

PILOTAGE AUTOMATIQUE D'UN SPECTROMETRE DE MASSE A SOURCE SOLIDE ET TRAITEMENT INFORMATISE DES DONNEES. APPLICATION EN GEOCHRONOLOGIE

par D. DEMAIFFE (*), S. DEUTSCH (*) et D. WEIS (**)

Communication présentée à la journée "L'INFORMATIQUE DANS LA GEOLOGIE",
organisée par la Société belge de Géologie, le 26 avril 1983.

RESUME. - Après un bref rappel du principe de fonctionnement et des différentes unités du spectromètre de masse à source solide, le pilotage automatique du spectromètre FINNIGAN MAT 260 ainsi que ses différents modes de fonctionnement sont décrits.

Les diverses applications de la spectrométrie de masse sont rapidement passées en revue, tant dans le domaine de la géologie (géochronologie, géochimie isotopique) que dans d'autres domaines de la science et de la technologie en général (chimie, physique nucléaire, environnement, ...).

INTRODUCTION.

La géochronologie et la géochimie isotopique nécessitent la détermination de la composition isotopique de certains éléments et de leurs concentrations.

Par exemple, dans le cas du système de datation basé sur la désintégration radioactive du ^{87}Rb en ^{87}Sr , l'équation chronologique de base s'écrit :

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mes}} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0 + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{mes}} (e^{\lambda t} - 1)$$

dans laquelle

- t représente l'âge inconnu de la roche ou du minéral étudié; il est exprimé positivement vers le passé à partir du temps actuel ($t = 0$)
- λ est la constante de désintégration du ^{87}Rb , elle vaut $1.42 \cdot 10^{-11} \text{an}^{-1}$ (STEIGER et JÄGER, 1977)
- $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_0$ correspond à la composition isotopique initiale du strontium lors de la fermeture du système.

Les termes $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{\text{mes}}$ et $(^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{\text{mes}}$

correspondant, respectivement, à la composition isotopique du strontium et au rapport des concentrations en rubidium 87 et en strontium 86 doivent être mesurés dans chaque échantillon. Ces mesures se font par spectrométrie de masse à source solide. Ce type d'appareillage est utilisé pour les couples parent radioactif-descendant radiogénique désormais classiques ($^{87}\text{Rb}-^{87}\text{Sr}$; $^{238}\text{U}-^{206}\text{Pb}$; $^{235}\text{U}-^{207}\text{Pb}$; $^{232}\text{Th}-^{208}\text{Pb}$; $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$) (voir par exemple FAURE, 1978).

Deux applications essentielles découlent de l'équation chronologique de base :

- l'application chronologique, c'est-à-dire la datation du système géologique considéré (minéral, roche, massif granitique, ...). On trouvera dans PASTEELS *et al.* (1974) une discussion critique des diverses méthodes géochronologiques appliquées aux domaines cristallophyliens.
- l'application pétrogénétique, c'est-à-dire la détermination de l'origine du système et

(*) Laboratoires Associés de Géologie-Pétrologie-Géochronologie, Université Libre de Bruxelles
50 avenue Franklin Roosevelt B-1050 Bruxelles (Belgique)

(**) Chargé de Recherches au F. N. R. S.

donc de la région-source (= réservoir) dont il provient (manteau supérieur, croûte continentale inférieure, croûte supérieure). Les compositions isotopiques initiales du Sr, du Pb, du Nd constituent en effet des traceurs pétrogénétiques naturels. Bien que les trois grands réservoirs terrestres soient caractérisés par des rapports isotopiques en Sr, Nd, Pb différents, il est souvent nécessaire de combiner les informations fournies par deux sinon trois systèmes pour déterminer la région-source. Trois thèses de doctorat récemment présentées aux Laboratoires associés de Géologie-Pétrologie-Géochronologie ont contribué à développer cet aspect pétrogénétique (DEMAIFFE, 1977; WEIS, 1982; ANDRE, 1983).

