma mass-spectrometric analysis of geological samples; a critical evaluation based on case studies. *Chemical Geology*, 83, pp. 105-118.
Luais, B., Telouk, P. and Albarède, F., 1997. Precise and accurate neodymium isotopic measurements by plasma-source mass spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61, No. 22, pp. 4847.
Ludwig, K. R. (Berkeley Geochronology Center), 1998. Isoplot (Microsoft® Excel® Macro Command).
Mass, R. and McCulloch, M. T., 1991. The provenance of Archean clastic sediments in the Narryer Gneiss Complex, Western Australia: Trace element geochemistry, Nd isotopes, and U-Pb ages for detrital zircons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 55, pp. 1915-1932.
McCulloch, M. T., Rosman, K. J. R. and De Laeter, J. R., 1977. The isotopic and elemental abundances of Yb in meteorites and terrestrial samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 41, pp. 1703-1707.
McNaughton, N. J., Rasmussen, B. and Fletcher, I. R., 1999. SHRIMP uranium-lead dating of diagenetic xenotime in siliciclastic sedimentary rocks. *Science*, 285, pp. 78-80.
Moukadiri, A., 1999. Essai de caractérisation de la lithosphère sous le Moyen-Atlas (Maroc) par l'étude des xénolites basi-crustaux et mantelliques dans les basaltes alcalins quaternaires. Thèse d'état, Cadi Ayyad, Semlalia Marrakech.
Moukadiri, A. and Bouloton, J., 1998. Pétrologie des granulites exhumées par le volcanisme récent du Moyen-Atlas: aperçu sur la croûte inférieure néogène du Maroc Central. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 327, N° 11, pp. 731-734.
Moukadiri, A. and Pin, C., 1998. Géochimie (éléments majeurs et terres rares) des granulites méta-sédimentaires en xénolites dans les basaltes alcalins quaternaires du Moyen Atlas (Maroc): arguments en faveur de la nature pour partie restitique de la croûte inférieure. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 327, pp. 589-595.

