



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Faculté des sciences et techniques

UMR 7566 G2R

U.F.R. S.T.M.P., Ecole Doctorale RP2E (Ressources, Procédés, Produits et Environnement)

THÈSE

*Présentée à la Faculté des Sciences et Techniques de Nancy 1
pour l'obtention du titre de*

Docteur de l'Université Henri Poincaré (Nancy 1)

Spécialité : Géosciences

par

Mathieu LEISEN

**Analyse chimique des inclusions fluides par ablation-laser couplée
à l'ICP-MS et applications géochimiques**

Soutenance publique le 16 Novembre 2011

Membres du Jury :

Rapporteurs :	M. Larryn DIAMOND	Professeur University of Bern
	M. Philippe MUCHEZ	Professeur Universiteit Leuven
Examineurs :	M. David BANKS	Chercheur, University of Leeds
	M. Olivier VANDERHAEGHE	Professeur, G2R, Nancy
	M. Damien GUILLAUME	Maître de Conférences, GET, Toulouse
Directeur de thèse :	M. Jean DUBESSY	Directeur de Recherche (CNRS), G2R, Nancy
Co-directeur :	M ^{me} Marie-Christine BOIRON	Chargé de Recherche (CNRS), G2R, Nancy

Remerciements

Ce travail a été possible grâce au soutien financier dans le cadre du Contrat Plan Etat Région (CPER), associé à l'ANR-CNRS INSU et à l'Institut Carnot ICEEL qui ont permis au laboratoire d'acquérir l'équipement d'ablation laser couplée à un système d'analyse ICPMS dans le cadre du projet TRANSTER (Transferts en milieu géologique). Les travaux concernant l'analyse de l'argent et du brome dans les inclusions fluides ont été réalisés à travers les programmes CESSUR- CT5 de l'INSU.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Jean Dubessy et Marie Christine Boiron pour m'avoir donné l'opportunité de faire une thèse. Leur implication dans l'ensemble du travail effectué a permis d'améliorer grandement les différentes parties de la thèse

Mes plus sincères remerciements vont aux membres du jury qui ont accepté de critiquer ce travail :

- Messieurs Larryn Diamond et Philippe Muchez qui ont accepté d'être rapporteurs.
- Messieurs David Banks, Damien Guillaume et Olivier Vanderhaeghe qui ont accepté d'être examinateurs

Je remercie vivement toutes les personnes avec qui j'ai été en contact à Agilent et plus particulièrement Laurent Naels, Sebastien Sannac et Jérôme Darrouzes qui m'ont permis d'utiliser au mieux LA-ICPMS.

Je tiens également à remercier toutes les personnes avec qui j'ai collaboré durant ma thèse :

- Fil bien évidemment. Toutes ces heures passées ensemble à LA-ICPMS. A écouter le bruit répétitif des ablations et à perfectionner notre art du ppm.
- Adrien Baracand car sans lui le logiciel n'aura jamais pu être réalisée et en plus c'est toujours bien d'avoir son geek personnel.
- Le couple Antonin Richard/Julien Mercadier pour le travail sur le brome et les terres rares.
- Aurélien Randi pour notre tentative infructueuse de réussir à faire des inclusions synthétiques avec plein de traces et homogènes.
- Judith Sausse pour sa contribution à l'analyse statistique des inclusions des fentes alpines et

pour m'avoir permis de donner des cours Gocad.

- Chantal Peiffert pour la relecture d'un chapitre et les analyses faites à LA-ICPMS.
- Pascal Robert pour la création d'une cellule d'ablation.
- Pauline Collon Drouaillet, Guillaume Caumon et Julien Charreau pour m'avoir fait confiance pour le poste de moniteur en modélisation et pour m'avoir aidé à préparer au mieux mes cours.

Merci à la coloc pour ses deux ans passés dans un appart gigantesque. Merci à Lucille pour les cookies et l'Ecosse, Marie pour les parties de consoles et New York et Fil pour la vodka et les catacombes.

Un grand merci à mes compagnons de bureau Fil (soyez pas jaloux, il a de l'alcool dans le sang c'est normal qu'il soit cité plein de fois) et Wilfried pour m'avoir supporté et pardon pour les baisses de productivités (quotidiennes). N'étant plu dans le bureau maintenant, vous allez pouvoir commencer à bosser (enfin vue les salaires que vous touchez, n'en faites pas trop !). Wilfried merci pour toutes ses années sur Nancy et le voyage au Burkina (trouve vite une place haut placée, j'ai le droit qu'à deux ans de chômage).

J'aimerais remercier tous les thésards du G2R pour les soirées et les délires au labo comme les parties de Starcraft en pleine après midi par exemple ou les parties de tennis dans les couloirs. Un grand merci à Foxy, Neto, Apo, le chinois, Djobi, Stéphanie, Roscybar, Pierron, ceux cités précédemment et tous les autres.

Merci beaucoup à Patrick, Marie-Odile et Christine pour leur aide dans les tâches administratives.

Merci à toute la famille. Malgré les moments difficiles, si j'ai pu réussir cette thèse c'est aussi grâce à votre amour et votre soutien.

Enfin je dois beaucoup à tout un tas de génies (morts pour la plupart) que je ne vais pas citer car ils s'en foutaient éperdument. Un peu de pessimisme humoristique pour finir « C'est le commencement qui est le pire, puis le milieu, puis la fin. À la fin, c'est la fin qui est le pire » En attendant Siddhārtha, je vous dis « Always Look on the Bright Side of Life ».

Notice to the reader

This PhD Thesis is divided into four chapters. The introduction and the calibration, representing the chapter 1 and 2, are written in French. The chapter 3 is written in English but an abridged version in French has been added at the beginning of this chapter. The last chapter is divided into three parts, the first is written in English and the others in French. All references cited, are put in the end of each part or chapter.

Notice pour le lecteur

Cette thèse est divisée en quatre chapitres. L'introduction et le calibrage représentent les deux premiers chapitres et sont écrits en français. Le chapitre 3 est entièrement écrit en anglais excepté une version abrégée que l'on trouve au début le chapitre. Le quatrième chapitre se divise en trois parties. La première est écrite en anglais et les deux suivantes en français.

Abstract

The study of paleofluids by using fluid inclusions analysis is an important challenge in geochemistry. The LA-ICPMS technique allows enlarging the field of possibilities by determining the cationic content in fluid inclusions. Three aims, with LA-ICPMS as the thesis centre, are developed here: (i) the calibration of LA-ICPMS associated with a work on chemimetry give the possibility of this analytical technique and experimental protocol adapted; (ii) The development of a calculation method based on Pitzer's thermodynamic model. The quantification of cationic content (trace and major elements) is improved. In parallel, a software is developed to facilitate the processing of raw signal, (iii) the study of different targets is made. The Cl/Br concentration ratios are used to get information of the fluids origin. Then, a analysis on four different natural targets linked with silver deposits is realized. The last point is the feasibility of the determination of rare earth element in fluid inclusion of Mac Arthur River (Uranium deposit, Canada).

Résumé

L'étude des inclusions fluides individuelles, témoin des paléofluides, pose des défis analytiques majeurs aux géochimistes. La mise au point de la technique LA-ICPMS ouvre des perspectives prometteuses. Un triple objectif autour de l'utilisation de LA-ICPMS pour l'analyse d'inclusions fluides définit cette thèse. Tout d'abord, un travail basé sur la chimimétrie permettant de définir un protocole expérimental adaptable a été couplé à la réalisation de courbes de calibrage sur 3 à 4 ordres de grandeur pour tous les éléments analysés. Le développement d'une démarche rigoureuse basée sur un traitement du signal et un modèle thermodynamique a permis la quantification du contenu ionique (éléments majeurs et traces) des inclusions fluides. Le développement d'un logiciel de traitement des données est venu finaliser cet objectif. Enfin, l'étude de différentes cibles naturelles a été divisée en trois parties. Les halogénures Cl, Br et I sont des informations utiles dans l'étude de l'origine des fluides. Une approche originale basée sur la courbe de calibration de Br a permis d'analyser dans trois types de fluides différents les rapports Cl/Br. La seconde étude a porté sur l'analyse de l'argent et d'autres éléments des paragenèses contenus dans les fluides de différents gisements argentifères. La dernière partie est basée sur la faisabilité d'obtenir les concentrations des terres rares dans des inclusions fluides favorables.

Mots clés : inclusions fluides, Pitzer, estimation de paramètres, métallogénie, terres rares

Sommaire

Remerciements.....	3
Notice to the reader.....	5
Abstract.....	6
I Introduction : Objectifs scientifiques et état de l'art.....	13
I.1 Pourquoi analyser les fluides géologiques	13
II.2 Historique des méthodes	14
II.2.a Techniques non destructives	15
II.2.a.2 Spectrométrie de fluorescence X, synchrotron (SXRF)	15
II.2.b Techniques destructives	16
I.3 Objectifs et plan de la thèse	24
I.3.a La calibration de LA-ICPMS	25
I.3.b Méthode de calcul	25
I.3.c Applications géochimiques	26
Bibliographie.....	27
II Description du système d'analyse d'ablation laser ICPMS, calibrage et protocole expérimental	33
II.1 Description de l'appareil.....	33
II.1.a Laser ArF 193nm et optique	34
II.1.b Les gaz de transports vecteurs des produits d'ablation vers l'analyseur ICPMS.....	34
II.1.c Spectromètre de masse à plasma induit	36
II.2 Stabilité de LA-ICPMS : effets du paramétrage et mise en place d'un protocole expérimental	39
II.2.1 Les standards de calibrage.....	39
II.2.2 Analyse des standards	40
II.2.3 Stabilité du signal au cours du temps	41
II.3 Effet des différents paramètres expérimentaux.....	51
II.3.1 Influence des valeurs du flux d'hélium.	52
II.3.2 Effet du gaz de la cellule de collision-réaction.....	54
II.3.4 Ouverture de la cellule d'ablation.....	55
II.4 Protocole expérimental	59
II.5 Répétabilité et reproductibilité des intensités et rapport d'intensités.....	61
II.5.1 Répétabilité	61
II.5.2 Reproductibilité	62
II.5.3 Etude de fluide contenu dans des capillaires et parafilms : standards de calibrage et standards externes	63

II.6 Limite de détection (LDD)	69
II.7 Justesse et précision (figure 23).....	70
II.8 Courbe de calibrage	72
III Détermination des concentrations du contenu ionique des inclusions fluides de salinités faibles à modérées. Développement d'un programme de calcul spécifique à l'analyse de solides et liquides par LA-ICPMS.....	77
Résumé de la partie	77
Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature.	81
1. Introduction	83
2. INSTRUMENTAL SET-UP: LASER ABLATION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (LA-ICP-MS).....	84
3. STANDARDS, EXPERIMENTAL PROCEDURE AND CALIBRATION.....	85
3.1. Glass and solution standards	85
3.2. Synthetic fluid inclusions	86
3.3. Calibration curves.....	86
4. CALCULATION OF FLUID INCLUSION COMPOSITION.....	87
4.1. State of the art for the calculation of fluid inclusion composition.....	87
4.2. New calculation method of Na, Cl, K, Ca, Mg based on Pitzer's Model (Pitzer et al., 1973) ..	89
4.3. Concentration of major elements	89
4.4. Thermodynamic validation	92
4.5. Experimental validation of the catio ratio analysis using synthetic fluid inclusion.....	92
4.6. Calculation of trace element content.....	93
5. DATA PROCESSING OF LA-ICP-MS INTENSITY IN FLUID INCLUSION ANALYSIS	93
5.1. Intensity corrected of background and signal integration	94
5.2. Limits of detection (LOD)	95
5.3. Calculation of the uncertainties in analysis of major and trace elements	96
5.4. Signal processing for trace elements and spikes for Mg and Fe analysis	98
6. APPLICATION TO ALPINE FLUID INCLUSIONS.....	99
6.1. Studied material.....	99
6.2. LA-ICP-MS analysis of Alpine fluid inclusions.....	100
6.3. Uncertainties in the chemical composition of Alpine fluid inclusion	101
6.4. Comparison with previous other calculation methods.	102
7. CONCLUSION.....	103
REFERENCES.....	104

TABLE CAPTIONS	110
FIGURE CAPTIONS	111
Software for calculating concentration of LA-ICP-MS Signal: Application to mineral and fluid inclusions.....	130
Introduction.....	132
1. Calculation method and processing data	133
1.1. Theory.....	133
1.2 Data processing	140
2. Software strategy	142
2.1 Input parameters	142
2.2 Graphic interface.....	143
2.3 External standard editor	143
2.4 Curve Calibration	144
2.5 Exit analytical report	144
3. Validation and comparison with other methods	144
4. Discussion of the results and future development	145
Bibliography.....	146
IV Applications géochimiques	155
Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis:.....	155
Implications for the origin of salinity in crustal fluids.....	155
Abstract	156
1. Introduction	158
2. Instrumental setup.....	160
2.2. Laser ablation – inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICPMS)	160
3. Calibration and calculation of element concentrations	161
3.1. Overall strategy	161
3.3. Low- to moderate-salinity (< 23 wt% equivalent NaCl) inclusions.....	163
3.4 High salinity (> 23.2 wt% equivalent NaCl) inclusions	164
3.5 Calibration and calculation of Br concentration	165
4. Application to natural fluid inclusions.....	167
4.1 Low-salinity fluid inclusions from Alpine quartz veins	167
4.2. High salinity fluid inclusions from Trimouns talc deposit	168
4.3 High salinity fluid inclusions from Athabasca Basin uranium deposits	169
5. Discussion	170

5.1. Factors influencing the determination of Br	170
5.2. Implication for the origin of salinity in the studied fluids.....	171
6. Conclusion	173
References	175
Table captions	182
Figure captions.....	182
IV.B Application aux gisements d'Ag et polymétalliques (Imiter, Igoudrane, Bou Azzer, Roc Blanc) (Maroc)	193
I. Intérêt scientifique et état de l'art	194
II. Présentation du cadre d'étude	195
II.1 Contexte géologique de la région d'étude.....	195
II.2 Minéralisations rencontrées au sein des différents gisements	199
III. Typologie des fluides	201
IV. Résultats microthermométriques.....	204
V. Chimie des fluides: contenu cationique	207
V.1 Méthode et calibration de l'analyse de l'argent par LA-ICPMS.....	207
IV.2 Composition des fluides des gisements argentifères	212
V Discussion.....	216
V.1 Fluide minéralisateurs.....	216
V.2. Source des fluides	220
Conclusion	221
Bibliographie.....	223
IV.C Détermination des concentrations en terres rares-U dans les inclusions fluides du gisement de Mac Arthur River (Canada)	225
I intérêt scientifique et état de l'art	225
II Contexte géologique	227
III Identification et analyse de l'uranium et des terres rares dans les inclusions fluides.....	228
III.1 Mesure des faibles concentrations de terre rares	228
III.2 Courbe de calibrage.....	230
IV. Microthermométrie et méthode de calcul.....	231
V. Résultats.....	233
V.1 Composition du fluide: élément majeur, terres rares et uranium.....	233
V.2 Spectre de terres rares	237
VI Discussion.....	238
Conclusion	241

Bibliographie.....	242
Conclusion Générale.....	245
I. Synthèse des résultats.....	245
II. Perspectives.....	249
Annexe.....	251
A Publication co-auteur.....	253
B Laser à excimère	259
C Fonctionnement et protocole de LA-ICPMS.....	260
C.1 Guide de démarrage de LA-ICP-MS.....	260
C.2 Acquisition de données à LA-ICP-MS.....	267
C.3 Réglage des paramètres de LA-ICPMS.....	281
C.4 Paramétrage de l'ICPMS	286
D Composition des Nist SRM 610,612 et 614 et des standards SM faits au laboratoire G2R (en $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ pour les éléments traces et % poids pour les éléments majeurs).....	290
E Loi de Student-Fisher.....	292
F Paramètres de Pitzer	293
G: Manuel d'utilisation pour le logiciel	300

I Introduction : Objectifs scientifiques et état de l'art

I.1 Pourquoi analyser les fluides géologiques

Les fluides géologiques constituent un vecteur majeur du transport de matière et de chaleur de la croûte terrestre, particulièrement quand de grands volumes de fluides circulent à travers les roches. Ils peuvent dissoudre et précipiter de grandes quantités de minéraux et être à l'origine d'anomalies géochimiques élevées, comme le sont les gisements. D'autre part, deux grands enjeux majeurs auxquels sont confrontées les sociétés industrielles sont liés à une meilleure connaissance des facteurs qui favorisent le transport des éléments présents dans les fluides géologiques: la recherche de ressources minérales et énergétiques et le développement durable grâce au stockage dans les couches géologiques de déchets issus des réacteurs nucléaires ou des gaz associés à l'extraction ou à la combustion d'hydrocarbures. Il est donc essentiel de connaître la composition chimique des paléo-circulations, leur évolution spatiale et temporelle dans le segment de croûte qui les contient. Les objets qui recèlent cette information sont les inclusions fluides ou petites cavités intra-cristallines qui ont échantillonné le fluide. Ces inclusions sont les témoins des fluides ayant percolé dans les roches (*e.g.*, Roedder 1984). Un minéral contient habituellement plusieurs générations d'inclusions d'âge et de composition différentes car associées à des événements géologiques distincts.

La modélisation géochimique de l'état de saturation des fluides et l'identification des processus tels que les mélanges, l'immiscibilité, la dissolution et la précipitation de minéraux requiert une l'analyse complète des constituants tels que anions, cations, gaz dissous. De plus, les isotopes stables peuvent être des traceurs des différences étapes des circulations fluides avant qu'elles n'atteignent leur site de piégeage ultime. Les traceurs conservatifs, tels que les halogènes, enregistrent la signature de la source initiale des fluides. Les anions peuvent aussi

être les témoins des ligands qui transportent les métaux tandis que d'autres ions enregistrent les interactions fluides-roches.

Pour obtenir toutes ces données, il est nécessaire de combiner un nombre important de techniques analytiques car chacune ne donne des informations que sur un nombre spécifique de composants.

II.2 Historique des méthodes

Durant les dernières décennies, des progrès significatifs ont été faits pour un grand nombre de techniques analytiques : Spectroscopie Raman (Dubessy et al., 1989, 2001) LIBS (Boiron et al., 1991, Fabre et al., 1999) LA-ICP-MS (Audetat et al., 1998, Heinrich et al., 2004), SXRF (Philippot et al., 1998; 2000; 2001; Cauzid et al., 2004.... La plupart de ces techniques sont complémentaires car elles donnent des informations différentes qui regroupaient permettent d'avoir des réponses sur le transfert de masse contrôlé par les circulations fluides, la composition isotopique et les conditions P-T de circulation. On peut résumer les informations données comme suit: spectroscopie Raman (gaz, ions poly-atomiques, pH, fO₂, fS₂) ; LIBS (cations majeurs et quelques traces) ; LA-ICP-MS (majeurs, traces, et métaux) ; techniques utilisant le rayonnement synchrotron (fluorescence X, SXRF : éléments depuis S jusqu'à U, et absorption, XAFS et EXAFS: spéciation de certains éléments). On peut distinguer dans ces méthodes deux grandes familles : les techniques non destructives et les techniques destructives.

II.2.a Techniques non destructives

II.2.a.1 Spectroscopie Raman

L'effet Raman résulte de l'interaction des photons d'une source de lumière monochromatique (un laser le plus souvent) avec les molécules de l'échantillon. La technique de spectroscopie Raman étudie des transitions vibrationnelles (déplacement en nombre d'ondes= 0 à 4000 cm^{-1}) à partir du processus de diffusion inélastique de la lumière. La spectroscopie Raman permet de déterminer les édifices polyatomiques présents dans les inclusions fluides sous forme de phase gazeuse, liquide ou solide en observant la vibration des liaisons entre atomes d'une molécule. Les premières analyses sur des inclusions fluides naturelles ont été publiées par Rosasco et al., 1975 et Dhamelincourt and Schubnel, 1977. Les études de Kerkhof et al., 1988b et Dubessy et al., 1989 ont permis de mieux comprendre respectivement les propriétés des fluides dans les systèmes CO-CH-N et C-O-H-N-S. L'identification d'anions (SO_4^{2-} et HS^-) et de cations (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et Fe^{2+}) par spectroscopie Raman a également fait l'objet d'études (e.g., Dubessy et al., 1989,...).

II.2.a.2 Spectrométrie de fluorescence X, synchrotron (SXRF)

La spectrométrie de fluorescence X est une méthode d'analyse basée sur une propriété physique de la matière. Sous un bombardement de rayons X, la matière va réémettre de l'énergie. Le spectre obtenu est caractéristique de la composition de l'échantillon, la composition élémentaire peut ainsi être déduite. Cette technique analytique a été utilisée dans l'étude de la composition des inclusions fluides pour la première fois par Frantz *et al.*, 1988. Le principal problème de cette technique est la quantification des éléments présents dans les inclusions fluides. La profondeur et la forme des inclusions (e.g., Mavrogenes et al., 1995 ;

Romano et al., 1998) peuvent affecter fortement les résultats obtenus. Différentes études ont permis d'améliorer la quantification par SXRF en utilisant des méthodes de calibrages empiriques (Philippot *et al.*, 1998) et des simulations basées sur la méthode de Monte Carlo (Rickers *et al.*, 2004). Il est possible d'estimer les concentrations pour divers éléments par l'interpolation et l'extrapolation de courbes de calibrages.

Un désavantage majeur de cette technique par rapport à toutes les autres et la difficulté d'accès à un synchrotron ajouté au fait que les échantillons nécessitent une préparation minutieuse (polissage très fin de la surface, inclusions fluides très proche de la surface). Enfin l'irradiance élevée du rayonnement X peut aussi conduire à modifier la spéciation moléculaire dans le système C-O-H-N-S.

II.2.b Techniques destructives

II.2.b.1 Technique destructive globale: Ecrasement -lessivage

L'analyse du contenu ionique des inclusions fluides a débuté par l'écrasement et lessivage des cristaux de quartz produisant un lixiviat analysé ensuite par diverses techniques. Ainsi cette technique a été pour la première fois utilisée pour déterminer la concentration en métal contenu dans les inclusions fluides (Czamanske et al., 1963). Un certain nombre d'améliorations ont permis de déterminer les éléments présents dans les inclusions ainsi que la composition isotopique (e.g., Bottrell et al., 1988 ; Banks et al., 1991 ; Pettke & Diamond, 1995). Cette technique consiste en un écrasement de l'échantillon étudié dans le but de récupérer une quantité de fluide suffisamment importante pour être analysée ensuite par diverses techniques selon les éléments que l'on souhaite déterminer : Na, K, Ca, Mg, Ba, B, Li, Sr, Fe et Mn sont analysés par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) ; Pb Zn Fe et Mn

par spectrométrie d'absorption atomique ; Cl et Br par chromatographie ionique (Banks et al., 1991).

La principale limitation de cette technique provient du mélange de plusieurs générations de fluides lors de l'écrasement. Pour avoir une meilleure compréhension des différents fluides présents dans un échantillon, des analyses ponctuelles sont requises.

II.2.b.2 Techniques destructives ponctuelles

Le besoin de pouvoir choisir et analyser les inclusions de manière individuelle a entraîné l'émergence de nouvelles techniques dites destructives couplées à un système d'observation optique (microscope). Les premières techniques analytiques in situ pour l'analyse d'inclusions fluides individuelles ont été réalisées par des méthodes destructives e.g., d'ablation laser (Tsui & Holland 1979, Bennett & Grant 1980, Deloule & Eloy 1982) ou par spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS ; Nambu & Sato 1981). Le développement de techniques permettant l'analyse d'inclusions fluides individuelles est née du besoin d'avoir des informations sur les multiples générations de fluides contenues dans un même échantillon.

II.2.b.3 Spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS)

La spectrométrie de masse à ionisation secondaire (SIMS) consiste à bombarder la surface de l'échantillon (placé dans une chambre à vide) à analyser avec un faisceau d'ions habituellement O^- , O^+ , Ar^+ ou Cs^+ . L'impact énergétique permet à la surface d'émettre des particules. L'intensité du signal mesuré est proportionnelle à la concentration. Théoriquement tous les éléments et leurs isotopes pourraient être analysés par SIMS. L'intensité des

particules Les premières analyses sur des inclusions fluides ont été réalisées par Nambu et al. (1977), Nambu & Sato (1981) et Sato et al. (1984). Les études ensuite ont mis en évidence la possibilité de déterminer les concentrations des éléments majeurs dans les inclusions (e.g., Diamond et al., 1989). Cette technique a été abandonnée car le temps d'analyse est long et le repérage des objets est difficile dans la configuration des microsondes de l'époque.

II.2.b.4 Spectroscopie d'émission optique (LIBS)

Les premiers travaux utilisant un laser pour analyser des inclusions fluides ont été réalisés par Tsui & Holland (1979) et Bennett & Grant (1980). Le laser permet d'ouvrir et de vaporiser l'inclusion fluide créant un plasma. Ce dernier est excité par une décharge électrique créée par deux électrodes placées près de l'échantillon. De nombreuses améliorations et innovations (pour les détecteurs et les lasers) ont abouti à l'analyse de cations monoatomiques dans les inclusions individuelles. Une deuxième étape de l'utilisation de la spectroscopie d'émission optique a consisté à utiliser le laser d'ablation ouvrant la cavité de l'inclusion comme radiation excitatrice transformant le contenu de l'inclusion fluide en un plasma à 10000 K environ. Ce dernier émet des radiations caractéristiques des éléments qu'il contient. D'abord ce sont les spectres correspondants aux éléments majeurs qui ont été observés : Ca, Mg, Na et K (Boiron et al., 1991). Ensuite même des éléments présents sous forme de traces dans les inclusions ont pu être quantifiés : Li, Ba et Sr (Fabre et al., 2002). Les limites de détection pour les éléments traces sont inférieures à la dizaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$.

II.2.b.5 Ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICPMS)

Les premiers tests d'une ablation laser couplée avec ICPMS ont été effectués par Shepherd & Chenery (1995) et Moissette et al., (1996). Cette étude montre la possibilité d'utiliser cette technique pour quantifier les éléments des inclusions fluides (figure 1) présents dans des quartz. Les intensités observées par ablation d'une inclusion étant suffisant pour en déterminer précisément les concentrations des éléments majeurs et traces.

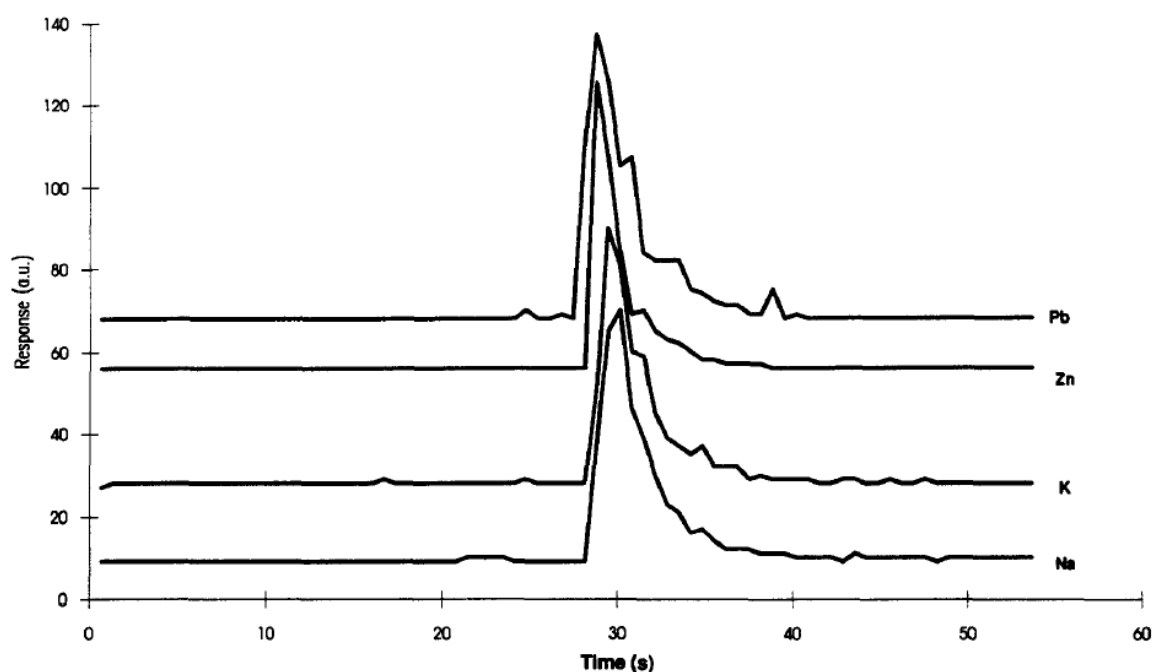


Figure 1 Spectre de masse d'intensités de plusieurs éléments obtenus par ablation d'une inclusion aqueuse de 30 μm de diamètres. (Sheperd & Chenery, 1995)

Après cette première évaluation, plusieurs études ont porté sur des axes différents mais avec le même objectif : améliorer la qualité des résultats obtenus par LA-ICPMS.

- (i) Méthode de calcul (Longerich et al., 1996). Dans cette étude, les notions de standard externes et standards internes sont abordées. Pour déterminer les concentrations des éléments étudiés, il est nécessaire de connaître un standard interne. Le standard

interne est le plus souvent un élément majeur de l'inclusion déterminé grâce à l'analyse microthermométrie des inclusions. Le standard externe, un solide (verre du National Institute of Standards and Technology: Nist SRM habituellement) ou un liquide (solution aqueuse), permet de déterminer la sensibilité de LA-ICPMS.

Une équation pour calculer les concentrations des éléments traces et les limites de détection (LDD) est également développée dans cette étude.

(ii) Laser : Plusieurs types des lasers différents sont expérimentés (Günther et al. , 1997 ; Guillon et al., 2003). Il ressort de ces comparaisons que le laser de type excimère nanoseconde (annexe B) avec la plus faible longueur d'onde 193 nm produit le fractionnement chimique le plus faible.

(iii) Plusieurs avancées ont été réalisées au niveau du spectromètre à torche à plasma (ICPMS). L'utilisation d'une cellule de collision-réaction (Hattendorf et Gunther 2000; Günther et al., 2001) utilisant différents gaz (H_2 , He ou Ne) a permis de réduire très fortement certaines interférences (comme $^{40}Ar^+$ ou $^{56}ArO^+$) et ainsi de pouvoir mesurer certaines masses tels que $^{40}Ca^+$ et $^{56}Fe^+$.

La mise au point d'un mélangeur He-Ar situé juste avant la torche à plasma de l'ICPMS a amélioré la sensibilité de cet appareil (Günther & Heinrich, 1999).

(iv) Un protocole expérimental pour l'analyse des éléments majeurs et traces contenus dans les inclusions fluides a été mis en place par Günther et al. (1997). La possibilité de faire une calibration en associant des standards solide et liquide a été démontré par Günther et al., (1998), ceci est un point important car il va permettre d'effectuer facilement des courbes de calibrations pour tous les éléments analysés sur 4 ordres de grandeur.

Cette première période est suivie des premières caractérisations de différents types de fluides. La première reconstitution géochimique de fluides par LA-ICPMS a été réalisée par Audétat et al., (1998) sur les paléofluides associés à un gisement d'étain). Puis des séries d'applications sur des fluides hydrothermaux-magmatiques (*e.g.*, Heinrich et al., 1999; Ulrich et al., 2002; Audétat & Pettke 2003; Rusk et al., 2004; Stoffel et al., 2004; Landtwing et al., 2005; Hanley et al., 2005a; Banks et al., 2007 ; Klemm et al., 2007, 2008), des fluides métamorphiques (*e.g.*, Klemm et al., 2004) et des fluides de bassins sédimentaires (*e.g.*, Lüders et al., 2005, Richard et al., 2011) ont été réalisées.

La méthode analytique et le protocole utilisés pour déterminer les concentrations des éléments majeurs et traces dans ces différentes types d'inclusions fluides analysés a peu changé et repose sur l'approche présentée par Günther et al., (1998). L'utilisation d'analyse d'inclusions synthétiques de concentrations connues (Heinrich et al, 2003; Allan et al., 2005) a permis de démontrer la précision des analyses par LA-ICPMS. Allan et al., (2005) présente également deux types de méthodes de calcul: balance des charges et la balance des masses (Heinrich et al., 1992). Le ^{23}Na est le plus souvent utilisé comme standard interne dans ces méthodes de calcul. Celles-ci ne reposent pas sur des bases thermodynamiques. Les équations régissant ces méthodes se basent sur des équations empiriques associées à l'équation de neutralité électrique. Il existe une troisième méthode de calcul (moins utilisée) basée sur la détermination directe du ^{35}Cl par LA-ICPMS (*e.g.*, Stoffel et al., 2008 ; Wilkinson et al, 2009). Le ^{35}Cl est moins souvent utilisé comme standard interne dans les analyses en raison de son faible taux d'ionisation dans la torche à plasma et donc d'un signal de masse peu intense.

L'analyse par LA-ICPMS se démocratisant en géosciences, de nouvelles applications liées aux inclusions virent le jour :

- Détermination expérimentale de la solubilité des métaux dans des fluides en utilisant la technique des inclusions fluides synthétiques pour piéger le fluide expérimental à l'équilibre avec une phase minérale (Au: Loucks & Mavrogenes, 1999, Simon et al., 2005 ; PGE: Hanley et al., 2005b ; Sn: Duc-Tin et al., 2007 ; Fe: Simon et al., 2004). Dans toutes ces études, des inclusions synthétiques sont ablatées et analysés par LA-ICPMS.
- Analyses des inclusions fluides de type métamorphiques-haute pression provenant de cas naturel (*e.g.*, Scambelluri et al., 2004) ou d'expérimentations pour mieux comprendre la mobilité des éléments dans des sédiments (*e.g.*, Spandler et al., 2007).

Plus récemment des analyses d'inclusions fluides dans différents types de matrice (sphalérite, calcite...) ont été réalisées (*e.g.*, Halter et al., 2002; Pettke et al., 2004; Halter et al., 2004 ; Stoffel et al., 2008; Wilkinson et al., 2009; Kouzmanov et al., 2010). Halter et al., 2002 propose un protocole de traitement du signal pour réussir à corriger le signal de l'inclusion fluide du signal de la matrice. Cette première étude a ouvert la voie à une analyse des inclusions dans les minéraux opaques en démontrant la possibilité d'obtenir des spectres où les intensités mesurées se distinguent suffisamment du fond (de la matrice).

De nouveaux développements techniques tels que le laser femtoseconde qui permet de diminuer le fractionnement (Glaus et al., 2010) ou des avancées au niveau de l'ICPMS (Guillong et al., 2011) et leurs implications sur l'analyse d'objets géologique.

La technique LA-ICPMS présente plusieurs avantages par rapport aux autres méthodes destructives (SIMS or LIBS). Les limites de détection sont faibles (de l'ordre du $\mu\text{g.g}^{-1}$) (figure 2; Heinrich et al., 2003) et meilleure que celles du LIBS hormis pour les éléments présentant une émission résonnante où elles sont similaires. L'analyse par LA-ICPMS d'une inclusion fluide permet d'observer pratiquement tous les éléments présents dans le tableau périodique des éléments avec une bonne limite de détection. En revanche, une des contraintes par rapport à la spectrométrie par émission optique est la nécessité de choisir au plus une vingtaine d'éléments.

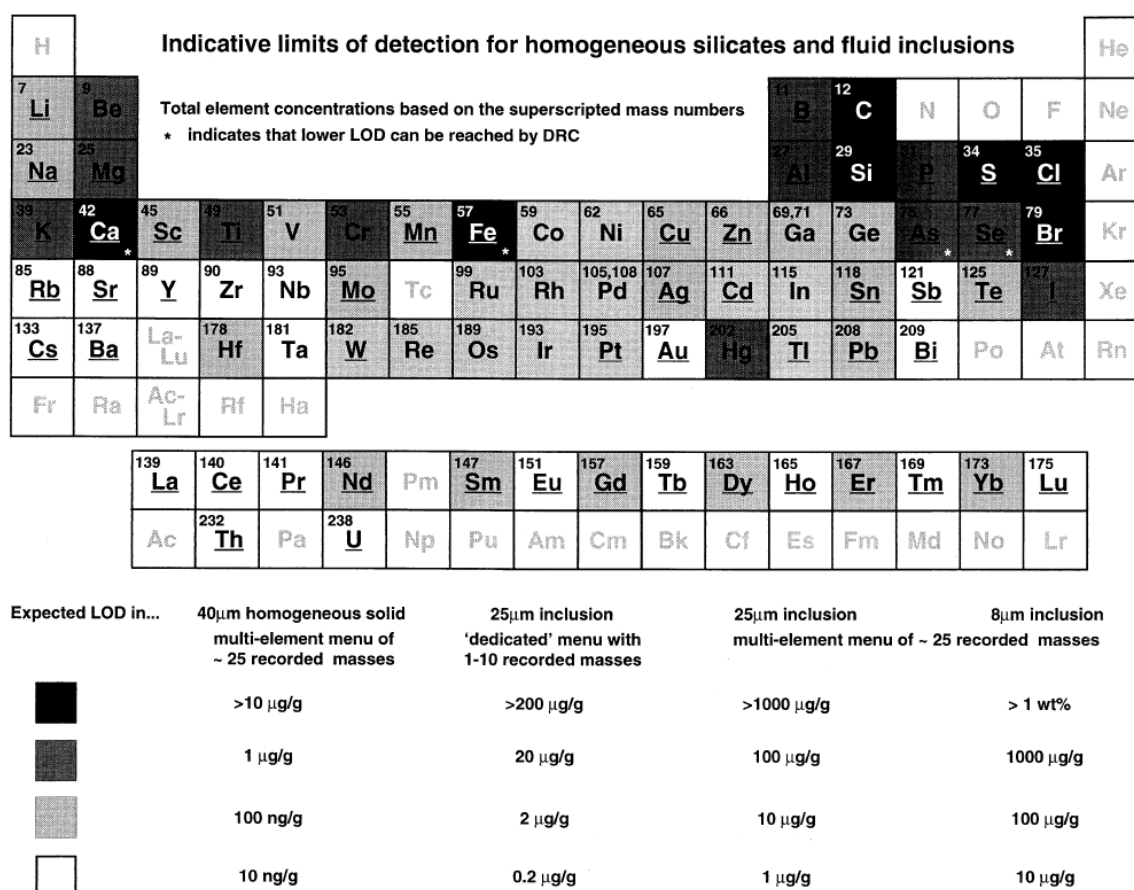


Figure 2 : cette figure présente le tableau périodique des éléments et indique par un code couleur les limites de détection attendues pour chaque élément suivant la taille de l'inclusion et le nombre d'éléments analysés. Ce tableau n'est valable que pour les inclusions naturelles ou synthétiques présents dans un quartz. (Heinrich et al., 2003)

Un autre avantage important de la technique LA-ICPMS par rapport au SIMS et au LIBS est qu'il permet d'optimiser de manière indépendantes les deux processus suivant : (i) la taille de l'ablation (mais on pourrait monter un dispositif LIBS avec un excimère), (ii) la production des ions. Dans le cas des deux autres techniques (e.g., SIMS ou LIBS) la production des ions ou l'émission du plasma est directement liée à l'ablation. Cette optimisation du laser et de l'ICPMS permet de réduire fortement les effets de la matrice. Pettke et al., 2006 discute de la nécessité de faire une calibration de la matrice en comparant les résultats obtenus pour différentes techniques analytiques. Cette calibration est essentielle pour les analyses SIMS et recommandée pour les analyses par microsonde de Castaing (EPMA), alors que pour les analyses LA-ICPMS il est possible de s'en passer.

I.3 Objectifs et plan de la thèse

Un équipement d'ablation laser couplée à un ICP-MS a été installé dans les locaux de l'UMR G2R (7566) de la fédération EST en janvier 2009. Ce nouvel équipement représente le pilier central de la thèse autour duquel trois objectifs viennent s'articuler : (i) La calibration et la prise en main cette technique analytique doivent être faites rapidement pour que LA-ICPMS soit opérationnelle. (ii) L'amélioration du traitement des données issues de LA-ICPMS. Actuellement aucune des méthodes de calcul des compositions des inclusions fluides existantes ne nous a paru satisfaisante car elles ne s'appuient sur aucune base thermodynamique. La réalisation d'une nouvelle méthode de calcul basée sur le modèle thermodynamique de Pitzer (Pitzer, 1973) a été l'objet d'une partie importante de ce travail. (iii) Le troisième point concerne l'étude de fluides géologiques provenant de différents types de cibles naturelles. Une approche originale a été privilégiée avec l'étude de fluide

argentifère, la détermination des rapports Cl/Br et des contenus en terres rares dans les fluides.

I.3.a La calibration de LA-ICPMS

Dans cette partie, nous nous sommes tout d'abord efforcés de bien comprendre le fonctionnement et la réponse de LA-ICPMS. Des études sur la répétabilité, la reproductibilité et les réglages des différents paramètres (Flux de gaz, paramètre de l'ICP, paramètre du laser) ont été réalisées. Ce travail de chimométrie nous a permis de définir des protocoles expérimentaux capables de répondre aux différents besoins lors de l'analyse d'échantillons différents. Enfin les courbes de calibration pour les éléments étudiés ont été réalisées.

I.3.b Méthode de calcul

Ce chapitre se divise en deux parties qui sont intrinsèquement liées :

- La mise en œuvre d'une nouvelle méthode de calcul basée sur le modèle thermodynamique de Pitzer. Cette méthode de calcul est applicable pour les inclusions de salinité inférieure à 23.2% eq. Wt.. NaCl. Cette étude a fait l'objet d'une publication (soumise à *Geochimica and Cosmochimica Acta*). Les différents types de validation y sont présentés. Le traitement des données obtenues par LA-ICPMS est également développé. Un double traitement basé sur une analyse des erreurs analytiques inclusion par inclusion et sur le traitement statistique d'une population est proposée.
- Le développement d'un programme informatique (LASP). Ce programme a été développé à l'aide de logiciels libres et fonctionne sous Windows 2000 jusqu'à Seven. Il est rapidement apparu nécessaire de se munir d'un logiciel car le traitement

des données directement dans les fichiers bruts étaient trop longs. Le logiciel LASP a fait l'objet d'une publication (soumission à Computer Geosciences).

I.3.c Applications géochimiques

Ce chapitre se divise en trois parties portant sur :

- La possibilité d'obtenir les rapports Cl/Br grâce à LA-ICPMS est apparue. Quelques travaux (Stoffel et al., 2004, 2008; Seo et al., 2011) ont montré déjà la possibilité d'obtenir le Br à l'aide de LA-ICPMS mais aucune publication ne proposait de méthodes de calcul satisfaisantes. Dans cette étude, deux méthodes différentes selon la salinité du fluide ont été développées. La concentration en Br est calculée à l'aide de la courbe de calibrage pour cet élément. Enfin, trois cas distincts sont étudiés (fentes alpines, gisement de talc de Trimouns et gisement uranifère du bassin de l'Athabasca) et les contenus en Br ont pu être déterminés pour chacune des cibles.