Ce n'est que récemment, depuis une dizaine d'années environ, que l'amélioration des techniques, tant au niveau de la préparation chimique des échantillons qu'à celui de la spectrométrie de masse, a permis la mise en oeuvre de ces méthodes de plus en plus raffinées. La variation au cours des années du système utilisé pour la datation reflète bien cette évolution technologique. Dans les années 50, seuls les minéraux riches en Rb (micas) et en U (uraninite, zircon, monazite, ...) étaient utilisés en géochronologie. Plus tard, on put dater les roches totales par la méthode des isochrones Rb-Sr (années 60) puis par les isochrones Pb-Pb (années 70). Actuellement, les techniques analytiques, tant en microchimie qu'en spectrométrie de masse (sensibilité et stabilité des instruments) permettent de déterminer la composition isotopique du néodyme, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, avec une précision de l'ordre de quelques unités en 10^{-5} sur des quantités de matière de l'ordre de quelques dizaines de nanogrammes. Malgré la longue période de désintégration du ^{147}Sm ($6.54 \cdot 10^{12} \text{ an}^{-1}$) et les faibles variations isotopiques du néodyme qui en résultent, le géochronologiste peut donc utiliser l'horloge radioactive $^{147}\text{Sm}-^{143}\text{Nd}$ pour dater par exemple, des roches basiques anciennes, ce qui ne pouvait être fait antérieurement à cause des trop faibles concentrations en Rb, U et de l'absence de minéraux accessoires riches en U.

Dans ce travail, nous rappellerons les caractéristiques essentielles du spectromètre de masse et nous présenterons les possibilités de pilotage automatique du spectromètre FINNIGAN MAT 260. Les mises au point et les développements présentés ici ont été réalisés dans nos laboratoires, dans le cadre du Centre Belge de Géochronologie.

LE SPECTROMETRE DE MASSE A SOURCE SOLIDE.

Les développements théoriques des principes physiques régissant la spectrométrie de masse ne seront pas abordés ici. Le lecteur intéressé se réfèrera au traité de Mc DOWELL (1963).

La figure 1 représente un schéma de l'appareil et de ses principales unités : la source, l'analyseur de masse ou secteur magnétique, le collecteur, le

système d'acquisition des données et le système de pompage.

Dans la source, l'échantillon à analyser, déposé sur un filament en rhénium (ou en tantale), est évaporé et ionisé par effet thermoionique. Les ions ainsi produits sont accélérés par une différence de potentiel (10 kV) et focalisés à travers une fente. Les sources peuvent avoir des géométries variables à simple, double, voire triple filament. Le faisceau d'ions, issu de la source, pénètre dans l'entrefer d'un électroaimant dans lequel, sous l'action d'un champ magnétique, il est soumis à la force de Lorentz. Celle-ci sépare le faisceau d'ions suivant des trajectoires courbes en une série de faisceaux élémentaires, caractérisés chacun par un rapport fixe masse/charge. Ainsi, à charge égale, les ions les plus lourds seront les moins déviés. Douze masses peuvent être présélectionnées. On procède par balayage du champ magnétique, c'est à dire que les valeurs du champ magnétique correspondant aux masses sélectionnées (les différents isotopes) défilent successivement et amènent ces masses devant la fente de sortie menant au collecteur.

Deux types de collecteurs sont généralement disposés en parallèle, un multiplicateur d'électrons qui amplifie le signal et qui sert, au début de la mesure, à détecter les impuretés éventuelles et une cage de Faraday utilisée pour les mesures de composition isotopique proprement dites.

Lors des mesures, les différentes unités sont sous un vide poussé, de l'ordre de 10^{-8} mbar. Ce vide est atteint grâce à une pompe turbomoléculaire (200 l/sec) située au niveau de la source et à deux pompes ioniques (20 l/sec.), l'une au niveau de l'électro-aimant et l'autre du collecteur.

Dans les spectromètres de masse des générations antérieures, on ne pouvait introduire qu'un échantillon à la fois dans la source. De plus, la plupart des fonctions de l'instrument étaient contrôlées manuellement. L'acquisition des données se faisant par l'intermédiaire de bandes perforées qui étaient ensuite traitées, grâce à un programme adéquat dans un ordinateur central au Centre de Calcul de l'U. L. B.