Nir-El, Y. and Lavi, N., 1998. Measurement of the half-life of ^{176}Lu. *Applied Radiation and Isotopes*, 49, N°12, pp. 1653-1655.
Nowell, G. M., Kempton, P. D., Noble, S. R., Fitton, J. G., Saunders, A. G., Mahoney, J. J. and Taylor, R. N., 1998. High precision Hf isotope measurements of MORB and OIB by thermal ionisation mass spectrometry: insights into the depleted mantle. *Chemical Geology (Isotope Geoscience Section)*, 149, pp. 211-233.
Oliver, G. J. H., Corfu, F. and Krogh, T. E., 1993. U-Pb age from SW Poland: evidence for a Caledonian suture zone between Baltica ans Gondwana. *Journal of the Geological Society, London*, 150, pp. 355-369.
O'Nions, R. K., Hamilton, P. J. and Evensen, N. M., 1977. Variations in ^{143}Nd/^{144}Nd and ^{87}Sr/^{86}Sr ratios in oceanic basalts. *Earth and Planetary Science Letters*, 34, 1, pp. 13-22.
Orihashi, Y., Maeda, J., Tanaka, R., Zeniya, R. and Niida, K., 1998. Sr and Nd isotopic data for seven GSJ rock reference samples; JA-1, JB-1a, JB-2, JB-3, JG-1a, JGb-1 and JR-1. *Geochemical Journal*, 32, pp. 205-211.
Patchett, P. J. and Tatsumoto, M., 1980. A routine high-precision method for Lu-Hf isotope geochemistry and chronology. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 75, pp. 263-267.
Perrin, D. D., Masking and demasking in analytical chemistry, in: *Treatise on analytical chemistry*, Part 1, Vol. 2, Section D (1979). I.M. Kolthoft and P.J. Elving (Eds). pp. 599-643.
Petrakakis, K., 1997. Evolution of Moldanubian rocks in Austria: review and synthesis. *Journal of Metamorphic Geology*, 15, pp. 203-222.
Pin, C., 1989. Essai sur la chronologie et l'évolution géodynamique de la chaîne hercynienne d'Europe. Thèse de doctorat ès Sciences, Univ. B. Pascal, Clermont-Ferrand. 495 pp.
Pin, C., Briot, D., Bassin, C. and Poitrasson, F., 1994. Concomitant extraction of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 298, pp. 209-217.
Pin, C. and Joannon, S., 1997. Low-level analysis of lanthanides in eleven silicate rock reference materials by ICP-MS after group separation using cation-exchange chromatography. *Geostandards Newsletter*, 21, N° 1, pp. 43-50.
Pin, C. and Joannon, S., 2002. Combined cation exchange and extraction chromatography for the concomitant separation of Zr, Hf, Th, and the Lanthanides from geological materials. *In press (Talanta*.
Pin, C. and Santos-Zalduegui, J. F., 1997. Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: application to isotopic analysis of silicate rocks. *Analytica Chimica Acta*, 339, pp. 79-89.
Pin, C., Telouk, P. and Imbert, J.-L., 1995. Direct determination of the Samarium:Neodymium ratio in geological materials by inductively coupled plasma quadrupole mass spectrometry with cryogenic desolvatation. Comparison with isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, pp. 93-98.
Pin, C. and Vielzeuf, D., 1983. Granulites and related rocks in Variscan Median Europe: a dualistic interpretation. *Tectonophysics*, 93, pp. 47-74.
Piqué, A., 1979. Evolution structurale d'un segment de la chaîne hercynienne: la Meseta marocaine Nord-Occidentale. Thèse 3è cycle, Louis Pasteur, Strasbourg. 253 pp.
Raczek, I., Stoll, B., Hofmann, A. W. and Jochum, K. p., 2001. High-precision trace element data for USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2 and GSP-1 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostandards Newsletter*, 25, N° 1, pp. 77-86.
Roberts, M. P. and Finger, F., 1997. Do U-Pb zircon ages from granulites reflect peak metamorphic conditions? *Geology*, 25, n°4, pp. 319-322.
Roddick J.C. and Compston, W, 1977. Strontium isotopic equilibration: a solution to a paradox. *Earth and Planetary Science Letters*, 34, pp. 238-246.
Russ, G. P., Burnett, D. S., Lingenfelter, R. E. and Wasserburg, G. J., 1971. Neutron capture on ^{149}Sm in lunar samples. *Earth and Planetary Science Letters*, 13, pp. 53-60.
Salters, V. J. M., 1994. ^{176}Hf/^{177}Hf determination in small samples by a high-temperature SIMS technique. *Analytical Chemistry*, 33, pp. 4186-4189.
Salters, V. J. M. and Hart, S. R., 1991. The mantle sources of ocean ridges, islands and arcs: the Hf-isotope connection. *Earth and planetary Science Letters*, 104, pp. 364-380.
Sandell, E. B., 1968. Meaning of the term "separation factor". *Analytical Chemistry*, 40, N°4, pp. 834-835.
Scherer, E., Münker, C. and Mezger, K., 2001. Calibration of the Lutetium-Hafnium clock. *Science*, 293, 27 July 2001, pp. 683-687.
Scherer, E. E., Cameron, K. L. and Blichert-Toft, J., 2000. Lu-Hf garnet geochronology: closure temperature relative to the Sm-Nd system and the effects of trace mineral inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64, N° 19, pp. 3413-3432.
Sguigna, A. P., Larabee, A. J. and Waddington, J. C., 1982. The half-life of ^{176}Lu by a γ-γ coincidence measurement. *Canadian Journal of Physic*, 60, pp. 361-364.
Sharp, B. L., 1988a. Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. Part 1: Nebulizers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, pp. 613-652.
Sharp, B. L., 1988b. Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. Part 2: Spray chambers. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 3, pp. 939-963.