Cette partie permet de mettre en avant l'intérêt de l'utilisation de LA-ICPMS dans la recherche de l'origine des paléofluides. Cette étude a également fait l'objet d'une publication (soumission à *Géochimica and Cosmochimica Acta*).

- Les fluides des différents gisements argentifères de l'Anti Atlas marocain (Igoudrane, Roc Blanc, Imiter) ont fait l'objet d'une étude approfondie de la chimie des fluides associés au dépôt de l'Ag.
- Les terres rares dans les fluides des gisements uranifères du bassin de l'Athabasca. Plusieurs tests ont été effectués pour déterminer la faisabilité de l'analyse des terres rares dans les fluides. Les gisements d'U du bassin de l'Athabasca ont été choisis car les minéralisations d'U présentent de fortes concentrations en terres rares. Il a été mené en parallèle une étude sur les spectres de terres rares dans les minéralisations d'U (Mercadier et al., 2011).

Bibliographie

- Allan M.M., Yardley B.W.D., Forbes L.J., Shmulovich K.I., Banks D.A. and Shepherd T.J. (2005) Validation of LA-655 ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* **90**, 1767-1775.
- Audétat A., Günther D. and Heinrich C.A. (1998) Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science* **279**, 2091-2094. 659
- Audétat A., Günther D. and Heinrich C.A. (2000). Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized mole granite (Australia): *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 662 3373-3393.
- Audétat, A. & Pettke, T. (2003): The magmatic– hydrothermal evolution of two barren granites: A melt and fluid inclusion study of the Rito del Medio and Canada Pinabete plutons in northern New Mexico (USA). *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 97-121
- Banks, D.A., Davies, G.R., Yardley, B.W.D., McCaig, A.M. & Grant, N.T. (1991): The chemistry of brines from an Alpine thrust system in the Central Pyrenees: An application of fluid inclusion analysis to the study of fluid behavior in orogenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1021-1030.
- Banks, D.A., Rice, C., Steele, G., Boyce, A. & Fallick, T. (2007): The formation of the world's largest silver deposit, Cerro Rico, Bolivia. Abstract. Biennial Conference ECROFI XIX, Bern, Switzerland, 17-20 July, p. 72.
- Boiron, M.C., Dubessy, J., Andre, N., Briand, A., Lacour, J.L., Mauchien, P., Mermet, J.M. (1991) Analysis of mono-atomic ions in individual fluid inclusions by laser-produced plasma emission spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **55** (3), pp. 917-923
- Bennett, J.N. & Grant, J.N. (1980): Analysis of fluid inclusions using a pulsed laser micro-probe. *Mineral. Mag.* **43**, 945-947.
- Bottrell, S.H., Yardley, B.W.D. & Buckley, F. (1988): A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes. *Bull. Minéral.* **111**, 279-290.
- Cauzid, J., Philippot, P., Somogyi, A., Simionovici, A., Bleuet, P. (2004) Quantification of single fluid inclusions by combining synchrotron radiation-induced μ -X-ray fluorescence and transmission. *Analytical Chemistry* **76** (14), pp. 3988-3994
- Czamanske, G.K., Roedder, E. & Burns, F.C.(1963): Neutron activation analysis of fluid inclusions for copper, manganese, and zinc. *Science* **140**, 401-403.
- Deloule, E. & Eloy, J.F. (1982): Improvements of laser probe mass-spectrometry for the chemical analysis of fluid inclusions in ores. *Chem. Geol.* **37**, 191-202.
- Diamond L.W., Marshall D.D., Jackman J.A., Skippen G.B. (1989) Elemental analysis of individual fluid inclusions in minerals by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS): Application to cation ratios of fluid inclusions in an Archaean mesothermal gold-quartz vein. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 545-552
- Dubessy, J., Poty, B., Ramboz, C. (1989) Advances in C-O-H-N-S fluid geochemistry based on micro-Raman spectrometric analysis of fluid inclusions *European Journal of Mineralogy* **1** (4), pp. 517-534

- Dubessy, J., Buschaert, S., Lamb, W., Pironon, J., Thiéry, R. (2001) Methane-bearing aqueous fluid inclusions: Raman analysis, thermodynamic modelling and application to petroleum basins *Chemical Geology* **173** (1-3), pp. 193-205
- Duc-Tin, Q., Audétat, A. & Keppler, H. (2007): Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700 degrees C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3323-3335.
- Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., Moissette, A. (1999) Determination of ions in individual fluid inclusions by laser ablation optical emission spectroscopy: Development and applications to natural fluid inclusions. *Journal of analytical atomic spectrometry* **14** (6), pp. 913-922
- Fabre C., Boiron M. C., Dubessy J., Cathelineau M. and Banks D. A. (2002). Paléofluid Chemistry of a single fluid vent: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Monc-Blanc). *Chem. Geol.*, **182**, 249-264.
- Glaus, R., Kaegi, R., Krumeich, F., Günther, D. (2010) Phenomenological studies on structure and elemental composition of nanosecond and femtosecond laser-generated aerosols with implications on laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* **65** (9-10), 812-822
- Guillong, M., Horn, I., Günther, D. 2003. A comparison of 266nm, 213nm and 193nm produced from a single solid state Nd:YAG laser for laser ablation ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.*; **18**; 1224-1230
- Guillong, M., Danyushevsky, L., Walle, M., Raveggi, M. (2011) The effect of quadrupole ICPMS interface and ion lens design on argide formation. Implications for LA-ICPMS analysis of PGE's in geological samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26** (7), pp. 1401-1407
- Günther, D., Frischnecht, R., Müschenborn, H.-J., Heinrich, C. A., 1997. Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-CP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresenius J Anal Chem*, **359**: 390-393
- Günther, D., Frischnecht, R., Heinrich, C.A. & Kahlert, H.J. (1997): Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm excimer laser for laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry microanalysis of geological materials. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **12**, 939-944.
- Günther, D., Audétat, A., FRISCHKNECHT, R. & HEINRICH, C.A. (1998): Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **13**, 263-270.
- Günther, D. & Heinrich C.A. (1999): Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier – plenary lecture. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **14**, 1363-1368.
- Günther D., Hattendorf, B. & Audétat, A. (2001): Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **16**, 1085-1090.
- Halter, W.E., Pettke, T., Heinrich, C.A. & Rothen -Rutishauser, B. (2002): Major to trace element analysis of melt inclusions by laser ablation ICP-MS: methods of quantification. *Chem. Geol.* **183**, 63-86.
- Halter, W.E., Pettke, T. & Heinrich, C.A. (2004): Laser-ablation ICP-MS analysis of silicate and sulfide melt inclusions in an andesitic complex I: analytical approach and data evaluation. *Contrib. Min. Petrol.* **147**, 385-396.

- Hanley, J.J., Mungall, J.E., Pettke, T., Spooner, E.T.C. & Bray, C.J. (2005a): Ore metal redistribution by hydrocarbon–brine and hydrocarbon–halide melt phases, North Range footwall of the Sudbury Igneous Complex, Ontario, Canada. *Mineralium Deposita* **40**, 237–256.
- Hanley, J.J., Pettke, T., Mungall, J.E. & Spooner, E.T.C. (2005b): The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800 degrees C: A laser ablation ICP–MS pilot study of synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(10), 2593–2611.
- Hattendorf, B. & Günther, D. (2000): Characteristics and capabilities of an ICP–MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **15**,
- Heinrich C.A., Ryan C.G., Mernagh T.P. and Eadington P.J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.* **87**, 1566–1583.
- Heinrich C.A., Günther D., Audétat A., Ulrich T., & Frischknecht R. (1999): Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology* **27**, 755–758.
- Heinrich, C.A., Pettke, T., Halter, W.E., Aigner-Torres, M., Audétat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M. & Horn, I. (2003): Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma massspectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3473–3497.
- Klemm, L., Pettke, T., Graeser, S., Mullis, J. & Kouzmanov, K. (2004): Fluid mixing as the cause of sulphide precipitation at Albrunpass, Binn Valley, Central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.* **84**, 189–212.
- Klemm, L. M., Pettke, T., Heinrich, C.A. & Campos, E. (2007): Hydrothermal evolution of the El Teniente deposit, Chile: Porphyry Cu–Mo ore deposition from low-salinity magmatic fluids. *Econ. Geol.* **102**, 1021–1045.
- Klemm, L.M., Pettke, T. & Heinrich, C.A. (2008): Fluid and source magma evolution of the Questa porphyry Mo deposit, New Mexico, USA. *Mineralium Deposita*.
- Kouzmanov, K., Pettke, T., Heinrich, C.A. (2010) Direct analysis of pre-precipitating fluids: Combined IR microscopy and LA-ICP-MS study of fluid inclusions in opaque ore minerals. *Economic Geology* **105** (2), pp. 351–373
- Landtwing, M.R., Pettke, T., Halter, W.E., Heinrich, C.A., Redmond, P.B., Einaudi, M.T. & Kunze, K. (2005): Copper deposition during quartz dissolution by cooling magmatic hydrothermal fluids: The Bingham porphyry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 229–243.
- Longerich, H.P., Jackson, S.E. & Günther, D. (1996): Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometric transient signal data acquisition and analyte concentration calculation. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **11**, 899–904.
- Loucks, R.R. & Mavrogenes, J.A. (1999): Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. *Science* **284**, 2159–2163.
- Lüders, V., Reutel, C., Hoth, P., Banks, D.A., Mingram, B. & Pettke, T. (2005): Fluid and gas migration in the North German Basin: fluid inclusion and stable isotope constraints. *Intl. J. Earth Sci.* **94**, 990–1009.
- Mavrogenes, J.A., Bodnar, R. J., Anderson, A.J., Bait, S., Sutton, R., Rivers, M.L. (1995): Assessment of the uncertainties of quantitative elemental analysis of individual fluid inclusions using synchrotron X-ray fluorescence (SXRF). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**, 3987–3995.

- Mercadier J., Michel Cuney, Philippe Lach, Marie-Christine Boiron, Jessica Bonhoure, Antonin Richard, Mathieu Leisen and Philippe Kister (2011) Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature
- Nambu M., Sato T., Hayakawa N., Ohmori Y. (1977) On the micro-analysis of fluid inclusions with the ion microanalyzer (abstr.). *Mining geology (Japan)* **27**, 40 (In Japanese; English summary in *Fluid Incl. Res.*, *Proc. COFFI* **10**, 326-329).
- Nambu M. & Sato T. (1981) The analysis of fluid inclusions in The microgram range with an ion microanalyzer. *Bull. Minéral.* **104**, 827-833.
- Pettke, T. & Diamond, L.W. (1995): Rb–Sr isotopic analysis of fluid inclusions in quartz: Evaluation of bulk extraction procedures and geochronometer systematics using synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4009- 4027.
- Pettke, T., Halter, W.E., Webster, J.D., Aigner-Torres, M. & Heinrich, C.A. (2004): Accurate quantification of melt inclusion chemistry by LA–ICPMS: a comparison with EMP and SIMS and advantages and possible limitations of these methods. *Lithos* **78**, 333-361.
- Philippot, P., Menez, B., Chevallier, P., Gibert, F., Legrand, F., Populus, P. (1998) Absorption correction procedures for quantitative analysis of fluid inclusions using synchrotron radiation X-ray fluorescence. *Chemical Geology* **144** (1-2), pp. 121-136
- Philippot, P., Ménez, B., Simionovici, A., Chabiron, A., Cuney, M., Snigirev, A., Snigireva, I. (2000) X-ray imaging of uranium in individual fluid inclusions. *Terra Nova* **12** (2), pp. 84-89
- Philippot, P., Ménez, B., Drakopoulos, M., Simionovici, A., Snigirev, A., Snigireva, I. (2001) Mapping trace-metal (Cu, Zn, As) distribution in a single fluid inclusion using a third generation synchrotron light source. *Chemical Geology* **173** (1-3), pp. 151-158
- Pitzer K.S (1973) Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **77**, 759 268-277.
- Richard A., Banks D. A., Mercadier J., Boiron M. C., Cuney M. and Cathelineau M. (2011) An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ study of fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 2792-2810.
- Rusk, B.G., Reed, M.H., Dilles, J.H., Klemm, L.M. & Heinrich, C.A. (2004): Compositions of magmatic hydrothermal fluids determined by LA–ICP–MS of fluid inclusions from the porphyry copper–molybdenum deposit at Butte, MT. *Chem. Geol.* **210**, 173-199.
- Sato T., Omori Y., Nambu M. (1984) Quantitative analysis of metallic ions associated with fluid inclusion. In *Secondary Ion Mass Spectrometry-SIMS IV* (eds Benninhoven, Okano J., Shimizu R., Werner H.W.). 471-474 Springer-Verlag.
- Scambelluri, M., Muntener, O., Ottolini, L., Pettke, T.T. & Vannucci, R. (2004): The fate of B, Cl and Li in the subducted oceanic mantle and in the antigorite breakdown fluids. *Earth Planet. Sci. Lett.* **222**, 217-234.
- Seo J.H., Guillong M., Aerts M., Zajacz Z., Heinrich. C.A., (2011) Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA–ICP-MS, *Chem. Geol.*

- Shepherd, T.J. & Chenery, S.R. (1995): Laser ablation ICP–MS elemental analysis of individual fluid inclusions – an evaluation study. *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 3997-4007.
- Simon, A.C., Pettke, T., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Heinrich, C.A. (2004): Magnetite solubility and iron transport in magmatic–hydrothermal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4905-4914.
- Simon, A.C., Frank, M.R., Pettke, T., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Heinrich, C.A. (2005): Gold partitioning in melt–vapor–brine systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3321-3335.
- Spandler, C., Pettke, T., Berger, A., Ulmer, P. & Magee, C. (in preparation): Reference element concentrations of NIST SRM 610 and 612 glasses: Consistency evaluation and new constraints on high field strength element data.
- Stoffell, B., Wilkinson, J.J. & Jeffries, T.E. (2004): Metal transport and deposition in hydrothermal veins revealed by 213nm UV laser ablation microanalysis of single fluid inclusions. *Am. J. Sci.* **304**, 533-557.
- Stoffell B., Appold M.S., Wilkinson J.J., McClean N.A. and Jeffries T.E. (2008) Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing Brines from the Tri-State and Northern Arkansas districts determined by LA-ICPMS microanalysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.* **103**, 1411-1435.
- Tsui, T.F. & Holland, H.D. (1979): Analysis of fluid inclusions by laser microprobe. *Econ. Geol.* **74**, 1647-1653.
- Ulrich, T., Günther, D. & Heinrich, C.A. (2002): Evolution of a porphyry Cu–Au deposit, based on LA–ICP–MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Econ. Geol.* **97**, 1888- 1920.
- Wilkinson, J.J., Stoffell, B., Wilkinson, C.C., Jeffries, T.E., Appold, M.S. (2009) Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science* 323 (5915), pp. 764-767

II Description du système d'analyse d'ablation laser ICPMS, calibrage et protocole expérimental

II.1 Description de l'appareil

L'équipement d'ablation laser couplée à l'ICP-MS installé dans les locaux de l'UMR G2R (7566) de la fédération EST, consiste en un système d'ablation laser de type MicroLas Pro ArF 193nm, d'un système de focalisation du laser et d'une cellule d'ablation à flux d'hélium contrôlé (figure 1). Ce système est relié à un spectromètre de masse de type Agilent série 7500 quadripolaire, équipé d'une cellule de collision-réaction.



Figure 1: Ablation laser ICP-MS installé dans l'UMR G2R. On distingue le laser d'ablation (MicroLas) le microscope permettant de focaliser le laser et de contrôler le diamètre d'ablation. L'ICP-MS (série 7500, Agilent) est situé au dernier plan.

II.1.a Laser ArF 193nm et optique

Le Système d'ablation laser choisi est un laser Excimer ArF de longueur d'onde 193 nm. En effet, une comparaison entre les trois longueurs les plus utilisées pour le laser d'ablation (193, 213 et 266 nm) a été effectuée par Günther et al.,(1997); Guillong et al., (2003). Ces auteurs ont montré que plus la longueur d'onde des radiations lasers est courte, plus nombreuses sont les particules de petites tailles à être transférées dans le plasma induit par l'ablation de silicates en raison de la plus faible pénétration de la radiation du laser. Ceci permet d'avoir une meilleure stabilité du signal ICP-MS et de plus faibles variations de l'intensité du signal de masse.

Le rayonnement laser est produit au sein d'un mélange d'Argon et de Fluor qui émet une radiation dans le domaine de l'ultra-violet (193 nm). Le faisceau laser est mis en forme par une série de lentilles, d'un homogénéiseur, d'un condenseur et de miroirs, qui sont en permanence balayés par un flux d'azote (pendant l'analyse). Un microscope optique équipé d'un objectif Schwarzschild focalise le faisceau laser sur l'échantillon situé dans la chambre d'échantillonnage. Il permet de déterminer précisément ($\pm 2 \mu\text{m}$) la zone d'intérêt à analyser et de contrôler la progression de l'ablation en cours d'analyse.

Le diamètre du faisceau au niveau de l'ablation est réglable de 5 à 160 μm de manière à pouvoir adapter le volume d'ablation à la taille de l'objet, tout en gardant une énergie constante à chaque pulse laser. L'énergie du laser utilisée lors d'une ablation peut également être choisie entre 2 J/cm² et 40 J/cm².

II.1.b Les gaz de transports vecteurs des produits d'ablation vers l'analyseur ICPMS.

La cellule d'échantillonnage est traversée par un flux d'hélium (500 mL/min) contrôlé (figure 2), qui transporte sous forme d'aérosol tous les produits de l'ablation (sans distinction de masse) vers la torche ICP où ils subissent une vaporisation et ionisation complexe. Günther

et al. (1999) ont montré qu'un flux d'hélium, balayant la chambre d'ablation, et mélangé à un flux d'argon avant la torche de l'ICP-MS, permet une optimisation du transport et une diminution des interférences dues au plasma lors de l'analyse de masse. De manière générale le flux d'Ar qui se mélange à l'hélium avant la formation du plasma de l'ICP-MS est de 0,85 L/min (Günther et al., 2001).

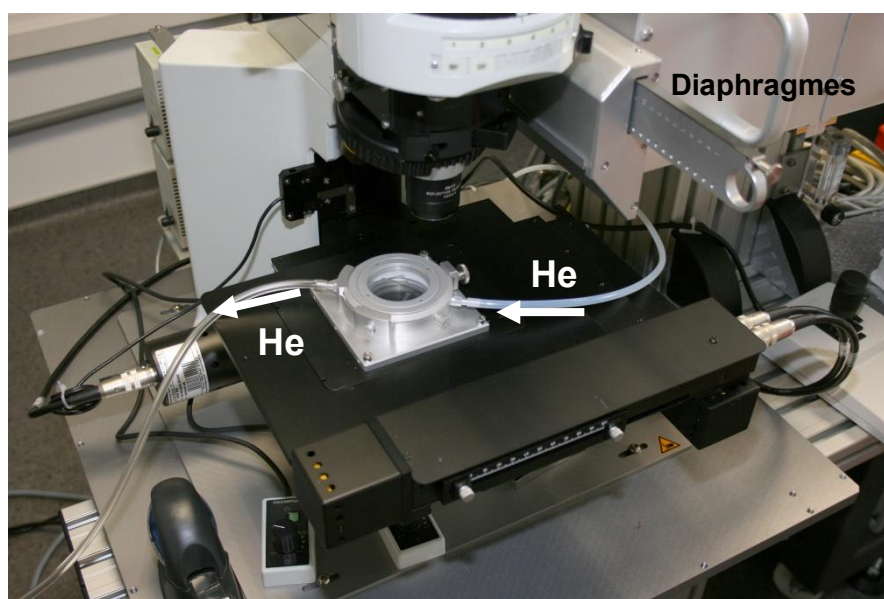


Figure 2 : Cellule d'ablation et série de diaphragmes permettant de choisir le diamètre du cratère d'ablation entre 5 μm et 160 μm .

Le flux d'hélium qui transporte la matière ablatée de la cellule d'ablation jusqu'au mélangeur (mis au point au laboratoire de Leeds) est situé juste avant la torche à plasma (figure 3). Cette dernière étant très sensible à tout flux de gaz différent de l'argon. Le mélangeur permet de mélanger l'hélium et l'argon et ainsi d'augmenter progressivement le flux d'hélium pour optimiser l'efficacité du transport des aérosols vers l'analyseur ICPMS tout en préservant les conditions de production du plasma dans la torche ICP.

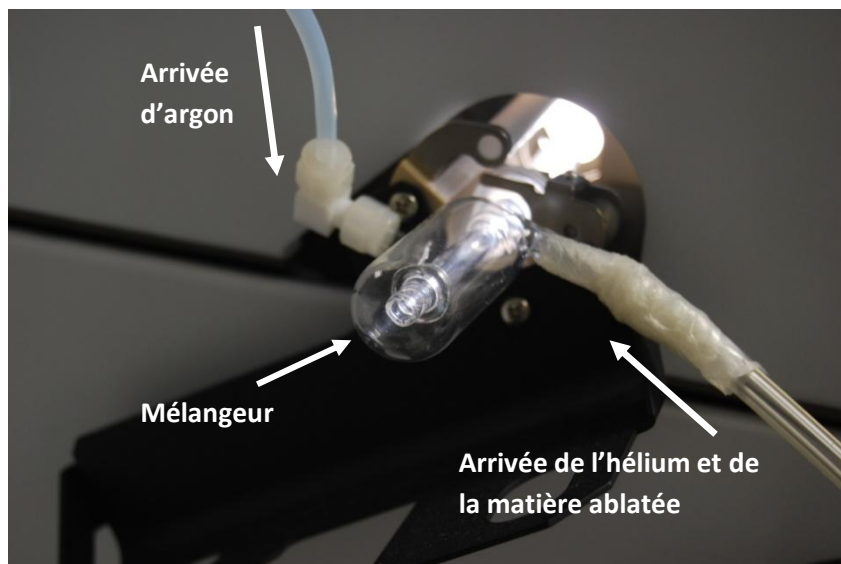


Figure 3: Mélangeur argon-hélium mis au point au laboratoire de Leeds.

II.1.c Spectromètre de masse à plasma induit.

Le spectromètre comprend 4 unités principales : le système sous vide, la torche à plasma (source des ions), le quadripôle (analyseur), et le détecteur (figure 4). Une cinquième unité, la cellule de collision réaction, peut être ajoutée pour diminuer certaines interférences.

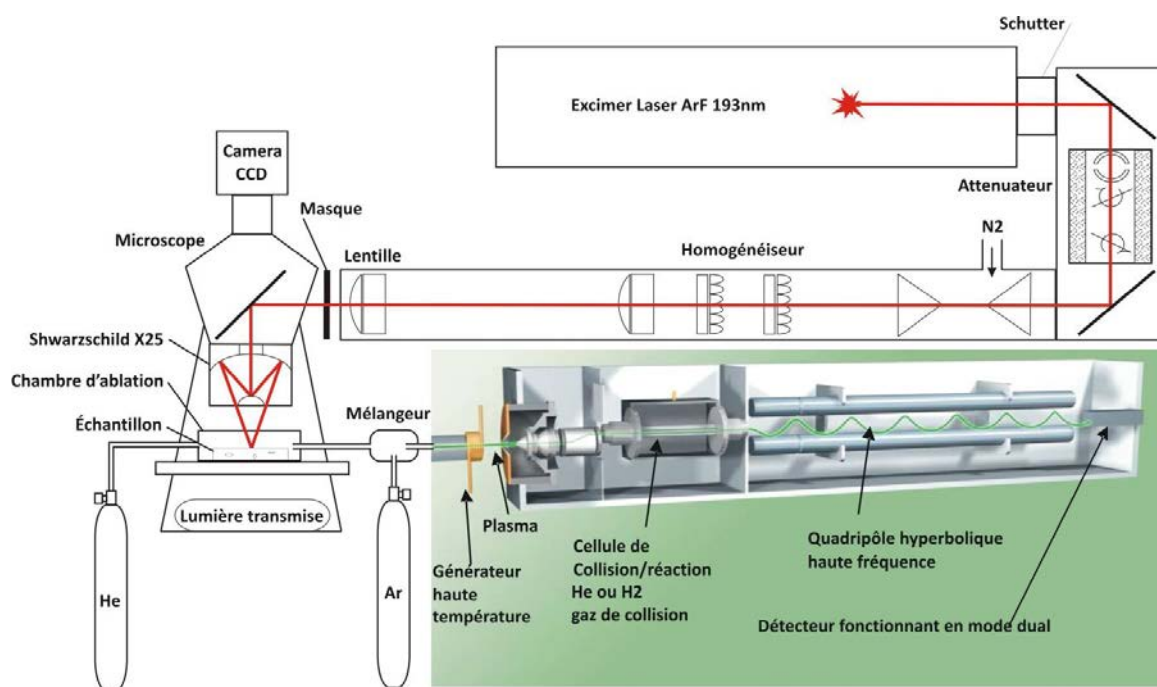


Figure 4 : Schéma simplifié du dispositif LA-ICP-MS installé au G2R.

-les ions progressent extrêmement mal dans un environnement à pression atmosphérique. Le système sous vide permet d'imposer une pression très faible et constante dans toutes les parties abritant le trajet des ions (de la torche à plasma jusqu'au détecteur). Deux niveaux de vides sont réalisés dans la machine. Un vide primaire juste après la première lentille permet d'atteindre une pression de l'ordre du Pascal. Un vide secondaire dans l'analyseur permet d'atteindre une pression de l'ordre de 10^{-6} Pa.

-la matière apportée par le flux d'Hélium-Argon est ionisée, accélérée et focalisée au niveau de la torche à plasma (source des ions). Le plasma est constitué d'Argon chauffé à plus de 8000 K. Dans ces conditions, tous les éléments de la classification périodique sont ionisés, à l'exception de l'hélium, du néon et du fluor. Le taux d'ionisation en revanche dépend des éléments, ce qui explique que certains auront une limite de détection trop faible pour être détectés.

-un quadripôle permet de séparer les masses selon leur rapport masse/charge. Il est constitué de quatre tiges entre lesquelles une tension est appliquée. En passant entre les 4 barres, les ions sont soumis à une oscillation (champ électrique). La tension appliquée au quadripôle est choisie de manière à faire osciller le moins possible la masse dont on veut mesurer l'abondance au niveau du détecteur. Les autres masses sont au contraire soumises à une oscillation de trop grande amplitude pour leur permettre de traverser entièrement l'analyseur et donc d'atteindre le détecteur.

-le détecteur, un photomultiplicateur, permet de compter les ions qui ont traversé l'analyseur durant la période d'analyse d'une masse donnée. A chaque impact d'ion, des électrons sont libérés (donc un courant électrique est créé). Plus il y a d'impacts, plus il y a d'électrons libérés, et l'intensité du signal sera d'autant plus élevée. Le spectromètre de masse doit permettre une détection rapide et sensible d'un grand nombre d'éléments à partir de signaux transitoires relativement courts et d'intensité pouvant différer de 9 ordres de grandeur au maximum. L'objectif est de minimiser le bruit de fond et de maximiser le nombre d'éléments observables et l'intensité des signaux de chaque masse.

- l'ICP-MS installé au laboratoire G2R possède une cellule de collision-réaction localisée juste avant l'analyseur en masse. Cette chambre permet d'éliminer les interférences provenant d'une

résolution de masse insuffisante. Au laboratoire G2R, deux gaz peuvent être utilisés : l'hélium et l'hydrogène. Une troisième ligne de gaz pourra être installée dans le futur et contenir du xénon.

- ces deux gaz n'ont pas les mêmes effets sur les éléments et leurs interférences. L'hélium va se comporter comme un gaz de collision qui va diminuer l'énergie cinétique des espèces polyatomiques et des cations présents. La section efficace des molécules polyatomiques étant beaucoup plus importante que celles d'un cation monoatomique, les atomes d'hélium vont statistiquement plus souvent entrer en collision avec les molécules polyatomiques et ainsi diminuer plus fortement leur énergie cinétique. Ainsi celles-ci n'auront plus l'énergie nécessaire pour franchir la barrière de potentiel présente à la sortie de la cellule de collision/réaction. Ceci permet de diminuer les interférences de type polyatomique. L'analyse de $^{56}\text{Fe}^+$ (isotope majeur du fer représentant 91.75% du fer total), qui a la même masse que la molécule polyatomique $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$, peut ainsi être effectuée.

L'hydrogène agit plutôt comme un gaz de réaction. Il va former préférentiellement des complexes avec certains éléments. Par exemple, l'isotope ^{40}Ca ne peut être analysé qu'avec H_2 dans la cellule de collision. En effet, l'hydrogène forme un complexe ArH avec l'argon, ce qui permet d'éliminer les interférences dues à $^{40}\text{Ar}^+$ (Günther et al., 2001). L'isotope 40 du calcium représente 96.941% du calcium total. Dans le cadre de l'étude des fluides géologiques, une bonne connaissance des concentrations en calcium est primordiale, c'est pourquoi nous privilégions l'hydrogène comme gaz de réaction dans les analyses d'inclusions fluides. Il est également à noter que l'utilisation de l'hydrogène peut créer des biais analytiques pour certains éléments. Par exemple l'étude des terres rares se fait sans gaz dans la cellule de collision-réaction car ceux-ci vont créer des complexes avec H ce qui fausse l'interprétation des mesures.

II.2 Stabilité de LA-ICPMS : effets du paramétrage et mise en place d'un protocole expérimental

II.2.1 Les standards de calibrage

La première étape requise pour toute analyse nécessite l'étude de l'évolution du signal dans le temps et/ou lorsque l'on modifie certains paramètres tels que le flux d'hélium, les paramètres de l'ICPMS.... Pour cela, l'utilisation de standards homogènes certifiés ou de composition connue est nécessaire. Les standards solides utilisés sont principalement les verres Nist 610, 612, 614 (Pearce et al., 1997) ainsi que les verres SM 4, 3, 2, 1 réalisés au laboratoire G2R et dont la composition et l'homogénéité ont été vérifiées par microsonde électronique. Les compositions des verres utilisés sont données dans l'annexe D.

Les éléments qui ont servi à cette étude sont ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{39}K , ^{40}Ca , ^{55}Mn , ^{56}Fe , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{88}Sr , ^{138}Ba , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U . Les concentrations de ces éléments sont de l'ordre de $1\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Nist 614, $50\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Nist 612 et $500\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ pour le Nist 610, excepté celles de ^{40}Ca et ^{23}Na qui avoisinent les $100000\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ dans les trois verres. Les verres SM sont de manière générale plus concentrés de 2 voir 3 ordres de grandeur par rapport au verre Nist 610, mais ils ne contiennent pas tous ces éléments. Pour compléter l'étude du comportement du signal, des solutions aqueuses ont été également utilisées. Elles ne contiennent que 4 éléments avec une concentration d'environ $250\text{ }\mu\text{g.g}^{-1}$ sauf pour Na dont la concentration est variable. Ces solutions sont préalablement conditionnées dans des capillaires en verre de silice pure de diamètre externe $350\text{ }\mu\text{m}$ et de diamètre interne $250\text{ }\mu\text{m}$ (figure 5). Aucun autre élément que ^{28}Si n'est détecté lors de l'ablation de la silice.

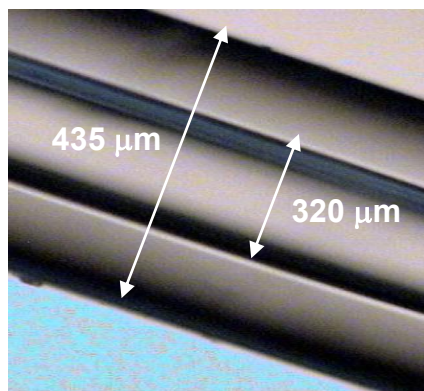


Figure 5 : Microphotographie d'un capillaire.

II.2.2 Analyse des standards

Plusieurs expériences ont été menées, afin d'avoir une bonne compréhension des différentes réponses possibles du système. Dans cette partie, nous aborderons la méthode d'optimisation de certains paramètres d'analyse. Nous passerons en revue les différents tests permettant de vérifier la répétabilité, la reproductibilité et la stabilité du signal sur des standards solides et liquides. Il est nécessaire de présenter au préalable le mode d'acquisition des données, leur exploitation et leur traitement afin d'obtenir des analyses quantitatives. L'acquisition du signal est réalisée en fonction du temps et les données sont visualisées sur un diagramme intensité (en nombre de coups) donné par le photomultiplicateur, pour chaque masse, en fonction du temps.

Au cours d'une même acquisition, toutes les masses ont des profils très semblables. Dès le début de la première ablation, l'intensité du signal augmente. Elle n'atteint une stabilité qu'après un certain nombre d'ablation (50 ablations soit après 10 secondes environ). Les paliers (zone 1, 2 3 et 4) observés sur la figure 6 rendent compte de la stabilisation de l'intensité du signal. Ils constituent les zones exploitées du signal

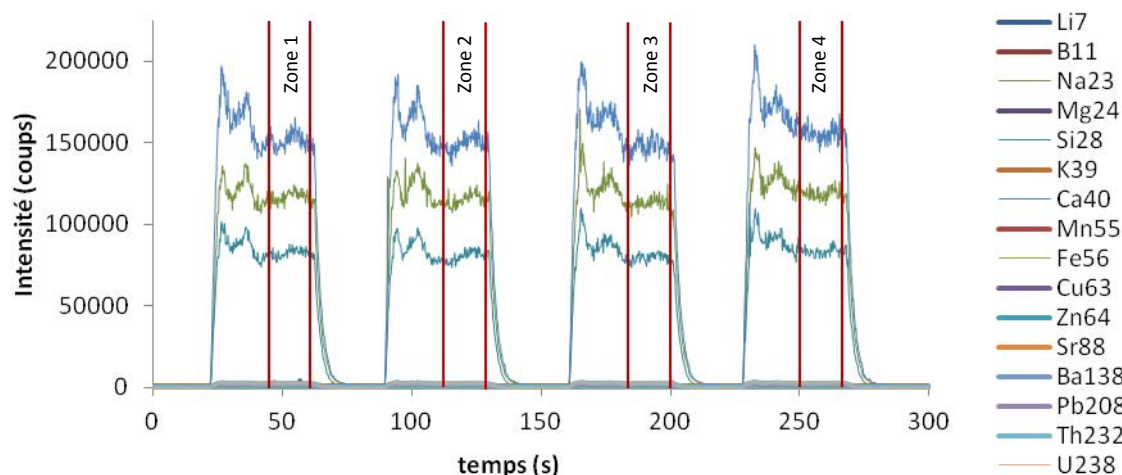


Figure 6 : Evolution de l'intensité du signal pour différentes masses en fonction du temps. Chaque couleur correspond à une masse analysée (18) lors d'une ablation sur un verre Nist 610 pendant un temps de comptage (10 ms). A cette échelle on ne voit pas l'intensité des éléments en trace.

D'autre part, le blanc ou fond avant ablation est mesuré pour toutes les masses analysées. La mesure systématique des intensités brutes relative au fond est effectuée pour chaque analyse. Cette mesure permet de corriger et d'obtenir les intensités nettes (intensité totale-fond). Enfin, le fond et le bruit de fond associé permettent aussi de déterminer les limites de détection pour chaque masse, en considérant un seuil de détection défini par trois fois l'écartype du signal (3σ). Le logiciel d'analyses fourni par le constructeur avec l'ICP-MS, délivre les données sous un format Excel. C'est à partir de ce fichier que les calculs de dispersion des valeurs et des moyennes d'intensité sont effectués par cratère d'ablation et pour chaque masse.

II.2.3 Stabilité du signal au cours du temps

Il est important de connaître le niveau de stabilité de la machine afin de pouvoir prendre en compte une éventuelle dérive instrumentale lors de la réalisation d'une série d'analyses. Pour vérifier la stabilité, nous avons utilisé une expérience réalisée sur une

journée sans ouverture de la cellule d'ablation et avec un flux de 0,5 L/min. Ce flux a été déterminé (cf paragraphe III.2.3.e) car il permet d'optimiser la réponse du système LA-ICPMS.

II.2.3.a) Problème de stabilité durant les premiers mois d'utilisation: évolution des intensités au cours du temps.

Les éléments qui ont servi pour l'étude de la stabilité du signal au cours d'une journée d'analyse sont ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na , ^{24}Mg , ^{28}Si , ^{39}K , ^{43}Ca , ^{55}Mn , ^{57}Fe , ^{63}Cu , ^{64}Zn , ^{88}Sr , ^{138}Ba , ^{208}Pb , ^{232}Th , ^{238}U . Le temps d'intégration a été le même pour tous les éléments 0,01s. Aucun gaz n'a été utilisé dans la cellule de collision-réaction.

1^{er} cas : Masse légère, exemple de la masse 23 (sodium).

On observe sur la figure 7 une diminution marquée des intensités du signal, surtout durant les 2 premières heures (entre 9h30 et 11h30). Bien qu'une légère diminution se poursuive durant le reste de la journée, celle-ci est moindre en comparaison à celle enregistrée pendant les deux premières heures de fonctionnement. Durant les 2 premières heures une diminution d'environ 45000 coups est observée, ce qui représente 30% du signal. Durant le reste de la journée, (11h30 à 16h20) on observe une diminution de 20000 coups soit 16% de l'intensité restante.

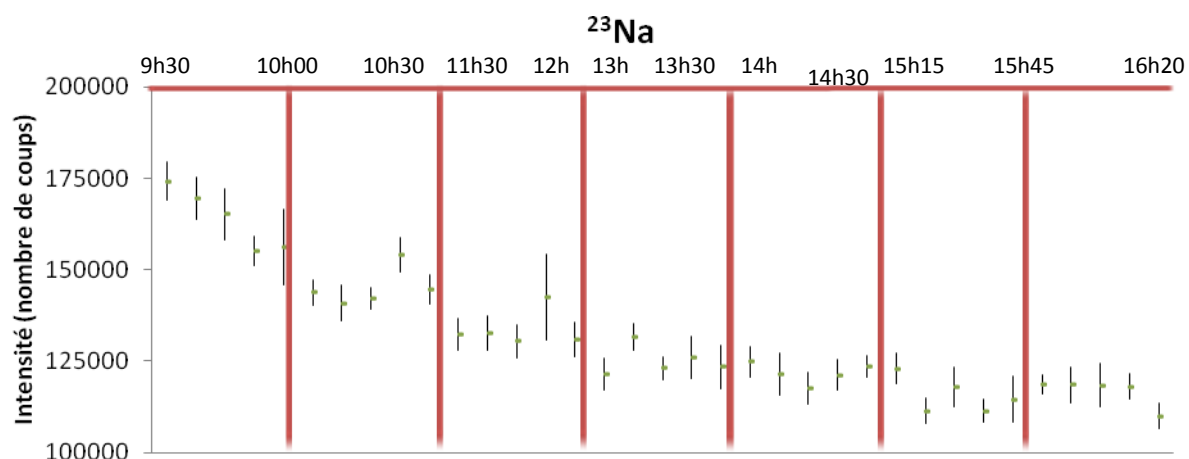


Figure 7 : Comparaison de l'intensité nette du signal du sodium (masse 23) entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du verre NIST. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure.

2^{ème} cas : Masse élevée, exemple de la masse 238 (uranium).

La figure 8 qui représente l'évolution de l'intensité du signal de la masse 238 (uranium) au cours du temps. Aucune diminution ne peut être notée, contrairement à ce qui a été observé pour les masses légères. Les intensités nettes varient aléatoirement de 14% environ pour cet élément.

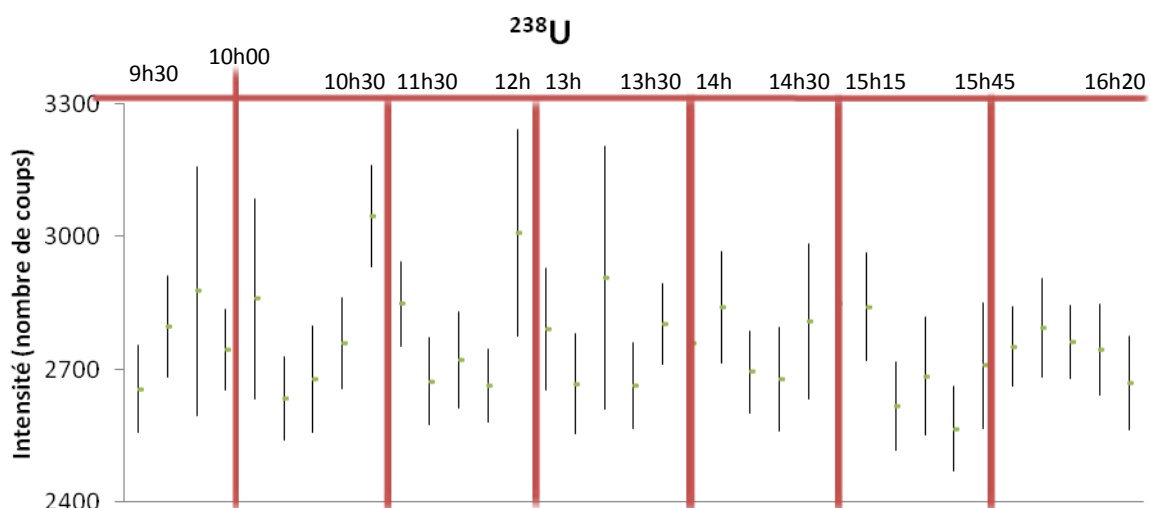


Figure 8 : Comparaison de l'intensité nette du signal de l'uranium (masse 238) entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du verre NIST. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure.

Il existe donc 2 types d'évolution. Pour les éléments légers à mi-lourds (de masses 23 à 88), une diminution de l'intensité se produit essentiellement durant les 2 premières heures après la mise en fonctionnement du laser et de l'ICPMS. Pour les éléments lourds (seuls Pb 208 et U 238 sont étudiés), aucune diminution n'est notée. Entre ces 2 extrêmes, on peut observer une évolution dans le comportement des éléments en fonction de leur masse. Plus les éléments sont lourds, et moins leur intensité diminue au cours du temps.

Afin d'obtenir une donnée quantitative, il est nécessaire d'utiliser des rapports d'intensité nette entre l'élément considéré et un standard interne. Dans notre cas, ce standard interne est l'élément Na. (cf chapitre 3). Nous avons étudié l'effet des variations des intensités sur les rapports utilisés par la suite.

II.2.3.b) Résultats et discussion

1^{er} cas : Rapport des intensités des signaux des masses ^{23}Na sur ^{24}Mg (figure 8)

La figure 9 représente l'évolution du rapport des intensités nettes ^{23}Na vs ^{24}Mg en fonction du temps. On observe que le rapport reste constant au cours du temps (dès le début des analyses et jusqu'à la fin de la journée). L'écart entre les valeurs les plus extrêmes n'est en effet que de 6% environ. Les deux éléments ont des masses voisines, et l'évolution de leur intensité nette suit la même évolution décroissante au cours du temps. C'est la raison pour laquelle le rapport de ces deux éléments reste constant.