PILOTAGE AUTOMATIQUE DU SPECTROMETRE FINNIGAN MAT 260.

Les spectromètres de masse de la dernière génération font l'objet d'un pilotage automatique complet (bien que le contrôle manuel soit encore possible) par l'intermédiaire d'un ordinateur mini-ordinateur. Chaque unité de l'instrument possède en outre des qualités intrinsèques remarquables qui assurent une stabilité générale de l'électronique meilleure que 10^{-5} . Il en résulte une sensibilité en abondance (influence du pic à une distance d'une unité de masse atomique) meilleure que $2 \cdot 10^{-6}$.

Tous ces perfectionnements juxtaposés permettent d'atteindre une sensibilité absolue largement inférieure au

microgramme et pouvant atteindre quelques dizaines de nanogrammes (10^{-9} gr) avec une précision de l'ordre de quelques cent millièmes (1 à $5 \cdot 10^{-5}$) lors de la mesure des rapports isotopiques pour les éléments ayant au moins deux isotopes non radiogéniques.

Le spectromètre FINNIGAN MAT 260 est, en outre, équipé d'une tourelle de treize échantillons, ce qui réduit de façon considérable le temps de pompage entre chaque mesure et maintient un vide poussé. Il s'agit d'un spectromètre possédant un secteur magnétique à 90° , à focalisation stigmatique et correspondant à un système classique de 46 cm de rayon de courbure.

Les principales unités contrôlées par le calculateur sont reprises ci-dessous (d'après BRUNNEE *et al.*, 1978) :

- la tourelle de 13 échantillons,
- la haute tension de la source (géométrie à double filament),
- l'alimentation et le chauffage des filaments,
- le régulateur du champ magnétique,
- le sélecteur de masse,
- l'amplification des courants d'ions et la conversion tension/fréquence,
- l'imprimante,
- la cassette préprogrammée,
- le contrôle général de l'instrument,
- une unité de test.

On peut ainsi mesurer directement et instantanément les valeurs des différents paramètres et leur stabilité dans le temps.

Trois modes de fonctionnement, plus ou moins automatisés, sont possibles.

1. ACQUISITION ET TRAITEMENT AUTOMATIQUE DES DONNEES.

Après avoir contrôlé manuellement le chauffage du filament et la focalisation optimale du faisceau d'ions, les conditions de travail ainsi que les valeurs de certains paramètres sont fixés avant l'acquisition des données. Le Tableau 1 montre ces conditions pour le strontium.

2. TRAITEMENT AUTOMATIQUE COMPLET D'UN ECHANTILLON.

La figure 2 montre la représentation schématique, sur la charte de l'enregistreur des différentes étapes du traitement automatique complet d'un échantillon d'uranium (2 masses à mesurer : les isotopes 235 et 238, plus le fond continu) déposé sur un filament d'évaporation en rhénium.

3. TRAITEMENT AUTOMATIQUE COMPLET DE LA TOURELLE DE 13 ECHANTILLONS.

L'exemple qui vient d'être décrit peut être répété successivement, de manière automatisée, pour les 13 échantillons d'une tourelle.

Après chaque mesure, l'alimentation des deux filaments est ramenée à zéro et un moteur fait tourner la tourelle afin d'amener l'échantillon suivant en position optimale pour effectuer la mesure.

TABLEAU 1.
Conditions de travail et fixation de certains paramètres lors de l'acquisition automatique des données pour un échantillon de Sr.