Sochacka, R. J. and Siekierski, S., 1964a. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid as a stationary phase. Part I. Separation of rare earths. *Journal of Chromatography*, 16, pp. 376-384.
Sochacka, R. J. and Siekierski, S., 1964b. Reversed-phase partition chromatography with di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid as a stationary phase. Part II. Factors affecting the height of the plate. *Journal of Chromatography*, 16, pp. 385-395.
Strelow, F. W. E. and Bothma, C. J. C., 1967. Anion exchange and a selectivity scale for elements in sulfuric acid media with a strongly basic resin. *Analytical Chemistry*, 39, N°6, pp. 595-599.
Strelow, F. W. E., Rethemeyer, R. and Bothma, C. J. C., 1965. Ion exchange selectivity scales for cations in nitric acid and sulfuric acid media with a sulfonated polystyren resin. *Analytical Chemistry*, 37, pp. 106-110.
Strelow, F. W. E., Victor, A. H., van Zyl, C. R. and Eloff, C., 1971. Distibution coefficients and cation exchange behavior of elements in hydrochloric acid-acetone. *Analytical Chemistry*, 43, N°7, pp. 870-876.
Sullivan, R. W., Samarium-neodymium and rare earth element liquid chromatography (HPLC) techniques at the geochronology laboratory, Geological Survey of Canada, in: Radiogenic age and isotopic studies: Report 2 (1988); Geological Survey of Canada Paper 88-2. pp. 9-20.
Tatsumoto, M., Unruh, D. M. and Patchett, P. J., 1981. U-Pb and Lu-Hf systematics of Antarctic meteorites. Proc. 6th symp. Antarctic meteorites; pp. 237-249.
Taylor, P. D. P., De Bievre, P., Walder, A. J. and Entwistle, A., 1995. Validation of the analytical linearity and mass discrimination correction model exhibited by a multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometer by means of a set of synthetic uranium isotope mixtures. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 10, pp. 395-398.
Thirlwall, M., 2001. Inappropriate tail corrections can cause large inaccuracy in isotope ration determination by MC-ICP-MS. *Journal of analytical Atomic Spectrometry*, 16, pp. 1121-1125.
Timmermann, H., Parrish, R.R., Noble, S.R. and Kryza, R., 2000. New U-Pb monazite and zircon data from the Sudetes Mountains in SW Poland: evidence for a single-cycle Variscan orogeny. *Journal of Geological Society, London*, Vol. 157, pp 265-268.
Todoli, J.-L., Hernandis, V., Canals, A. and Mermet, J.-M., 1999. Comparison of characteristics and limits of detection of pneumatic micronebulizers and a conventional nebulizer operating at low uptake rate in ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 14, pp. 1289-1295.
Van Breemen, O., Aftalion, M., Bowes, D. R., Dudeck, Z., Mizar, Z., Povondra, P. and Vrana, S., 1982. Geochronological studies of the Bohemian massif, Czechoslovakia, and their significance in the evolution of Central Europe. *Royal Society of Edinburgh Transactions: Earth Sciences*, 73, pp. 89-108.
von Quadt, A., 1992. U-Pb zircon and Sm-Nd geochronology of mafic and ultramafic rocks from the central part of the Tauern Window (Eastern Alps). *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 110, pp. 57-67.
Wasserburg, G. J., Jacobsen, S. B., DePaolo, D. J., McCulloch, M. T. and WEN, T., 1981. Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45, 2311-2323, pp.
Watson, E. B. and Harrison, T. M., 1983. Zircon saturation revisited; Temperature and composition effects in a variety of crustal magma types. *Earth and planetary Science Letters*, 64, N°2, pp. 295-304.
Webster, R. K., Mass spectrometric isotope dilution analysis, in: Methods in geochemistry (1960); Smales, A. A. and Wager, L. R., Eds. Intersciences Publishers Inc. pp. 202-246.
Wendt, J. L., Kröner, A., Fiala, J. and Todt, W., 1994. U-Pb and Sm-Nd dating of Moldanubian HP/HT granulites from South Bohemia, Czech Republic. *Geological Society of London Journal*, v. 151, pp. 83-90.
Wu, M. and Hieftje, G., 1992. A new spray chamber for inductively coupled plasma spectrometry. *Applied Spectroscopy*, 46, 12, pp. 1912-1918.
Yang, X. J. and Pin, C., 2002. Determination of niobium, tantalum, zirconium and hafnium in geological materials by extraction chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 21867, pp. 1-13.
Yang, X.-J. and Pin, C., 2000. Determination of trace zirconium and hafnium in basaltic rocks by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after chemical separation: an evaluation of two methods based on extraction chromatography. *The Analyst*, 125, pp. 453-457.