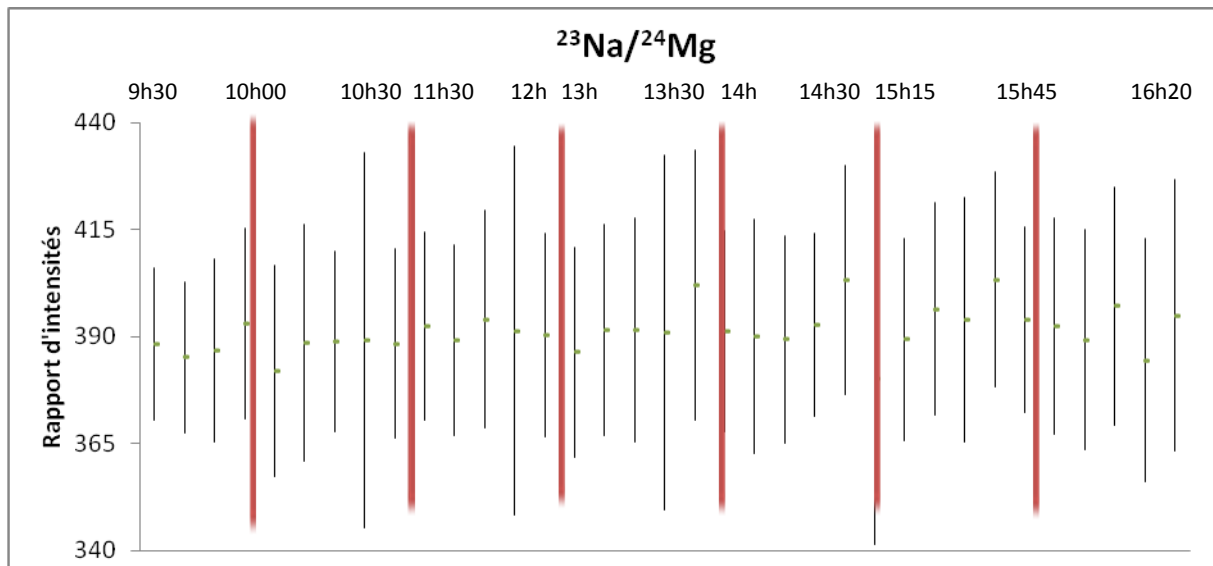


Figure 9: Comparaison des rapports Na/Mg entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du Verre NIST. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure.

2^{ème} cas : Rapport des intensités des signaux des masses ^{238}U sur ^{23}Na (figure 10).

La figure 10 représente l'évolution du rapport des intensités nettes des masses $^{23}\text{Na}/^{238}\text{U}$ au cours de la journée. On peut clairement noter une diminution du rapport au cours de la journée. Durant les 2 premières heures (9h30 à 11h30) le rapport diminue de 26% puis il diminue encore de 17% sur le reste de la journée. Cependant, si l'on considère 2h30 de fonctionnement soit de 9h30 à 12h30, la diminution des rapports est de 36% environ. Puis, seulement de 10% sur le reste de la journée.

Na et U sont des éléments de masse très différentes et ils ont des comportements différents : l'intensité nette de Na diminue au cours du temps, alors que celle de U n'évolue pas. Ceci explique l'évolution des rapports Na/U au cours du temps.

Comme pour les intensités, les rapports évoluent différemment en fonction des éléments considérés. Les éléments de masse atomique proche de Na évoluent comme Na en intensité nette, et possèdent donc un rapport Na/élément stable. Plus les masses atomiques sont élevées,

et moins leur intensité nette évolue au cours du temps. Donc les rapports des intensités nettes Na/élément lourd, évolueront d'autant plus que l'élément a une masse atomique élevée.

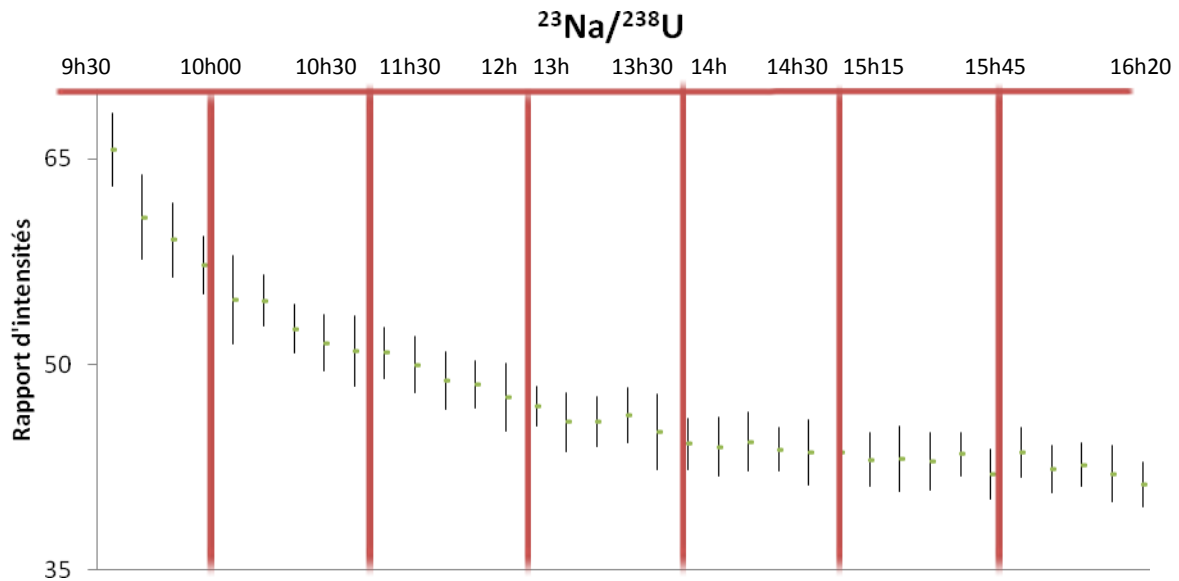


Figure 10: Comparaison des rapports Na/U entre six séries de 5*4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du Nist. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure.

Cette expérience ayant été réalisée sans que la cellule d'ablation ne soit ouverte, et sans jamais couper la circulation des fluides vecteurs (He et Ar), aucune pollution extérieure n'a pu perturber le système. Pour les valeurs initiales des paramètres analytiques fixées initialement par le constructeur, il est évident qu'un temps de mise en fonctionnement d'environ 2h à 2h30 est nécessaire pour stabiliser les intensités nettes et les rapports d'intensités obtenus pour tous les éléments (lourds et légers).

Une fois le signal stabilisé, on peut estimer que la **précision des mesures est de l'ordre de 10 %** aussi bien pour les éléments majeurs que pour les éléments traces (concentration de l'ordre de 100 à 500 ppm) **pour des cratères d'ablation de 60 micromètres de diamètre.**

II.2.3.c) Modification des paramètres : stabilité du signal en moins d'une demi-heure

Les précédents tests sur la stabilité de la machine au cours de la journée ont permis de mettre en évidence une dérive expérimentale non négligeable dans le fonctionnement de l'ICP-MS au cours du temps. Après plusieurs tests sur la stabilité, un ingénieur Agilent a modifié les paramètres de l'ICP-MS (voir annexe C) ce qui a permis d'améliorer la stabilité de l'installation qui maintenant présente un signal stable 30 minutes après l'allumage de la torche à plasma (figure 11-12). Le calibrage quotidien reste néanmoins un test nécessaire qui permet de vérifier les réglages la machine ainsi que l'utilisation de standards externes.

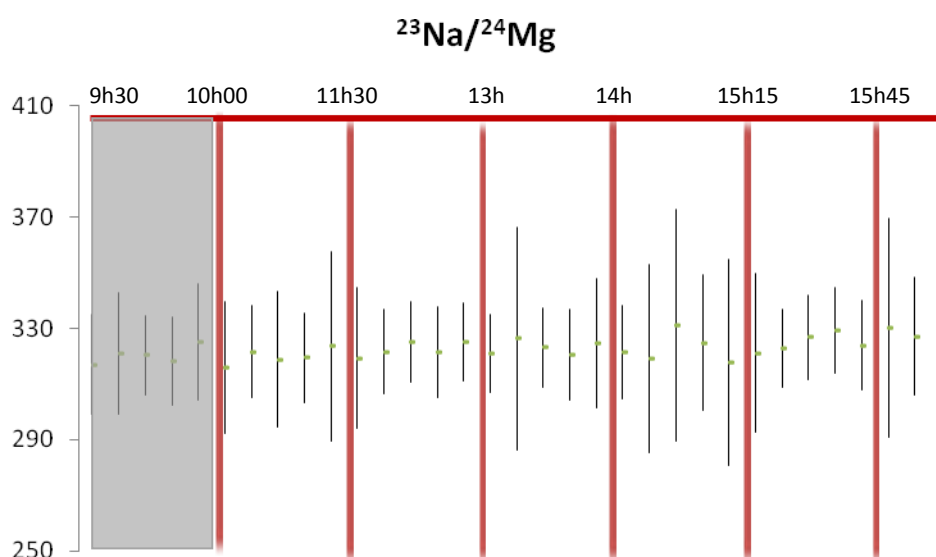


Figure 11: Comparaison des rapports Na/U entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du Nist. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure. La zone grisée n'est pas utilisée pour le traitement des données car on se situe juste après le démarrage de LA-ICPMS.

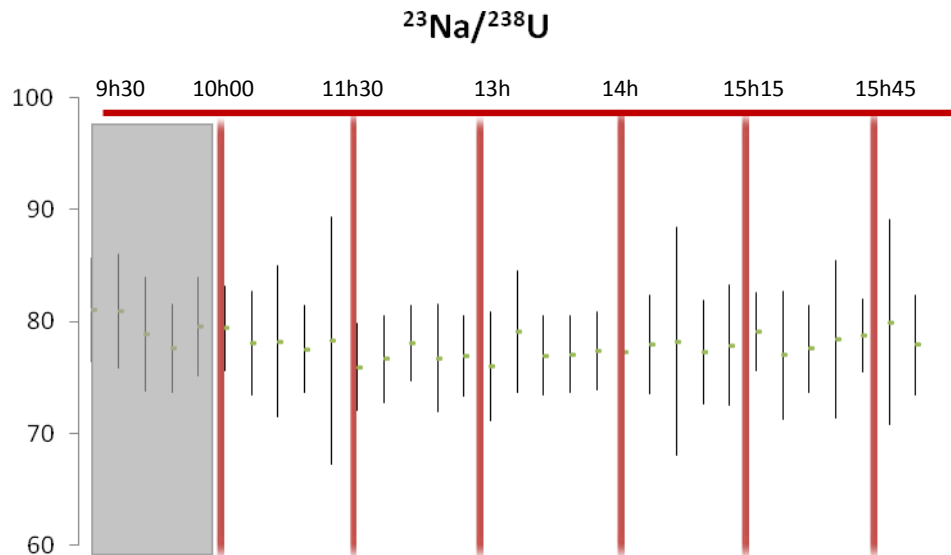


Figure 12: Comparaison des rapports Na/U entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du Nist. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure. La zone grisée n'est pas utilisée pour le traitement des données car on se situe juste après le démarrage de LA-ICPMS.

Cette amélioration de la stabilité s'est faite au détriment de la sensibilité des éléments avec une diminution plus marquée sur les éléments lourds. Ce problème a permis de mieux comprendre le rôle du paramétrage de l'ICPMS et d'aider à la mise en place d'un protocole expérimentale pouvant être modifié suivant les besoins (voir paragraphe II.3)

II.2.3.d Influence cellule d'ablation

Un facteur important à prendre en compte est la position de l'échantillon dans la cellule d'ablation (figure 13) (retrouver la réf). On place toujours l'échantillon de manière optimale par rapport au flux d'hélium mais comme on ne peut ablater toujours au même endroit, on se déplace en x et y lorsque l'on fait plusieurs analyses sur un même échantillon.

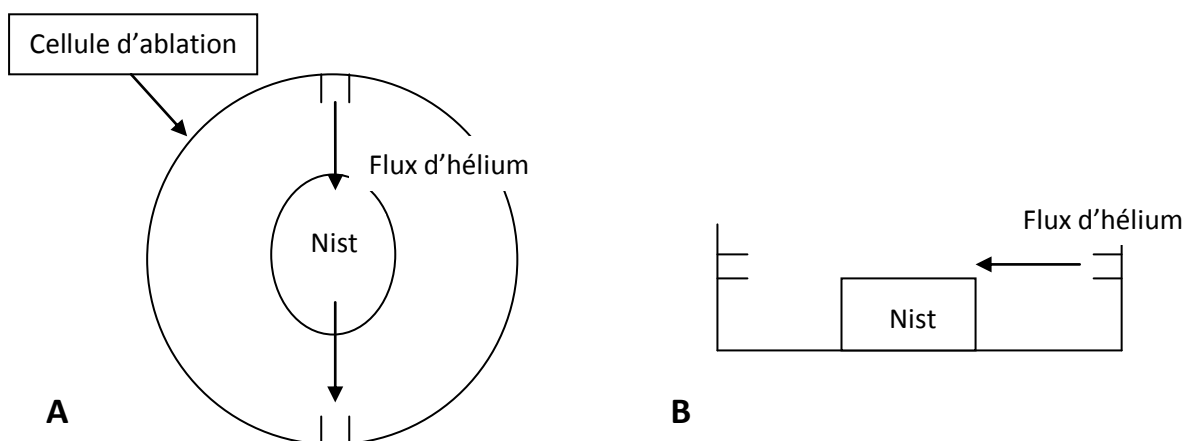


Figure 13 : Schéma d'une vue de dessus **A** et d'une vue de côté **B** de la cellule d'ablation contenant un verre Nist

Pour observer l'effet du déplacement, on effectue une analyse sur un verre Nist. On va observer la variation d'intensité et de rapport lorsque l'on se déplace de la position optimale par rapport au flux vers le bord du verre. Cela représente environ 5 mm de déplacement. La cellule d'ablation est fermée et les paramètres sont inchangés pendant toute la durée de l'analyse.

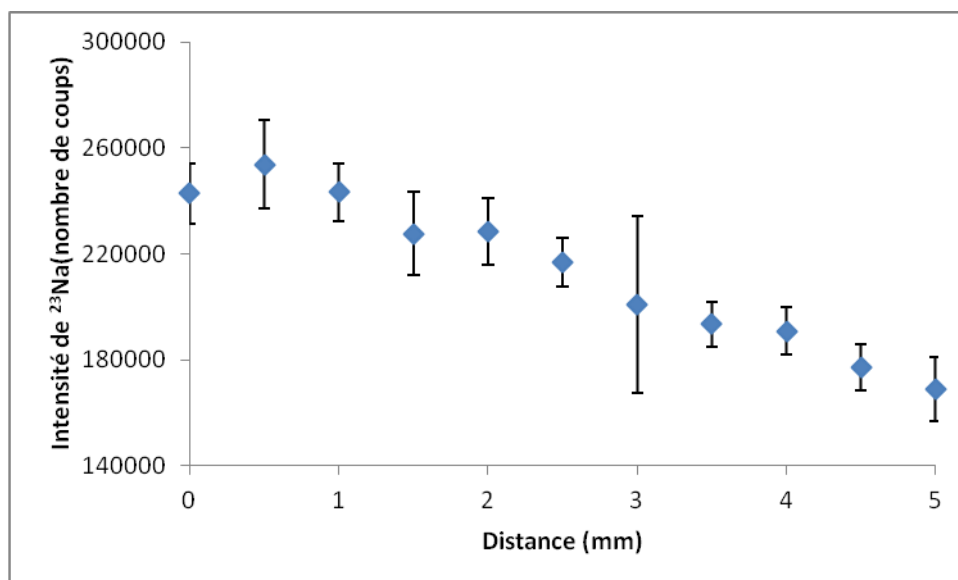


Figure 14: Intensité de la masse ^{23}Na en fonction de sa distance par rapport à la position optimale de l'échantillon dans la cellule d'ablation (prise comme 0mm). Toutes les mesures ont été effectuées sur un Nist SRM 610. Les barres d'erreurs représentent les écartypes des intensités mesurées sur le signal intégré.

On observe une diminution de 35% de l'intensité lors du déplacement (figure 14). L'intensité varie de manière significative, de plus les barres d'erreurs ne se recoupent. La position dans la cellule d'ablation est un facteur contrôlant l'intensité du signal mesuré par LA-ICPMS. Il est donc impossible de répéter le signal de l'intensité d'une masse même sur un verre standard.

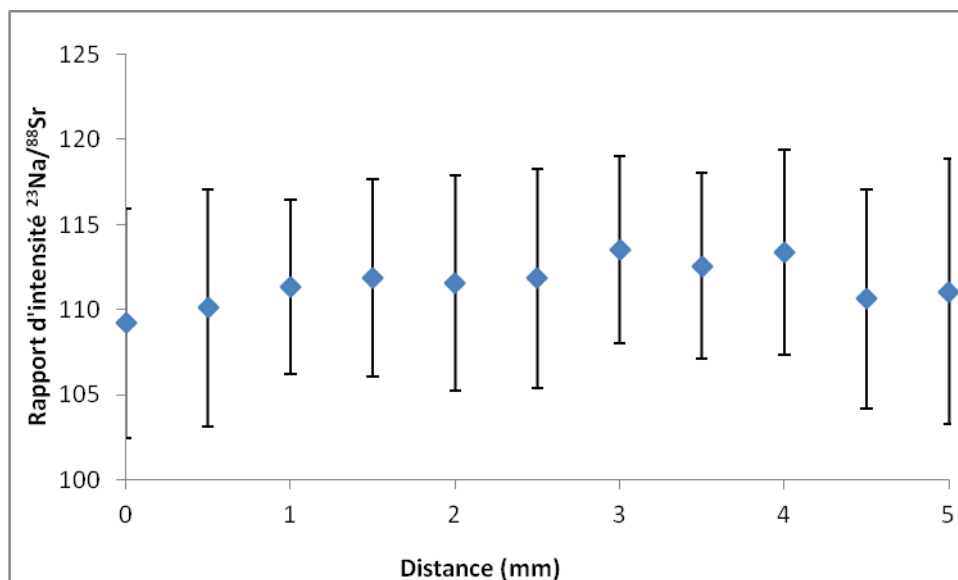


Figure 15: Rapport d'intensité $^{23}\text{Na}/^{88}\text{Sr}$ en fonction de sa distance par rapport à la position optimale de l'échantillon dans la cellule d'ablation (prise comme 0mm). Toutes les mesures ont été effectuées sur un Nist SRM 610. Les barres d'erreurs représentent les écartypes des rapports d'intensités intensités mesurés sur le signal intégré.

La différence est de 3.5% au maximum entre les rapports d'intensités mesurés (figure15). Les rapports mesurés quelque soit la distance par rapport à la position optimale de l'échantillon dans la cellule d'ablation peuvent être considérés comme égaux. Il n'y a donc aucun fractionnement venant introduire un biais analytique. Les résultats obtenus (figure 14 et 15) sont similaires pour tous les éléments analysés lors de test.

II.2.3.e Conclusion partielle

La prise en main de LA-ICPMS a permis de mettre en évidence différentes possibilités au niveau de la stabilité et de la sensibilité du signal. Le choix d'obtenir une stabilité des rapports d'intensités une demi-heure environ a été faite tout en essayant de conserver une sensibilité assez importante sur l'ensemble des éléments.

Tous les tests effectués dans les parties suivantes sur la répétabilité et la reproductibilité sont faits en ne tenant compte que des rapports d'intensités. Il a été démontré dans les parties précédentes que l'intensité observée dépend de facteur difficilement contrôlable (place exacte de l'échantillon dans la cellule d'ablation, variation au cours de la journée). C'est pourquoi les tests visant à améliorer la sensibilité du signal se feront dans des conditions très précises. L'échantillon est placé dans la cellule d'ablation qui reste fermée tout au long de l'étude. Enfin pour limiter les dérives dues à la place de l'échantillon dans la cellule d'ablation, la distance maximale entre les différentes analyses est de 200µm.

II.3 Effet des différents paramètres expérimentaux

Lors des premières utilisations de la machine, les paramètres ont été réglés en se calquant sur les installations similaires et en fonctionnement pour le même type d'application (université de Leeds). Dans le but d'obtenir les meilleures conditions analytiques possibles, certains paramètres ont pu être testés et optimisés. Il s'agit ici plus particulièrement de l'optimisation du flux d'hélium qui traverse la cellule d'ablation et transporte la matière ablatée jusqu'à l'entrée dans l'ICP-MS, du flux et de la nature du gaz utilisé dans la cellule de collision-réaction ainsi que des paramètres liés à l'ICP-MS tels que les tensions associées aux lentilles par exemple. Ce dernier point est traité en annexe C.

II.3.1 Influence des valeurs du flux d'hélium.

Le flux d'hélium transporte la matière ablatée de la cellule d'ablation jusqu'à la torche à plasma. On va observer le comportement des intensités lorsque l'on va faire varier ce paramètre à l'aide d'expérience réalisée sur des verres standards. On cherche à trouver le flux d'hélium le plus faible pour lequel on maximise le signal.

-Paramètres et mode opératoire à cellule d'ablation fermée

- Laser : pulses : 200 ; fréquence de répétition du laser : 5Hz ; irradiance à l'échantillon : 10 J/cm^2 ; diamètre du cratère d'ablation $60 \mu\text{m}$; Flux d'He de 0,75 L/min dans la cellule d'ablation.
- ICP-MS : H_2 dans la cellule de collision (2,5 mL/min) ; Ar gaz vecteur (0,85 L/min)

Un verre (Nist 610) est placé dans la cellule d'ablation en début de journée avant la mise en fonctionnement du laser et de l'ICPMS. Une fois cette cellule fermée, elle n'a pas été ouverte pendant toute l'expérience, limitant ainsi les contaminations éventuelles par l'air ambiant, en particulier l'oxygène. Cinq séries de 4 cratères ont été effectuées 7 fois dans la journée. Pour chaque série, un seul cratère a été sélectionné pour être représenté sur les figures 6 et 7. Chaque série a été réalisée à un endroit différent du verre. De cette manière, on peut aussi tester en partie les effets dus à l'éventuelle hétérogénéité du verre standard. La première analyse n'a débuté qu'une trentaine de minutes après la mise en fonctionnement du plasma et du laser, ce qui laisse un temps suffisant pour obtenir une bonne stabilité du signal.

Pour la deuxième expérience, tous les paramètres sont restés inchangés sauf le flux d'hélium qui a été fixé à 0,5 L/min.

Sur les figures 16 et 17, on constate que les intensités nettes des éléments légers se stabilisent à une valeur plus élevée lorsque le flux He dans la cellule d'ablation est plus faible, alors qu'elle commence initialement à la même valeur environ. En revanche, pour les éléments lourds tels que l'uranium sur la figure 17, les valeurs sont inférieures (10 à 20 %) pour le flux d'hélium de 0,5 L/mn par comparaison à celles obtenues pour un flux d'hélium de 0,75 L/mn.

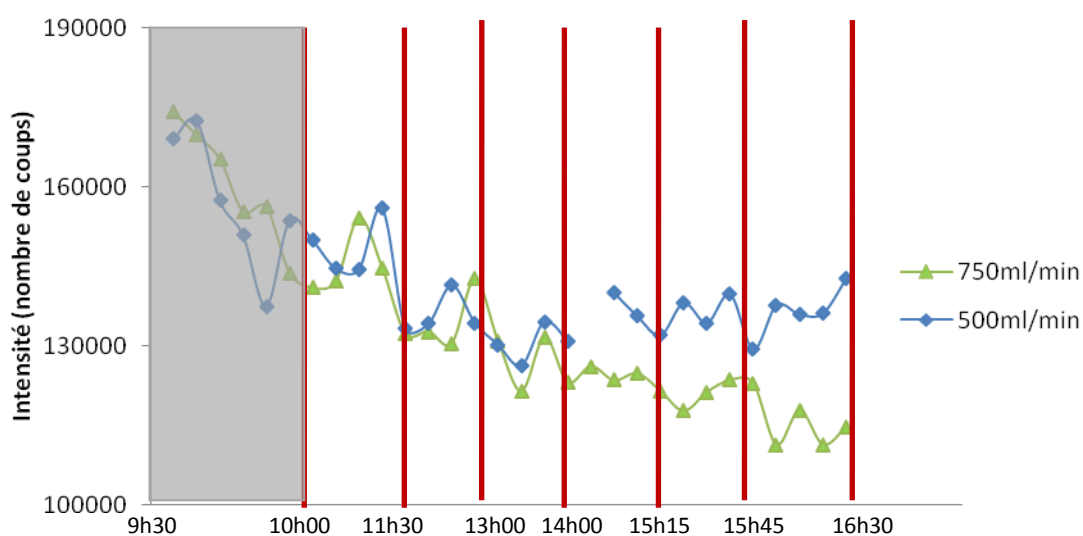


Figure 16 : Comparaison des intensités de la masse 23 (Na) entre les expériences (He = 750 mL/min) et (He = 500 mL/min). L'axe des abscisses représente le temps sur une journée. La zone grisée n'est pas utilisée pour le traitement des données car on se situe juste après le démarrage de LA-ICPMS.

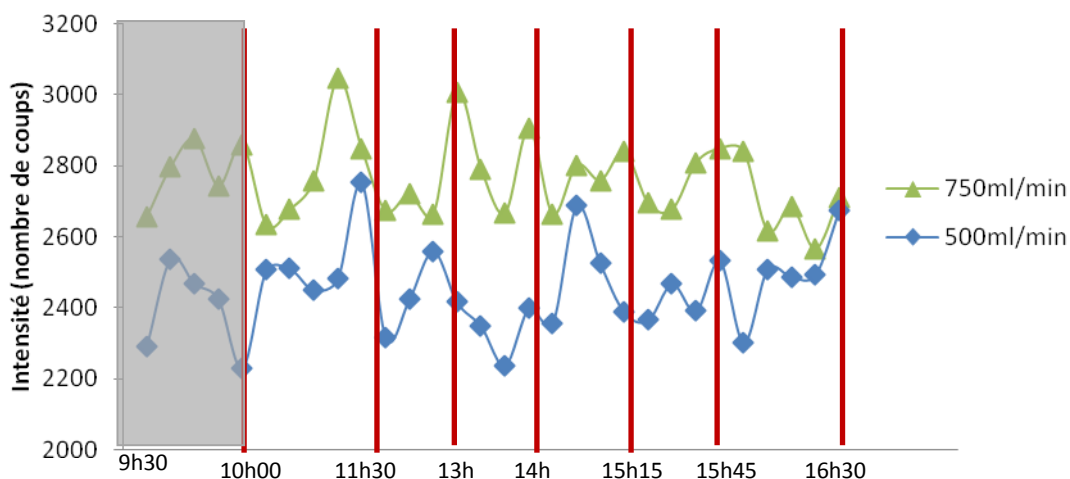


Figure 17 : Comparaison des intensités de la masse 238 (U) entre les expériences (He = 750 mL/min) et (He = 500 mL/min). L'axe des abscisses représente le temps sur une journée. La zone grisée n'est pas utilisé pour le traitement des données car on se situe juste après le démarrage de LA-ICPMS.

Il apparaît donc plus intéressant d'utiliser un flux de 0,5 L/min qu'un flux de 0,75 L/min au vu des résultats ci-dessus. En effet pour les éléments légers, on constate que l'intensité du signal reste constante après une demi-heure de fonctionnement de l'appareil. En revanche, l'intensité diminue pour un flux de 0, 75 L/min. Pour les éléments, l'intensité est constante quelle que soit la valeur du flux. Le flux de 0.5L/min nous apparaît comme optimal car notre démarche est d'analyser des éléments se trouvant sur l'ensemble du tableau de Mendeleïev.

II.3.2 Effet du gaz de la cellule de collision-réaction

Le choix d'un flux de gaz dans la cellule de collision repose sur un compromis entre le bruit de fond et l'intensité du signal. Il faut également faire une distinction entre les éléments majeurs (Na, Ca, K...) et les traces (Li, U, Cu...). Bien que le fond des éléments majeurs soit élevé, l'intensité des signaux correspondant à ces éléments est significativement plus élevée

que l'intensité de leurs fonds respectifs. Tous les éléments traces analysés ne présentent pas de bruit de fond significatif. Il faut donc utiliser le flux de gaz le plus faible possible pour conserver une réponse maximale tout en minimisant les interférences existantes. Une expérience réalisée sur le verre Nist 610 avec différents gaz et flux, dans la chambre de collision permet de mettre en évidence, qu'un flux de 2,5 mL/min d'hydrogène permet d'optimiser le signal par rapport au fond. Il faudra toujours garder à l'esprit que le gaz utilisé et le flux pourront être adaptés au cas par cas pour d'autres éléments n'ayant pas été intégrés jusqu'alors dans le programme d'analyse.

II.3.4 Ouverture de la cellule d'ablation

Les analyses par LA-ICPMS sont réalisés sur des durées très courtes (<3 min), la cellule d'ablation peut donc potentiellement être ouverte toute les 3 minutes pour changer d'échantillons. Lors de l'ouverture de la cellule une quantité d'air (et donc d'oxygène) beaucoup plus importante va être transporté jusqu'au plasma. Il est intéressant de tester les changements que peut provoquer cette ouverture sur l'intensité du signal et sur les rapports d'intensité. Nous avons utilisé un verre standard Nist 610 et nous avons entre deux analyses simulé le changement d'échantillons en ouvrant puis refermant la cellule. Ce test va permettre d'observer les perturbations éventuellement induites par des arrivées répétées d'oxygènes sur la torche à plasma. Les conditions de fonctionnement sont identiques à la série d'expériences décrite précédemment (cf : Paramètre et mode opératoire à cellule d'ablation fermée) avec comme seule différence l'ouverture de la cellule d'ablation avant chaque groupe de 5 séries. 5 séries de 4 cratères ont été effectuées 6 fois dans la journée. On laisse la cellule ouverte une minute environ puis on réalise l'analyse deux minutes après l'ouverture de la cellule. Sur la figure 18, les traits verticaux rouges matérialisent les ouvertures de la cellule d'ablation.

Résultats : Evolution des rapports d'intensités au cours du temps avec ouverture de la cellule après chaque série de 4 cratères d'ablation.

Comme pour l'expérience à cellule d'ablation fermée, il est important d'observer l'effet de l'évolution des intensités sur les rapports d'intensités. Les rapports d'intensité de masse ^{23}Na /éléments légers, (figure 16) de masse inférieure à celle du strontium (88), sont stables tout au long de la journée d'analyse. Sur la figure 17 en revanche, on peut constater que les rapports d'intensité pour les éléments lourds ne sont pas stables au cours de la journée. On observe en effet une diminution des intensités durant les 2 premières heures, ainsi qu'une vérification significative de l'intensité entre certains groupes d'analyses séparés par une ouverture de la cellule d'ablation.

En ce qui concerne les rapports des éléments légers, bien que l'ouverture de la cellule engendre des variations, elles influent dans le même sens pour tous les éléments. Comme les éléments légers ont un comportement similaire, à Na, les rapports Na /élément léger sont stables au cours de la journée, et l'influence de l'ouverture de la cellule n'est pas identifiée par une variation de ces rapports.

En ce qui concerne les éléments lourds, deux phénomènes sont à distinguer :

- Une diminution des rapports est observée durant la première demi heure. Comme dans l'expérience précédente, les intensités des éléments légers ont tendance à diminuer au cours du temps alors que ceux des éléments lourds reste constant. La différence de comportement est cette fois-ci plus difficile à remarquer sur les intensités nettes, mais les rapports d'intensités le montrent clairement (figure 18).

- L'autre phénomène remarquable est l'effet de l'ouverture de la cellule d'ablation. Sur la figure 17, le groupe 5 se distingue par une augmentation des valeurs des rapports. Comme dit précédemment les variations en intensité nette créées par l'ouverture de

la cellule d'ablation sont d'autant plus importantes que la masse est forte. Pour les éléments légers, leur intensité varie de manière semblable à Na et le rapport d'intensité Na/éléments légers reste constant (figure 16). Pour les éléments lourds, la différence est beaucoup plus forte pour les éléments lourds que pour Na. Le calcul des rapports mettra donc en évidence cette différence.

Au cours de cette expérience, le rapport pour Na/ U par exemple, varie entre 35 et 60 et se stabilise autour de 37. Lors de l'expérience avec cellule d'ablation fermée, le rapport des masses Na/U évoluait entre 65 et 40 et se stabilisait autour de 43. Bien que l'on reste dans le même ordre de grandeur, la différence entre les valeurs stables est trop importante pour ne pas la considérer. Il est donc nécessaire de **calibrer la machine tous les jours**.

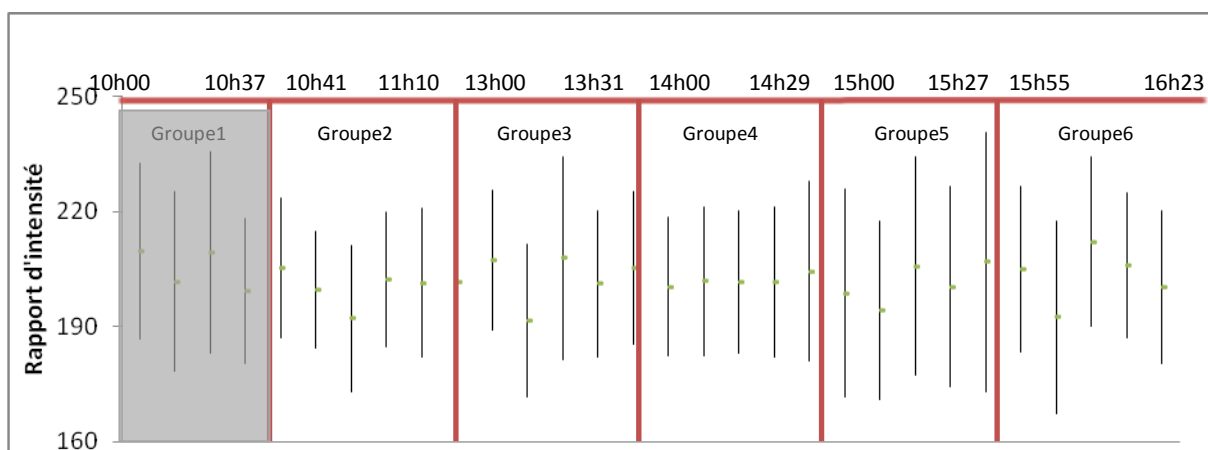


Figure 18 : Comparaison des rapports Na/K entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre NIST 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du NIST. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure. Entre chaque série la cellule d'ablation a été ouverte. La zone grisée n'est pas utilisée pour le traitement des données car on se situe juste après le démarrage de LA-ICPMS.

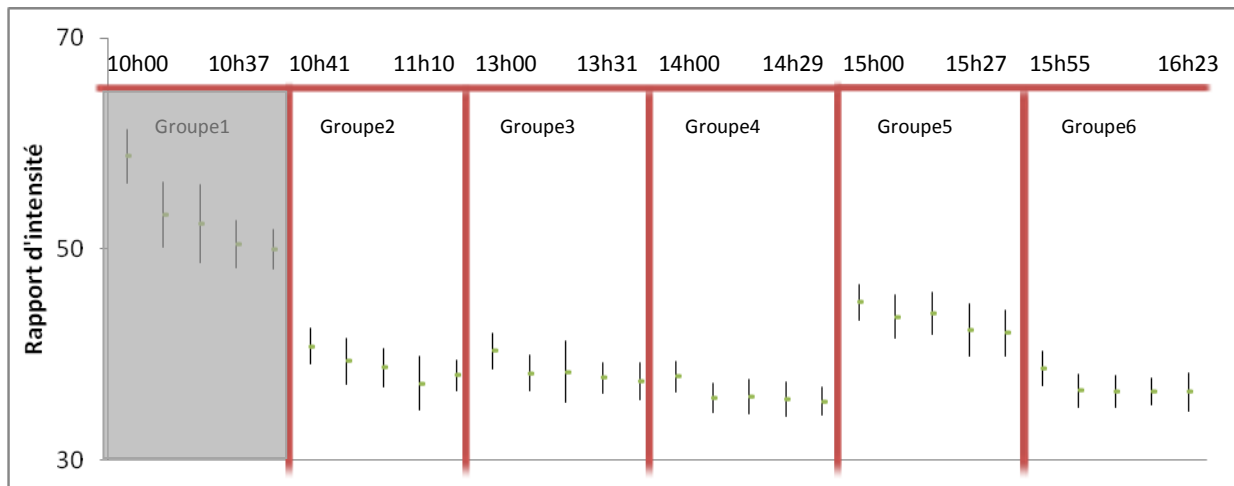


Figure 19 : Comparaison des rapports Na/U entre six séries de 5×4 cratères effectuées sur le verre Nist 610. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du verre NIST. Les six séries sont séparées par des lignes rouges et les temps de début et fin d'analyse sont inscrits sur la figure. Entre chaque série la cellule d'ablation a été ouverte. La zone grisée n'est pas utilisée pour le traitement des données car on se situe juste après le démarrage de LA-ICPMS.

L'ouverture de la cellule d'ablation avant une analyse peut ou non produire des variations d'intensités nettes importantes. En revanche, elles ne modifient pas entre les rapports des éléments légers qui restent habituellement stables toute la journée. Toutefois des variations peuvent intervenir de manière sporadique. On observe sur la figure 19, une augmentation du rapport pour le groupe 5 puis une reprise de la valeur stable sur le reste de la journée pour le groupe 6. Ce phénomène est peut être du à l'apport d'oxygène qui peut modifier la stabilité du plasma de l'ICP et donc son efficacité à ioniser et atomiser la matière qui arrive. Il est probable que la cellule d'ablation possède un volume trop important pour permettre d'évacuer rapidement l'air qui est introduit lors des changements d'échantillons. *Une modification de la cellule d'ablation est donc en cours d'étude.* Ce phénomène est vrai pour l'ensemble des éléments étudiés. Cette dérive s'explique par les dépôts d'éléments sur les lentilles et cônes de l'ICPMS. **Il est donc nécessaire chaque jour d'utiliser des standards externes pour prendre en compte les variations possibles.**

II.4 Protocole expérimental

Les différents paramètres étudiés dans la partie sur la stabilité de LA-ICPMS ont permis de mettre en exergue l'importance du paramétrage de LA-ICPMS sur l'intensité et la stabilité du signal. A partir de ces observations, des guides de mise en route et de réglages de LA-ICPMS (annexe C) ont été rédigés pour permettre aux utilisateurs d'avoir un protocole expérimental bien défini et d'utiliser les conditions optimales du système LA-ICPMS suivant leurs besoins.

Protocole expérimental standard

La plupart des analyses effectuées par LA-ICPMS suivent ce protocole. Les réglages de LA-ICPMS (annexe C) répondent au besoin d'avoir une bonne sensibilité sur l'ensemble des éléments du tableau de Mendeleïev et une stabilité atteinte assez rapidement. LA-ICPMS et les flux de gaz ont été paramétrés de cette manière par défaut. Les expériences dans la partie stabilité ont permis de déterminer un paramétrage où l'appareil est stable environ 20 à 30 minutes après sa mise en route. Il est donc nécessaire d'attendre 30 minutes avant la première analyse.

La première analyse effectuée doit être un standard liquide ou solide selon les échantillons analysés. Plusieurs ablations doivent être effectuées sur ce standard pour observer si les rapports élémentaires sont bien stables. Les études sur la stabilité ont prouvé que le rapport élémentaire reste stable malgré les ouvertures de cellule d'ablation et au cours d'une même journée. Les dérives observées au cours d'une journée sont habituellement inférieures à 5%. Malgré cette faible dérive de l'appareil, il est fortement recommandé d'analyser un standard au maximum toutes les deux heures d'analyses pour s'affranchir au mieux des dérives potentielles mêmes faibles de l'appareil.

Il a également été observé que les rapports élémentaires dans un même standard avec la même méthode d'analyse peuvent varier d'un jour à l'autre. Cette différence implique un calibrage quotidien de l'appareil. L'utilisation de mesures effectuées dans les mêmes conditions un autre jour sur des standards est proscrite.

Les méthodes d'analyses (éléments, temps de comptage) doivent être les mêmes entre les standards et les échantillons.

Protocole expérimental : cas particulier

Le protocole expérimental est identique en tout point à celui du cas standard. Il faut juste modifier les paramètres de l'ICPMS (voir annexe C) avant l'analyse.

L'étude de la stabilité des rapports d'intensité a permis de voir avec les ingénieurs Agilent que des paramétrages spécifiques pouvaient être utilisés en fonction des différents besoins des utilisateurs. Ces paramétrages ne sont jamais mis par défaut sur LA-ICPMS du laboratoire G2R. La modification des paramètres (voir annexe C) vont permettre d'augmenter la sensibilité de l'appareil sur une catégorie d'éléments (légers, moyens voire lourds). Dans ce cas, la stabilité de l'appareil sera identique à celle du réglage standard (20-30 minutes après mise en route). L'intérêt de telles méthodes est de pouvoir diminuer les limites de détections d'une catégorie d'éléments et d'augmenter leurs signaux. Ce type de paramétrage peut être utilisé par exemple dans l'étude des terres rares dans des solides (uraninites par exemple) ou d'inclusions fluides. Tous les éléments analysés sont lourds, il peut apparaître utile d'améliorer la sensibilité de l'ICPMS pour ces éléments au détriment de celle des éléments légers.

II.5 Répétabilité et reproductibilité des intensités et rapport d'intensités

II.5.1 Répétabilité.

La répétabilité du signal est testée lorsqu'on réalise plusieurs cratères, avec les mêmes paramètres analytiques. La seule différence est la position spatiale du cratère d'ablation. Un test statistique appelé test de Student (annexe E) réalisé sur les cratères 2 à 2 permet de montrer que les moyennes d'intensité nette obtenues lors d'une même acquisition sont considérées comme similaires pour la majeure partie des éléments analysés (tableau 1).

Deux tests sont réalisés, le premier est effectué tout de suite après la stabilisation de l'appareil (610a) et le deuxième est réalisé plusieurs heures plus tard (610b).