EXP.:	4
isotopes:	
chan	mass
6	855
12	88
11	87
10	86
7	85
range(2V,10V):	
6	2
12	10
11	2
10	2
7	2
int.time(sec):	
6	10
12	3
11	3
10	3
7	10
idle time(sec):	
	8
ratio(ch/ch):	
	12
	10
cor	1
	11
	10
cor	1
	7
	10
cor	1
massdiscr:	
	0.00000000
scans:	10
runs:	20
dev.limit:	1.5
i-curr.max(mA):	
	0
e-curr.max(mA):	
	6000
e-pilot(chan,V):	
12	2.0000
e-pilot:far(1):	
	1
speed e (mA/s):	
	3
e-pil(%):pause:	
	90
pause(min):	10
S-time(min):	3.0
D-time(min):	3
drift(V/min):	
	0.100
W-time(min):	2
wt%,at%(yes=1):	
	0
R87/86c&n:yes=1:	
	1

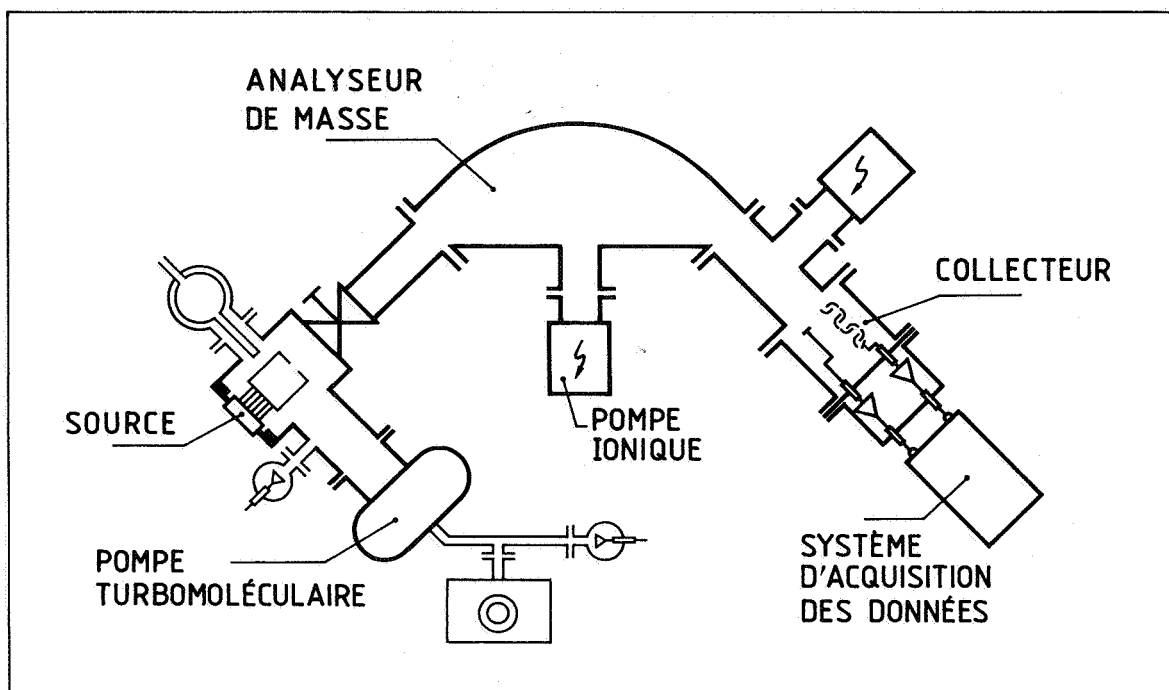


Fig. 1 - Schéma simplifié d'un spectromètre de masse à source solide.