Glossaire

CI: Composition isotopique, rapports des abondances de chaque isotope d'un même élément à l'abondance d'un des isotopes de cet élément, choisi pour référence.

cps : Coups par seconde, nombre d'ion détectés par seconde en mode comptage d'ions (ICP-QMS*)

DI: Dilution isotopique, méthode de dosage des éléments, consistant à ajouter à une quantité connue d'échantillon une quantité connue d'un traceur de l'élément à doser, artificiellement altéré du point de vue de sa CI*. La quantité d'élément dans l'échantillon est calculée par un bilan de masse, après la mesure, dans le mélange échantillon-traceur, d'un rapport d'abondances isotopiques judicieusement choisi.

HP-HT: Métamorphisme de haute pression et haute température. Conditions du faciès granulite.

ICP-QMS : Spectromètre de masse à source plasma et filtre quadripôlaire.

MC-ICP-MS : spectromètre de masse à source plasma, double focalisation (secteur électrostatique + secteur magnétique) et multicollection.

MP-MT: Métamorphisme de moyenne pression et moyenne température. Conditions du faciès amphibolite.

P54 (Plasma54) : MC-ICP-MS* développé et commercialisé par Fisons Instruments.

PQ2+ (PlasmaQuad 2+): ICP-QMS* développé et commercialisé par Fisons Instruments.

TIMS: Spectrométrie de masse à thermo-ionisation.

USN : Ultra-sonic nebulizer, nébuliseur à ultra-sons.

Résumé

Le présent travail regroupe un ensemble de quatre parties distinctes, qui ont pour point commun l'analyse géochimique.

La première partie présente, sous la forme d'un recueil d'articles, la méthode de dilution isotopique et ses applications. En particulier, il y est traité de la théorie de la dilution isotopique, avec le détail des calculs impliqués, des avantages de cette méthode "absolue" sur les mesures comparatives, et de la puissance de la combinaison séparation chimique – dilution isotopique pour le dosage très précis des éléments en trace dans les échantillons géologiques.

La seconde partie est consacrée à la séparation chimique des Lanthanides et du Hf en vue des analyses isotopiques des deux systèmes élément radioactif – élément radiogénique Sm-Nd et Lu-Hf. Trois méthodes nouvelles de séparations sont décrites et comparées. Les protocoles analytiques utilisés dans le cas de mesures par MC-ICP-MS sont détaillés, et les différents pièges analytiques rencontrés ont été clairement identifiés, et une solution a été proposée à chaque fois.

La troisième partie décrit et caractérise divers dispositifs d'introduction de l'échantillon pour les appareils à source plasma, essentiellement axés sur la désolvatation cryogénique et l'introduction à micro-débit, et montre un exemple d'application avec un appareil MC-ICP-MS.

La quatrième et dernière partie présente quelques unes des données géochronologiques Sm-Nd et Lu-Hf obtenues sur différents environnement métamorphiques de haut grade (granulites hercynienne en xénolites du Maroc, granulites hercynienne d'Europe Centrale (Autriche, Pologne), et éclogites de la zone de Sesia (Alpes)). Nous y montrons que la géochronologie comparée fait face, dans le cas des roches crustales, à une complexité du comportement des géochronomètres beaucoup plus importante que ce qui est généralement admis.

Notes

Notes

Notes

Notes