²³ Na/	moyenne	Ecart-type	moyenne	Ecart-type	T'=	Ecart Relatif
⁷ Li	1416,0	269,2	1500,5	528,5	2,6	7,2
¹¹ B	7721,8	1051,3	7596,1	1201,2	0,0	0,1
²⁴ Mg	386,9	199,7	384,9	257,1	0,9	1,1
²⁸ Si	1,3	1,2	1,3	1,5	0,1	0,1
³⁹ K	219,8	74,4	219,1	78,8	0,7	1,3
⁴⁰ Ca	0,8	0,8	0,8	1,0	-0,4	0,3
⁵⁵ Mn	110,3	88,0	108,5	97,9	0,1	0,1
⁵⁶ Fe	129,6	90,4	127,8	108,1	0,2	0,2
⁶³ Cu	324,1	194,8	316,4	256,1	-0,7	0,7
⁶⁴ Zn	740,9	309,5	727,6	347,7	-0,1	0,1
⁸⁸ Sr	65,8	35,2	65,1	73,8	0,6	0,6
¹³⁸ Ba	74,2	70,2	72,4	88,1	-1,1	0,7
²⁰⁸ Pb	132,2	100,9	128,0	121,7	-1,9	1,6
²³² Th	67,0	59,5	64,5	66,3	-3,0	2,2
²³⁸ U	65,0	53,1	62,5	47,8	-2,6	2,3

	moyenne	Ecart-type	moyenne	Ecart-type	T'=	Ecart Relatif.
⁷ Li	1492,0	323,2	1488,0	266,9	-0,4	1
¹¹ B	8182,6	770,0	8253,7	539,9	0,0	0,2
²⁴ Mg	393,7	72,7	379,1	38,1	-1,2	4,5
²⁸ Si	1,4	1,3	1,4	1,0	-2,5	1,5
³⁹ K	203,1	41,6	196,1	32,1	-1,7	4,3
⁴⁰ Ca	0,7	0,5	0,7	0,5	-3,0	2
⁵⁵ Mn	106,3	56,3	104,3	49,3	-2,9	2,7
⁵⁶ Fe	125,5	71,3	124,1	59,8	-2,2	2
⁶³ Cu	307,7	132,2	306,7	109,5	-1,0	1,2
⁶⁴ Zn	703,9	59,5	713,8	190,1	0,1	0,6

⁸⁸ Sr	58,2	37,7	57,8	32,1	-2,0	1,6
¹³⁸ Ba	54,9	15,4	55,2	29,4	-0,3	0,4
²⁰⁸ Pb	86,5	56,5	85,6	49,0	-2,5	1,9
²³² Th	43,5	32,8	42,6	34,3	-4,8	2,9
²³⁸ U	41,5	17,9	41,6	30,0	-0,6	0,6

Tableau 1 : Résultats des tests de répétabilité effectués sur le Nist SRM 610. T' représente la valeur du test de Student permettant de voir si les éléments se situent ou non un intervalle de confiance. Surligner en bleu les valeurs sortant dans un intervalle de confiance de 99%.

Que l'on soit en début d'analyse ou en fin d'analyse, les tests de Student réalisés sur des tirs 2 à 2 nous montrent que les moyennes des rapports d'intensités de la plupart des éléments se situent dans un intervalle de confiance de 99% ($T' < 2.57582$). Quelques éléments sont un peu supérieurs mais ils restent dans un intervalle de confiance supérieur à 95%.

De plus, l'étude en parallèle des écarts relatifs entre les moyennes des rapports d'intensités de chaque élément confirment cette tendance car un seul élément dépasse les 5% d'écart relatif mais reste inférieur à 10%. La répétabilité du signal au cours d'une journée d'analyse est confirmée par ce test.

II.5.2 Reproductibilité

Des tests sur la reproductibilité ont été effectués. Les analyses faites dans ce cadre ont en commun un certain nombre de paramètres :

- Les paramètres de LA-ICPMS restent identiques (lentilles, ICPMS torche à plasma..., voir annexe C)
- Les temps de comptage de l'élément Na et K sont identiques pour chaque expérience.

La figure 20 présente le rapport d'intensité Na/K lors de différentes analyses sur différents jours. Les variations du rapport d'intensité de N/K sont représentatives des variations de

rapport d'intensités observées pour d'autres éléments. On observe une différence relative supérieure à 50% entre les deux extrêmes. Ceci montre la nécessité d'effectuer les analyses sur les standards externes tous les jours car ces rapports d'intensités sont utilisés dans le calcul des concentrations.

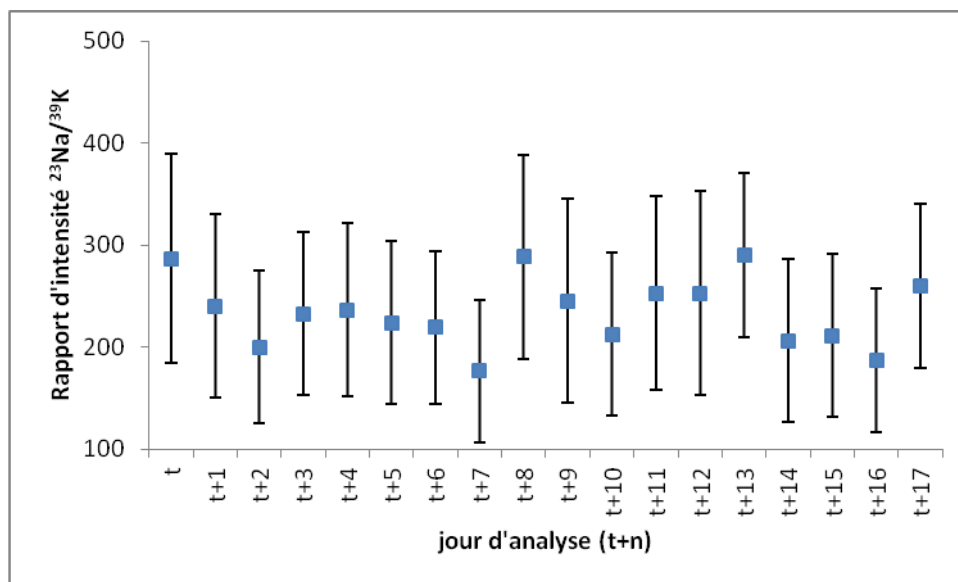


Figure 20: Comparaison des rapports Na/K effectuées sur le verre Nist 610 lors de différents jours d'analyses. Les cratères ont été réalisés à des endroits différents du verre NIST avec un diamètre de 60 μm et les temps de comptage des éléments Na et K ainsi que les paramètres de l'ICPMS ont été les mêmes lors de toutes ces analyses.

II.5.3 Etude de fluide contenu dans des capillaires et parafilms : standards de calibrage et standards externes

Les techniques d'ablation laser sur des liquides ont été décrites par Günter et al. (1997). Les résultats de leurs expériences montrent que l'on peut utiliser des solutions aqueuses contenues dans des capillaires ou couvertes par du parafilm pour la calibration. Il a également démontré une linéarité entre les différentes matrices.

L'utilisation de solutions à différentes concentrations permettra de compléter la calibration réalisée sur les verres solides (Nist et SM). Mais avant, nous devons tester la précision et la justesse des mesures obtenues sur du liquide. Deux techniques ont été utilisées

pour optimiser l'ablation de matériel liquide. Le parafilm (Günther et al. 1997) et les capillaires (Allan et al. 2005). Le mode de calcul proposé par Longerich (Longerich et al., 1996) (cf chapitre 3) sert à obtenir les concentrations.

Trois solutions contenant $250 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Na, Mg Pb et U ont été analysées. Il est important de noter que chaque solution possède une concentration en Na différente. De cette manière il est possible de tester l'effet de la concentration du standard sur le calcul d'erreur.

Caractéristique

- Le capillaire est en silice pure (Polymicro Technologies) de $435 \mu\text{m}$ de diamètre externe, recouvert de pure gaine de polyamide. Le diamètre de la lumière interne est de $320 \pm 1 \mu\text{m}$. Il est recouvert d'une fine couche de polyamide. Le capillaire se remplit aisément de la solution aqueuse par effet de capillarité et a une longueur d'environ 20 mm.

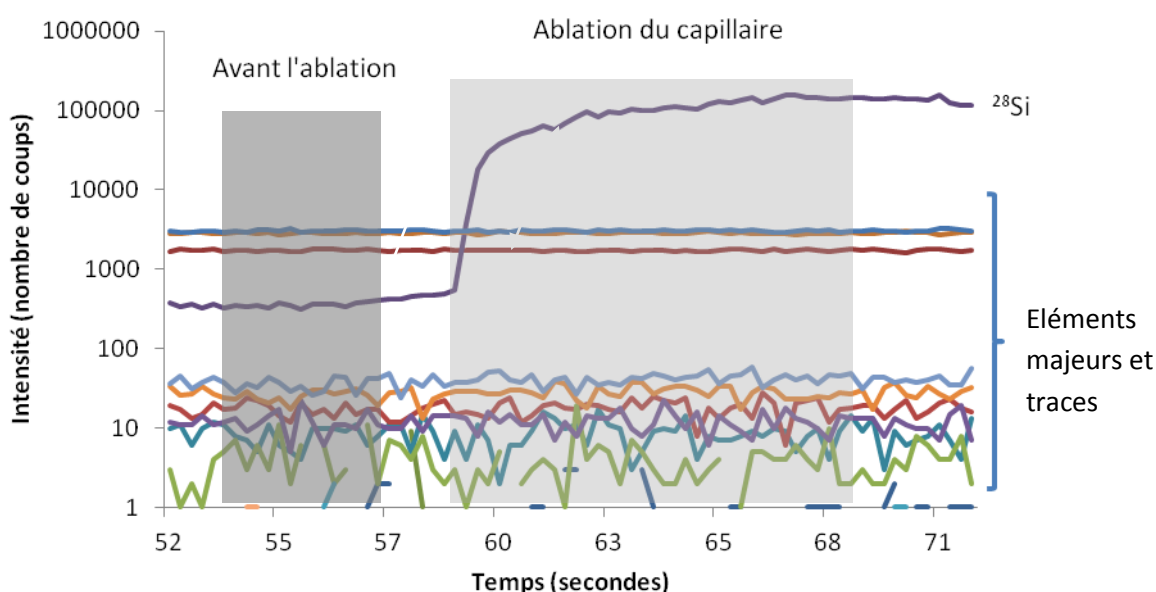


Figure 21: Spectre d'ablation d'un capillaire de silice pure utilisée pour le conditionnement des solutions aqueuses. En gris foncé, les signaux de fond ou blanc en l'absence d'ablation. En gris clair, le spectre de masse obtenu lors de l'ablation de la silice du capillaire.

- Le parafilm est un matériau étirable, son épaisseur est donc variable. Une goutte de solution aqueuse a analysé, est déposée sur une lame de verre. Elle est ensuite recouverte du parafilm pour minimiser l'évaporation et les éclaboussures (sources de fractionnement).

Condition d'expérimentation

Les conditions d'expérimentation ont été déterminées pour maximiser le signal :

- Flux de gaz vecteur (Ar) 0,85 L/min
- Flux de H₂ dans la cellule de collision 2,5 mL/min
- Irradiance laser à l'échantillon 10 J/cm²
- Flux d'Hélium dans la cellule d'ablation 500 mL/min
- Fréquence d'ablation : 5 Hz sur le verre Nist 610 et 10 Hz sur le parafilm et les capillaires.
- Diamètre d'ablation : 60 µm pour le verre Nist, 32 µm pour le parafilm et 16 µm pour les capillaires.

Ces paramètres ont été utilisés pour toutes les analyses lors de la calibration. Lors des expériences ultérieures sur des cas naturels (inclusions fluides, minéraux), certains paramètres comme le diamètre d'ablation, la fréquence d'ablation et l'irradiance laser peuvent être modifiés.

Conditions d'analyses

Nous avons suivi le même protocole pour toutes les analyses. Un premier verre Nist 610 est mesuré après la mise en fonctionnement du système laser ICP-MS. Pour limiter au maximum les effets dus à la dérive instrumentale possible, nous avons encadré chaque mesure dans les capillaires et parafilms par deux ablations d'un standard solide (Nist SRM 610). La fenêtre de temps maximum pour faire ces trois analyses : verre-liquide-verre, est de 15

minutes. De cette manière, il est possible de contrôler l'évolution du fond des intensités nettes et des rapports liés aux ouvertures répétées de la cellule d'ablation et aux contaminations possibles par les diverses solutions utilisées. L'évolution des rapports mesurée sur le standard ne montre aucune évolution significative pour les rapports de tous les éléments.

Les valeurs des concentrations obtenues sur le parafilm et les capillaires sont donnés dans les tableaux 2 et 3

concentration (en $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Mg(250)	Ca(250)	U(250)	Pb(250)
parafilm 1 (solution A1)	245±62	252±66	417±104	
parafilm 2 (solution A1)	267±67	270±79	428±101	
parafilm 3 (solution A2)	339±124	265±103		447±196
parafilm 4 (solution A1)	382±106	273±77	394±114	
parafilm 5 (solution A1)	318±53	249±47	431±75	
parafilm 6 (solution A2)	309±83	284±60		374±94
parafilm 7 (solution A2)	300±75	296±64		379±92
parafilm 8 (solution A1)	343±92	279±84	376±115	
Moyenne totale	313±98	271±78	409±111	400±154
écart relatif avec la valeur réelle	22	8	48	46
La barre d'erreur contient-elle la valeur réelle	Oui	Oui	Non	Oui

Tableau 2 : Concentrations et erreur respective pour les analyses de solutions aqueuses recouvertes de parafilm.

concentration (en $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Mg(250)	Ca(250)	U(250)	Pb(250)
capillaire 1 (solution A1)	221±65	227±66	294±81	
capillaire 2 (solution A1)	227±91	211±70	286±81	
capillaire 3 (solution A1)	320±128	256±90	286±102	
capillaire 5 (solution A1)	344±134	286±103	369±124	
capillaire 6 (solution A1)	333±106	275±75	348±109	
capillaire 7 (solution A2)	274±69	278±66		347±93

capillaire 8 (solution A1)	340±92	286±67	381±86	
Moyenne totale	293±108	254±84	327±111	347±93
écart relatif avec la valeur réelle	16	2	27	33
La barre d'erreur contient-elle la valeur réelle	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau 3 : Concentrations et erreur respective pour les analyses de solutions aqueuses contenues dans des capillaires de verre de silice pur.

Résultats obtenus pour les solutions aqueuses recouverts de parafilm.

Les incertitudes pour chaque test sont approximativement de 30%. Pratiquement toutes les concentrations mesurées pour les solutions analysées (tableau 2) sont proches de la valeur réelle. Les incertitudes mesurées pour chaque test recouvrent la valeur réelle. On observe tout de même une légère surestimation pour tous les éléments analysés (concentration calculée supérieure à $250 \mu\text{g.g}^{-1}$). De plus, un fond anormalement élevé pour certains éléments (^{11}B par exemple) a été observé.

Résultat obtenus pour les solutions aqueuses contenues dans les capillaires.

Concernant les capillaires, on retrouve la même surestimation du Mg pour les solutions par rapport à la valeur attendue ($250 \mu\text{g.g}^{-1}$). Les valeurs des concentrations théoriques et celles obtenues par analyse de fluide sont données dans la figure 22 et dans le tableau ci dessus pour le magnésium, calcium, le plomb et l'uranium. Pour le calcium et l'uranium les résultats sont satisfaisants.

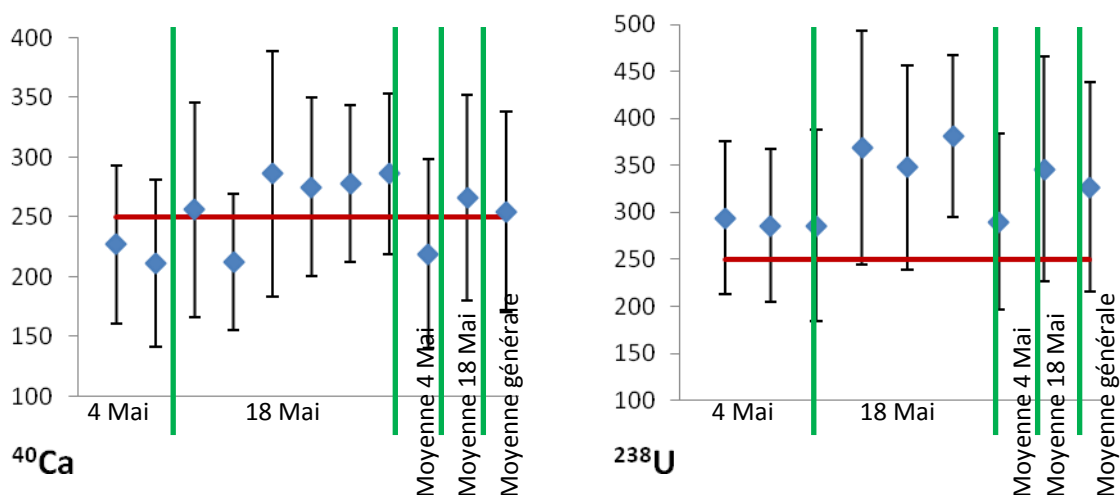


Figure 22 : comparaison des concentrations obtenues pour Ca et U dans les capillaires. Les points bleus (avec barres d'erreur représentent les concentrations obtenues par LA-ICPMS, et la barre rouge représente la valeur réelle des concentrations dans les solutions standards.

Les deux types de standards liquide et solide donnent des résultats relativement cohérents par rapport à ce qui est connu. Les incertitudes recoupent toujours la valeur de concentration donnée pour le standard solide. Les résultats obtenus sont très satisfaisants. Le standard utilisant les capillaires présente plusieurs avantages par rapport au standard aqueux analysé sous parafilm :

- Pour le parafilm certains éléments ont un fond anormalement élevé qui ne s'explique pas (par exemple le Bore qui a un fond d'une intensité proche de 10000 coups alors que sans parafilm il est proche de 0). De plus la variation d'épaisseur (causée par un étirement variable) empêche parfois une focalisation précise et induit un débordement du fluide, plus souvent qu'avec les capillaires.

- Les capillaires simulent d'avantage une inclusion fluide. De plus, leur utilisation est très facile à mettre en œuvre.

- Les problèmes de pollution apparaissent comme plus important dans le cas des parafilms où l'on doit utiliser une lame de verre et le parafilm en contact avec le liquide a été auparavant en contact avec les gants de l'utilisateur. Dans le cas des capillaires, le liquide n'est jamais manipulé et il remplit le capillaire par capillaire.

- Les valeurs mesurées sont plus proches des concentrations réelles pour les éléments lourds.

La technique des capillaires a été choisie pour servir de standards liquides dans le cadre de la calibration de l'ICP-MS. D'autre part, cette technique permet une analyse facile rapide et précise, de fluides sans être obligé de repasser en mode 'analyse liquide'. Il est également important de noter que les capillaires ne nécessitent qu'une très faible quantité de matière. Cette technique pourra également être utilisée à l'avenir pour effectuer des analyses de solutions liquides expérimentales ou encore de solutions issues d'inclusions fluides récupérées grâce à la méthode du Crush-Leach.

II.6 Limite de détection (LDD)

Un des paramètres fondamentaux dans l'analyse par LA-ICP-MS est la limite de détection des éléments. Il existe une méthode de calcul pour la limite de détection (Longerich et al., 1996). Le fond correspondant aux différents éléments et le bruit associé permettent d'estimer la limite de détection (tableau 2) des éléments pour les conditions analytiques utilisées (cratère de 60 micromètres et 200 tirs ; temps de comptage par masse de 10 ms). La limite de détection (LDD), dans le cadre d'analyse d'inclusions fluides par LA-ICP-MS, doit être calculée pour chaque inclusion fluide analysée. Ce dernier point est nécessaire car la LDD est fonction de la taille, de la salinité, de la profondeur (et de beaucoup d'autres paramètres) des inclusions fluides.

élément (masse)	Fond (cp)	3 σ (cp)	LDD ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
⁷ Li	0,15	1	6
¹¹ B	0,67	2,6	40
²³ Na	5371,18	620	450
²⁴ Mg	0,02	0,4	0,6
²⁸ Si	122,94	35	100
³⁹ K	1324,63	130	90
⁴⁰ Ca	1491,30	180	75
⁵⁵ Mn	17,42	15	5
⁵⁶ Fe	3,27	6	3
⁶³ Cu	20,67	14	15
⁶⁴ Zn	0,19	1,2	3
⁸⁸ Sr	0,02	0,4	0,1
¹³⁸ Ba	0,06	1	0,2
²⁰⁸ Pb	0,17	1, 3	0,6
²³² Th	0,02	0,5	0,1
²³⁸ U	0,02	0,5	0,1

Tableau 4 : Fond, bruit de fond et estimation des limites de détection (LDD) pour les conditions analytiques utilisées (voir texte pour le verre standard Nist610).

Les limites de détection pour le verre standard Nist 610 ont été calculées (tableau ci-dessus) pour 16 éléments. Comme on peut le constater très clairement, les limites de détection pour K et Na sont de qualité médiocre en raison du fond élevé pour ces éléments. En revanche pour les éléments lourds, de masse supérieure à 88, le fond étant presque toujours nul, leurs limites de détection sont excellentes.

II.7 Justesse et précision (figure 23)

Une étude de la précision et la justesse des mesures obtenues par LA-ICPMS est primordiale. Elle permettra de qualifier la qualité des analyses. Une définition de ces deux termes est nécessaire pour bien comprendre leurs intérêts et leurs complémentarités.

La justesse mesure la proximité entre la valeur mesurée par LA-ICPMS associée à une méthode de calcul (Leisen et al., submitted GCA ; chapitre 3) et la valeur réelle présente dans l'échantillon (figure 20). La précision d'une série de mesures correspond à l'écart type calculé pour les différentes mesures d'un même élément dans le même standard (liquide ou solide). La précision d'une mesure est parfois appelée reproductibilité ou répétabilité.

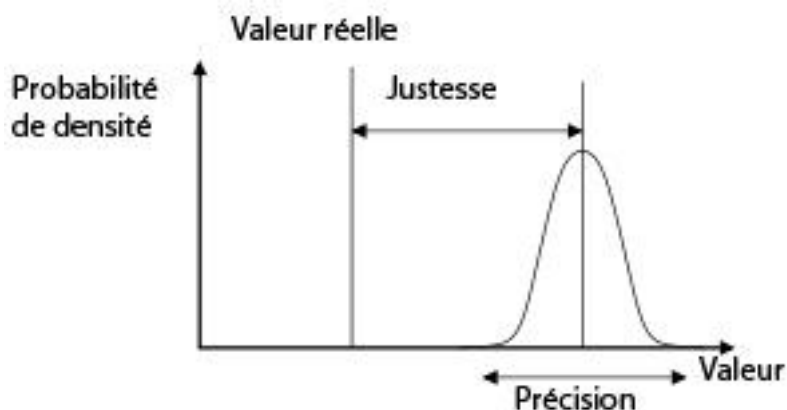


Figure 23: la justesse indique la proximité entre la mesure effectuée par l'expérience et la valeur véritable dans l'échantillon. La précision correspond à la répétabilité et/ou la reproductibilité de la mesure.

Pour déterminer la justesse et la précision des mesures par LA-ICPMS, les standards Nist SRM 610 et 612 ont été utilisés. Les concentrations des différents éléments présents dans ces standards sont connus avec une faible incertitude (Pearce et al., 1997) . Les analyses sont effectuées différents jours et les paramètres des analyses (temps d'intégration des éléments, gaz dans la cellule de collision, paramètres de l'ICP,...) sont différents pour observer tous les biais possibles lors de l'analyse par LA-ICPMS.

La justesse et la précision ont été estimées pour trois éléments différents ^7Li , ^{88}Sr et ^{137}La représentant une masse légère, moyenne et lourde. Le Nist SRM 612 présente des concentrations d'environ $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ pour les éléments analysés.

	Li7	Sr88	La137
Concentration moyenne sur 15 ablations ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	36,4	77,6	43,5
Ecart-type des 15 ablations ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	1,0	5,5	2,8
Concentration réelle ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	35,8	76,2	41,5
Justesse : différence relative (%)	1,7	1,9	4,6
Précision : Rsd (%)	2,8	7,1	6,3

Tableau 5: Récapitulatif des principaux paramètres pour trois éléments représentants les éléments légers (Li7), moyens (Sr88), et lourds (La137): concentration moyenne, écart-type, concentration connue, standard deviation pour 15 ablations effectuées sur un Nist SRM 612.

La différence relative représente en % la justesse entre la concentration connue et la concentration moyenne sur les quinze ablations effectuées sur le Nist SRM 612. Elle est inférieure à 5% pour les trois éléments analysés. La justesse de LA-ICPMS est bonne sur l'ensemble des éléments. L'écart type (la précision) est au maximum de 7% pour le ^{88}Sr . La dispersion des concentrations mesurées est faible. La précision des données obtenues est acceptable compte tenu des faibles concentrations des éléments dans le Nist 612.

II.8 Courbe de calibrage

Afin de pouvoir traduire l'intensité du signal (en nombres de coups) en termes de concentration, il est nécessaire de réaliser les courbes de calibrages pour les éléments d'intérêts. L'utilisation simultanée des verres Nist 610, 612, 614, ainsi que des verres SM 4, 3, 2, et 1 réalisé au laboratoire G2R a permis d'établir des courbes de calibrations pour un grand nombre d'éléments (chapitre III et IV).

-Conditions expérimentales

Toutes les mesures ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales :

Pulses 200 ; Diamètre du cratère d'ablation 60 μm ; Fréquence de répétition du laser : 5 Hz ;

Irradiance à l'échantillon : 10 J/cm^2 ; Flux d'He de 0.75 L/min dans la cellule d'ablation

H₂ a été utilisé comme gaz de collision avec un flux de 2,5 mL/min. Au niveau de l'ICP-MS, le flux du gaz vecteur reste toujours égal à 0,75 L/min. La même série d'une quinzaine de masses est analysée quelles que soient les conditions dans la cellule de collision et chaque élément est analysé pendant 10 ms. Les isotopes ⁴⁰Ca et ⁵⁶Fe sont analysés.

-Les courbes de calibrage

En ordonnée, on normalise l'intensité de l'élément analysé à celle du standard interne, le sodium que l'on multiplie par la concentration en sodium. Quatre courbes de calibrages ont été réalisées pour les éléments Li, Mg, K, Ca.

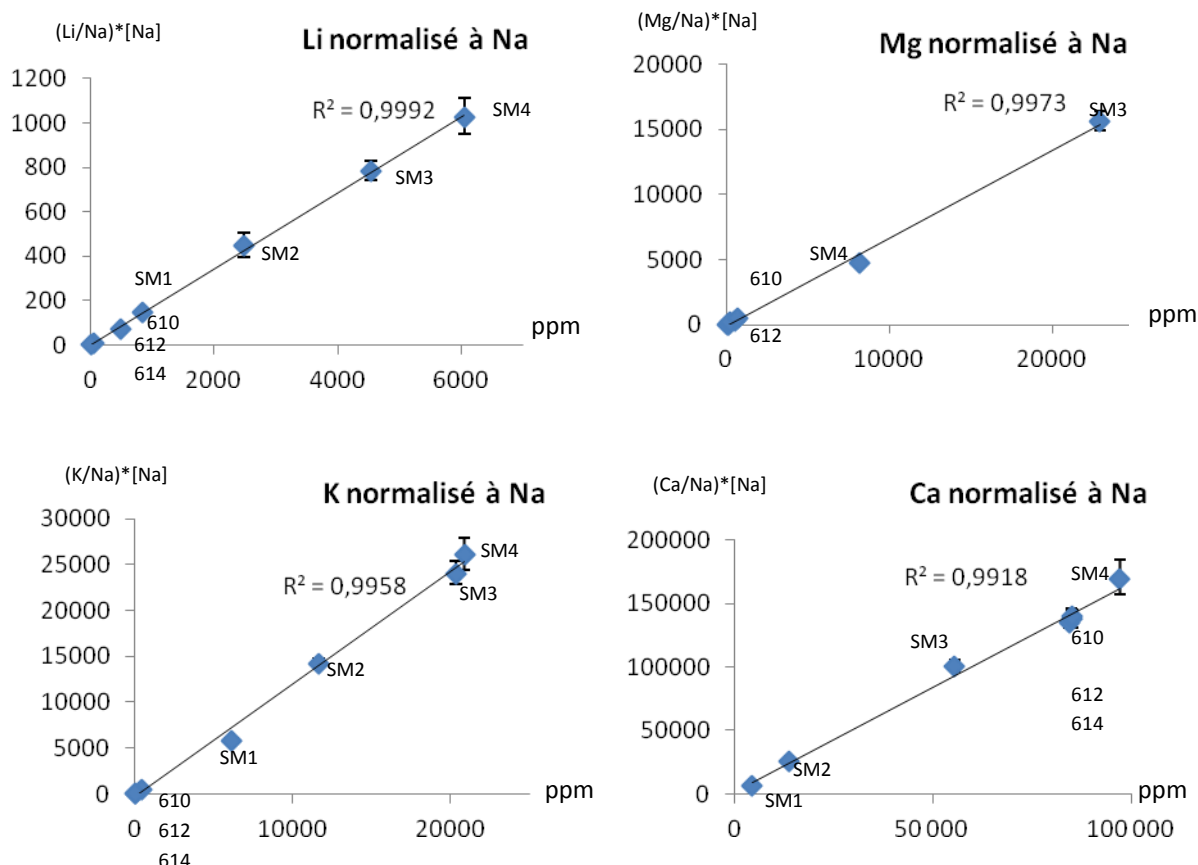


Figure 24. Courbe de calibrage pour 4 éléments ; a) élément Li, b) élément Mg, c) élément K, d) élément Ca.

Avec un coefficient de regression extrêmement proche de 1 (figure 24) pour chacune de ces quatre courbes, nous avons pu établir des courbes de calibrage de bonne qualité pour une dizaine d'autres éléments. Il est important de réaliser ces courbes pour le plus grand nombre d'éléments afin de pouvoir prétendre à une utilisation en routine de l'appareil. Les courbes de calibrage sont refaites après chaque nettoyage des lentilles où après des changements importants des paramètres de l'ICP-MS. Régulièrement de nouvelles courbes de calibrage sont réalisées dans le cadre d'étude spécifique sur des éléments non analysés précédemment. Par exemple, l'étude des fluides liés aux gisements d'Ag du Maroc (cf chapitre IV) a nécessité le calibrage de l'élément Ag avant de débiter l'étude de ces inclusions fluides.

Bibliographie

- Allan M.M., Yardley B.W.D., Forbes L.J., Shmulovich K.I., Banks D.A. and Shepherd T.J. (2005) Validation of LA-655 ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* 90, 1767-1775.
- Guillong, M. & Günther, D. (2002): Effect of particle size distribution on ICP-induced elemental fractionation in laser ablation inductively coupled plasma–mass spectrometry. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* 17, 831-837.
- Günther D., Frischknecht R., Heinrich C.A., Kahlert H.J. (1997a) Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12**, 939–944.
- Günther D., Frischnecht R., Müschenborn H.-J., Heinrich C. A. (1997b) Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-CP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresenius J Anal Chem*, **359**, 390-393.
- Günther and Christoph A. Heinrich (1999) Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12(2)**, 165-170.
- Günther D., Hattendorf B and Audétat A. (2001) Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with 702 improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *J. 703 Anal. Atom. Spectrom.* 16, 1085-1090.
- Leisen M., Dubessy J., Boiron M.C., Lach P., Improvement of the determination of element concentrations in fluid inclusions by LA-ICP-MS based on the Pitzer's thermodynamic equations and error calculations. *Geochimica Cosmochimica Acta*, Accepted, under revision.
- Longerich H. P., Jackson S.E., Günther D., (1996) Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Anal. Atom. Spec.*, 11, 899-904.
- Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Nael, C. R., Chenery, S. P., (1997). Compilation of new and published major trace element data for NIST 610 NIST SRM 612 glass reference materials. *Journal of Geostandards and Geoanalysis*. P 115-144.

III Détermination des concentrations du contenu ionique des inclusions fluides de salinités faibles à modérées. Développement d'un programme de calcul spécifique à l'analyse de solides et liquides par LA-ICPMS

Résumé de la partie

L'objectif vise dans cette thèse est de pouvoir développer pour les paléofluides une démarche proche de celle de l'hydrogéochimie qui dispose de l'analyse complète des fluides prélevés dans une source (rivière, nappe, forage,...). Mais les données brutes dont on dispose pour les inclusions fluides sont différentes : en effet la technique d'ablation laser ICPMS ne donne accès qu'aux rapports de concentrations des différents ions avec un ion majeur (Na^+ ou Ca^{2+}). Cependant on dispose de contraintes supplémentaires apportées par des mesures de température de changement de phases obtenues grâce à la microthermométrie. L'objectif de ce chapitre est donc d'élaborer un outil permettant de combiner l'ensemble des données (microthermométrie, rapports cationiques) de manière rigoureuse par l'utilisation de la modélisation thermodynamique des changements de phase. Une première contribution est développée dans ce chapitre à laquelle se joint la description d'un logiciel de calcul permettant un traitement facile et rapide des données.

Ce chapitre comprend deux publications scientifiques: (i) Improvement of the determination of element concentrations in fluid inclusions by LA-ICP-MS based on the Pitzer's thermodynamic equations and error calculations. (ii) Software for calculating concentration of LA-ICPMS signal (LASP): Application to mineral and fluid inclusions.

La première publication porte sur deux aspects liés à l'obtention et aux traitements des données acquises par ablation laser couplée à un spectromètre de masse (LA-ICPMS). Cette

nouvelle méthode est ensuite appliquée à un cas naturel, les inclusions fluides des fentes alpines.

Le premier aspect développé est une nouvelle méthode de calcul basée sur le traitement thermodynamique (Pitzer et al., 1973, Annexe F) de la température de fusion de la glace et des rapports cationiques pour déterminer les concentrations élémentaires dans les inclusions fluides de salinité faible à modérée (< 23.2% wt. NaCl). Les méthodes de calcul existantes pour déterminer les concentrations des éléments sont basées sur des équations empiriques : balance des charges et balance des masses (Heinrich et al., 1992 ; Allan et al., 2005). Ces méthodes ne nous paraissent pas satisfaisantes car elles ne prennent pas en compte la contrainte sur l'activité de l'eau et donc la composition de la solution imposée par la température de fusion de la glace. Le modèle thermodynamique de Pitzer basé sur l'équation de Debye-Hückel et les interactions binaires et ternaires est utilisé dans le cadre du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{H}^+-\text{OH}^--\text{HCO}_3^--\text{CO}_2$ pour calculer l'activité de l'eau. Ce modèle est utilisé pour déterminer les concentrations des éléments majeurs présents dans les inclusions fluides de salinité faible à modéré. Les concentrations en éléments traces sont déterminées par l'équation de Longerich (Longerich et al., 1996). Deux types de validation ont été effectuées : (i) validation sur des données expérimentales; (ii) validation sur des inclusions synthétiques contenant des concentrations connues de plusieurs éléments majeurs.

Le deuxième aspect de cette étude porte sur le traitement des données. Le choix de calculer pour une population d'inclusion fluide deux types d'erreurs d'une part pour chaque inclusion et d'autre part sur l'ensemble de la population d'inclusions fluides provenant de la même génération homogène au vu des paramètres microthermométriques, nous apparaît comme la meilleure solution pour exploiter au maximum les concentrations obtenues par LA-ICPMS.

L'application à un cas naturel a été réalisée sur l'exemple des inclusions des fentes alpines, objet de choix pour valider le protocole d'analyse. Un ensemble de 77 inclusions a permis de

faire une analyse inclusion par inclusion ainsi qu'une analyse statistique de cet ensemble. Les incertitudes mesurées inclusion par inclusion montrent qu'une variabilité existe que ce soit au niveau des éléments majeurs ou traces au sein de la population. L'analyse statistique de la population par diverses méthodes (moyenne, écart-type, analyse en composante principale) conduit à la conclusion qu'un seul type de fluide est présent dans l'échantillon mais qu'il existe des variations à l'échelle locale. Cette variabilité n'avait jamais été mise en lumière auparavant, les autres techniques d'analyses (microthermométrie, LIBS) avaient conclu à l'existence d'une seule population homogène.

La seconde publication présente un logiciel de calcul permettant de déterminer les concentrations des éléments analysés par LA-ICPMS quel que soit le type d'échantillons ablatés (minéral, inclusions fluides...). Le développement d'un logiciel est rapidement apparu nécessaire car le traitement des fichiers bruts était trop long (30 minutes en moyenne). Le nombre de fichiers obtenus après une journée de travail sur LA-ICPMS peut dépasser les 100, il faut alors compter plus d'une semaine de traitement des données pour une journée d'acquisition. L'automatisation du système de calcul est devenue primordiale pour le fonctionnement en routine de LA-ICPMS.

Ce programme répond à plusieurs exigences :

- utilisation de logiciels de développement libre. Le langage choisi est C# dans un projet de type Application Windows Form (Winform). Le développement s'effectue sous Visual studio 2008 dans un environnement utilisant .Net Framework 3.5 SP1.
- prise en main rapide et facile, l'interface doit être conviviale. Le programme se compose de deux fenêtres principales. Dans la première, l'utilisateur introduit les différents paramètres demandés. La seconde fenêtre est une interface graphique où l'utilisateur choisit les zones correspondantes au signal relatif au fond et au signal à intégrer pour chaque échantillon.

- les deux méthodes de calcul, pour les inclusions de faible à salinité modérées et pour les autres échantillons (inclusions très salées et solides) sont implémentées.

- Un fichier de sortie (Excel et pdf) contenant les intensités du signal, les concentrations, les limites de détections (LOD) et les incertitudes de chaque élément est crée pour chaque analyse.

Lors du développement, il est apparu nécessaire de développer deux modules complémentaires. Le premier est un éditeur de standard externe. Les échantillons analysés peuvent avoir des matrices très différentes. L'utilisation de standard externe de matrice identique ou très proche permet de limiter au maximum des problèmes de fractionnement. Le second module permet de faire des courbes de calibrages à partir de différents standards (liquides et/ou solides pour chaque nouvel élément analysé et après avoir modifié des paramètres de l'ICPMS. Un manuel d'utilisation du logiciel se trouve en annexe G.

Improvement of the determination of element concentrations in quartz-hosted fluid inclusions by LA-ICP-MS and Pitzer thermodynamic modeling of ice melting temperature.

Mathieu Leisen, Jean Dubessy^{*}, Marie-Christine Boiron, Philippe Lach

G2R, Université de Lorraine, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes B.P. 70239, F-54506,

Vandoeuvre-lès-Nancy, France

^{*}Corresponding author: Jean Dubessy, G2R, Université de Lorraine, CNRS, CREGU, Boulevard des

Aiguillettes B.P. 70239, F-54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France, Phone: 33 3 83 68 47 06, Fax: 33 3

83 68 47 01, e-mail: jean.dubessy@g2r.uhp-nancy.fr

Abstract

Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) has become an essential analytical tool for the study of paleofluid chemistry through the analysis of individual fluid inclusions. The calculation of major and trace element concentrations in fluid inclusions is usually based on empirical equations whose significance and accuracy are questionable. In addition, methods for estimation of analytical uncertainties element concentration in individual fluid inclusions are lacking. This study describes a method based upon Pitzer's thermodynamic model for the calculation of major element (Na, K, Mg and Ca) concentrations in low-to moderate-salinity fluid inclusions. A signal processing protocol, used in combination with the new method is also developed to calculate the concentration, for each inclusion, and uncertainty for each major and trace element. In order to validate the proposed method, synthetic and natural fluid inclusions (from Alpine quartz veins) were ablated with a 193 nm ArF excimer laser and analyzed with a quadrupole ICP-MS, equipped with an octopole collision-reaction cell. The difference between the calculated and actual element concentration (*i.e.* accuracy) does not exceed 20% and the calculated relative standard deviation (*i.e.* precision) for all element concentrations is ~10% in standards (glasses, solutions in capillary tubes and synthetic fluid inclusions). The element concentrations obtained with this new method for the Alpine fluid inclusions are in good agreement with those previously measured using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) or crush-leach methods. Finally, the calculated concentrations and associated uncertainties determined for each element in individual fluid inclusions show that the sensitivity of LA-ICPMS analysis is high enough to reflect small variations of major and trace element concentrations in the Alpine paleofluid, initially considered to have a constant chemistry. The new approach presented in this paper highlights small but significant

variations in the paleofluid chemistry that were not previously detected with conventional LA-ICPMS data processing.

1. Introduction

Direct evidence of paleofluid circulation in the crust is provided by the occurrence of natural fluid inclusions which are thought to represent preserved aliquots of the fluids which percolated through rocks. They can also be used as a record of the physico-chemical conditions of fluid-rock interactions, including fluid mixing and unmixing processes. Efforts have been made to improve analysis of individual fluid inclusions by combining microthermometric data with Raman spectroscopy and laser ablation techniques (Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) (Fabre et al., 2002) and Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS)). LA-ICP-MS is now a major analytical technique for the determination of major and trace element concentrations of individual fluid inclusions (Günther et al., 1998) and is contributing to a better understanding of paleochemistry, fluid sources and circulation models (Pettke et al., 2011). This technique is also used in experimental geochemistry dedicated to understanding metal transport (Hack and Mavrogenes, 2006, Ulrich and Mavrogenes, 2008).

Recent studies of fluid inclusions based on LA-ICPMS analysis have focused on fluids of different origin (magmatic, basinal fluids etc.) with a large range of salinity: brines with salinity higher than 25 wt% NaCl equivalent and fluids of moderate to low salinity (Audetat et al., 1998, 2000, 2008, Heinrich et al., 2003, Heijlen et al., 2008, Stoffell et al., 2008, Pique et al., 2008, Sanchez et al., 2009, Wilkinson et al., 2009, Su et al., 2009, Richard et al., 2010).

The accuracy of the chemical data derived from the LA-ICP-MS measurements and the microthermometric data depend on several parameters. One of them is the estimation of the chloride content that is based on thermodynamic considerations in multi-cation systems combined

with the measured cation ratios. This paper presents an improvement in the calculation of cation concentrations in fluid inclusions based on Pitzer's model applied to LA-ICP-MS and microthermometric data. In addition, the analysis of uncertainties in major and trace element concentrations data is revisited. Thermodynamic and experimental (synthetic fluid inclusions) tests of the method have been made. Finally, this approach has been applied to the determination of the chemical composition of fluids with a moderate to low salinity from the Alpine clefts in the Mont Blanc Massif, in France. This application have been carried out to illustrate the new method because as shown by previous studies (Poty, 1969, Mullis et al. 1994): i) samples are well known from the geological point of view, ii), fluid inclusions belong to a homogenous population based on microthermometric data, iii) the inclusions have reasonable sizes to be analysed by LA-ICPMS and iv) data from crush leach and LIBS are available on the same sample (Fabre et al., 2002). LA-ICP-MS data are presented in order to document the chemical features of a fluid event that affected the Mont Blanc granite.