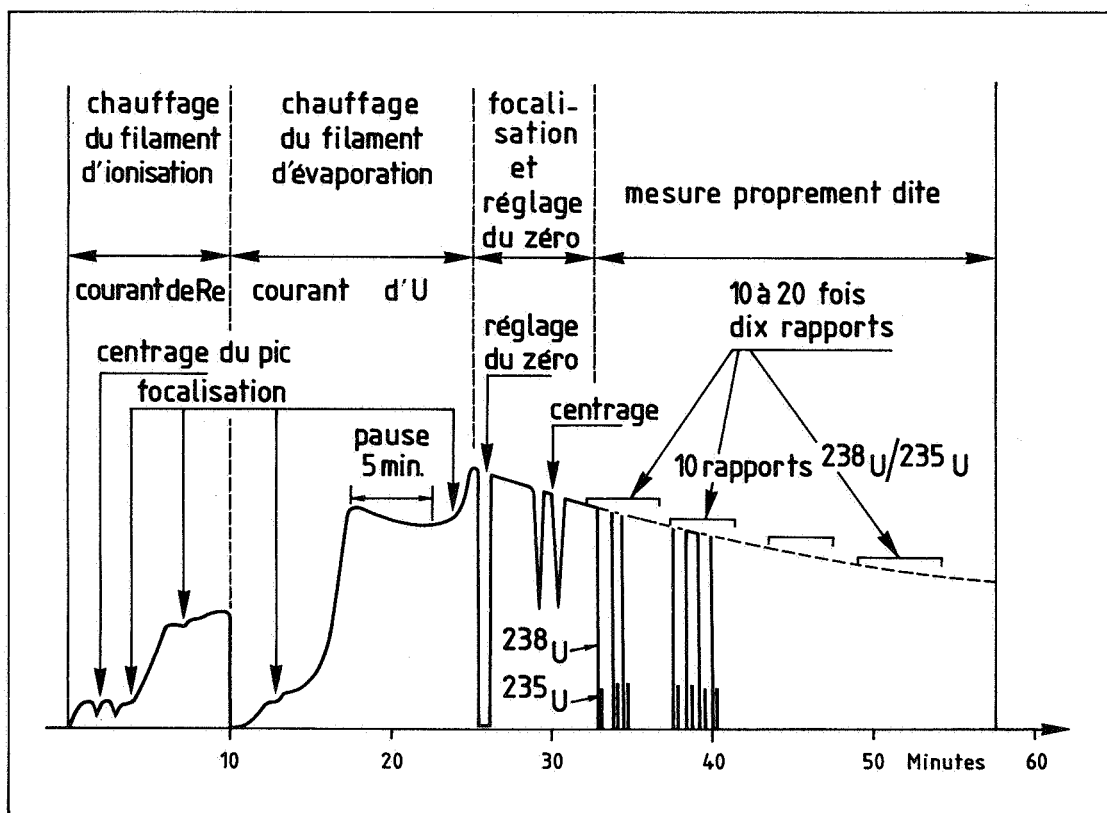


Fig. 2 - Représentation schématique de la procédure automatique de chauffage d'un échantillon d'uranium et puis de l'analyse de sa composition isotopique ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) comme elle est traduite sur la charte d'enregistrement.

SPECTROMÈTRE DE MASSE FINNIGAN MAT 260

Standard Sr NBS 987

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$

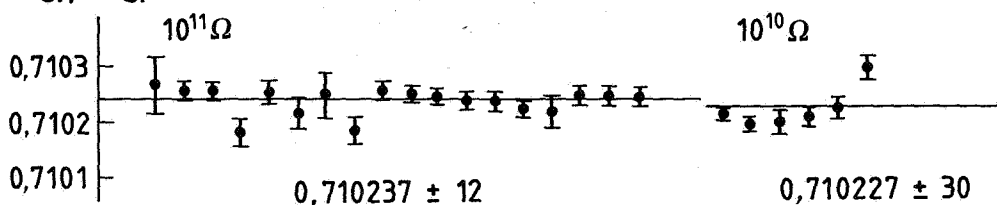


Fig. 3 - Compositions isotopiques du Sr du standard NBS 987 mesurées avec le spectromètre de masse FINNIGAN MAT 260.

Les valeurs ont été normalisées à $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$.

Les barres d'erreur représentent 2σ . Les mesures d'intensité des courants d'ions ont été faites en utilisant deux résistances différentes (10^{10} et $10^{11}\Omega$) avec la cage de Faraday.

Dans les trois modes de fonctionnement qui viennent d'être décrits, le système d'acquisition et de traitement des données est le même : après avoir enregistré 11 fois successivement la séquence des masses à mesurer (pour le Sr par exemple : 88-87-86), le calculateur :

- interpole les intensités correspondant aux différents isotopes : ce sont les intensités ramenées à un même temps;
- soustrait les fonds continus, mesurés à la masse 85,5 dans le cas du Sr;
- corrige pour les interférences éventuelles; pour le Sr, il est nécessaire de mesurer la masse 85 correspondant au Rb, ce qui permet d'éliminer la contribution éventuelle du ^{87}Rb à la masse 87;
- calcule les rapports isotopiques demandés, en l'occurrence $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$;
- normalise les rapports mesurés afin de tenir compte du fractionnement isotopique qui se produit lors de la mesure; pour le Sr, on normalise à $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$.