2. INSTRUMENTAL SET-UP: LASER ABLATION – INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (LA-ICP-MS)

The LA-ICP-MS system is composed of a GeoLas excimer laser (ArF, 193nm, Microlas, Göttingen, Germany), with a microscope for sample observation and laser beam focus onto the sample and an Agilent 7500c quadrupole ICP-MS, equipped with a collision-reaction cell which decreases strongly mass interferences. The sample is located inside a 24.5 cm³ cylindrical ablation, attached to a motorized X-Y stage of an optical microscope (® Olympus BX-41). The laser beam is focused onto the sample with a Schwarzschild reflective objective (magnification X 25; numerical aperture = 0.4). Samples are observed is made using the microscope equipped with a glass objective (X 10, X 15) or

the Schwarzschild objective (X 25) and a CCD camera attached to the microscope. Sample observation is possible during the ablation. In order to reduce elemental fractionation (Günther and Heinrich, 1999), the ablated material is carried in helium gas (0.5 l/min) which is mixed with argon via a cyclone mixer (volume of 9.5 cm³) prior to entering the ICP torch. The collision-reaction cell can be pressurized with H₂ or He with a flow rate of 2.5ml/min to eliminate ⁴⁰Ar⁺ and ⁵⁶ArO⁺ interferences on ⁴⁰Ca⁺ and ⁵⁶Fe⁺ respectively. Data are collected with an integration time of 0.01 s per channel for most isotopes (> 100 µg.g⁻¹) and 0.02 to 0.05 s (< 100 µg.g⁻¹) to enhance the number of counts. Because it takes typically between 5 and 10 s to extract the whole content of the fluid inclusions using a laser operating at a frequency of 5 Hz, each analytical series is limited to a maximum of 20 elements and the counting time per channel does not exceed 0.25 s.

3. STANDARDS, EXPERIMENTAL PROCEDURE AND CALIBRATION

3.1. Glass and solution standards

Quantification of the results was achieved using the NIST SRM 610, 612, 614 (Pearce et al., 1997), and three glass standards (SM1, SM2 and SM3) made in our laboratory. In addition, aqueous solutions were prepared from single element standard solutions at 10 000 µg.g⁻¹ and used as external calibration standards loaded in pure silica capillaries (® Polymicro-Technologies). The capillaries have a 320 µm internal diameter and 435 µm external diameter. Depending on the elements, the concentrations of Na, K, Ca, Mg, and Li range between 250 and 10 000 µg.g⁻¹. Günther et al., (1997) have shown that the calibration of fluid inclusion analysis with liquid and solid standards is a valid approach. Laser fluence of 10 J/cm² is used for all the standards (glasses, solutions in capillary, synthetic fluid inclusions) and natural fluid inclusions. The laser repetition rate is 5 Hz with a 60 µm spot size for glass standards. For the analysis of liquid standards, the repetition rate is 10 Hz to avoid liquid evacuation through the ablation crater. Approximately 200 laser pulses are required to drill the hole to the aqueous solution through the capillary wall. The diameter of the ablation crater is 32 µm.

3.2. Synthetic fluid inclusions

To validate the analytical procedure, synthetic fluid inclusions with various chemical compositions were prepared in our laboratory and at the Institute of Experimental Mineralogy (Chernogolska, Russia) following experimental methods reported in previous works (Roedder and Kopp, 1975, Plyasunova and Shmulovich, 1991, Shelton and Orville, 1980, Sterner and Bodnar, 1984, Sterner et al., 1988, Zhang and Frantz, 1987). Solutions were mainly composed of sodium, potassium, calcium and magnesium chlorides. Ice melting temperature was measured using a Linkam heating-freezing stage (THMS 600).

The LA-ICP-MS analytical conditions are the same as the ones used to analyse natural fluid inclusions. Fluid inclusions with a size in the range of 10-90 μm were selected to facilitate their observation under the optical microscope and to generate a signal intense enough to allow quantitative calculations. A minimum of 10 s helium gas blank (laser off) before starting ablation was acquired to get the background intensity. A spot size wider than the diameter of fluid inclusion is chosen to enable the complete ablation of the inclusion. With this experimental protocol, the best compromise between the integration time and the signal intensity is obtained. The laser is focused 10 μm deeper after every 100 pulses (20 s) to keep the size of the ablation crater constant. The matrix is ablated during 10 s after complete removal of the fluid inclusion content. The signal of matrix near the fluid inclusions is used to quantify the background and to correct the signal intensity for each element.

3.3. Calibration curves

Sodium is chosen as an internal standard for the following reasons: i) it is an ubiquitous element in aqueous geological fluids, ii) the absolute amount of each element cannot be obtained in LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions due to the unknown ablated mass. Thus, the calibration curves for Li, Na, Mg, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Cu, Zn, Sr, Ba, Pb and U are relative to sodium. The calibration curves

combining liquid solutions from the capillaries and the different glass standards are linear over 4 orders of magnitude considering various parameters (with or without H₂ in the collision-reaction cell and at different spot sizes) for all the elements. Concentrations of element i are plotted against its intensity normalized to Na intensity (Fig. 1). The correlation coefficient R² is higher than 0.99 for most elements, in all the matrices, indicating the absence of matrix effects. This confirms also that the NIST SRM 610-612-614, the home-made standard silica glasses and the capillary solutions can be used as external standard for the analysis of fluid inclusions, in agreement with Günther et al. (1997).

4. CALCULATION OF FLUID INCLUSION COMPOSITION

4.1. State of the art for the calculation of fluid inclusion composition

The amount of each ablated analyte mainly depends on the size of the fluid inclusion and on the ion concentration, thus the signal intensity for a given element cannot be interpreted directly in terms of concentration. In addition, no signal can be assigned to water molecules which could be used to get element concentrations in aqueous solution. Quantitative analysis therefore requires the combined use of an internal and an external standard.

Ice melting temperature, determined by microthermometric measurements provide data which have been used either considering a charge balance method (Allan et al., 2005) or a mass balance method (Heinrich et al, 1992). Chloride is not selected as an internal standard in LA-ICP-MS analysis because the background signal is high and the signal weak due to its high ionization energy. In the charge balance method, ice melting temperature is interpreted in terms of equivalent wt.% NaCl to derive Cl concentration considering that chloride is the only or at least the major anion. Electric balance equation is written as equation (1):

$$m_{Cl^-} = m_{Na^+} + \sum_i (v_i \times m_i) \quad (1)$$

where m_i is the concentration of cation i (mol/kg H₂O), m_{Na^+} the concentration of Na, m_{Cl^-} the concentration of Cl and v_i its charge absolute value. Using calibration curves (Fig. 1), with respect to Na, the $\frac{m_i}{m_{Na^+}}$ ratio can be derived from LA-ICP-MS analysis of the fluid inclusion. Then, equation (1) is used to calculate Na concentration (Allan et al., 2005):

$$m_{Na^+} = m_{Cl^-} \times \left(1 + \frac{\sum_i (v_i \times m_i)}{m_{Na^+}} \right)^{-1} \quad (2)$$

The other element concentrations are deduced from their respective molal ratio to Na from LA-ICPMS data.

The mass-balance method is based upon observation of temperature contours of the vapor-saturated NaCl liquidus curves at ice melting temperature in the NaCl-KCl-H₂O (Roedder, 1984, Hall et al., 1988) and NaCl-CaCl₂-H₂O systems (Vanko et al., 1988). The curves run approximately at right angles away from the H₂O-NaCl binary join. From this observation, Heinrich et al., (1992) derived equation (3) for all the other mono and dichloride salts having a similarly behaviour:

$$m_{NaCl}^{equi} \approx m_{NaCl}^{true} + 0.5 \sum_i X_i^{v^+} [Cl^-]_{v^+} \quad (3)$$

where m_{NaCl}^{equi} and m_{NaCl}^{true} are respectively the equivalent NaCl content deduced from ice melting temperature interpreted in the H₂O-NaCl system and the actual NaCl content of the fluid inclusion.

$X_i^{v^+} [Cl^-]_{v^+}$ is the concentration of all the other salts in the fluid.

As charge balance and mass balance methods have no strict thermodynamic foundations, it is necessary to couple a thermodynamic model of ice melting temperature with concentration cations ratios obtained by LA-ICP-MS.

4.2. New calculation method of Na, Cl, K, Ca, Mg based on Pitzer's Model (Pitzer et al., 1973)

Ice melting temperature is directly linked to the water activity and therefore to the composition of the aqueous solution. In solutions with ionic strength higher than 0.1 and up to 5, the interpretation of ice melting temperature requires a thermodynamic model for the aqueous phase that is relevant at these ionic strength values. Pitzer's model satisfies such conditions (Pitzer, 1973). Pitzer's model combines the Debye-Hückel equation with virial equation terms modeling binary and ternary interactions. The model was developed to fit the phase diagrams of single- and mixed-salt solutions for ionic strength going up to eight by the calculation of the water and dissolved aqueous species activities. Therefore, it applies perfectly to the salinity of aqueous solution considered in this work. Binary and ternary interaction parameters among dissolved aqueous species (cations, anions, gas, neutral ion) are derived from Solid + Liquid + Vapour $\rightarrow$ Liquid + Vapour equilibria at given pressure and temperature (Harvie et al., 1984; Spencer et al., 1990 ; He and Morse., 1993 ; Marion, 2001). These parameters are unknown for trace elements. Therefore, the application of this model is restricted to major elements present in the fluid inclusion (Na, Mg, K, Ca, Cl).

4.3. Concentration of major elements

The Pitzer's model is used to interpret the final temperature of ice melting in presence of a vapor phase in the $\text{H}_2\text{O}-\text{Na}^+-\text{K}^+-\text{Ca}^{2+}-\text{Cl}^--\text{H}^+-\text{OH}^-$ system (Harvie et al., 1984; Spencer et al., 1990 ; He and Morse., 1993 ; Marion, 2001). Water activity is deduced from the ice melting temperature and is used to calculate the Na concentration taking into account the concentration ratio with the other cations.

Therefore, the chemical system has five unknowns m_{Na^+} , m_{K^+} , $m_{\text{Ca}^{2+}}$, $m_{\text{Mg}^{2+}}$, m_{Cl^-} . LA-ICP-MS data allows the quantification of the following ratios given in the next three equations:

$$m_{Na^+} / m_{K^+} = R_{K^+} \quad (4a)$$

$$m_{Na^+} / m_{Mg^{2+}} = R_{Mg^{2+}} \quad (4b)$$

$$m_{Na^+} / m_{Ca^{2+}} = R_{Ca^{2+}} \quad (4c)$$

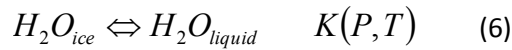
A fourth equation is

$$m_{Na^+} + m_{K^+} + 2m_{Ca^{2+}} + 2m_{Mg^{2+}} = m_{Cl^-} \quad \text{obtained from the charge}$$

balance equation:

$$(5)$$

Thus, the fifth equation provided by the final ice melting temperature corresponds to the following equilibrium:



The corresponding equilibrium constant is:

$$\frac{a_{H_2O}^{(l)}}{a_{H_2O}^{(ice)}} = K(T_{m,ice})$$

As ice is a pure solid, $a_{H_2O}^{(ice)} = 1$ resulting in $a_{H_2O}^{(l)} = K(T_{m,ice})$. At the triple point of pure water

$$T^0 (273.16 \text{ K}), a_{H_2O}^{(l)} = a_{H_2O}^{(ice)} = 1, \text{ which results in } K(T^0) = 1$$

The cryometric equation is deduced from the value of $K(T_{m,ice})$ which is calculated from the

enthalpy $\Delta H_{T^0, m, ice}$ and heat capacity $\Delta C_{p, T^0}$ of ice melting at the triple point of pure water.

$\Delta C_{p, T^0}$ is assumed to be constant in this temperature range:

$$\ln(K(T_{m,ice})) = \frac{\Delta H_{T^0, m, ice}}{R} \times \left(\frac{1}{T^0} + \frac{1}{T_{m,ice}} \right) + \frac{\Delta C_{p, T^0}}{R} \times \left(\ln\left(\frac{T_{m,ice}}{T^0}\right) + \frac{T^0}{T_{m,ice}} \right) - 1 = \ln(a_{H_2O}^{(l)}) \quad (8)$$

where R is the perfect gas constant. $K(T_{m,ice})$ values down to 199 K are given in equation 9 (Monnin et al., 2002):

$$\ln(K(T_{m,ice})) = A + \frac{B}{T_{m,ice}} + C \ln(T_{m,ice}) \quad (9)$$

The water activity in the aqueous solution is a function of the osmotic coefficient and the concentrations of all solutes:

$$a_{H_2O}^{(l)} = \exp\left(\frac{-\phi \cdot M_w \cdot \sum_i m_i}{1000}\right) \quad (10)$$

where m_i is the molality of elements i , M_w is the molar mass of water and ϕ is the osmotic coefficient depending on the concentrations of all solutes and binary and ternary interaction parameters at $T_{m,ice}$:

$$(j - 1) = \gamma(m_c, m_a, T_{m,ice}) \quad (11)$$

where m_c and m_a are respectively the concentrations (molality scale) of cations and anions. Equation 10 can be written as:

$$a_{H_2O}^{(l)} = \exp\left(-\frac{[\psi(m_c, m_a, m_n, T_{m,ice}) + 1] \times M_w \times \sum_i m_i}{1000}\right) \quad (12)$$

The maximum salinity in this model is constrained by the fact that ice is the last phase to melt.

Dissolution of salts hydrates (hydrohalite, antartcrite,...) or salts such as NaCl, KCl are not considered in this work. Equation (13) is obtained by combining equations (8) and (10):

$$K(T_{m,ice}) - g(m_{Na^+}, m_{K^+}, m_{Ca^{2+}}, m_{Mg^{2+}}, m_{Cl^-}) = 0 \quad (13)$$

Thus, a system of five equations [(4a, 4b, 4c), (5) and (13)] is obtained with five unknowns. It is simplified into a system of two equations with two unknowns (m_{Na^+} , m_{Cl^-}) using equations (4a, 4b, 4c):

$$\left\{ \begin{array}{l} K(T_{m,ice}) - g(m_{Na^+}, R_{K^+} \times m_{Na^+}, R_{Ca^{2+}} \times m_{Na^+}, R_{Mg^{2+}} \times m_{Na^+}, m_{Cl^-}) = 0 \\ m_{Na^+} \times (1 + R_{K^+} + 2R_{Ca^{2+}} + 2R_{Mg^{2+}}) - m_{Cl^-} = 0 \end{array} \right. \quad (14)$$

This system of two non linear equations with two unknowns is solved using the Newton-Raphson algorithm. Its flowsheet is illustrated in figure 2.

4.4. Thermodynamic validation

In order to validate the algorithm, a comparison with experimental data in three ternary systems NaCl-KCl-H₂O (Hall et al., 1988), NaCl-CaCl₂-H₂O (Oakes et al., 1990), NaCl-MgCl₂-H₂O (Dubois and Marignac, 1997) was carried out (Table 1). The relative deviation between the experimental data and the values calculated by the Pitzer's model in the different systems is always lower than 3%. Thus, the concentration obtained by the thermodynamic model implemented in our algorithm fits the experimental data quite well.

4.5. Experimental validation of the catio ratio analysis using synthetic fluid inclusion

Synthetic fluid inclusions containing solutions of the system H₂O-NaCl-KCl and H₂O-NaCl-MgCl₂-CaCl₂-KCl have been analyzed to validate the algorithm. The ice melting temperatures are measured by microthermometry and the cation ratios are determined by LA-ICP-MS. These values are used in the algorithm to calculate the concentration of Na, K, Mg, Ca and Cl (Tables 2 and 3). An average concentration and a standard deviation have been calculated for each synthetic fluid inclusion. It appears that the concentrations calculated by the algorithm are in good agreement with the composition of the synthetic fluid inclusion. The accuracy is better than 30% which validate our calculation method based on LA-ICP-MS and T_m ice data to determine major element concentrations in natural fluid inclusions.

4.6. Calculation of trace element content

The calculation of trace element concentrations is based on the combination of the algorithm calculation for Na concentration using the equation developed by Longerich et al., (1996). Sodium is also chosen as internal standard.

$$C_e^{sam} = C_{is}^{sam} \times \left(\frac{I_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \times \frac{C_e^{std}}{I_e^{std}} \right) \times \frac{I_e^{sam}}{I_{is}^{sam}} \quad (16)$$

with C_e^{sam} the concentration of element e in sample, $C_{is}^{sam} = C_{Na}^{sam}$ the concentration of Na in sample, C_e^{std} the concentration of element e in external standard, $C_{is}^{std} = C_{Na}^{std}$ the concentration of Na in external standard, $I_{is}^{sam} = I_{Na}^{sam}$ the intensity (number of counts in the LA-ICP-MS signal) of Na in sample, I_e^{sam} the intensity of element e in sample, I_e^{std} the intensity of element e in standard, $I_{is}^{std} = I_{Na}^{std}$ intensity of Na in external standard. Equation 16 is based on calibration curve where $\frac{I_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} = \frac{I_{Na}^{std}}{C_{Na}^{std}}$ and $\frac{I_e^{std}}{C_e^{std}}$ are the slope of the calibration curves respectively for Na and e, which is the considered trace element.

5. DATA PROCESSING OF LA-ICP-MS INTENSITY IN FLUID INCLUSION ANALYSIS

5.1. Intensity corrected of background and signal integration

The signal intensity obtained during fluid inclusion ablation depends mainly on the size and salinity of the fluid inclusion. However, the shape of the signal is characterized by a peak with a more or less long return to the background value corresponding to the time required to flush the ablation cell and connecting tube to the ICP torch by the He flux (Fig. 3). For a fluid inclusion in a quartz grain, Si intensity does not decrease when the cavity is opened. Thus, the ablated host mineral still displays the main contribution to the signal intensity probably because the ablation cell and the connecting tube have not been fully evacuated from the material originating from the quartz matrix ablation. Thus, it is reasonable to consider that the contribution of the host crystal during the fluid inclusion ablation is not significantly different from the contribution of the quartz host crystal before and after ablation of the inclusion, even if the mixture of quartz host and fluid inclusion may vary between each individual ablation.

Therefore, we choose to correct the signal of every element e by using the following equation:

$$I_{corr}^e = I_{total}^e - I_{host}^e \quad (17)$$

where I_{corr}^e is the corrected intensity (in counts or counts per seconds) used for the calculation of the concentration of element e , I_{total}^e is the total intensity which corresponds to the value (in counts or counts per seconds) given by LA-ICP-MS when the fluid inclusion is ablated, I_{host}^e is the intensity from the host quartz just before or after the ablation of the fluid inclusion. The integration time of the signal intensity of the quartz has to be greater than five seconds to get a signal with a good stability representative of the quartz matrix near the fluid inclusion. If the signal relative to the quartz before the ablation of the inclusion is stable enough ($\approx 5s$), the signal is selected for the discrimination of I_{host}^e .

The signal integration time corresponds to the whole ablation of the inclusion (Fig. 3). For the major cations, this corresponds to a return of the signal to the background level obtained in the matrix. As the integration time is defined by the user, a protocol is defined to minimize errors in the signal integration and to improve its reproducibility. The beginning of the signal assigned to a fluid inclusion is chosen when all major element intensities increase. However, all the intensities do not increase exactly simultaneously. Thus, the integration window is selected for each element when its signal intensity corrected from the host contribution (background level) is higher than three times the standard deviation of the host signal. The end of the integration window is chosen when the corrected intensity for each element is lower than three times the standard deviation at the background level.

5.2. Limits of detection (LOD)

Limits of detection for a given element are dependent on the shape, size of fluid inclusions, isotope abundance, element concentration, ionization energy of the considered element and analytical conditions used for LA-ICP-MS measurements (analyzed mass, integration time, use of collision gas or reaction gas). The introduction of H₂ in the reaction/collision cell reduces the number of counts for all elements but decreases also the background. Moreover, H₂ as a reaction gas decreases significantly the interferences of ⁴⁰Ar⁺ and ⁵⁶ArO⁺ respectively for the elements ⁴⁰Ca⁺ and ⁵⁶Fe⁺ by reactive collisions (Günther et al., 2001; Hattendorf and Günther et al., 2000). For fluid inclusions, the minimization of interferences is essential to optimize signal intensities allowing the calculation of the concentration of all elements. The detection limit DL_e^{sam} of an element e in concentration unit for a given sample is defined from the standard deviation of the background signal $\sigma_e^{background}$ and sensitivity S_e^{sam} according to equation (18):

$$DL_e^{sam} = \frac{3 \cdot \sigma_e^{background}}{S_e^{sam}} \quad (18)$$

with S_e^{sam} the sensitivity which is function of intensity ratio and concentration (Longerich et al., 1996).

$$S_e^{sam} = \frac{I_{Na}^{sam}}{C_{Na}^{sam}} \times \left(\frac{I_e^{std}}{C_e^{std}} \times \frac{C_{Na}^{std}}{I_{Na}^{std}} \right) \quad (19)$$

where the different terms have been defined in equation (16). The sensitivity is deduced by combining data from the analyzed sample and data from calibration curve since intensity/concentration ratios in equation (19) are equal to the slope of the calibration curves.

5.3. Calculation of the uncertainties in analysis of major and trace elements

A error calculation taking into account the uncertainties relative to various parameters (ice melting temperature, intensity ratios from LA-ICP-MS data and element concentration in external standard - NIST SRM 610) is used to evaluate the analytical precision obtained for each fluid inclusion. Error evaluation is done separately for major and traces elements.

Major elements: The uncertainty on the final ice melting temperature is estimated to be $\pm 0.2^\circ\text{C}$. The concentrations of Na, Ca, K and Mg are calculated by the algorithm using the Pitzer model. The maximum concentration of each element is calculated using $T_{m,ice}$ minus -0.2°C and the maximum ratio value $R_e^{sam} + \Delta R_e^{sam}$ determined with the algorithm. The minimum concentration value is calculated with $T_{m,ice} + 0.2^\circ\text{C}$ and the minimum ratio value $R_e^{sam} - \Delta R_e^{sam}$ determined with the algorithm.

$$R_e^{sam} = \left(\frac{I_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \times \frac{C_e^{std}}{I_e^{std}} \right) \times \frac{I_e^{sam}}{I_{is}^{sam}} \quad (20)$$

where the different terms have been defined in equation (16). The natural logarithmic function is used in equation (20) to obtain:

$$\ln R_e^{sam} = \ln I_{is}^{std} + \ln I_e^{std} + \ln I_e^{sam} + \ln I_{is}^{sam} + \ln C_e^{std} + \ln C_{isa}^{std} \quad (21)$$

The total differential is used to calculate the uncertainty:

$$\frac{dR_e^{smp}}{R_e^{smp}} = \frac{dI_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{dI_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{dI_{is}^{smp}}{I_{is}^{smp}} + \frac{dI_e^{smp}}{I_e^{smp}} + \frac{dC_e^{std}}{C_e^{std}} + \frac{dC_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \quad (22)$$

which is transformed into:

$$\frac{\Delta R_e^{smp}}{R_e^{smp}} = \frac{\Delta C_{is}^{smp}}{C_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{\Delta I_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{\Delta I_{is}^{smp}}{I_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_e^{smp}}{I_e^{smp}} + \frac{\Delta C_e^{std}}{C_e^{std}} \quad (23)$$

where $\Delta X/X$ are the relative errors corresponding to each contribution. The uncertainties on concentrations in NIST SRM glass ($\Delta C_e^{std}/C_e^{std}$) are approximately 1% (Pearce et al., 1997). The standard deviation of intensity relative to the NIST SRM standard ($\Delta I_{is}^{std}/I_{is}^{std}$ and $\Delta I_e^{std}/I_e^{std}$) can be measured easily because a constant intensity plateau occurred during ablation process. However, the signal obtained from fluid inclusions is transient. Therefore, a plateau and a standard deviation cannot be defined in the same way as for solid or capillary standards. The standard deviation of a mass signal from a fluid inclusion is approximated to the standard deviation of the same mass signal with similar integrated intensity obtained from a NIST glass.

Trace elements: The uncertainties on trace elements are deduced from an internal standard, equation (16) and estimation of standard deviation of the mass signal. Therefore, we can write:

$$\Delta C_e^{smp} = C_e^{smp} \left(\frac{\Delta C_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} + \frac{\Delta C_{is}^{smp}}{C_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{\Delta I_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{\Delta I_{is}^{smp}}{I_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_e^{smp}}{I_e^{smp}} + \frac{\Delta C_e^{std}}{C_e^{std}} \right) \quad (24)$$

Aqueous solutions contained in capillaries or fluid inclusions: the amount of ablated solution is not constant, which results in important variations of the signal intensity. However the intensity ratio

$I_e^{smp} = I_e^{smp}/I_{is}^{smp}$ does not vary significantly. Thus, $\frac{\Delta I_{is}^{smp}}{I_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_e^{smp}}{I_e^{smp}}$ in equation (24) is replaced by

$$\frac{\Delta IR_e^{smp}}{IR_e^{smp}}.$$

The uncertainties are less than 10% for Na and K with concentration higher than 0.5 molal but can reach 30% for Ca and Mg in solutions for concentration below 0.2 molal. The precision of LA-ICP-MS analyses and algorithm is acceptable considering the small amount of analyzed material. The accuracy for the solid standards is lower than 3% for 14 elements.

5.4. Signal processing for trace elements and spikes for Mg and Fe analysis

Low concentrations of elements showing weak signal intensity requires attention for signal processing to discriminate the mass signal from the background. In this case, the signal intensity is not continuous during fluid inclusion ablation. There may be several peaks made of two or three data points that display intensity greater than the limit of detection. In the signal treatment, an intensity greater than to three times the standard deviation of signal relative to host mineral is used to calculate the concentration. So, for a signal integration of 5 - 10 s, a trace element may have only one intensity value superior to three times the standard deviation of the host signal. Even if such data have low precision, they nevertheless give an order of magnitude for the trace element concentrations in fluid inclusions having moderate to low salinity.

The last point is a recurrent problem observed for Mg and Fe in natural fluid inclusions containing these two elements while it is not observed in NIST glasses, capillary standards and synthetic fluid inclusions. They show very variable concentrations and high standard deviations. Mg and Fe display large spikes that occur during the LA-ICP-MS analysis. Similar spikes have also been identified in the quartz near fluid inclusions whereas they are absent if the ablated zone is taken 100 µm away from the fluid inclusions. Spikes for Mg have been reported by Allan et al. (2005) in synthetic fluid inclusions. The signal of Mg can be complex (Fig. 4). There are several spikes with intensity greater than 300 counts that do not correspond to a fluid inclusion signal. The intensity of Mg signal well above the limit of detection is present in several analysis cycles indicating that this signal cannot be

assigned to electronic noise. The same response has been observed for Fe but no mineral inclusions could be identified under the optical microscope in the matrix or inside the fluid inclusion. In quartz, most of the elements, including Fe and Mg can be related in sub-micrometric mineral inclusions (Gerler, 1990; Jung, 1992; Götze et al., 2004). Fe concentration in quartz ranges from 1 to 100 $\mu\text{g.g}^{-1}$ with an average equal to 5 $\mu\text{g.g}^{-1}$ (Götze, 2009) and no data have been found for Mg concentration in quartz. Therefore the most probable hypothesis for the presence of these spikes could be the occurrence of sub-micrometer minerals (size < 0.5 μm) either in the fluid inclusion or located in the quartz matrix in the close vicinity of the fluid inclusion.

6. APPLICATION TO ALPINE FLUID INCLUSIONS

6.1. Studied material

Quartz crystals from the alpine clefs in the Mont-Blanc massif (French Alps) are among the best samples to study low to moderate salinity fluid inclusions. The quartz crystals formed during the Alpine orogeny (18-13 Ma, K/Ar dating on feldspar and muscovite) by the migration of fluids that partially dissolved the granite of the cavity walls. Previous studies have shown that these fluids are associated with pressure changes (Poty, 1969, Poty et al., 1974, Cathelineau et al., 1995, Mullis, 1996) and have percolated through the metamorphic series and Mesozoic sediments at a large scale induced by Alpine ductile to brittle deformation events. The Mont-Blanc massif shows clear evidence of fluid – rock interactions with crystallization of authigenic minerals linked to retrograde metamorphism. The subhorizontal fissures and cavities contain large automorphic quartz crystals (from several centimetres to decimetres long) with very large fluid inclusions (between 20 to 200 μm). These quartz crystal show growth bands and are assumed to have crystallized for 5 Ma at temperature below 420°C (Mullis et al. 1994, Mullis, 1996). These primary and pseudo-secondary fluid inclusions belong to a single fluid inclusion population, as shown by previous studies (Poty, 1969, Cathelineau et al., 1995, Mullis et al., 1994, Fabre et al. 2002). The sample used in this study

(HB5-1) comes from the Glacier du Géant at the bottom of the so-called Pointe Hellbronner located in the granite in the south-eastern part of the Mont Blanc massif. The HB5-1 sample comes from a cavity located in a major deformed and fractured area. The quartz shows a lot of large fluid inclusions ($> 50 \mu\text{m}$) and display liquid and vapour phases at room temperature. The liquid filling is around 75% of the fluid inclusion volume (Fig. 5).

6.2. LA-ICP-MS analysis of Alpine fluid inclusions

The salinity of 77 fluid inclusions is estimated to be 6 wt.% eq. NaCl from the freezing point depression ($T_{m,ice} = -3.7 \pm 0.3^\circ\text{C}$) (Bodnar 1993). Na concentration is calculated by using the algorithm developed in this paper. The concentrations of Na, K, Ca and Mg are plotted as a function of the size (between 20 and 140 μm) of the inclusion and do not show any correlation (Fig. 6), a finding in agreement with data obtained on synthetic fluid inclusions by Allan et al., (2005).

The amount of solution analyzed in each inclusion was sufficient to get a signal during approximately 3 to 10 s enabling the analysis of 14 elements (Na, Li, Mg, K, Ca, Ti, Fe, Mn, Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, U) (Table 4). The average concentration and the standard deviation of the different analyzed elements show differences lower than 30% for trace elements and lower than 10% for major elements.

The two main cations are Na and K with an average concentration of 17500 and 6000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ respectively. The standard deviation is 14% (for Na) and 25% (for K). The Ca concentration is lower and around 1600 $\mu\text{g.g}^{-1}$ and the standard deviation is around 55% (Fig. 7). Mg concentrations are highly variable and range from 30 to 1500 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Mean concentrations of Na, K and Li are in agreement with previous published data obtained by LIBS (21000 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for Na, 5300 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for K, 210 $\mu\text{g.g}^{-1}$ for Li) and crush leach analysis, (Fabre et al., 2002). Ca concentration from LA-ICPMS analysis is lower (1600 $\mu\text{g.g}^{-1}$) than values obtained with the two other analytical techniques (4200 $\mu\text{g.g}^{-1}$). However, Ca concentrations determined in synthetic fluid inclusions are in agreement with those of

the initial solutions (Table 3). The origin of the difference in Ca concentration obtained with the two techniques is not understood.

All the trace elements show concentrations varying between the limit of detection and $300 \mu\text{g.g}^{-1}$.

This variability may have two explanations: the difficulty to analyze a small quantity of matter in low salinity fluid and/or actual variations in concentration. The concentrations of Li ($200 \mu\text{g.g}^{-1}$), Sr ($55 \mu\text{g.g}^{-1}$) and Ba ($20 \mu\text{g.g}^{-1}$) display the smallest variations, whereas the transition metals present a large range of concentrations: Fe ($200 \mu\text{g.g}^{-1}$), Ti ($220 \mu\text{g.g}^{-1}$), Mn ($20 \mu\text{g.g}^{-1}$), Cu ($40 \mu\text{g.g}^{-1}$), Pb ($25 \mu\text{g.g}^{-1}$) and Zn ($90 \mu\text{g.g}^{-1}$). Binary diagrams (Fig. 8) show apparent visual correlation between Cu, Pb, Zn. These elements are the base metals often associated in various ores deposits (MVT type, VMS) and their contents in fluids have been yet reported in literature for fluids having equivalent salinity and equilibrated with host metamorphic rocks at temperature in the range of 300-350°C (Yardley, 2005, Wilkinson et al., 2009). Limit of detection for a given element can vary notably from one fluid inclusion to another, from 1 to $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ (Table 4). The main factor responsible for this variation is the volume of the fluid inclusion. LOD values for Na are near $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ for inclusions larger than $120 \mu\text{m}$ and superior to $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ for inclusions with diameter close to $20 \mu\text{m}$. All the trace elements Li, Fe, Mn, Cu, Zn, Ba, Pb and U (except Ti) have LOD values between 1 and about $50 \mu\text{g.g}^{-1}$ for the largest and smallest inclusions, respectively. The calculated LOD are similar to those measured by Heinrich et al. (2003).

6.3. Uncertainties in the chemical composition of Alpine fluid inclusion

Uncertainties on major and trace elements concentrations which have been calculated for thirty fluid inclusions of different sizes are lower than 35% for most of the elements. The uncertainties for major elements (Na, K, Ca, Mg) range from 10 to 30 % (Table 5 and Fig. 7) depending on the concentration on each element.

It must be noticed that the error bars between the extrema do not overlap each other which means that the concentrations are significantly different. Except for Fe, the uncertainties are around 30% (Sr, Ba, Cu, Zn, Pb, Ti, Mn, U). Trace elements concentrations display variations up to 200% higher than their analytical uncertainties (35%) (Table 4). These results suggest actual variations in the concentrations in fluid inclusions which cannot be detected by the ice melting temperature in the same population. Indeed, some small and continuous variations in the chemistry of fluid inclusions of the same population are evident in this set of data. Thus, it is conceivable that the percolating fluid chemistry may vary slightly. The fluid inclusions are not strictly contemporaneous at the scale of the trapping processes for a same percolating fluid event. The analysis of fluid inclusions by LA-ICP-MS requires the ablation of a sufficient number of fluid inclusions in order to compare the analytical uncertainties and the range of variation in the concentrations of each element.

6.4. Comparison with previous other calculation methods.

The charge balance and mass balance method use the equivalent concentration of NaCl deduced from ice melting temperature interpreted in the H₂O-NaCl system. The algorithm presented in here calculates the concentration of chloride by a thermodynamic model using ice melting temperature and cation concentration ratios with respect to Na. Considering the synthetic fluid inclusions from the H₂O-NaCl-MgCl₂-CaCl₂-KCl system, the charge balance method, the mass balance method and this study show similar results for Na concentration and to a lesser extent for K. In contrast our data for Mg and Ca are significantly more accurate (Table 6). If we consider a fluid with lower Na/cation ratios, the concentration of chloride depends more on divalent cations (Ca²⁺ and Mg²⁺) and consequently, the difference with equivalent concentration chloride is larger.

7. CONCLUSION

This study is the first to propose a specific calculation method taking into account microthermometric data of ice melting temperature and its thermodynamic modeling by the Pitzer formalism in the H_2O -NaCl-KCl- MgCl_2 - CaCl_2 system for low to moderate salinity fluid inclusions hosted in quartz with Na/cation ratios measured by LA-ICP-MS. A protocol for signal processing is proposed. The uncertainties for each element in individual fluid inclusions are also calculated. Validation carried out on synthetic fluid inclusions show more accurate results for Mg and Ca using our method. Further improvements will require inclusion of Li in the model and to consider higher fluid salinities with hydrohalite halite, sylvite or antartcite as the last melting phase. To achieve benefits of the better accuracy of the algorithm, it will be necessary to improve the precision of LA-ICPMS analysis of fluid inclusions.

In the application to natural fluid inclusions (Alpine fluids) with moderate salinity (6 ± 0.5 wt.%eq. NaCl), the concentration for 14 elements is given for each inclusion. Microthermometric data shows a single fluid trapped in fluid inclusions but the elementary concentrations calculated with LA-ICP-MS data show variations even on major elements like K or Ca. These variations appear to real geochemical differences in fluid composition, not analytical artifact. The results from LA-ICP-MS analysis using our calculation method based on a thermodynamic model appears to be enough sensitive to identity small variations in fluid chemistry.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Joël Gagnon, three anonymous referees and Robert Burruss as handling associate editor for their constructive comments to improve the manuscript. K. Shmulovich is kindly thanked

for providing synthetic fluid inclusions in the H_2O - NaCl - KCl - MgCl_2 - CaCl_2 system. This work has been supported by the CNRS INSU, ICEEL CARNOT institute and the region Lorraine through the CPER program for the LA-ICPMS acquisition.

REFERENCES

- Allan M.M., Yardley B.W.D., Forbes L.J., Shmulovich K.I., Banks D.A. and Shepherd T.J. (2005) Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* **90**, 1767-1775.
- Audétat A., Günther D. and Heinrich C.A. (1998) Formation of a magmatic-hydrothermal ore deposit: insights with LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions. *Science* **279**, 2091-2094.
- Audétat A., Günther D. and Heinrich C.A. (2000) Magmatic-hydrothermal evolution in a fractionating granite: a microchemical study of the Sn-W-F-mineralized mole granite (Australia): *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 3373-3393.
- Audétat A., Pettke T., Heinrich C.A. and Bodnar R.J. (2008) Special paper: The composition of magmatic-hydrothermal fluids in barren and mineralized intrusions. *Econ. Geol.* **103**, 877-908.
- Bodnar, R.J. (1993) **Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O - NaCl solutions.** *Geochim. Cosmochim. Acta* **57 (3)**, 683-684.
- Cathelineau M., Ayt Ougougdal M., Banks D., Lespinasse M., Boiron, M.C. and Poty B. (1995) Fluid inputs and mass transfer during Alpine brittle deformation of the Mont-Blanc granite. *Bol. Soc. Esp. Miner* **18 (1)**, 34-35.
- Dubois M. and Marignac C. (1997) The H_2O - NaCl - MgCl_2 ternary phase diagram with special application to fluid inclusion. *Econ. Geol.*, 92, 114-119.

- Fabre C., Boiron M. C., Dubessy J., Cathelineau M. and Banks D. A. (2002). Palaeofluid chemistry of a single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc). *Chem. Geol.*, **182**, 249-264.
- Gerler, J. (1990) Geochemische Untersuchungen an hydrothermalen, metamorphen, granitischen und pegmatitischen Quarzen und deren Flüssigkeitseinschlüssen. Ph.D. thesis, Göttingen Univ.
- Götze J., Plötze M., Graupner T., Hallbauer D.K. and Bray C. (2004) Trace element incorporation into quartz: a combined study by ICP-MS, electron spin resonance, cathodoluminescence, capillary ion analysis and gas chromatography. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 3741-3759.
- Götze J. (2009) Chemistry, textures and physical properties of quartz geological interpretation and technical application. *Mineral. Mag.* **73(4)**, 645–671.
- Günther D., Frischnecht R., Müschenborn H. J. and Heinrich C. A. (1997) Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-CP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresen. J. Anal. Chem.* **359**, 390-393.
- Günther D., Audétat A., Frischnecht R. and Heinrich C.A. (1998) Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13 (4)**, 263-270.
- Günther D. and Heinrich C.A. (1999) Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **12(2)**, 165-170.
- Günther D., Hattendorf B and Audétat A. (2001) Multi-element analysis of melt and fluid inclusions with improved detection capabilities for Ca and Fe using laser ablation with a dynamic reaction cell ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16**, 1085-1090.
- Hack A. C. and Mavrogenes J. A. (2006) A synthetic fluid inclusion study of copper solubility in hydrothermal brines from 525 to 725°C and 0.3 to 1.7 GPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3970-3985.
- Hall D.L., Sterner S.M. and Bodnar R.J. (1988) Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Econ. Geol.* **83**, 197-203.

- Hattendorf B. and Günther D. (2000) Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **15** (9), 1125-1131.
- Harvie C. E., Moller N. and Weare J.H. (1984) The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 723-751.
- He S. and Morse J. W. (1993) The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 3533-3555.
- Heijlen W., Banks D. A., Muchez P., Stensgard B.M. and Yardley B.W.D. (2008) The nature of mineralizing fluids of the Kipushi Zn-Cu deposit Katanga, Democratic Republic of Congo: Quantitative fluid inclusion analysis using laser ablation ICP-MS and bulk crush-leach methods. *Econ. Geol.* **103**, 1459-1482.
- Heinrich C.A., Ryan C.G., Mernagh T.P. and Eadington P.J. (1992) Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.* **87**, 1566–1583.
- Heinrich C.A., Pettke T., Halter W.E., Aigner-Torres M., Audétat A., Günther D., Hattendorf B., Bleiner D., Guillong M. and Horn I. (2003) Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 3473–3497.
- Jung L. (1992) High purity natural quartz. Part I: High purity natural quartz for industrial use. Part II: High purity natural quartz markets for suppliers and users. *Quartz Technology*. Liberty Corner, New Jersey, USA, 657.
- Klemm L. M., Pettke T., Heinrich C.A. and Campos E. (2007) Hydrothermal Evolution of the El Teniente Deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo Ore Deposition from Low-Salinity Magmatic Fluids. *Econ. Geol.* **102**, 1021-1045.
- Longerich H. P., Jackson S. E. and Günther D. (1996) Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 899-904

- Marion M.G. (2001) Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **65**, 1883-1896.
- Monnin C., Dubois M., Papaiconomou N. and Simonin J-P. (2002) Thermodynamics of the LiCl+H₂O System. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 1331-1336.
- Mullis J. (1996) P-T-t path of quartz formation in extensional veins of the Central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrog.* **76 (2)**, 159-164.
- Mullis J., Dubessy J., Poty B. and O'Neil J. (1994) Fluid regimes during late stages of a continental collision
Physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a
geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 2239-2267.
- Oakes C.S., Bodnar R.J. and Simonson J. M. (1990) The system NaCl-CaCl₂-H₂O. I - The vapor - saturated ice
liquidus. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 603-610.
- Pearce N. J. G., Perkins W. T., Westgate J. A., Gorton M. P., Jackson S. E., Nael C. R., Chenery S. P. (1997)
Compilation of new and published major trace element data for NIST 610 NIST SRM 612 glass
reference materials. *Geostandard Newslett.*, **21**, 115-144.
- Pettke T., Oberli F., Audetat A., Guillong M., Simon A. C., Hanley J. J. and Klemm L. M. (2011) Recent
developments in element concentration and isotope ratio analysis of individual fluid inclusions by laser
ablation single and multiple collector ICP-MS. *Ore Geology Reviews*, **44**, 10-38.
- Pique A., Canals A., Grandia F. and Banks D.A. (2008) Mesozoic fluorite veins in NE Spain record regional base
metal-rich brine circulation through basin and basement during extensional events. *Chem. Geol.* **257**,
139-152.
- Pitzer K.S (1973) Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* **77**,
268-277.
- Plyasunova V. N. and Shmulovich K. I. (1991) Phase equilibria in the system H₂O-CO₂-CaCl₂ at 500°C.
Transactions (Doklady), USSR Acad. Sci., **320**, 221-225.

- Poty B., (1969) La croissance des cristaux de quartz dans les filons sur l'exemple du filon de La Gardette (Bourg d'Oisans) et des filons du massif du Mont-Blanc. Ph. D. thesis, Nancy Univ.
- Poty B., Stadler H.A. and Weisbrod A.M. (1974) Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Mineral. Petrog.* **54**, 717-752.
- Roedder E. and Kopp O. C. (1975). A check on the validity of the pressure correction in inclusion geothermometry using hydrothermally grown quartz. *Fortschr. Mineral.* **52**, 431-446.
- Roedder E. (1984) Fluid Inclusions, Reviews in Mineralogy. In *Mineralogical Society of America* (Eds Paul H. Ribbe) **12**, 644p.
- Richard A., Pettke T., Cathelineau M., Boiron M.C., Mercadier J., Cuney M. and Derome D. (2010) Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): consequences for fluid chemistry and uranium uptake. *Terra Nova* **22**, 303-308.
- Sanchez V., Vindel E., Martin-Crespo T., Corbella M., Cardellach E. and Banks D. (2009) Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Geofluids* **9**, 338-355.
- Shelton K. and Orville M., (1980). Formation of synthetic fluid inclusions in natural quartz. *Am. Mineral.* **65**, 1233-1236.
- Spencer R. J., Moller N., and Weare J. H. (1990) The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 575-590.
- Sterner S.M. and Bodnar R.J. (1984) Synthetic fluid inclusions in natural quartz. I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 2659-2668.
- Stoffell B., Appold M.S., Wilkinson J.J., McClean N.A. and Jeffries T.E. (2008) Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing Brines from the Tri-State and Northern Arkansas districts determined by LA-ICP-MS microanalysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.* **103**, 1411-1435.

- Su W., Heinrich C.A., Pettke T., Zhang X., Hu R. and Xia B. (2009) Sediment-hosted gold deposits in Guizhou, China: Products of wall-rock sulfidation by deep crustal fluids. *Econ.Geol.* **104**, 73-93.
- Ulrich T. and Mavrogenes J. A. (2008) An experimental study of the solubility of molybdenum in H₂O and KCl-H₂O from 500°C to 800°C and 150 to 300MPa. *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 2316-2330.
- Vanko, D.A., Bodnar, R.J. and Sterner, S.M. (1988) Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapour-saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl₂-H₂O, with applications to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2451-2456
- Wilkinson J.J., Stoffell B., Wilkinson C.C., Jeffries T.E. and Appold M.S. (2009) Anomalously Metal-Rich Fluids Form Hydrothermal Ore Deposits. *Science* **323**, 764-767.
- Yardley B.W.D (2005) Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Econ. Geol.* **100**, 613-632.
- Zhang Y.G. and Frantz J.D. (1987) Determination of homogenization temperatures and densities of supercritical fluids in the system NaCl-KCl-CaCl₂-H₂O using synthetic fluid inclusions. *Chem. Geol.* **64**, 335-350.

TABLE CAPTIONS

Table 1: Comparison of the experimental data ($m_{i,exp}$) from literature in the different systems, H₂O-NaCl-CaCl₂ , (Oakes et al., 1990), H₂O-NaCl-MgCl₂ (Dubois and Marignac, 1997), and H₂O-NaCl-KCl (Hall et al., 1988) and calculated concentrations ($m_{i,calc}$) by the algorithm.

m_i : Concentration of ion i in mole.kg⁻¹ H₂O; $\%m_i / m_i$ (%) = 100 [($m_{i,exp}$ - $m_{i,calc}$) / $m_{i,exp}$]; subscript exp : experimental values; subscript calc : value calculated by the algorithm.

Table 2: Comparison of Na and K concentrations (mole kg⁻¹ H₂O), determined by our algorithm (LA-ICPMS and Tm ice) with the solution composition of synthetic fluid inclusions from the H₂O-NaCl-KCl system. Tm ice is -3.8°C and the Na/K molar ratio of the initial solution is 2. FI #: Fluid inclusion number. rsd (%) : relative standard deviation in %.

Table 3: Comparison of Na, K, Ca, Mg concentrations (mole kg⁻¹ H₂O) determined by our algorithm (LA-ICPMS and Tm ice) with the solution composition of synthetic fluid inclusions from the H₂O-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂ system. Tm ice is -14.1°C. FI #: Fluid inclusion number. rsd (%) : relative standard deviation in %.

Table 4: Chemical composition of 77 natural fluid inclusions from Helbronner Alpine cleft. The ice melting temperature (°C), the size of fluid inclusion (in μ m) and the concentration (μ g.g⁻¹) of the different elements are given for each fluid inclusion. FI #: Fluid inclusion number. n.m.: not measured. Std : standard deviation. rsd : relative standard deviation in %. For comparison, analysis from Fabre et al., (2002) using LIBS technique on the same sample is given.

Table 5: Typical uncertainties on natural fluid inclusions for major and trace elements calculated with equation 22 from the concentration ratio measured by LA-ICP-MS. Rsd (%): relative standard deviation in %.

Table 6: Comparison of the concentrations (mole kg⁻¹ H₂O) of major cations obtained for synthetic fluid inclusions from the H₂O-NaCl-KCl-CaCl₂-MgCl₂ system (Table 3) using our method (this study), the charge balance and mass balance methods. LOD: Limit of detection, FI #: Fluid inclusion number. Accuracies are calculated in percent with respect to the solution concentration.

FIGURE CAPTIONS

Figure 3: Calibration curve for Ca, Mg, K and Li based on the intensity of element normalized to Na versus element concentration (μg.g⁻¹). For each element, calibration has been done with solid standards (NIST 610-612-614 and SM1, SM2, SM3 and SM4) represented by diamond and with liquid standards (solutions in capillary tubes) represented by squares.

Figure 2: General flow chart of the calculation method based on Pitzer's model and using Newton Raphson algorithm.

Figure 3: Evolution of the signal obtained for a low salinity fluid inclusion. Si signal shows the quartz ablation process. The integration and the background windows for the signal are shown schematically by shaded area.

Figure 4: Example of spectra obtained in an Alpine fluid inclusion for a major element Na and a trace element Mg. The signal for Mg has not been processed and the spikes are observable.

Figure 5: Photomicrographs of Alpine fluid inclusions in quartz (A) and an ablation crater (B) in Alpine quartz sample.

Figure 6: Distribution of concentrations of Alpine fluid inclusions versus the inclusion size. The concentration and the size of the fluid inclusion do not show any correlation. The grey area represents the error bar calculated for the average concentration.

Figure 7: Binary diagram showing the calculated concentrations of K and Ca in all 77 fluid inclusions analyzed. Error bars have been added for some values. The choice to not show all of the error bars has been dictated by the readability of the diagram. The error bars illustrate the variation of concentrations existing in this set of fluid inclusions.

Figure 8: Binary cross-plots of the concentrations determined for Zn, Pb and Cu.

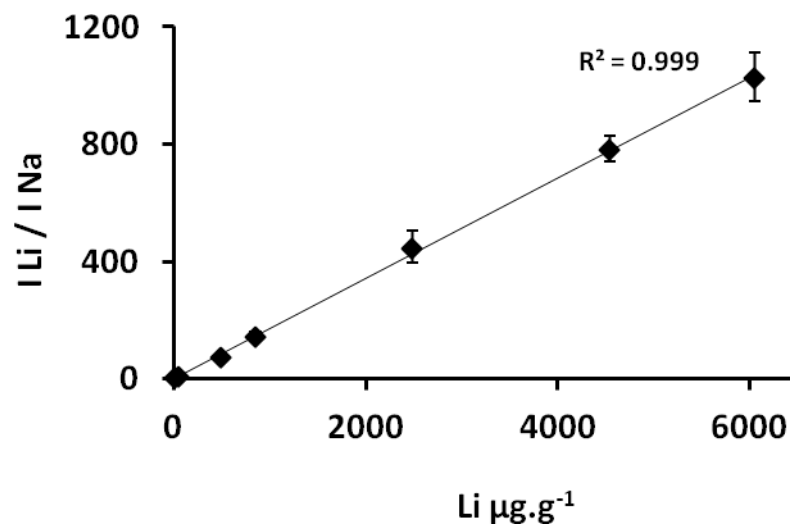
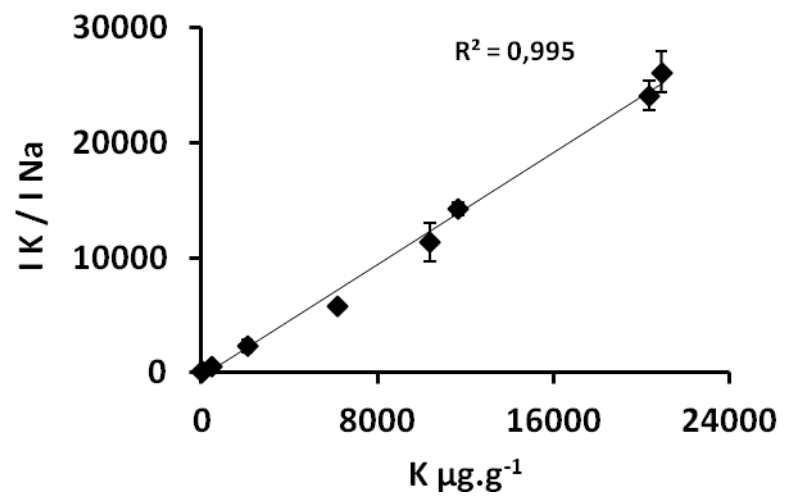
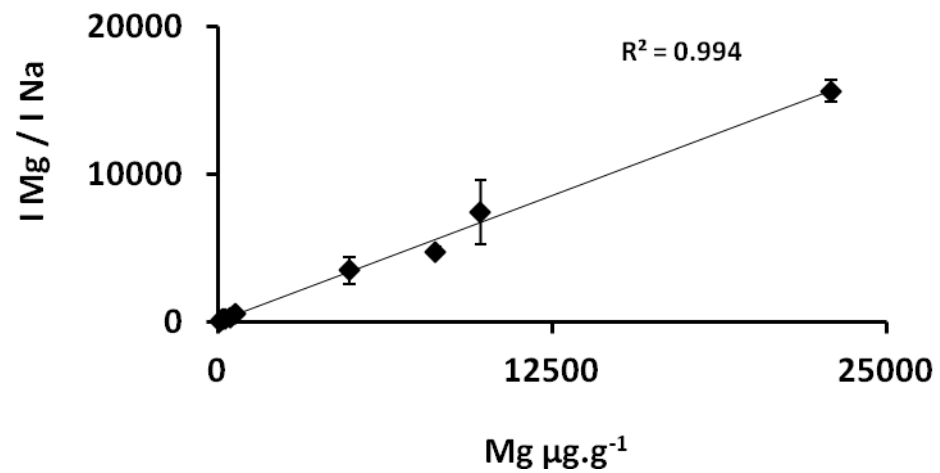
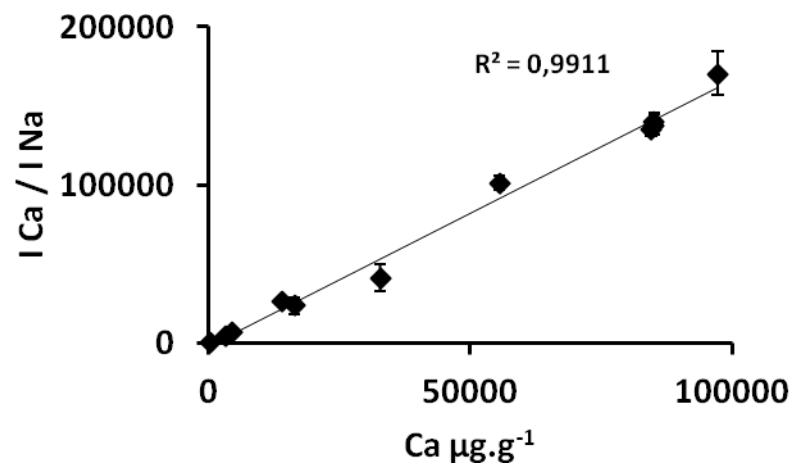


Figure 1

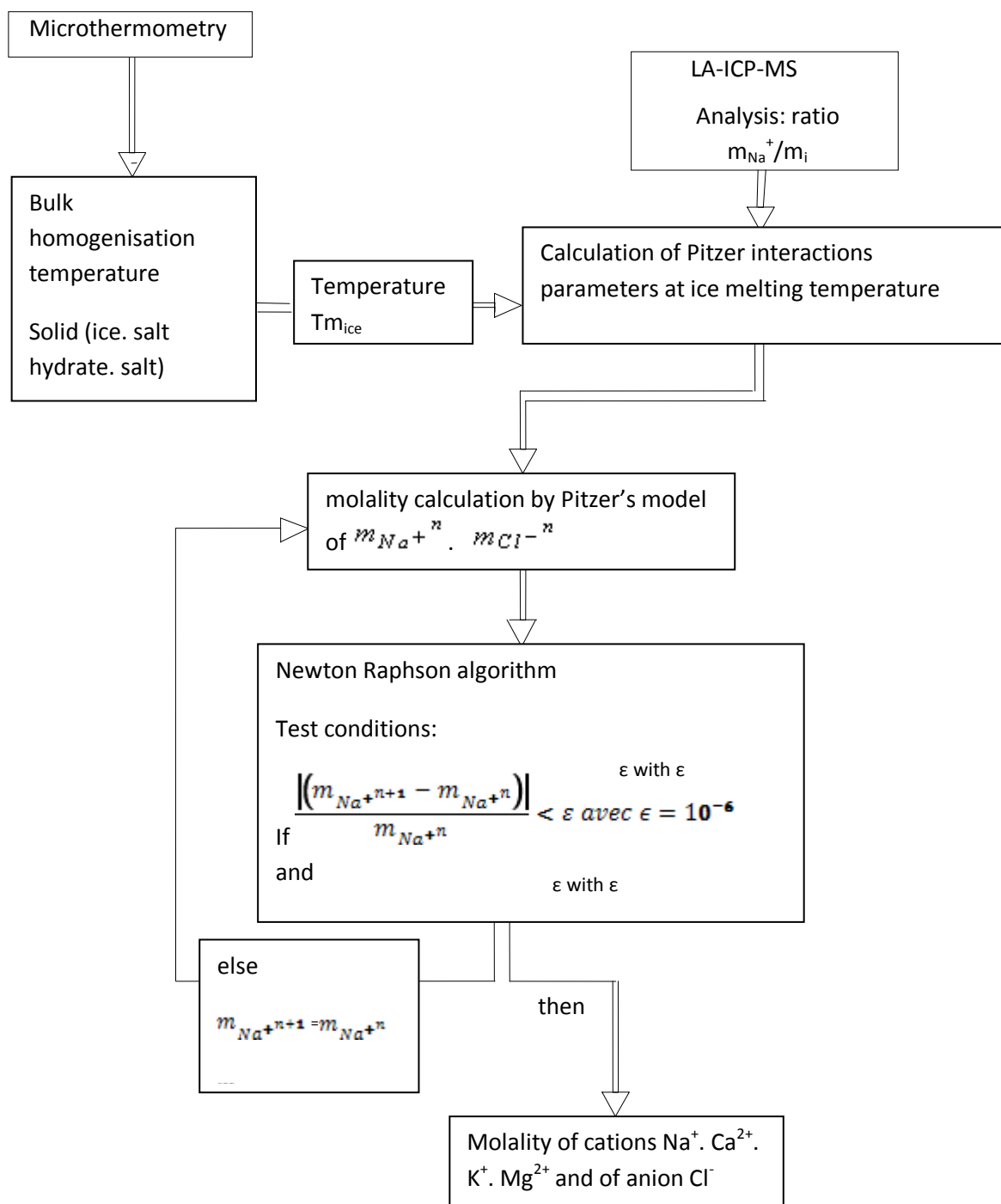


FIGURE 2

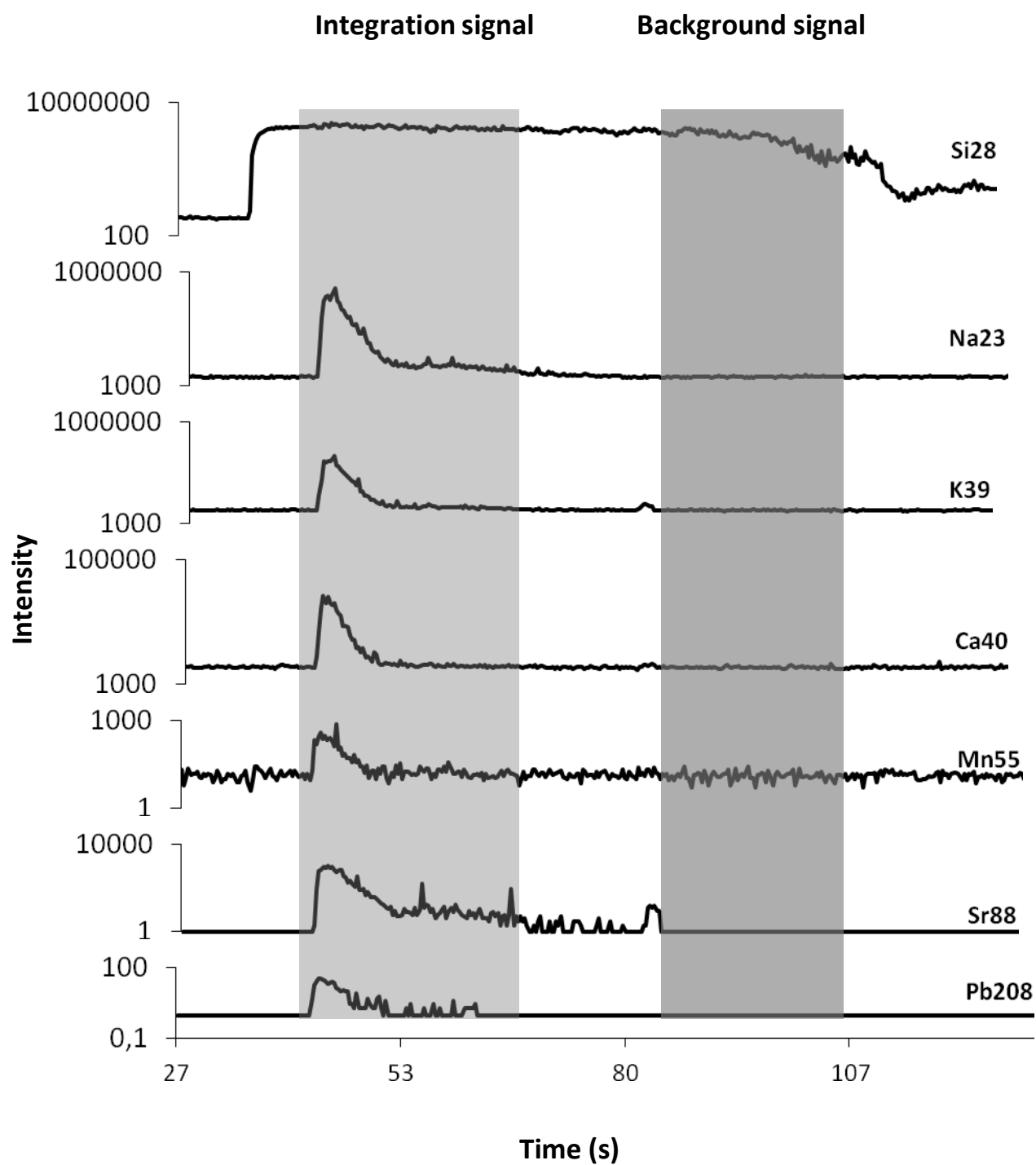


FIGURE 3

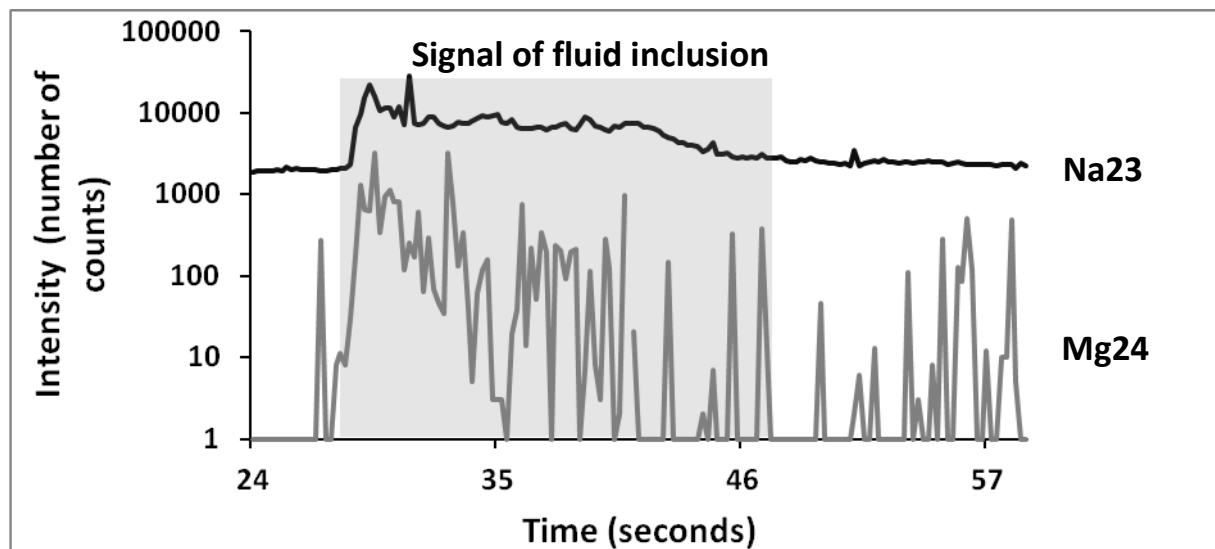


FIGURE 4

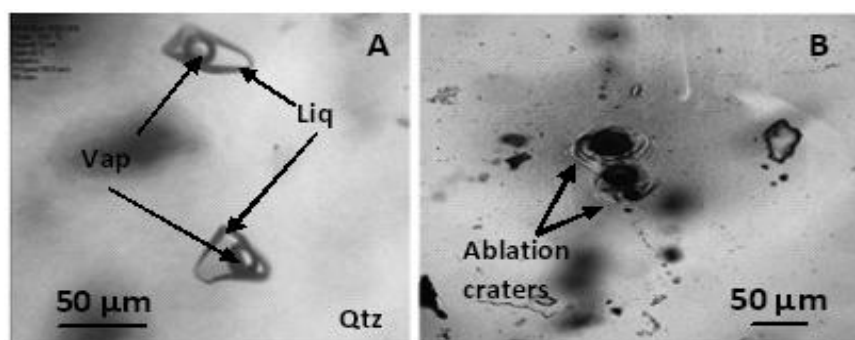


Figure 5

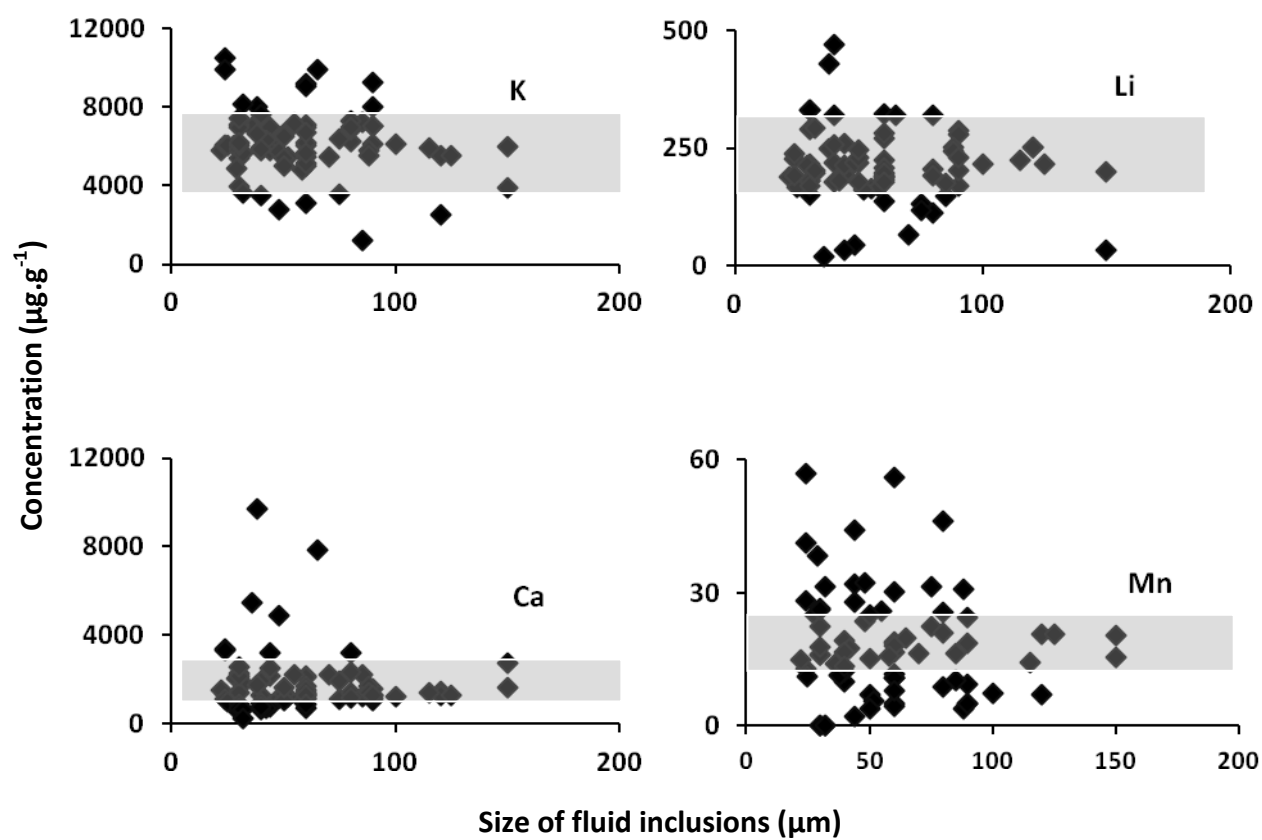


Figure 6

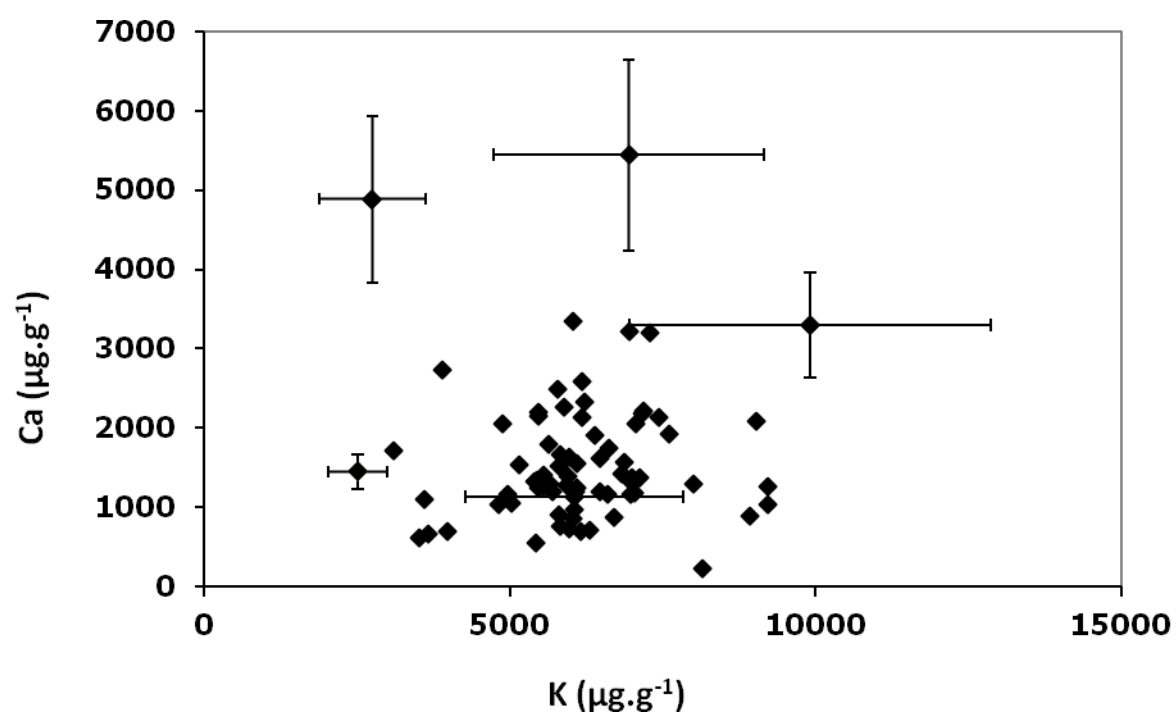


FIGURE 7

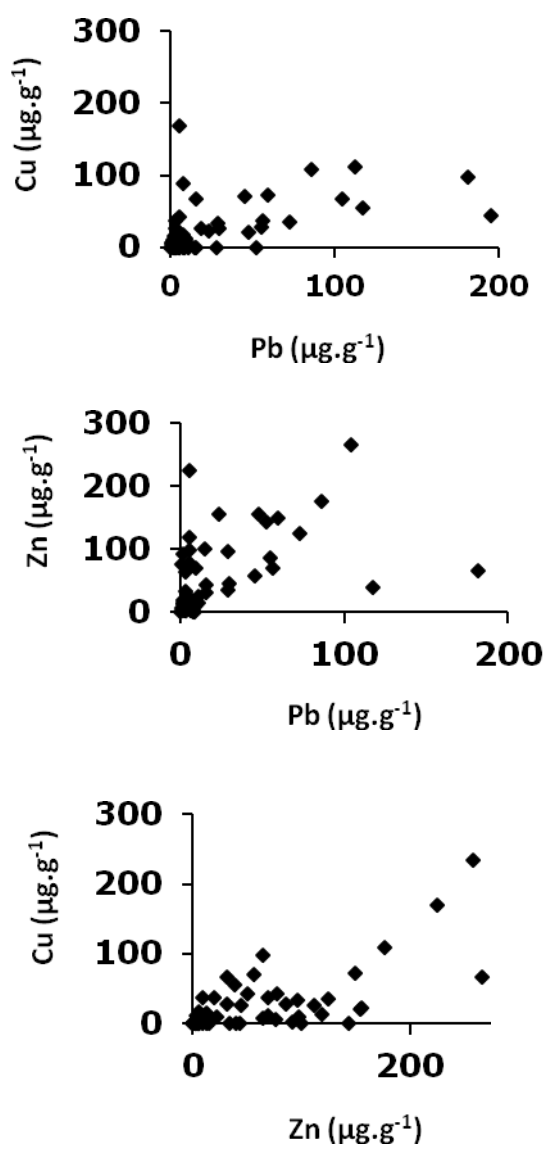


FIGURE 8

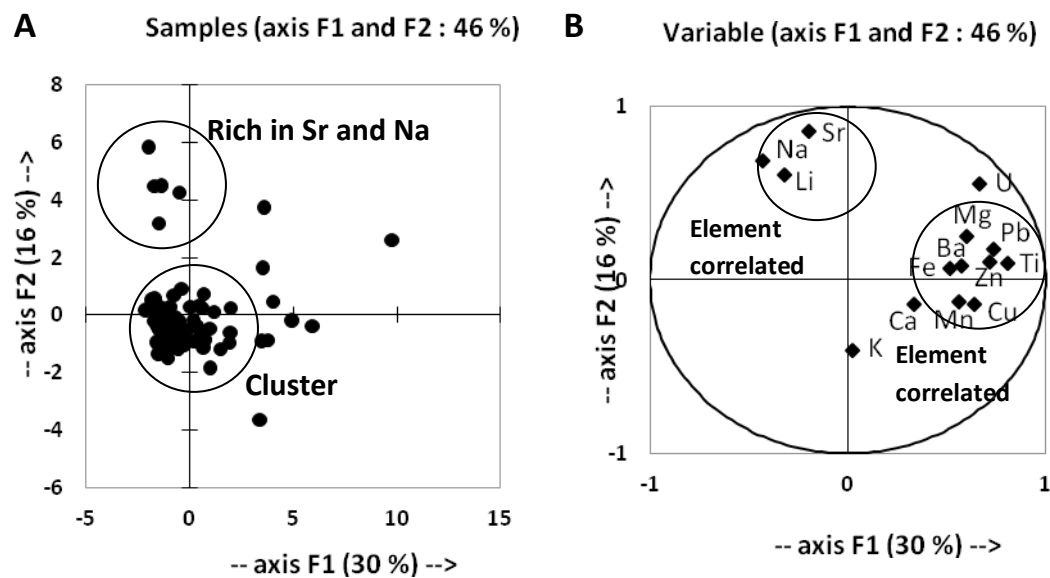


FIGURE 9

	$T_{m.ice}$	$m_{Na.exp}$	$m_{Ca.exp}$	$m_{Na.calc}$	$m_{Ca.calc}$	$\Delta m_{Na}/m_{Na}$ (%)	$\Delta m_{Ca}/m_{Ca}$ (%)
	-5.2	0.947	0.342	0.926	0.335	2.3	2.3
	-10.0	1.656	0.598	1.632	0.590	1.5	1.5
	-3.0	0.570	0.206	0.556	0.201	2.5	2.5
	-2.1	0.282	0.229	0.274	0.223	2.7	2.7
H ₂ O-NaCl-CaCl ₂	-6.9	0.821	0.668	0.808	0.657	1.6	1.6
Oakes et al. (1990)	-15.3	1.506	1.225	1.504	1.223	0.2	0.2
	-3.1	0.747	0.101	0.727	0.098	2.7	2.8
	-7.0	1.630	0.220	1.600	0.216	1.9	1.8
	-15.2	3.108	0.419	3.082	0.416	0.8	0.8
	-20.0	0.762	1.974	0.774	2.004	1.5	1.5
	$T_{m.ice}$	$m_{Na.exp}$	$m_{Mg.exp}$	$m_{Na.calc}$	$m_{Mg.calc}$	$\Delta m_{Na}/m_{Na}$ (%)	$\Delta m_{Mg}/m_{Mg}$ (%)
	-10.7	0.755	1.045	0.756	1.047	0.1	0.2
	-8.7	1.135	0.665	1.124	0.659	1.0	1.0
	-4.9	0.681	0.429	0.666	0.420	2.2	2.1
	-9.7	0.893	0.893	0.884	0.884	1.0	1.0
H ₂ O-NaCl-MgCl ₂	-4.1	0.448	0.449	0.444	0.445	0.9	0.9
Dubois and Marignac (1997)	-2.6	0.665	0.074	0.652	0.073	2.0	1.4
	-1.8	0.212	0.212	0.210	0.210	0.9	0.9
	-0.6	0.070	0.070	0.069	0.069	1.4	1.4
	-8.1	1.487	0.418	1.463	0.411	1.6	1.7
	-9.1	2.088	0.231	2.057	0.228	1.5	1.3
	$T_{m.ice}$	$m_{Na.exp}$	$m_{K.exp}$	$m_{Na.calc}$	$m_{K.calc}$	$\Delta m_{Na}/m_{Na}$ (%)	$\Delta m_{K}/m_{K}$ (%)
	-3.0	0.220	0.691	0.216	0.679	2.0	1.8
	-10.0	0.729	2.288	0.719	2.254	1.4	1.5
	-2.0	0.276	0.324	0.271	0.318	1.7	1.9
	-6.0	0.833	0.980	0.815	0.958	2.2	2.2
H ₂ O-NaCl-KCl	-10.0	1.362	1.602	1.337	1.572	1.9	1.9
Hall et al. (1988)	-2.0	0.393	0.206	0.384	0.201	2.4	2.2
	-6.0	1.175	0.614	1.148	0.600	2.3	2.3
	-15.0	2.729	1.426	2.712	1.417	0.6	0.7
	-5.0	1.239	0.243	1.210	0.237	2.3	2.4
	-15.0	3.375	0.662	3.356	0.658	0.6	0.5

Table 1 :

Fl #	Na	K
1	0.73	0.36
2	0.72	0.35
4	0.72	0.36
5	0.72	0.37
6	0.74	0.35
7	0.74	0.34
8	0.72	0.36
9	0.73	0.36
11	0.70	0.38
12	0.71	0.37
13	0.71	0.37
14	0.74	0.35
15	0.71	0.37
Average	0.72	0.36
Standard deviation	0.01	0.01
rsd (%)	1.58	3.37
Solution concentration	0.72	0.36

Table 2

Fl #	Na	Mg	K	Ca
A	2.766	0.064	0.438	0.209
B	2.784	0.054	0.489	0.189
C	2.951	0.09	0.581	0.2
D	2.683	0.06	0.539	0.204
E	2.745	0.048	0.471	0.222
F	2.926	0.1	0.449	0.077
G	3.163	0.06	0.446	0.1
Average concentration	2.86	0.07	0.48	0.19
Standard deviation	0.165	0.019	0.054	0.058
rsd(%)	6	28	11	30
Solution concentration	3	0.05	0.5	0.2

Table 3

Fl	diameter (μm)	Tmice (°C)	Na	K	Li	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	U
inc1	60	-3.5	19626	4971	189	4	1168	35	<10	17	12	3	38	18	6	<0.1
inc2	44	-3.5	19739	5976	194	13	735	43	<60	2	<4	<1	47	5	<0.2	1
inc3	28	-3.6	18563	6079	166	133	1198	220	<400	25	<30	<8	42	15	9	<0.1
inc4	24	-3.7	16387	6031	228	219	3350	260	<600	57	56	38	36	9	117	<0.2
inc5	24	-3.4	16106	5443	239	37	1338	82	<170	13	<9	<3	47	20	<0.4	1
inc6	30	-3.6	18889	5417	180	538	547	120	<100	<2	<6	<2	54	17	<0.2	<0.1
inc7	75	-3.6	19014	3596	131	779	1103	192	2339	23	71	57	38	37	45	20
inc8	36	-3.6	13467	6948	19	535	5444	420	<700	14	234	259	15	15	<1	<0.3
inc9	48	-3.7	15485	2753	44	1084	4885	300	2311	24	37	70	36	28	56	1
inc10	22	-3.6	19026	5798	189	<0.5	1526	113	<200	15	88	<6	53	12	8	<0.1
inc11	24	-3.5	19001	6050	190	<1	1123	332	<400	41	150	<11	43	11	<0.7	<0.2
inc12	40	-3.5	19596	5936	177	171	1271	145	<80	10	18	5	49	13	8	2
inc13	60	-3.6	18481	6054	224	211	1129	477	<300	19	<23	<9	30	15	<0.5	<0.2
inc14	25	-3.4	18960	6053	168	<1	970	396	<480	11	108	<13	40	17	<0.7	<0.3
inc15	40	-4	19123	5798	219	36	912	106	109	19	9	10	44	23	9	<0.1
inc16	30	-3.6	17431	7066	215	95	2057	85	<360	16	43	50	62	9	<0.6	4
inc17	29	-3.5	19071	4884	213	216	2045	170	<550	38	<40	40	56	73	<0.9	<0.3
inc18	30	-3.6	17644	5878	151	247	2264	99	<100	22	<7	15	34	17	11	2
inc19	60	-3.4	18946	6168	192	140	695	122	<30	11	2	7	26	6	3	1

inc20	60	-3.5	17695	5464	189	333	2143	116	<50	56	<3	43	56	18	16	2
inc21	24	-3.6	18156	9916	190	207	3300	137	<400	28	<18	144	52	46	52	<0.2
inc22	70	-3.4	17422	5477	66	452	2206	153	365	16	34	97	27	14	29	2
inc23	44	-3.7	16112	6968	212	189	3223	84	107	28	10	23	61	13	5	1
inc24	60	-3.6	18980	6975	207	36	1320	72	<20	19	<1	5	42	6	2	<0.2
inc25	44	-3.8	17901	6181	261	164	2131	234	<340	32	<15	100	34	38	14	8
inc26	32	-4	18139	5636	198	250	1790	174	<230	31	<10	34	47	43	28	<0.1
inc27	30	-3.4	19235	6991	330	<0.5	1375	n.m*	7	27	<1	<1	66	13	9	<0.1

Fl	diameter (μm)	Tmice (°C)	Na	K	Li	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	U
inc51	38	-3.5	18120	6623	249	1150	1752	219	517	12	28	32	54	26	3	6
inc52	80	-4	16172	7285	319	1509	3197	1118	544	46	111	<0.4	29	75	113	32
inc53	50	-3.9	16525	6608	218	458	1157	127	7	7	7	7	32	4	1	1
inc54	60	-3.5	16473	7125	183	160	1374	56	36	11	8	65	38	18	3	1
inc55	150	-3.4	17262	3900	34	28	2736	530	140	20	36	125	28	9	72	10
inc56	55	-3.5	15329	7175	163	388	2187	805	289	26	44	408	35	20	195	10
inc57	88	-3.9	15583	5816	251	1065	1662	359	183	31	13	119	42	11	5	<0.2
inc58	40	-3.8	18048	5829	256	<40	759	26	12	13	6	4	27	14	6	<0.1
inc59	80	-3.4	15959	6829	204	581	1419	150	120	21	42	77	40	7	6	3
inc60	150	-3.6	16212	5968	200	615	1626	122	47	15	37	9	42	7	3	0,2

inc61	58	-3.8	18437	4825	167	157	1035	75	6	16	11	5	50	11	2	<0.1
inc62	100	-4	17037	6088	216	269	1237	90	73	7	67	31	47	8	15	0,2
inc63	85	-3.4	16525	6475	173	485	1193	77	16	88	15	13	37	6	2	1
inc64	52	-3.4	17767	5461	161	16	1238	<100	62	5	10	98	48	6	5	1
inc65	48	-3.5	16885	5701	220	531	1188	n.m	167	32	23	156	60	65	24	4
inc66	60	-3.4	16188	5157	280	980	1528	n.m	14	30	27	<1	47	20	19	<0.1
inc67	88	-3.5	17218	5550	244	251	1407	n.m	2	4	2	91	44	6	2	<0.2
inc68	60	-3.4	16915	5658	198	477	1290	n.m	40	4	<0.8	19	3	44	2	<0.1
inc69	50	-3.9	17698	5397	178	48	1318	n.m	24	4	3	15	2	41	1	<0.3
inc70	90	-3.6	16652	7028	230	137	1304	n.m	90	5	12	69	2	45	9	<0.1
inc71	80	-3.5	16875	6981	191	88	1164	n.m	50	9	5	76	34	11	<1	0,1
inc72	60	-4	17436	6697	178	2	880	n.m	40	8	<2	2	36	11	3	<0.2
inc73	50	-3.7	18194	5026	229	30	1048	n.m	63	25	1	13	65	14	8	<0.1

FI	diameter (µm)	Tmice (°C)	Na	K	Li	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	U
inc74	50	-4	18159	6482	245	25	1609	n.m	24	15	<5	2	56	7	3	<0.1
inc75	120	-4	17329	5532	251	246	1305	n.m	74	21	1	3	46	5	5	0,1
inc76	125	-3.9	17405	5547	215	217	1264	n.m	84	21	0,5	3	46	7	3	0,2
inc77	115	-3.6	17155	5949	225	151	1384	n.m	38	14	0,2	2	52	6	3	0,1
		Average	17866	6152	210	405	1805	214	200	19	31	60	55	19	25	5
		Std	1576	1626	77	404	1454	214	457	12	46	78	47	16	41	7
		rsd	9	26	37	100	81	100	228	62	148	131	86	83	164	147
		Range LOD	1-1200	0.1-60	0.1-10	2-1300	1-100	1-1200	0.1-1000	0.1-25	0.1-50	0.1-15	0.1-2	0.1-4	0.1-5	0.1-1
	LIBS	Average	21390	210	-	5300	4200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	LIBS	Std	270	60	-	1400	1000	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* n.m= no measured

TABLE 4

Elements	Concentration of elements calculated ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Experimental uncertainty analysis ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Rsd (%)
Li	189	± 33	35
Na	15485	± 1721	11
Mg	1084	± 294	27
K	2753	± 862	31
Ca	4885	± 1051	22
Ti	300	± 105	35
Fe	2311	± 1300	56
Mn	24	± 6	24
Cu	37	± 10	27
Zn	70	± 20	29
Sr	36	± 8	23
Ba	28	± 7	25
Pb	56	± 13	24
U	1.5	± 0.4	27

TABLE 5

Software for calculating concentration of LA-ICP-MS Signal: Application to mineral and fluid inclusions

Mathieu Leisen¹, Adrien Baracand¹, Philippe Lach¹, Jean Dubessy¹, Marie-Christine Boiron¹

¹G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes B.P. 70239, F-54506,

Vandoeuvre-lès-Nancy, France

*Corresponding author: Mathieu Leisen, G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes B.P. 70239, F-54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France, Phone: 33 3 83 68 47 25, Fax: 33 3 83 68 47 14, Email: mathieu.leisen@wanadoo.fr

Abstract

We present here new software for LA-ICPMS analysis (LASP). Two calculation methods are developed according to the type of samples studied. This is a free software using Windows Net Framework 3.5 or more recent version.