De plus, il calcule la moyenne des 10 rapports et la déviation standard après élimination éventuelle des rapports statistiquement trop éloignés de la moyenne, selon le test de DIXON, proche du test de la normalité.

La figure 3 montre les résultats obtenus lors de la mise au point de l'instrument (DEUTSCH et DEMAIFÉ, 1980), pour 24 mesures de la composition isotopique du Sr sur le standard 987 du National Bureau of Standards de Washington.

L'automatisation permet en plus de réduire considérablement le temps de présence de l'opérateur devant l'instrument.

L'appareillage tel qu'il vient d'être décrit a encore fait l'objet d'améliorations importantes :

1. le système de multicollecion, dans lequel huit cages de Faraday sont installées en parallèle et enregistrent simultanément (et non plus successivement) les intensités des différents isotopes, ce qui permet de réduire le temps de mesure (de 30 à 50 % suivant le type d'éléments à déterminer : Sr, Pb, Nd, ...) et de diminuer sinon de supprimer les imprécisions dues aux fluctuations, dans le temps, de l'intensité des faisceaux d'ions.
2. une automatisation encore plus élaborée qui permet le positionnement optimal du champ magnétique sur le sommet de chaque pic.
3. un contrôle simultané de la température tout au long des mesures au moyen d'un pyromètre couplé directement au calculateur.

APPLICATION DE LA SPECTROMETRIE DE MASSE.

Outre son intérêt évident en géochronologie et en géochimie isotopique, les spectromètres de masse automatisés sont utilisés dans de nombreux domaines de la science et de la technologie en général (WHITE, 1968; DE BIEVRE, 1977). Citons en quelques uns.

CHIMIE.

- Détermination précise des poids atomiques des éléments par mesure des abondances isotopiques;
- Dosage des éléments en trace par la méthode de dilution isotopique (WEBSTER, 1960 : DE BIEVRE et DEBUS, 1965). Cette méthode permet de déterminer la concentration d'un élément en trace de composition isotopique connue par l'addition d'une quantité connue d'un traceur isotopique (spike) et par la mesure au spectromètre de masse de la composition isotopique du mélange résultant. La dilution isotopique présente deux avantages importants :

- a) elle ne nécessite pas la connaissance du rendement des séparations chimiques lorsque le mélange échantillon + spike est réalisé;
- b) elle est très sensible et très précise; de nombreuses valeurs "recommandées" pour les concentrations des éléments en trace dans les standards internationaux sont en effet celles obtenues par dilution isotopique en spectrométrie de masse (FLANAGAN, 1976). Un comparaiso des résultats des mesures obtenues par dilution isotopique (et fluorescence X) avec les valeurs recommandées pour le Rb et le Sr dans les standards internationaux est présentée dans DEMAIFFE *et al.* (1979).

PHYSIQUE NUCLEAIRE ET INDUSTRIE NUCLEAIRE EN GENERAL.

- détermination des constantes de désintégration des éléments dont la demi-vie est de l'ordre de quelques dizaines d'années (^{137}Cs , ^{241}Pu ,...);
- vérification de l'enrichissement en ^{235}U du combustible nucléaire;
- détermination des teneurs en plutonium.

POLLUTION.

- détection des traces de métaux, spécialement du plomb, dans l'environnement, de leur source et de leur cheminement dans l'écosystème (PATTERSON, 1971; PETIT, 1977).

ARCHEOLOGIE.

- détermination de la région d'origine des métaux des objets archéologiques (GALE et STOS-GALE, 1981; CAUET, 1983).

REMERCIEMENTS.

Le fonctionnement de l'appareillage décrit dans ce travail a pu être assuré grâce à des crédits du Fonds de la Recherche Fondamentale et Collective.