Keywords

LA-ICPMS

Pitzer Modelling

Fluid inclusion

Composition

Introduction

Laser ablation–inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICPMS) is nowadays an essential analytical technique to get the concentration of major and trace elements in fluid inclusions (e.g. Heinrich et al., 2003, Allan et al., 2005) and mineral (e.g., Jackson et al., 1992; Fryer et al., 1995, Günther et al., 2000). The different laboratories using this technique have developed their own software based on different calculation methods. Two types of samples can be analyzed by LA-ICP-MS: solids (minerals or glasses) and liquids (fluid inclusions, aqueous solutions or other liquids in capillaries) samples. The main interest of this software is to propose an adapted method to calculate as accurately as possible the concentration of major and trace elements in solids or fluid inclusions with a well defined protocol using raw data from LA-ICPMS analysis. For fluid inclusions, calculation methods depend on their bulk salinity. For fluids inclusions with salinity < 23.2 eq. %wt NaCl the calculation is based on the thermodynamic model of Pitzer (Pitzer et al., 1973) using the LA-ICPMS data and ice melting temperature. The calculation method for solids and fluid inclusions with high salinity are based on previous method (Longerich et al., 1996).

Before the development of this software, for one day of LA-ICPMS analysis (50-70 files) one week was necessary to calculate the composition from raw data obtained by LA-ICPMS. This time was too long for routine analysis and moreover it was very difficult for a new user to understand the data processing. Thus it is why a new software has been done. This software respects several points: (i) the software is running with the operating systems Windows xp to Windows 7 and is a free software; (ii) two methods of calculation are implemented; (iii) a window parameter and a window graphic interface are designed (iv) an access to raw data is possible to correct the electronic noise; (v) the exit report is readable with most of computer

(vi) an option allows the design and implementation of calibration curves; (vii) an option allows the addition and the modification of the external standards to optimize the analysis of samples.

1. Calculation method and processing data

1.1. Theory

The calculation of element concentration from LA-ICP-MS analysis requires the use of internal standard and external standard (Günther et al., 1998). The external standard, (SRM NIST glass standard or glass home-made standard or aqueous solutions) allows the calibration of each analysis. As the analytical system is not stable enough during one day of analysis and thus an external standard is necessary to monitor the evolution of the analytical system and to make relevant corrections on the mass signal intensities of the different elements. The internal standard is a major element of the samples which concentrations are measured independently. In the software, different approaches are applied following the analyzed samples: fluid inclusion or minerals. For fluid inclusion containing two phases (liquid and vapour and with salinity inferior to 23.2% wt NaCl, a calculation based on thermodynamic model is used. For fluid inclusions with high salinity and for solids, the calculation method is based on the same method developed in Longerich et al., (1996).

1.1.1 Low salinity fluid inclusion (salinity < 23.2% wt NaCl)

In this case, the system studied can be approximated to the $H_2O - Na^+ - K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - Cl^-$ system. These elements represent the major cations and anions usually present in low salinity fluids inclusions. To calculate as precisely as possible the ion concentrations, a thermodynamic model (Pitzer, 1973) is used. Pitzer's model is based

on Debye-Hückel model associated with virial expansion term. The virial term models the interactions between two or three ions. Pitzer's model is a specific interaction model. The interaction parameters between ions in the $H_2O - Na^+ - K^+ - Ca^{2+} - Mg^{2+} - Cl^{-}$ system have taken from Harvie et al., (1984), Spencer et al., (1990), He et al., (1993) and Marion et al., (2001).

The concentration ratios: $m_{Na^+}/m_{K^+} = R_{K^+}$, $m_{Na^+}/m_{Mg^{2+}} = R_{Mg^{2+}}$ and $m_{Na^+}/m_{Ca^{2+}} = R_{Ca^{2+}}$ are deduced from raw data of mass signal intensities and corrected by external standard (SRM Nist 610 usually). The software allows also considering the concentrations of CO_2 and HCO_3^- which could be obtained by using Raman spectroscopic analysis before LA-ICPMS analysis. Then, two equations describe fundamentally the system: (i) one based on a thermodynamic constraint (ice melting temperature in presence of a vapour phase); (ii) on for the electric balance.

Equations are based on thermodynamic constraint. It links the solution composition with the ice melting temperature in presence of a vapour phase through the osmotic coefficient. The activity of water in aqueous solution is related to the osmotic coefficient by equation 1:

$$a_{H_2O}^{(l)} = \exp\left(\frac{-\phi M_w \sum_i m_i}{1000}\right) \quad (1)$$

With ϕ the osmotic coefficient, M_w the mass molar of water and m_i the molality of element i.

The numerical value of the water activity is deduced from the cryometric equation (equation 2)

$$\begin{aligned} \ln(K(T_{mics})) &= \frac{\Delta H_{ics}}{R} \times \left(\frac{1}{T^0} + \frac{1}{T_{mics}}\right) + \frac{\Delta C_p}{R} \times \left(\ln\left(\frac{T_{mics}}{T^0}\right) + \frac{T^0}{T_{mics}}\right) - 1 \\ &= \ln a_{H_2O}^{(l)} \end{aligned} \quad (2)$$

Where R is the perfect gas constant (unit), T^0 is triple point of pure water temperature (273.16 K), T_{mice} is temperature of ice melting, ΔC_p is heat capacity of ice melting at T^0 , ΔH_{ice} is enthalpy of ice melting at T^0 . The variation of the water-ice equilibrium constant down to 199K is given in Monnin et al., (2001).

The osmotic coefficient ϕ is calculated using the Pitzer model from the concentration of dissolved elements (equation 3):

$$\begin{aligned}
 (\phi - 1) = & \left(2 / \sum_i m_i \right) \left[-A^\varphi I^{3/2} / \left(1 + 1.2 I^{1/2} \right) \right] \\
 & + \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_c m_a (B_{ca}^\varphi + ZC_{ca}) \\
 & + \sum_{c=1}^{Nc-1} \sum_{c'=c+1}^{Nc} m_c m_{c'} \left(\Phi_{cc'}^\varphi + \sum_{a=1}^{Na} m_a \psi_{cc'a} \right) \\
 & + \sum_{a=1}^{Na-1} \sum_{a'=a+1}^{Na} m_a m_{a'} \left(\Phi_{aa'}^\varphi + \sum_{c=1}^{Nc} m_c \psi_{aa'c} \right) \\
 & + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{c=1}^{Nc} m_n m_c \lambda_{nc} + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{a=1}^{Na} m_n m_a \lambda_{na} \\
 & + \sum_{n=1}^{Nn} \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{a=1}^{Na} m_n m_c m_a \zeta_{nca}
 \end{aligned} \tag{3}$$

Where m_a is the molality of an anion, m_c the molality of a cation. B^φ , C , Φ and λ the binary interaction terms between cation, anion or neutral elements. ζ and ψ the ternary interaction terms. I the ionic force and A^φ the Debye-Hückel interaction term. All then parameters are depending on temperature which is set in this case equal to the ice melting temperature.

The second equation of the system is the electric balance equation:

$$m_{Na^+} + m_{K^+} + 2m_{Mg^{2+}} + 2m_{Ca^{2+}} = m_{Cl^-} \tag{4}$$

As the ratios of ions concentrations with Na^+ are known, the system is reduced to a system of two equations with two unknowns m_{Na^+} and m_{Cl^-} .

$$\begin{cases} \ln K(T_{m,ice}) - g(m_{\text{Na}^+}, m_{\text{Cl}^-}) = 0 \\ m_{\text{Na}^+} \cdot (1 + R_{K^+} + 2R_{\text{Ca}^{2+}} + 2R_{\text{Mg}^{2+}}) - m_{\text{Cl}^-} = 0 \end{cases} \quad (5)$$

(6)

$$\text{Where } g(m_{\text{Na}^+}, m_{\text{Cl}^-}) = \exp\left(\frac{-\phi M_w \sum_i m_i}{1000}\right)$$

To solve this system of two equations, the Newton-Raphson resolution algorithm is used.

In the case of this study, we must generalize the Newton-Raphson for a system of two equations with two unknowns. For that, we use the following matrix:

$$\begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}_{n+1} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}_n - \begin{pmatrix} f(x) f(y) \\ g(x) g(y) \end{pmatrix}_n \cdot \begin{pmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} \frac{\partial g}{\partial y} \end{pmatrix}_n^{-1} \quad (7)$$

The use of (7) in the equation system (5), (6) requires the use of an inverted Jacobian matrix:

$$J^{-1} = \frac{1}{\begin{pmatrix} -\frac{\delta H}{\delta m_{\text{Na}^+}} - (1 + R_{K^+} + 2R_{\text{Ca}^{2+}} + 2R_{\text{Mg}^{2+}}) \frac{\delta H}{\delta m_{\text{Cl}^-}} \\ -1 - \frac{\delta H}{\delta m_{\text{Cl}^-}} \end{pmatrix}_n} \cdot \begin{pmatrix} -1 & -\frac{\delta H}{\delta m_{\text{Cl}^-}} \\ -(1 + R_{K^+} + 2R_{\text{Ca}^{2+}} + 2R_{\text{Mg}^{2+}}) & \frac{\delta H}{\delta m_{\text{Na}^+}} \end{pmatrix}_n \quad (8)$$

After the calculation of inverted jacobian matrix, the equation (7) can be resolved and the concentrations of Na, K, Ca, Mg and Cl are known in fluid inclusion with salinity < 23.2wt% NaCl eq. All the others elements in fluid inclusions (trace elements) are deduced by Longerich method.

$$C_e^{(samp)} = C_{is}^{(samp)} \times \frac{I_e^{(std)}}{I_e^{(std)}} \times \frac{I_e^{(samp)}}{I_{is}^{(samp)}} \times \frac{C_e^{(std)}}{C_{is}^{(std)}} \quad (9)$$

With $C^{(\text{samp})}$ the concentration of elements and internal standard in the sample, $C^{(\text{std})}$ the concentration of elements and internal standard in the external standard (for example Nist SRM 610). $I^{(\text{samp})}$ sum of intensity of elements and internal standard (number of counts at LA-ICP-MS) in the sample, $I^{(\text{std})}$ sum of intensity of elements and internal standard in the external standard.

1.1.2 High salinity fluid inclusion and mineral

For high salinity fluid inclusions containing halite, sylvite or a calcium-chloride hydrate, at room temperature, the Pitzer model is not fully parameterized. Thus the only way consists in using one of the following ternary diagrams $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Vanko et al., 1988; Oakes et al., 1990), $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ (Hall et al., 1988 +autres réf), $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2$ (Dubois and Marignac, 1997) to deduce the concentrations of chloride and internal standard. The choice of the ternary system is based on the first melting temperature which approximates the eutectic temperature. For solids (minerals or glasses), the internal standard is measured by other techniques like electron microprobe. The calculation of the other elements is based on the Longerich method (equation (9) (figure 1).

1.1.3 Limits of detection (LOD)

The LOD of each element is calculated for each LA-ICP-MS sample analysis because it depends on ablation crater diameter, element concentration and analytical conditions used for LA-ICP-MS measurements (integration time, collision gas, ICP parameters). The calculation of LOD is based on the definition of the LOD of a signal, which is $3\sigma_{\text{background}}$.

Then $3\sigma_{background}$ is transformed into concentration using the slope S of the calibration curve :

$$LOD = \frac{3\sigma_{background}}{S} \quad (11)$$

S is a function of intensity ratio and concentration (Longerich et al., 1996).

$$S = \frac{I_{is}^{samp}}{C_{is}^{samp}} \left(\frac{I_e^{std}}{C_e^{std}} \frac{C_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} \right) \quad (12)$$

where I_e^{std} is the intensity of the analyte in the calibration material; C_e^{std} is the concentration of the analyte in the calibration material; I_{is}^{samp} is the intensity of the internal standard in the sample; I_{is}^{std} is the intensity of the internal standard in the calibration material; C_{is}^{samp} is the concentration of the internal standard in the sample and C_{is}^{std} the concentration of the internal standard in the calibration material.

For analysis of solids, the equation for the determination of the limits of detection is the following:

$$LOD = \frac{6\sigma_{background}}{S} \quad (13)$$

The difference between analysis of solids and of fluid inclusion is that in the equation (13) six times the standard deviation of the background is used. The ablation laser on a mineral gives a signal more easily workable and the response of ICP-MS is better. Thus, a highest constraint has been chosen.

1.1.4 Uncertainties

The uncertainties are calculated for each element and analysis. At that step of the development of the software, only the uncertainty for mineral analysis has been implemented in the software. The calculation is based on uncertainties relative to average intensity (external standard, sample) and internal standard. The inclusion fluid signal being transient, it is necessary to estimate the standard deviation of each element signal intensity with the one of the same element from external standard with similar time integrated intensity. This function has not yet been implemented in the software.

From equation (9):

$$\ln C_e^{smp} = \ln C_{is}^{smp} + \ln I_{is}^{std} + \ln I_e^{std} + \ln I_{is}^{smp} + \ln I_e^{smp} + \ln C_e^{std} + \ln C_{is}^{std} \quad (14)$$

The total differential is used to calculate the uncertainty:

$$\frac{dC_e^{smp}}{C_e^{smp}} = \frac{dC_{is}^{smp}}{C_{is}^{smp}} + \frac{dI_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{dI_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{dI_{is}^{smp}}{I_{is}^{smp}} + \frac{dI_e^{smp}}{I_e^{smp}} + \frac{dC_e^{std}}{C_e^{std}} + \frac{dC_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \quad (15)$$

which is transformed into:

$$\Delta C_e^{smp} = C_e^{smp} \times \left(\frac{\Delta C_{is}^{smp}}{C_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_{is}^{std}}{I_{is}^{std}} + \frac{\Delta I_e^{std}}{I_e^{std}} + \frac{\Delta I_{is}^{smp}}{I_{is}^{smp}} + \frac{\Delta I_e^{smp}}{I_e^{smp}} + \frac{\Delta C_e^{std}}{C_e^{std}} + \frac{\Delta C_{is}^{std}}{C_{is}^{std}} \right) \quad (16)$$

where $\Delta X/X$ are the relative errors corresponding to each contribution.

The uncertainty on external standard concentration is taken as 1% for all the elements. This value corresponds to the uncertainty of the external standards already present in the software (Nist Glass SRM 610, 612 and 614). The internal standard concentration being measured with other techniques, it is necessary to know the uncertainties for these analytical techniques. The

uncertainty on the internal standard must be introduced in the software before each analysis. The uncertainties on each element of external standard, internal standard and solid sample are deduced easily from the standard deviations of intensity relative to each element because a plateau is observed for each ablation process.

1.2 Data processing

1.2.1 Fluid inclusion

The signal intensity of fluid inclusions is characterized by a particular shape (figure 2a). The first response corresponds to the ablation of the matrix only and thus the mass signal intensity of matrix element increases. Then, when the fluid inclusion is reached all the mass signal intensities of elements above the limit of detection present in the fluid inclusion increase. As the amount of ablated liquid of the inclusion decreases with laser pulses, the mass signal is transient. It returns to the background level of the matrix more or less promptly depending size, depth and composition of the fluid inclusions analyzed. Analysis continued in the matrix when the fluid inclusion is empty. At that step the net intensity of each mass signal from background is measured and is characteristic of the matrix. The quartz host mineral can contain some elements identical to those in fluid inclusion. Even, if it is impossible to quantify accurately the host mineral contribution in the fluid inclusion signal, these contribution remains small as they are trace elements in the quartz. The mass signal intensity of each element is corrected by using the following equation:

$$I_{corr} = I_{total} - I_{host} \quad (17)$$

Where I_{corr} is the corrected intensity used for the calculation of the concentration, I_{total} is the total intensity which corresponds to the value (in counts) given by LA-ICP-MS when fluid inclusion is ablated, I_{host} is the intensity of the host mineral just before or after the ablation of the fluid inclusion. All the measured intensities are compared to a value corresponding to three times the standard deviation of the matrix background. When the intensity is superior to this parameter, the value of intensity is used to calculate the total intensity of the element analyzed.

1.2.2 Mineral

For mineral, the signal analyzed by LA-ICP-MS is a plateau (figure 2b). The integration of the mass signal intensities are done on this plateau. The background signal corresponds to the blank signal before the beginning of the ablation. The net intensity and corrected intensity are given by equation (18).

$$I_{corr}^e = I_{total}^e - I_{blank}^e \quad (18)$$

Where I_{corr}^e is the corrected intensity used for the calculation of the concentration for each elements e, I_{total}^e is the total intensity which corresponds to the value (in counts) given by LA-ICP-MS when mineral is ablated, I_{blank}^e is the intensity before the beginning of the ablation.

The average mass intensities are used to calculate the concentration. The standard deviation of each integration signal and background signal are also calculated and are used to determine the uncertainties. It is worth noting that outlier intensity values, corresponding to electronic noise, can be eliminated by the user which has access to the raw data of the .csv file in the software.

2. Software strategy

The model described above requires a graphic interface coupled with different calculation method. The language chosen is C# in a project of type Application Windows Form (Winform) and developed in Visual Studio 2008 environment using .NET Framework 3.5 SP1.

With the aim to further improve the software, it is based on a simple structure supported by six mains functions: (i) parameters interface is the main software interface where calculation method is chosen; (ii) graph is used to create the different graphical representations of raw data coming from LA-ICP-MS apparatus; (iii) calculation method which contains the different methods according to the samples and the required parameters input; (iv) editor of external standard is used to set up new external standard in the software; (v) calibration curve interface is used to build calibration curve for analyzed elements; (vi) report function generates a report containing all the results and the used methods.

2.1 Input parameters

The interface allows the user to make different choices depending on the type of analysis (solid and fluid inclusion). The first step for the user is the choice of external standards in the number of runs of these external standards during the analysis of sample. The second step is the choice between solid or liquid sample which is linked to the data processing. The third step is the choice of the calculation method of the internal standard. For low salinity fluid inclusion, the ice melting temperature (in Kelvin) measured by microthermometry is required (Pitzer's method calculation is used). For high salinity fluid inclusion and solid, an internal standard concentration (in $\mu\text{g.g}^{-1}$) is required (Longerich equation is used). The fourth step is

used in the calculation of uncertainty in Solid mode. This is the uncertainty on the internal standard which has been determined by other analytical techniques.

2.2 Graphic interface

The graphic interface let to visualize the different raw data and to differentiate sample and external standard analysis: the mass intensity of each element versus time of the ablation process. This plot of mass spectra makes easy the choice of the zone for the integration of the mass signal intensities. The algorithm defined for this function (figure 3) is based on a loop allowing the analysis of different samples without reloading the window input parameters. The graph uses a decimal logarithm for the intensity axis because the signal of mass intensities may differ up to seven orders of magnitude between two elements. To get rid of mass intensity signal equal to 0, the raw data, of mass intensity signals equal to 0 are taken as 1 only on the graph.

In this window, the user has the possibility to choose the background integration and sample signal anywhere on the graph. He can also remove electronic spikes by modifying directly the outlier mass intensity signal in the raw data files. This modification is not saved to keep an intact raw data file.

2.3 External standard editor

This application lets to create a new external standard which is used after in the calculation of concentrations of the analyzed sample. This is an independent function which allows using an external standard that has the same matrix than the analyzed sample. After that the external standard files has been created, element can be added, modified or deleted. This editor allows an optimization of the control of the analyzed sample by the choice of an external standard relevant for the analyzed sample either for its composition (element concentration) or its phase type (solid or liquid).

2.4 Curve Calibration

Calibration curves must be done regularly to verify the smooth functioning of LA-ICP-MS if parameters of LA-ICP-MS are modified or if a new element has been analyzed. At least four external standards are analyzed to define a calibration curve with intensity normalized versus concentration for each element. The application presents several drop-down menus allowing the selection of external standards. In addition, the element is normalized by a chosen internal standard element.

2.5 Exit analytical report

The exit report is presented in two forms: Excel 2007 or pdf files. The corrected intensity, the background intensity, the limit of detection (LOD) and the concentration of the different analyzed element are present whatever the type of samples. In fluid inclusion analytical report, microthermometric data and the internal standard concentrations are also present. In solid analytical report, the uncertainties for each element are calculated. All the concentrations and LOD values are given with a number of digits which are not representative of the precision of the analysis calculation. The name and the date of the file has been used are mentioned in the report. The report is automatically saved in the folder containing the .csv file (LA-ICPMS raw data).

3. Validation and comparison with other methods

A debug study concluded to the validation of the software is necessary to confirm that no calculation method problem subsists. Thirty files, representative of the diversity of case studied (size of fluid inclusion, salinity of fluid, different matrix in minerals analyzed) were treated directly in raw files and by software. Relative differences are inferior to 1% for all the major elements analyzed (Table 1). The relative difference for trace elements can be higher (but always inferior to 5%) because the concentrations are low and the round values (which

can be different between hand and computer calculations) could generate these slight differences.

The two different calculation methods are tested by analyzing synthetic fluid Inclusions with known concentration for low salinity fluid inclusions and by recalculating the concentration in Nist SRM 610 (glass standard) for solids (Table 2). The obtained results are in good agreement with the actual concentrations.

4. Discussion of the results and future development

The software has the most used-friendly interface as possible and has lots of functions which allow determining the concentration of elements in all type of samples in earth science. The programming tool is free and the division of several independent functions will let to develop new functions in the future: (i) uncertainties for fluid inclusion; (ii) process the electronic noise and thus restricted the intervention of users on the spectra; (iii) for fluid inclusion with high salinity, several ternary diagrams like $H_2O - NaCl - CaCl_2$ or $H_2O - NaCl - KCl$ used to calculate the internal standard. This part of software can be improved of two manners by taking into account microthermometric data. The first is the possibility for this kind of fluid inclusions to enter two internal standards in the software as the ternary diagram gives always two concentrations for two elements like Na-Ca or Na-K in example above. The second possibility will be to use relevant parametric for these diagrams or thermodynamic modeling if Pitzer interaction parameters are known; (iv) the last possible development is to introduce an application of elementary cartography for mineral analysis. The signal processing and calculation methods are the same that those used for localized analysis.

Bibliography

- Allan, N.M., Yardley, B.W.D., Forbes, L.J., Shmulovich, K.I., Banks, D.A. and Sheperd, T.J., 2005. Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *American Mineralogist* 90, 1767-1775.
- Fryer, F.A., Jackson, S.E., Longerich, H.P., 1995. The design, operation, and role of the laser-ablation microprobe coupled with an inductively coupled plasma-mass spectrometer (LAM-ICP-MS) in the earth sciences. *Canadian Mineralogist* 33, 303-312.
- Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R., Heinrich, C.A., 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 263–270.
- Günther, D., Horn, I., Hattendorf, B., 2000. Recent trends and developments in laser ablation-ICP mass spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 368, 4-14.
- Harvie, C.E., Moller, N., Weare J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 48, 723-751.
- He, S., Morse, J.W., 1993. The carbonic acid system and calcite solubility in aqueous Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄ solutions from 0 to 90°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 57, 3533-3555.
- Heinrich, C.A., Pettke, T., Halter, W.E., Aigner-Torres, M., Audetat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M., Horn, I., 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 67, 3473-3497.

- Jackson, S.E., Longerich, H.P., Dunning, G.R., Fryer, B.J., 1992. The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry (LAM-ICP-MS) to in situ trace element determinations in minerals. *Canadian Mineralogist* 30, 1049-1064.
- Klemm, L.M., Pettke, T., Heinrich, C.A., Campos, E., 2007. Hydrothermal Evolution of the El Teniente Deposit, Chile: Porphyry Cu-Mo Ore Deposition from Low-Salinity Magmatic Fluids. *Economic Geology* 102, 1021-1045.
- Longerich, H.P., Jackson, S.E., Günther, D., 1996. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11, 899-904.
- Marion, G.M., 2001. Carbonate mineral solubility at low temperatures in the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 65, 1883-1896.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Nael, C.R., Chenery, S.P., 1997. Compilation of new and published major trace element data for NIST 610 NIST SRM 612 glass reference materials. *Journal of Geostandards and Geoanalysis* 21, 115-144.
- Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *Journal of Physical Chemistry* 77, 268-277.
- Sanchez, V., Vindel, E., Martin-Crespo, T., Corbella, M., Cardellach, E., Banks, D., 2009. Sources and composition of fluids associated with fluorite deposits of Asturias (N Spain). *Geofluids* 9, 338-355.
- Spencer, R.J., Moller, N., Weare, J.H., 1990. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C. *Geochimica and Cosmochimica Acta* 54, 575-590.

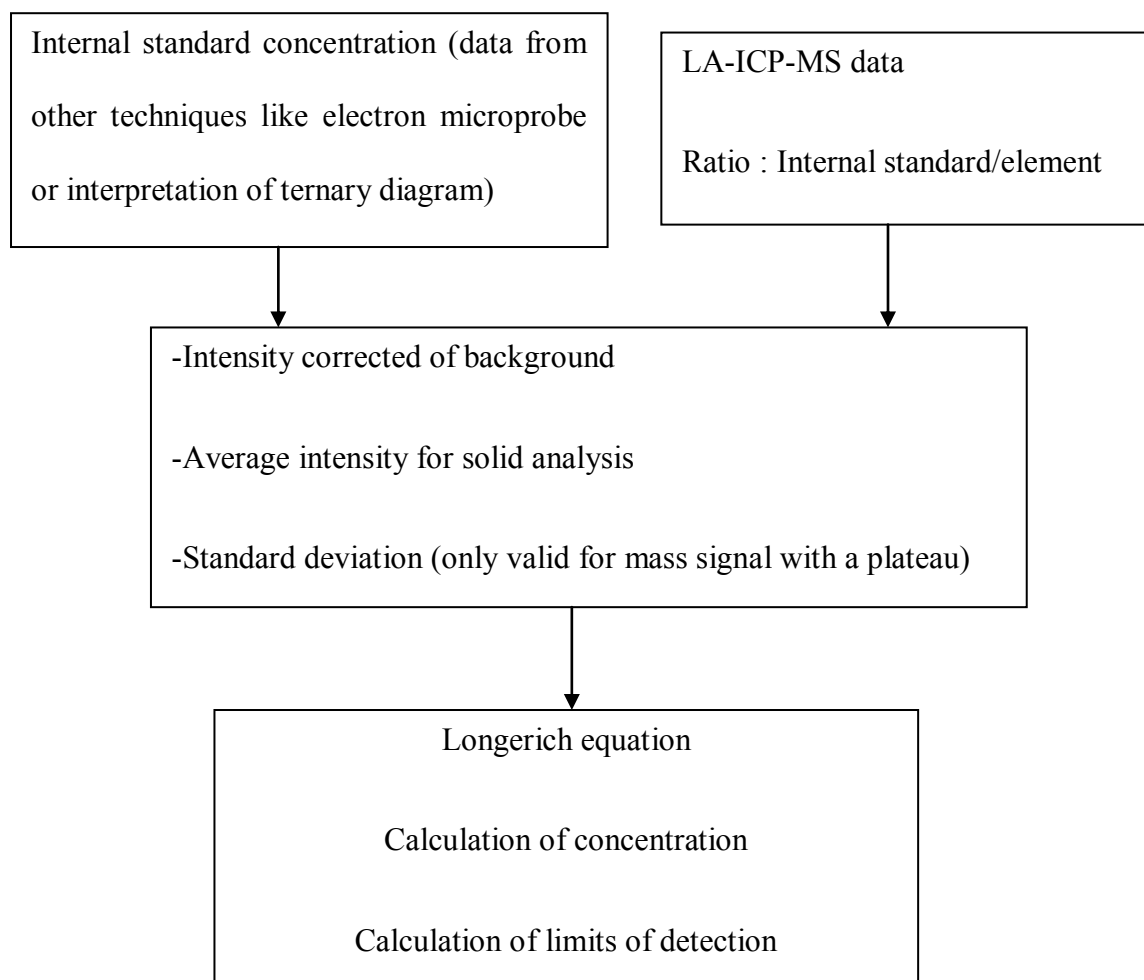


Figure 1: Flow sheet diagram for the analysis of solid (mineral or glass) or fluid inclusion with high salinity (> 23.2% wt. eq. NaCl).

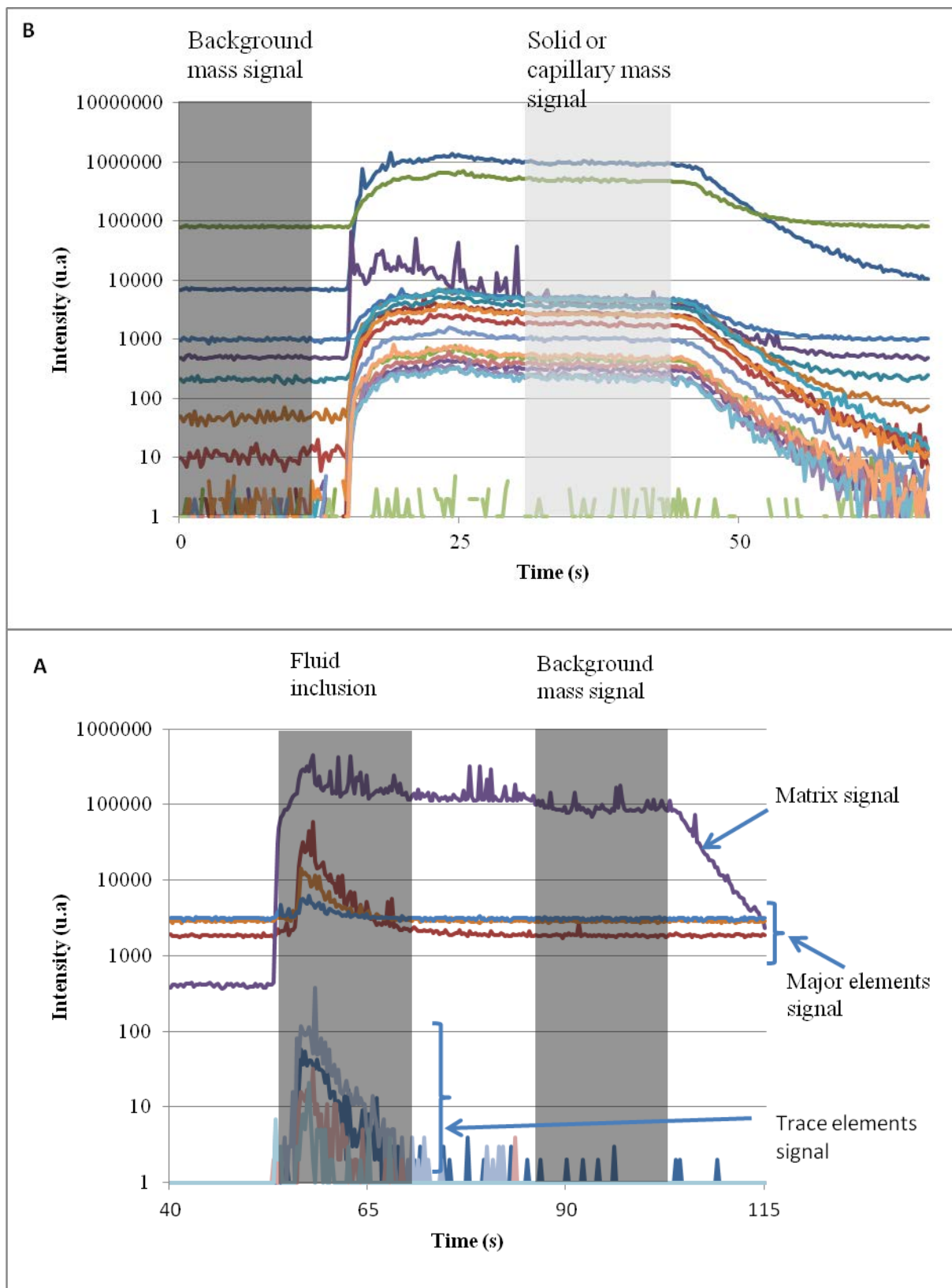


Figure 2: A) Typical fluid inclusion mass signal obtained by LA-ICPMS. The grey area shows the background and the integration mass signal. B) Typical solid or capillary mass signal obtained by LA-ICPMS. The grey area shows the background and the integration mass signal.

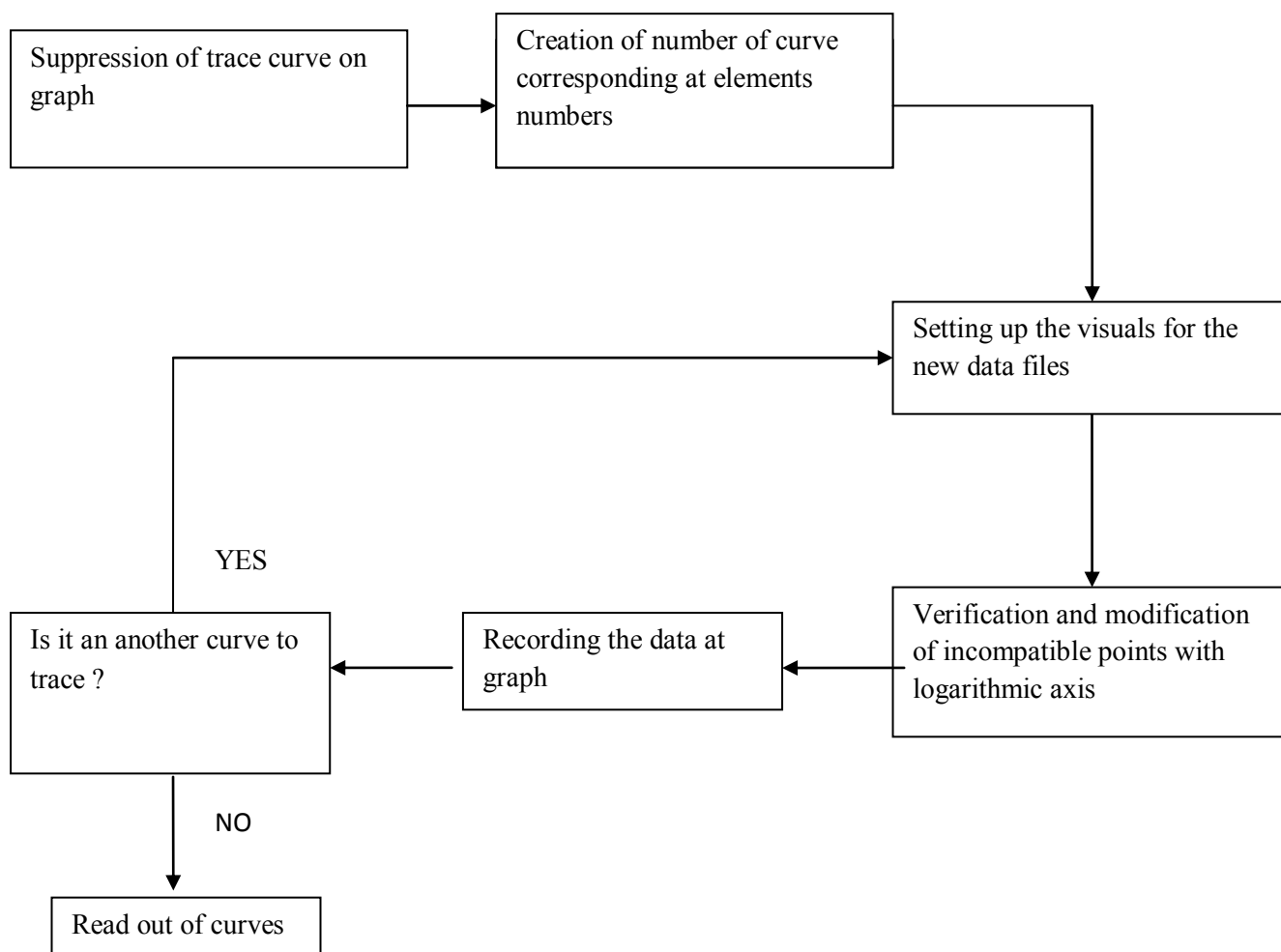


Figure 3: Flow sheet diagram of the opening a new mass spectrum by deleting the previous graph.

Element analyzed	Na	K	Li	Mg	Ca	Ti	Fe	Mn	Cu	Zn	Sr	Ba	Pb	U
Hand calculation	19626	4971	189	4	1168	35	<10	17	12	3	38	18	6	<0.1
Software calculation	19782	4952	195	4	1185	36	<10	17	12	3	39	17	6	<0.1
Relative difference (%)	-0,8	0,4	-3,2	0,0	-1,5	-2,9		0,0	0,0	0,0	-2,6	5,6	0,0	
Hand calculation	19739	5976	194	13	735	43	<60	2	<4	<1	47	5	<0.2	1
Software calculation	19701	5965	196	13	729	43	<61	2	<4	<1	48	5	<0.2	1
Relative difference (%)	0,2	0	-1	0	1	0		0			-2	0		0
Hand calculation	18563	6079	166	133	1198	220	<400	25	<30	<8	42	15	9	<0.1
Software calculation	18695	6101	166	134	1205	221	<400	25	<30	<8	43	15	9	<0.1
Relative difference (%)	-0,7	-0,4	0,0	-0,8	-0,6	-0,5		0,0			-2,4	0,0	0,0	
Hand calculation	16387	6031	228	219	3350	260	<600	57	56	38	36	9	117	<0.2
Software calculation	16257	6021	228	219	3356	264	<620	57	56	38	37	9	120	<0.2
Relative difference (%)	0,8	0,2	0,0	0,0	-0,2	-1,5		0,0	0,0	0,0	-2,8	0,0	-2,6	
Hand calculation	16106	5443	239	37	1338	82	<170	13	<9	<3	47	20	<0.4	1
Software calculation	16101	5435	241	37	1340	80	<170	13	<9	<3	47	20	<0,4	1
Relative difference (%)	0,0	0,1	-0,8	0,0	-0,1	2,4		0,0			0,0	0,0		0,0
Hand calculation	18889	5417	180	538	547	120	<100	<2	<6	<2	54	17	<0.2	<0.1
Software calculation	18995	5420	181	539	547	120	<101	<2	<6	<2	55	17	<0.2	<0.1
Relative difference (%)	-0,6	-0,1	-0,6	-0,2	0,0	0,0					-1,9	0,0		
Hand calculation	19014	3596	131	779	1103	192	2339	23	71	57	38	37	45	20
Software calculation	19015	3598	130	779	1103	192	2339	23	71	57	38	37	46	20
Relative difference (%)	0,0	-0,1	0,8	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-2,2	0,0
Hand calculation	13467	6948	19	535	5444	420	<700	14	234	259	15	15	<1	<0.3
Software calculation	13455	6935	20	539	5445	421	<700	14	235	259	15	15	<1	<0.3
Relative difference (%)	0,1	0,2	-5,3	-0,7	0,0	-0,2		0,0	-0,4	0,0	0,0	0,0		
Hand calculation	15485	2753	44	1084	4885	300	2311	24	37	70	36	28	56	1
Software calculation	15489	2753	44	1089	4889	300	2312	24	38	70	36	28	56	1
Relative difference (%)	0,0	0,0	0,0	-0,5	-0,1	0,0	0,0	0,0	-2,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Table 1: Comparison of concentrations calculated manually and by the software for different fluid inclusion (each group of three lines corresponds to one fluid inclusion analysis). The integration and background signal chosen is exactly the same between manual and the software.

Test on solid (glass standard Nist 610)				Test on synthetic fluid inclusions				
Element	Concentration calculated by software(in $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Actual concentration (Pearce et al., 1997) (in $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Relative difference (%)	Inclusion	Na calculated by software (in $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Relative difference (%)	K calculated by software (in $\mu\text{g.g}^{-1}$)	Relative difference (%)
Na (23)	103722	103722	-	FI1	16760	1,0	13933	-1,2
K (39)	63	66	5.2	FI2	16491	-0,6	13709	-2,8
Ca (43)	89364	85214	4.8	FI3	16503	-0,5	14056	-0,4
La (139)	35	36	1.8	FI4	16512	-0,5	14399	2,1
Pr (141)	38	37	4.7	FI5	16964	2,3	13502	-4,3
Nd (146)	36	35	2.9	FI6	16964	2,3	13294	-5,8
Sm (147)	37	37	1.0	FI7	16539	-0,3	14181	0,5
Eu (153)	35	34	1.0	FI8	16783	1,2	14076	-0,2
Dy (163)	35	36	3.9	FI9	16169	-2,5	14921	5,8
Ho (165)	38	38	0.5	FI10	16406	-1,1	14499	2,8
Er (166)	37	37	1.0	FI11	16314	-1,7	14662	3,9
Lu (175)	37	38	2.5	FI12	16919	2,0	13583	-3,7
U (238)	38	37	2.0	FI13	16352	-1,4	14594	3,4

Table 2: Comparison between concentrations calculated by software and actual concentrations for mineral and synthetic fluid inclusions. In synthetic fluid inclusions, the concentration in K is $14108 \mu\text{g.g}^{-1}$ and in Na is $16590 \mu\text{g.g}^{-1}$.

IV Applications géochimiques

Determination of Cl and Br concentrations in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis:

Implications for the origin of salinity in crustal fluids

Mathieu Leisen, Marie-Christine Boiron*, Antonin Richard, Jean Dubessy

Affiliation : Université de Lorraine, G2R, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 70239, F-54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France

*Corresponding author: Marie-Christine BOIRON, Phone: 33 3 83 68 47 30, Fax: 33 3 83 68 47 01

Email: marie-christine.boiron@g2r.uhp-nancy.fr

Abstract

The origin of salinity in crustal fluids can be deduced from their Cl, Br and Na concentrations and associated Cl/Br and Na/Br ratios. Here, a protocol for quantitative analysis of Cl, Br and Na concentration in individual fluid inclusions of variable size, bulk salinity, Cl, Br and Na contents is presented. It combines microthermometry and laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) analysis.