D. WEIS remercie le FNRS de lui avoir octroyé un mandat de Chargé de Recherches.

BIBLIOGRAPHIE.

- ANDRE, L. (1983) - Origine et évolution des roches éruptives du massif du Brabant. *Thèse de Doctorat, ULB*, 300 p.
- BRUNNEE, C., KAPPUS, G., RACHE, H., SEILER, E. U. et WINDEL, B. (1978) - A computerized mass spectrometer for isotopic analyses of solids. *Intern. Labor.*, mars-avril, 1978, 89-96.
- CAUET, S. (1983) - Apport de l'analyse isotopique du plomb au problème de l'origine des métaux en archéologie. Application à des échantillons de sites gallo-romains belges. *Bull. Club Archéol. Amphora* (sous presse).
- DE BIEVRE, P. (1977) - Accurate isotope ratio mass spectrometry : some problems and possibilities. In Daly N. R. (Ed) : "Advances in Mass Spectrometry", vol. 7A, Heyden and Son, London, 395-447.
- DE BIEVRE, P. et DEBUS, G. (1965) - Precision mass spectrometric isotope dilution analysis. *Nucl. Instr. Meth.*, 32, 224-228.
- DEMAIFFE, D. (1977) - De l'origine des anorthosites. *Pétrologie, géochimie et géochimie isotopique des massifs anorthositiques d'Hidra et de Garsaknatt (Rogaland, Norvège méridionale). Thèse de Doctorat, ULB*, 363 pp.
- DEMAIFFE, D., DELVIGNE, M. et DUREZ, F. (1979) - Détermination du Rb et du Sr par spectrométrie de fluorescence X et dilution isotopique en vue d'applications géochronologiques. *Rapp. ann. 1978, Dept. Géol. Minér., Mus. Roy. Afr. Centr., Tervueren*, 53-63.
- DEUTSCH, S. and DEMAIFFE, D. (1981) - Strontium, neodymium and lead isotopic determination with the VARIAN MAT 260 mass spectrometer of the Centre Belge de Géochronologie. *Appl. Note n° 44, FINNIGAN MAT*, 12 pp.
- FAURE, G. (1977) - Principles of Isotope Geology, *J. Wiley, New York*, 464 pp.
- FLANAGAN, F. J. (Ed) (1976) - Description and analyses of eight new USGS rock standards. *U. S. Geol. Surv., Prof. Paper*, 840, 190 pp.
- GALE, N. H. and STOS-GALE, Z. (1981) - Lead and silver in the ancient Aegean. *Scient. Amer.*, 244, 6, 176-192.
- MC DOWELL, C. A. (Ed) (1963) - Mass spectrometry. *Mc Graw Hill, New York*.
- PASTEELS, P., DELHAL, J. et DEUTSCH, S. (1974) - La géochronologie appliquée aux domaines cristallophylliens. In Bellière J. et Duchesne, J. C. (Eds) : "Géologie des domaines cristallins". *Centenaire de la Soc. Géol. de Belg., Liège*, 45-65.
- PATTERSON, C. C. (1971) - Lead in the environment. *Com. Med.*, 35, 347-352.
- PETIT, D. (1977) - Etude sur la pollution de l'environnement par le plomb en Belgique. Les isotopes stables du plomb en tant qu'indicateurs de son origine. *Thèse de Doctorat, ULB*, 252 p.
- STEIGER, R. and JÄGER, E. (1977) - Subcommittee on geochronology : convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 359-362.
- WEBSTER, R. K. (1960) - Mass spectrometric isotope dilution analysis. In : Smales A. A. et Wager L. R. (Eds) : "Methods in Geochemistry", *Inter Science Publish., New-York*, 202-246.
- WEIS, D. (1982) - La géochimie isotopique du plomb total comme traceur pétrogénétique. *Méthodologie et exemples d'applications. Thèse Doctorat, ULB*, 353 pp.
- WHITE, F. A. (1968) - Mass spectrometry in Science and Technology. *J. Wiley, New-York*, 352 pp.