The method is based on: (i) microthermometric measurement of ice melting, hydrate melting, halite dissolution and sylvite dissolution temperatures in fluid inclusions; (ii) calibration of LA-ICPMS signals of Br by analyzing Na-Br-Cl standard solutions loaded in silica glass capillaries; (iii) calculation of solute (Cl, Na, Ca, K, Mg) concentration based on LA-ICPMS intensities and the Pitzer thermodynamic model (for inclusions of salinity below 23 wt% equivalent NaCl), or a charge-balance approach (for higher salinity inclusions) and (iv) calculation of uncertainty on Cl, Br and Na concentration and Cl/Br and Na/Br ratios in the fluid.

This method is applied to natural fluid inclusions with variable Cl, Br and Na contents as previously determined by microthermometry and bulk crush-leach coupled with ion chromatography analysis. The studied materials consist of: i) low-salinity inclusions from Alpine quartz veins and ii) high-salinity inclusions from the Trimouns talc deposit and from Athabasca Basin uranium deposits. Molar Cl/Br and Na/Br ratios range from 140 ± 50 to 1200 ± 400 and 17 ± 6 to 880 ± 290 in the analyzed inclusions. The calculated uncertainty on Cl/Br and Na/Br ratios in individual fluid inclusions is between 30 and 38%, regardless of the salinity. It appears that the analysis of individual inclusions coupled with uncertainty calculation allows the identification of significant variation of Cl/Br and Na/Br ratios within individual samples that could not be identified from previous bulk crush-leach and ion chromatography analyses. Because Br is a minor solute (molar Cl/Br is between ~ 100 and ~ 10000 in most crustal fluids), and because of its high first ionization energy, the determination of Br concentration in individual inclusion by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis is most

readily achievable for large ($> 50 \mu\text{m}$ in diameter) inclusions. For smaller inclusions (10 to $50 \mu\text{m}$ in diameter), the applicability of the present method is more sensitive to the Br concentration.

Keywords : Fluid inclusion, LA-ICPMS, Br concentration, Cl/Br ratio, origin of salinity

1. Introduction

Cl, Br and Na concentrations and the associated Cl/Br and Na/Br ratios are widely used as geochemical tracers for the origin of salinity in crustal fluids (e.g. Walter et al., 1990; Kesler et al., 1996; Banks et al., 2000; McCaig et al., 2000, Lüders et al., 2005). Because Cl and Br are rarely abundant in minerals (except for Cl in evaporites) these elements are generally conservative in solution and do not fractionate to a large extent during fluid-rock interaction (Fontes and Matray, 1993; Worden, 1996). Hence, Cl/Br and Na/Br values are indicative of the origin of salinity in crustal fluids (e.g. seawater evaporation, evaporite dissolution, exsolution from magma) (Yardley et al., 2000). As a consequence, many efforts have been made in the last decades to obtain accurate Cl/Br and Na/Br data from fluid inclusions, which are the only relicts of paleofluids.

Analytical procedures using the bulk fluid inclusion content of mineral separates show the smallest uncertainties on Cl/Br and Na/Br data (generally better than $\pm 10\%$). However, mixing of several fluid inclusion populations may result in difficulties for the interpretation of the obtained Cl/Br and Na/Br values. These methods include: (i) bulk crush-leach coupled with ion chromatography (Banks and Yardley, 1992); (ii) bulk noble gas mass spectrometry on irradiated samples (Burgess and Parson, 1994); (iii) instrumental neutron activation analyses (Heinrich et al., 1992) and (iv) laser microprobe noble gas mass spectrometry on irradiated samples (Böhlke and Irwin, 1992). Individual fluid inclusions can be analyzed for their Cl/Br and Na/Br using proton-induced x-ray emission (Anderson et al., 1989; Kurozawa et al., 2003) or synchrotron x-ray fluorescence (Fiori et al., 2004), generally with uncertainties around $\pm 30\text{-}50\%$.

Laser ablation - inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) has become recently the most sensitive and accurate technique for the determination of the concentration of major and trace elements in individual fluid inclusions (Günther et al., 1998; Heinrich et al., 2003; Allan et al., 2005; Pettke, 2008). The main limitation of Cl and Br analysis by LA-ICPMS is their high first ionization energy, which results in low mass signal intensities. Chlorine concentrations can

alternatively be determined by non-destructive microthermometric or Raman spectroscopic analyses (Dubessy et al., 2002; Baumgartner et al., 2009, Sun et al., 2010), but not Br concentrations. Therefore, the use of LA-ICPMS to obtain Br concentration in individual fluid inclusions is a crucial challenge for the reconstruction of paleofluid chemistry. Pioneering studies have shown the possibilities of determining the Br in high-salinity fluid inclusions using standard multi-element solutions loaded in silica glass capillaries (Stoffell et al., 2004, 2008) or scapolite solid standard (Seo et al., 2011).

In this paper, a new method for the determination of Cl, Na and Br concentration and associated Cl/Br and Na/Br values in individual fluid inclusions is presented. Individual fluid inclusions from various well-studied localities were analyzed by LA-ICPMS for a set of elements including Br and Na. Because Cl could not be precisely determined by LA-ICPMS, Cl and Na concentrations were calculated by combining microthermometric data and Na/cation ratios using the Pitzer thermodynamic model (for inclusions of salinity below 23 wt% equivalent NaCl) (Leisen et al., accepted), or a charge balance model (for high-salinity inclusions). Total uncertainties taking into account the different combined data sets were used to reconstruct the Cl, Br and Na concentrations and associated Cl/Br and Na/Br values.

2. Instrumental setup

2.1. Microthermometry

Microthermometry was carried out on natural fluid inclusions using a Linkam MDS600 heating-cooling stage. Temperatures of the following phase changes were measured: eutectic melting (T_e), ice melting ($T_{m\ ice}$), hydrohalite melting ($T_{m\ hyd}$), halite dissolution ($T_s\ NaCl$), and total homogenization (T_h). According to the calibration curves and the type of phase changes, temperatures are given with an accuracy of about $\pm 5^\circ\text{C}$ for T_e , and $\pm 0.2^\circ\text{C}$ for $T_{m\ ice}$ and $T_{m\ hyd}$, and T_h .

2.2. Laser ablation – inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICPMS)

The LA-ICPMS instrument (G2R laboratory, Nancy, France) comprises a GeoLas excimer laser (ArF, 193nm, Microlas, Göttingen, Germany) (Günther et al., 1997a) and an Agilent 7500c quadrupole ICP-MS, equipped with an octopole reaction cell using H_2 gas, and a collision cell using He gas. The laser beam is focused onto the sample within an ablation cell with a Schwarzschild objective (magnification $\times 25$) linked with a CCD camera. The ablation chamber is cylindrical and has a volume equal to 24.5 cm^3 . In order to decrease elemental fractionation, He is used as a gas vector of the ablated material (Günther and Heinrich, 1999). The He flow for all types of samples was around 0.5 l/min. This He gas flow transporting the aerosol of the ablated material is mixed with Ar via a cyclone mixer (volume of 9.5 cm^3) before its introduction into the ICP-plasma torch for optimum ionization. Analyses have been done without using the collision-reaction cell. The sum of all counting times per mass channel does not exceed 0.25 s in order to get enough signal on all analytes, provided that the duration of the entire ablation of one fluid inclusion is typically between 5 and 10 s for a laser shot frequency of 5Hz. Here, the counting time per mass channel is set by default at 0.01s for all the

elements, except for ^{79}Br , for which the counting time was increased up to 0.08 s in order to enhance the signal intensity. The signal of matrix near the fluid inclusions is used to quantify the background and to correct the signal intensity for each element (Leisen et al., accepted). When analyzing solutions in capillaries, the background signal is measured before reaching the solution during pure silica capillary ablation. Analytes were considered as detected only when the magnitude of the shift of the LA-ICPMS signal relative to background was higher than three times the standard deviation of the background (Longerich et al., 1996).

3. Calibration and calculation of element concentrations

3.1. Overall strategy

The overall strategy for the determination of Cl, Br and Na concentration and associated Cl/Br and Na/Br values, coupled with calculation of total uncertainties, in individual fluid inclusions is shown in Figure 1. Two calculation methods of Cl and Na concentration are proposed: (i) For inclusions with low to moderate salinity (< 23 wt% equivalent NaCl): a combination of ice melting temperature (T_m ice), a Pitzer-based thermodynamic model and LA-ICPMS Na/cation ratios (Leisen et al., accepted); and (ii) for higher salinity inclusions (> 23 wt% equivalent NaCl): a combination of microthermometric data and the most relevant ternary diagrams (H_2O -NaCl- CaCl_2 , H_2O -NaCl-KCl, H_2O -NaCl- MgCl_2 , H_2O -NaCl-LiCl) and LA-ICPMS Na/cation ratios using a charge-balance approach. Because no commercial solid standards are available for the calibration of Br, synthetic liquid Na-Br-Cl solutions were prepared and used for the determination of Br (Table 1). For the two types of fluid inclusions, calculation of total uncertainties on solute concentrations and Cl/Br and Na/Br data was based on differential calculus taking into account the different uncertainties on signal intensity from LA-ICPMS and microthermometric measurements.

3.2. Why chlorine was not determined by LA-ICPMS?

Na is generally used as an internal standard for LA-ICPMS analysis of fluid inclusions (Heinrich et al., 2003; Allan et al., 2005) and Cl has also been used by some workers (Stoffell et al., 2004, 2008, Wilkinson et al., 2009). However, the high first ionization energy of chlorine results in weak signal intensities. Furthermore, the ^{35}Cl (the most abundant isotope) has a high background relative to the weak signal obtained. This can be illustrated from the analysis of one natural fluid inclusion (from Alpine quartz veins see 4.1.) having moderate salinity around 6 wt.% eq. NaCl (Fig. 2). For this LA-ICPMS analysis, the intensity of the ^{35}Cl signal is three orders of magnitude less intense than the intensity of the ^{23}Na signal. Uncertainty on Cl content is around 40% when it is measured by LA-ICPMS. In our case, when using the Pitzer model based on microthermometric measurements and thermodynamic calculations the uncertainty is in the range of 10-20% (Leisen et al., accepted). For high salinity inclusions, the Cl concentration is deduced from binary or ternary diagrams (H_2O -NaCl, H_2O -NaCl- CaCl_2 , H_2O -NaCl-KCl, H_2O -NaCl- MgCl_2 , H_2O -NaCl-LiCl). Because the uncertainties on the position of the isotherms for ice melting, hydrate melting, halite and sylvite dissolution in these diagrams are unknown, the uncertainty on Cl concentration is taken as 10% by default, which is far below 40% (uncertainty for Cl measured by LA-ICPMS). These considerations justify the determination of Cl by microthermometry and not by LA-ICPMS.

Cl and Na were compared as internal standards by analyzing NIST SRM 610 glass containing 470 $\mu\text{g/g}$ of Cl and 99052 $\mu\text{g/g}$ of Na (Pearce et al., 1997) and an NaCl aqueous solution (1000 $\mu\text{g/g}$ Cl and Na) loaded into a silica glass capillary. When using the NIST glass standard, the relative standard deviation (RSD) on signal intensity is around 10 to 20% for ^{35}Cl and less than 5% for ^{23}Na . When using the silica glass capillary standard, the RSD was reduced by 20% for ^{35}Cl and ^{23}Na . The RSD of ^{35}Cl and ^{23}Na in the fluid inclusions are of 20-30% and < 5%, respectively. The uncertainty on solute concentration is related to the combined RSDs of the internal standard element in the external standard. Such uncertainty propagate over all the trace element concentrations, including Br.

Therefore Na instead of Cl was preferred as internal standard in order to achieve the most reliable Cl, Br and Na concentrations.

3.3. Low- to moderate-salinity (< 23 wt% equivalent NaCl) inclusions

The calibration and calculation method for low- to moderate salinity (< 23 wt% equivalent NaCl) inclusions is presented in details in Leisen et al., (accepted) and is briefly summarized below.

The thermodynamic interaction model of Pitzer (Pitzer, 1973), for the determination of water activity from *Tm ice* of fluid inclusions is used in conjunction with LA-ICPMS data (intensity ratios) to calculate the concentration of major cations (Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) and anion (Cl^-). The concentration ratios Na/Ca, Na/Mg and Na/K and *Tm ice* are the initial values required for calculation of solute concentrations. The model implies that the fluid composition belongs to the system $\text{H}_2\text{O} - \text{Na}^+ - \text{Cl}^- - \text{H}^+ - \text{OH}^- - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+}$. Only binary and ternary interactions parameters between major elements are taken into account in this method (Harvie et al., 1984; Spencer et al., 1990). In the analyzed fluid inclusions, the major elements (Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+}) represent more than 99 wt% of the total amount of solutes. Therefore, all the contributions to water activity involving the trace elements are neglected. In order to ensure that the calculated solute concentration reflects the actual solute concentrations in the analyzed inclusions, all the major elements present in the fluid inclusions must be analyzed, provided that the signal of a maximum of twenty elements can be obtained at the same time. The trace element concentration and limits of detection (LODs) were calculated using the method of Longerich et al., (1996).

The uncertainty is given by the calculated maximum and minimum possible concentrations of the internal standard (Na) in the fluid inclusion. The maximum and minimum concentration of Na and Cl are calculated using known uncertainties for *Tm ice* ($\pm 0.2^\circ\text{C}$) and the uncertainty on the Na/Ca, Na/Mg and Na/K LA-ICPMS signal intensity ratios (Leisen et al., accepted).

3.4 High salinity (> 23.2 wt% equivalent NaCl) inclusions

As the thermodynamic model of Pitzer has still not been parameterized for high salinity fluids (> 23.2 wt% equivalent NaCl), an alternative calculation method must be applied in order to determine Cl and Na concentrations properly. Here, Raman spectroscopy could not be used for the determination of Cl because the published procedures are not applicable to fluid inclusions saturated with halite at room temperature (Dubessy et al., 2002; Baumgartner et al., 2009; Sun et al., 2010).

According to the nature of the solids present at room temperature (halite or sylvite) and to T_e during microthermometric analysis, Na and Cl concentrations can be approximated in the H₂O-NaCl system (Bodnar, 1993), the H₂O-NaCl-CaCl₂ system (Vanko et al., 1988; Oakes et al., 1990; Steele-MacInnis et al., 2011), the H₂O-NaCl-KCl system (Hall et al., 1988) the H₂O-NaCl-MgCl₂ system (Dubois and Marignac, 1997), or the H₂O-NaCl-LiCl system (Dubois et al., 2010).

A charge-balance approach is used to reconstruct absolute element concentrations (Allan et al., 2005). Charge balancing implies that the contribution of anions (including Br) other than Cl is negligible and that all the major cations have been analyzed. This calculation is based on the following equations (Allan et al., 2005):

$$mCl = mNa + \sum_i n_i \times mX_i \quad (1)$$

$$mNa = mCl \times \left(1 + \sum_i \frac{n_i \times mX_i}{mNa} \right)^{-1} \quad (2)$$

where m is molality (mol/kg), n_i is the charge on each secondary cation X_i . The Cl molality (mCl) is

deduced from microthermometric data and ternary diagrams. Molar ratios $\frac{mX_i}{mNa}$ are obtained from

LA-ICP-MS analyses. Element concentrations can be obtained from the calculated mNa and analytical ratios to Na. The trace element concentrations and limits of detection (LODs) are calculated using the method of Longerich et al., (1996).

Uncertainty on the Na concentration could not be reasonably calculated based on differential calculus of Equation 2 (i.e. > 100%). As the cation composition of the analyzed fluid inclusions are dominated by Na and Ca (verified by LA-ICPMS analysis), and assuming that the ternary diagrams provide a good approximation for the Na concentration, the uncertainty on the Na concentration is taken as 10% by default.

3.5 Calibration and calculation of Br concentration

To our knowledge, no commercial solid standard is available for the calibration of Br analysis using ICP-MS. Scapolite mineral with known Br content (around $438 \pm 22 \text{ } \mu\text{g/g}$) has been used successfully by Seo et al., (2011). However, calibration curve over 3 orders of magnitude of Br concentrations is necessary to determine Br across the whole range of concentrations found in natural fluid inclusions (~ 0.1 to 50 mmol/kg solution). Thus, liquid standard solutions of known Na and Br concentrations were prepared from NaBr and NaCl powders (Table 1). Liquid standards were loaded into unsealed silica capillaries by capillary action ([®]Polymicro Technologies, internal diameter of $320 \text{ } \mu\text{m}$, external diameter of $420 \text{ } \mu\text{m}$). Silica capillaries containing liquid standards were ablated using a laser fluence of 10 J/cm^2 , a repetition rate of 10 Hz and a spot size of $32 \text{ } \mu\text{m}$.

The natural abundance of ^{79}Br and ^{81}Br are 50.69% and 49.31% respectively. Interferences between ^{79}Br and the diatomic molecule $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}$ and between ^{81}Br and the diatomic molecule $^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}$ have been checked by a LA-ICPMS analysis of a solution containing K ($1000 \text{ } \mu\text{g/g}$) in a capillary. This K concentration is comparable to the highest concentrations in the analysed fluid inclusions (Table 2). No visible modification of the background values for mass 79 and 81 has been observed. Thus, interferences between ^{79}Br and ^{81}Br and the diatomic molecules $^{39}\text{K}^{40}\text{Ar}$ and $^{41}\text{K}^{40}\text{Ar}$ respectively can be considered negligible. Furthermore, no modification of the background signal is observed concerning the Br isotopes although intensity for ^{39}K is around 9.10^6 counts for 30 integration cycles. In the case of fluid inclusions, maximum intensity which has been measured for ^{39}K is around 2.10^5

counts (50 times less than the intensity measured for K in solution into capillary). Thus, there are no K Ar interferences on mass 79 and 81 either in the case of solutions in capillary, nor in fluid inclusions.

The difference of matrix between standard solutions hosted in pure silica glass capillaries and natural fluid inclusions hosted in quartz has no effect on the intensity ratios (Günther et al., 1997b). A calibration curve with Na/Br (intensity) versus Na/Br (molar ratio) was established (Fig. 3). The coefficient of determination R^2 is above 0.997 for the range of Na/Br data considered (Fig. 3). The calibration curve allows calculating directly the Na/Br value in natural fluid inclusions from the Na/Br intensity ratio measured by LA-ICPMS.

Once the Na concentration is known by the appropriate method (see 3.1 and 3.2), Br concentration can be calculated from the calibration curve (Fig. 3) using the following equation:

$$C_{Br} = C_{Na} \times \left(\alpha \times \frac{I_{Na}}{I_{Br}} + \beta \right)^{-1} \quad (3)$$

where C_{Na} and C_{Br} are the concentrations of Na and Br in the fluid inclusion, I_{Na} and I_{Br} the LA-ICPMS signal intensities for ^{23}Na and ^{79}Br in the fluid inclusions, and α and β are respectively the slope and the y-intercept of the calibration curve (Fig. 3).

The uncertainty calculation on Br concentration in fluid inclusions is based on the following differential calculus equation:

$$\Delta C_{Br} = C_{Br} \times \left(\frac{\Delta C_{Na}}{C_{Na}} + \frac{\Delta I_{Na}}{I_{Na}} + \frac{\Delta I_{Br}}{I_{Br}} \right) \quad (4)$$

where C_{Na} and C_{Br} are the concentrations of Na and Br in the fluid inclusion, I_{Na} and I_{Br} the LA-ICPMS signal intensities for ^{23}Na and ^{79}Br in the fluid inclusions, $\frac{\Delta C_{Na}}{C_{Na}}$ stands for the uncertainty on Na

concentration and $\frac{\Delta I}{I}$ stands for relative standard deviations (RSD).

However, LA-ICPMS mass signals for fluid inclusions are transient and do not exhibit a plateau during ablation. Standard deviations of fluid inclusion LA-ICPMS signal intensity on ^{79}Br and ^{23}Na (ΔI_{Br} and ΔI_{Na}) cannot be estimated as for solid ablation. Instead, they are estimated from the

variation of mass signal intensities on capillary standards according to the method of Leisen et al., (accepted).

4. Application to natural fluid inclusions

Individual fluid inclusions from various geologic environments were analyzed for their Cl, Br and Na concentrations in order to illustrate the applicability of the present methodology. Fluid inclusions displaying low (Alpine quartz veins) to high salinity (Athabasca Basin uranium deposits, Canada and Trimouns talc deposit, Pyrenees, France) have been investigated in details (Fig. 4).

4.1 Low-salinity fluid inclusions from Alpine quartz veins

Subhorizontal fissures and cavities within the Mont Blanc granite contain large euhedral quartz crystals (up to several centimetres to decimetres long) with very large fluid inclusions (between 20 and 200 μm in diameter) (Fig. 4a) (Poty et al., 1974; Mullis et al., 1994). These quartz crystals formed during the Alpine orogeny by the migration of dominantly aqueous fluids associated with Alpine exhumation (Poty et al., 1974; Cathelineau et al., 1995).

In the sample studied here (from Pointe Hellbronner, southern part of the Mont Blanc granite), T_m ice is between -4.2 and -3.6°C (17 inclusions), which corresponds to a salinity of 5.9 to 6.7 wt.% eq. NaCl (Bodnar, 1993) (Table 2). Thus, the Pitzer-based method (see 3.3.) was used for the determination of the solute concentration.

Br was detected only for fluid inclusions with a diameter greater than 20 μm (Table 2; Fig. 4d), using a relatively long integration time on Br (0.05 to 0.08 s compared to 0.01 s for the other elements). The Br content, when determined, ranges from 0.9 ± 0.2 to 4 ± 1 mmol/kg solution. In the 14 analyzed fluid inclusions, the Na/Br molar ratio is between 175 ± 60 and 880 ± 290 and the Cl/Br

molar ratio is between 250 ± 85 and 1110 ± 370 (Fig. 4g; Table 2). Therefore, significant variability of Na/Br and Cl/Br is observed in these fluid inclusions.

4.2. High salinity fluid inclusions from Trimouns talc deposit

The Trimouns talc deposit (North Central French Pyrenees), is the largest talc deposit in the world. Its formation is related to hydrothermal fluid circulation that occurred during the rotation of the Iberian plate around Europe in the mid-Cretaceous (Schärer et al., 1999). The deposit is located in a shear zone between the Saint Barthelemy gneissic dome and the over-thrusted cover, consisting of marbles, dolomites and black shales. Large (diameter of 50 μm in average, Fig. 4b) and high-salinity fluid inclusions (~ 5 molal Cl) with a high content of Ca and Na (Na/Ca ranging from 0.5 to 1) are present in quartz, calcite and dolomite crystals linked to the precipitation of talc (Boiron et al., 2007).

In the quartz sample studied here, fluid inclusions have T_e between -64 and -58.7°C , $T_m \text{ ice}$ between -31.2 and -35.2°C , T_h between 145.2 and 161.5°C and $T_s \text{ NaCl}$ in the 200 - 220°C range. The diagram H_2O - NaCl - CaCl_2 was used to determine the Cl content (see 3.4). The difficulty in precisely measuring $T_s \text{ NaCl}$ in the 200 - 220°C range does not have a significant influence on the estimation of NaCl and CaCl_2 wt.%, and consequently on the Cl concentration. The composition of the fluid inclusions in the H_2O - NaCl - CaCl_2 system is 11.9 to 13.6 wt. % NaCl and 8 to 10.8 wt. % CaCl_2 , which corresponds to a Cl content between 4280 ± 430 and 4550 ± 450 mmol/kg solution.

In the 8 fluid inclusions analyzed, the Br content was measured using an integration time of 0.03 s (Fig 4e). The Br concentrations are between 8 ± 2 and 32 ± 8 mmol/kg solution. The Na/Br is between 245 ± 90 and 565 ± 200 and the Cl/Br is between 70 ± 25 and 245 ± 90 . The ranges of Br/Cl and Na/Br values are smaller than those observed for the Alpine fluid inclusions (Fig. 4f; Table 2). However, the analysis of individual fluid inclusions shows also significant variability of Na/Br and Cl/Br data.

4.3 High salinity fluid inclusions from Athabasca Basin uranium deposits

The Proterozoic Athabasca Basin (Saskatchewan, Canada) hosts numerous unconformity-related uranium deposits. These high-grade U deposits formed from large-scale circulation of sedimentary brines of evaporated seawater origin at the basement-cover interface (Boiron et al., 2010; Richard et al., 2012; Mercadier et al., 2012). These brines are naturally sampled as high-salinity (about 6.0 molal Cl) and Na-Ca rich fluid inclusions (Derome et al., 2005; Richard et al., 2010).

In this study, 14 inclusions in a quartz vein (sample MAC5Qz) from the McArthur River uranium deposit, similar to those described in Derome et al., (2005) and Richard et al., (2010), have been analyzed (Fig. 4c). The average diameter of the fluid inclusions analyzed here is 20 μm . Fluid inclusions have T_e between -70 and -40°C , $T_{m\text{ ice}}$ between -42.1 and -24°C , $T_{m\text{ hyd}}$ between -19 and 21°C , T_h between 102.4 and 140.7°C and $T_s\text{ NaCl}$ in the 200 - 220°C range. The H_2O - NaCl - CaCl_2 ternary diagram was used to determine the Cl content (see 3.4). The composition of the fluid inclusions in the H_2O - NaCl - CaCl_2 system is 4 to 20.8 wt. % NaCl and 7 to 22.5 wt. % CaCl_2 . Thus, the Cl content is between 5450 ± 540 and 7030 ± 700 mmol/kg solution. Athabasca basin fluid inclusions typically display more than one order of magnitude variation in Na/Ca (Derome et al., 2005; Richard et al., 2010; Table 2).

The integration time for Br required to get sufficient signal was similar to that used for Alpine inclusions (0.05 to 0.08 s) (Fig. 4f). Among the 14 fluid inclusions analyzed, Br concentration is between 5 ± 1 to 30 ± 7 mmol/kg solution. The Na/Br ratio is between 17 ± 6 and 780 ± 260 and the Cl/Br ratio is between 200 ± 70 and 1200 ± 400 (Fig. 4i; Table 2). Na/Ca does not show clear correlation with Cl/Br or Na/Br values. Therefore, the two brine end-members (NaCl-rich and CaCl_2 -rich) could not be distinguished on the basis of their Cl/Br and Na/Br values. However the analysis of individual fluid inclusions shows a significant variability of Cl/Br and Na/Br data within the studied sample.

5. Discussion

5.1. Factors influencing the determination of Br

Supplementary analyses have been carried out on fluid inclusions from Columbian emeralds, known for their relatively low Br content (Banks et al., 2000). Previous microthermometric and bulk crush-leach and ion chromatography analyses have shown that these inclusions display relatively small size (10-20 μm), high salinity (37-40 wt% eq. NaCl) and low Br content (0.2 to 1.0 mmol/kg solution). Crush-leach analyses have shown that these inclusions have Cl/Br and Na/Br values of 600 to 19000 and 4000 to 15000 respectively (Banks et al., 2000). Here, Br could not be detected by the present method.

Figure 5 shows variation of the calculated LOD of Br as a function of size, Br concentration and chlorinity of the studied fluid inclusions. The LODs of Br show a significant variation: (i) between 0.1 to 0.6 mmol/kg solution for Alpine fluid inclusions if Br was detected; (ii) between 0.1 to 0.6 mmol/kg solution for Trimouns fluid; (iii) between 0.1 to 5.4 mmol/kg solution for Athabasca fluid inclusions. The LOD of Br is dependent on the signal intensity of Br which is function of the volume of ablated material (related to the fluid inclusion diameter) and on the concentration of Br in the ablated material. The size of fluid inclusions is by far the most important factor (Fig. 5). In fluid inclusions smaller than 20 μm , ^{79}Br was not detected, regardless of the salinity. Therefore, large fluid inclusions are a prerequisite for the analysis of Br by LA-ICPMS in individual fluid inclusions. For relatively small fluid inclusions (20-30 μm), the signal to background ratios are higher and LODs are lower in high salinity inclusions.

5.2. Implication for the origin of salinity in the studied fluids

The samples used in this study have already been analyzed by crush-leach and ion chromatography in previous studies. In all cases, the crush-leach and LA-ICPMS data lie on the same trends in the Na/Br versus Cl/Br diagrams (Fig. 4g-h-i). This is expected, assuming that sample crushing results in mixing of potentially heterogeneous population of fluid inclusions that average the composition of the bulk fluid inclusion content. This shows that the two methods provide consistent Cl/Br and Na/Br data. However the LA-ICPMS data are certainly not representative of the content of the whole fluid inclusion population and it is not expected that the crush-leach data average the LA-ICPMS data. In the following paragraph the origin of this difference is discussed in the context of the different fluid inclusion populations in the samples.

In the Alpine fluid inclusions, a Cl/Br of 500 is reported by Fabre et al., (2002). The majority of Cl/Br and Na/Br values measured by LA-ICPMS are higher than the crush-leach value. In the studied sample, the dominant fluid inclusions analyzed by LA-ICPMS are primary. However, in the same sample, secondary fluid inclusions displaying quite similar microthermometric characteristics are abundant but could not be analyzed due to their small size. The data suggest that secondary inclusions although displaying microthermometric characteristics comparable to the primary ones, could have lower Cl/Br and Na/Br values. Here, the bulk crush-leach data could be predominantly influenced by secondary inclusions. In the Trimouns fluid inclusions, the crush-leach analysis reports a Cl/Br of about 150 and a Na/Br of 60 (Boiron et al., 2007). Crush-leach data is in the lower range of LA-ICPMS data (Fig. 4h). Based on petrographic observation and microthermometric data, the studied sample shows a homogenous fluid inclusion population. However, the present data suggest that Cl/Br and Na/Br values in this population are more variable than previously thought and that fluid inclusions with Cl/Br and Na/Br values lower than the bulk crush-leach value must be present. In the Athabasca Basin, previous crush-leach analysis on the same sample (MAC5Qz) provided a Cl/Br of 170 and a Na/Br of ~100 (Richard et al., 2010, 2011), which are in the lower range of the LA-ICPMS values. Previous microthermometric and LA-ICPMS studies (Derome et al., 2005, Richard et al., 2010),

have shown the presence of two fluid inclusion types in such sample (NaCl-rich brine and CaCl₂-rich brine). Here, no clear relationship has been observed between Cl/Br and Na/Ca values. Therefore, the two brine end-members must have different Cl/Br compositions as already suggested by Richard et al., (2011) from crush-leach analysis of multiple samples. However, the data suggest that the bulk fluid inclusion content is dominated by fluid inclusions with low Cl/Br and Na/Br values but that LA-ICPMS analysis point out fluid inclusions with lower Br content.

LA-ICPMS analyses of individual inclusions show variability in the Cl/Br and Na/Br data that could not be observed from crush-leach analysis. This illustrates a significant heterogeneity of Cl/Br and Na/Br values among fluid inclusions within individual samples and shows the great potential of LA-ICPMS analysis of fluid inclusions for refining models for the origin of salinity in crustal fluids as shown below.

In the absence of any magmatic influence, the two most likely origins for the salinity of the fluid studied here are evaporation of seawater, halite dissolution or water loss during hydration reactions (Yardley et al., 2000, Boiron et al., 2010 and references therein). During evaporation of seawater, Br is incorporated into evaporitic minerals only at low concentration (halite, epsomite...) and is progressively enriched in the residual brine (i.e., evaporated seawater or “primary brine”). This leads to Cl/Br and Na/Br lower than seawater value. Conversely, when meteoric water or seawater dissolves evaporitic minerals like NaCl, the enrichment in Na and Cl is not accompanied by enrichment in Br. In such “secondary brines”, therefore, Cl/Br and Na/Br are higher than in seawater. The two trends typical of such scenarios are illustrated in Figure 4g-i (seawater evaporation trend and NaCl-dissolution trend). Figure 4g-i shows that most crush-leach and LA-ICP-MS data lie along those trends (within uncertainties) or plot very close to this trend. Minor deviation from those trends is classically explained by Na/Ca exchange during fluid rock interaction as in the case of Athabasca Basin inclusions (Derome et al., 2005). Diagrams that plot Cl/Br against Cl concentration are complementary to Na/Br versus Cl/Br diagrams for discussing the origin of salinity (Fig. 6). Figure 6 shows the range of Cl/Br data and Cl content for fluids presented in this study together with those of

various crustal fluids: (1) Variscan fluids equilibrated with granite and metamorphic rocks (Boiron et al., 2003), (2) primary brines issued from seawater evaporation and partially diluted by meteoric fluids (Pyrenees, McCaig et al., 2000), (3) primary brines issued from seawater evaporation, associated to Ag deposition in Morocco (Essarraj et al., 2005) and (4) secondary brines issues from NaCl dissolution (emerald mineralization in Columbia, Banks et al., 2000). Here, the new LA-ICPMS data permit to draw the following conclusions on the origin of salinity in the studied fluids. In Alpine quartz veins, the fluids have acquired their salinity by interaction with crustal rocks (metamorphic, granitic series) such as those observed in the metamorphic series of the Variscan belt (Boiron et al., 2003), (2) The Trimouns fluids originated from seawater evaporation between the halite to the epsomite saturation stage (Boiron et al, 2007). Such type of primary brines issued from Triassic evaporites with similar Cl/Br values have also been described on other localities of the Pyrenean Orogeny (McCaig et al., (2000) (Fig. 6). In the Athabasca basin samples, the Cl/Br versus Cl concentration plot between the fields of primary and secondary brines. At such high chlorine concentration, the highest Cl/Br values imply a partial re-equilibration between a primary brine and evaporite or mixing with secondary brines.

6. Conclusion

This study highlights the usefulness of being able to measure the Br content of individual fluid inclusions by LA-ICPMS. The proposed method requires microthermometric analysis of each fluid inclusion before LA-ICPMS analysis and careful calibration of Br by analyzing synthetic liquid standards loaded in silica capillaries. Due to its high first ionization energy, the integration time for Br must be sufficiently long to get enough mass signal intensity for ^{79}Br . The analyzed fluid inclusions must be larger than 20 μm to get a mass signal of ^{79}Br higher than the limit of detection. Depending on the salinity, Pitzer-based or charge-balance approaches are used to calculate solute concentrations (Cl, Na, Ca, K, Mg and traces). The uncertainty on the Cl/Br and Na/Br data is around

30% for each analyzed fluid inclusion. This allows the discrimination of the different origins for the salinity of crustal fluids (e.g. seawater evaporation vs evaporite dissolution).

Values of Cl/Br and Na/Br obtained on individual fluid inclusions of variable size and salinity in three different geological contexts are complementary to the previously published bulk crush-leach data. Variations of the Cl/Br and Na/Br at the scale of “microthermometrically” homogenous fluid inclusion populations have been observed. Such information was previously unavailable on the basis of bulk crush-leach data. LA-ICPMS results on individual fluid inclusions permits to refine the existing models based only on bulk crush-leach data for the origin of salinity in the studied fluids and demonstrate the great interest of simultaneous determination Cl, Br and Na in individual fluid inclusions by combining microthermometry and LA-ICPMS analysis.

Acknowledgments

The authors thank Philippe Lach for his help during experimental work, David Banks for previously published crush-leach data and fruitful discussion on LA-ICPMS analysis of fluid inclusions, and Gaston Giuliani who kindly provided the samples from Columbian emeralds. The authors thank the two referees, Brian Rusk and Iain Samson and Donald B. Dingwell, editor-in chief for their constructive comments. This work has been supported by the CNRS – INSU - CESSUR program. The LA-ICPMS acquisition has been possible thanks to CNRS INSU, ICEEL CARNOT institute and the Region Lorraine through the CPER program.

References

- Allan, M.M., Yardley, B.W.D., Forbes, L.J., Shmulovich, K.I., Banks D.A., Shepherd T.J., 2005. Validation of LA-ICPMS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* 90, 1767-1775.
- Anderson, A.J., Clark, A.H., Xin-Pei, M., Palmer, G.R., MacArthur, J.D. Roedder, E., 1989. Proton-induced X-ray and Gamma-ray emission analysis of unopened fluid inclusions. *Econ. Geol.* 84, 924-939.
- Baumgartner, M., Bakker, R.J., 2009. CaCl_2 -hydrate nucleation in synthetic fluid inclusions *Chem. Geol.* 265, 335-344.
- Banks, D.A., Yardley, B.W.D., 1992. Crush-leach analysis of fluid inclusions in small natural and synthetic samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 245-248.
- Banks, D.A., Giuliani, G., Yardley, B.W.D., Cheilletz, A., 2000. Emerald mineralization in Colombia: fluid chemistry and the role of brine mixing. *Miner. Deposita* 35, 699-713.
- Bodnar, R. J., 1993. Revised equation and table for determining the freezing point depression of H_2O -NaCl solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 683-684.
- Böhlke, J.K., Irwin, J.J., 1992. Laser microprobe analyses of Cl, Br, I and K in fluid inclusions: Implications for sources of salinity in some ancient hydrothermal fluids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 203-225.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Fourcade, S., Vallance, J., 2003. Mixing of metamorphic and surficial fluids during the uplift of the Hercynian upper crust: consequences for gold deposition. *Chem. Geol.* 194, 119-141.
- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Dubessy, J., Fabre, C., Boulvais, P., Banks, D.A., 2007. Na-Ca-Mg rich brines and talc formation in the giant talc deposit of Trimouns (Pyrenees): Fluid inclusion chemistry and stable isotope study. *European Current Research on Fluid Inclusion*, Bern, Abstract Volume, pp. 90.

- Boiron, M.C., Cathelineau, M., Richard, A., 2010. Fluid flows and metal deposition near basement/cover unconformity: lessons and analogies from Pb-Zn-F-Ba systems for the understanding of Proterozoic U deposits. *Geofluids*, 10, 270-292,
- Burgess, R., Parsons, I., 1994. Argon and halogen geochemistry of hydrothermal fluids in the Loch Ainort granite, Isle of Skye, Scotland. *Contrib. Mineral. Petrol.* 115, 345–355.
- Cathelineau, M., Ayt Ougougdal, M., Banks, D.A., Lespinasse, M., Boiron, M.C., Poty, B., 1995. Fluid inputs and mass transfer during Alpine brittle deformation of the Mont-Blanc granite. *Bol. Soc. Esp. Miner* 18, 34-35.
- Derome, D., Cathelineau, M., Cuney, M., Fabre, C., Lhomme, T., Banks, D.A., 2005. Mixing of sodic and calcic brines and uranium deposition at McArthur river, Saskatchewan, Canada: a Raman and laser-induced breakdown spectroscopic study of fluid inclusions. *Econ. Geol.* 100, 1529-1545.
- Dubessy, J., Lhomme, T., Boiron, M.C., Rull, F., 2002. Determination of chlorinity in aqueous fluids using Raman spectroscopy of the stretching band of water at room temperature: Application to fluid inclusions. *Appl. Spectrosc.* 56, 99–106.
- Dubois, M., Marignac, C., 1997. Calculating salinities in H₂O-NaCl-MgCl₂ system. *Econ. Geol.* 92, 114-119.
- Dubois, M., Monnin, C., Castelain, T., Coquinot, Y., Gouy, S., Gauthier, A., Goffé, B., 2010. Investigation of the H₂O-NaCl-LiCl system: A synthetic fluid inclusion study and thermodynamic modeling from -50° to +100°C and up to 12 mol/kg. *Econ. Geol.* 105, 329-338.
- Essarraj, S., Boiron, M.C., Cathelineau, M., Banks, D.A., Benaharref, M., 2005. Penetration of surface – evaporated brines into the Proterozoic basement and deposition of Co and Ag at Bou Azzer (Morocco): Evidence from fluid inclusions. *J. Afr. Earth Sci.* 41, 25-39.

- Fabre, C., Boiron, M.C., Dubessy, J., Cathelineau, M., Banks, D.A., 2002. Paleofluid chemistry of a single fluid event: a bulk and in-situ multi-technique analysis (LIBS, Raman Spectroscopy) of an Alpine fluid (Mont-Blanc). *Chem. Geol.* 182, 249-264.
- Fontes, J.C., Matray, J.M., 1993. Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France. 1. Brines associated with Triassic salts. *Chem. Geol.* 109, 149–175.
- Foriel, J., Philippot, P., Rey, P., Somogyi, A., Banks, D.A., Ménez, B., 2004. Biological control of Cl/Br and low sulfate concentration in a 3.5-Gyr-old seawater from North Pole, Western Australia. *Earth Planet. Sc. Lett.* 228, 451-463.
- Günther, D., Frischknecht, R., Heinrich, C.A., Kahlert, H.J., 1997a. Capabilities of an Argon Fluoride 193 nm Excimer Laser for Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Microanalysis of Geological Materials. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 12, 939–944.
- Günther, D., Frischnecht, R., Müschenborn, H.J., Heinrich, C.A., 1997b. Direct liquid ablation: a new calibration strategy for laser ablation-CP-MS microanalysis of solids and liquids. *Fresen. J. Anal. Chem.* 359, 390-393.
- Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R., Heinrich, C.A., 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 13, 263–270.
- Günther, D., Heinrich, C.A., 1999. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium–argon mixtures as aerosol carrier. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 12, 165-170.
- Hall, D.L., Sterner, S.M., Bodnar, R.J., 1988. Freezing point depression of NaCl-KCl-H₂O solutions. *Econ. Geol.* 83, 197-202.
- Harvie, C.E., Moller, N., Weare, J.H., 1984. The prediction of mineral solubilities in natural waters: The Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 48, 723-751.

- Heinrich, C.A., Ryan, C.G., Mernagh, T.P., Eadington, P.J., 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: a fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ. Geol.* 87, 1566–1583.
- Heinrich, C.A., Pettke, T., Halter, W.E., Aigner-Torres, M., Audétat, A., Günther, D., Hattendorf, B., Bleiner, D., Guillong, M., Horn, I., 2003. Quantitative multi-element analysis of minerals, fluid and melt inclusions by laser-ablation inductively-coupled-plasma mass-spectrometry. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 3473–3497.
- Kesler, S.E., Appold, M.S., Walter, L.M., Huston, T.J., Furman, F.C., 1996. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 225-233.
- Kurozawa, M., Shimano, S., Ishii, S., Shima, K., Kato, K., 2003. Quantitative trace element analysis of single fluid inclusions by proton-induced X-ray emission (PIXE): Application to fluid inclusions in hydrothermal quartz. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4337-4352.
- Leisen, M., Dubessy, J., Boiron M.C., Lach, P., Improvement of the determination of element concentrations in fluid inclusions by LA-ICP-MS based on the Pitzer's thermodynamic equations and error calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, Accepted.
- Longerich, H.P., Jackson, S.E., Günther, D., 1996. Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* 11, 899-904.
- Lüders, V., Romer, R.L., Cabral, A., Schmidt, C., Banks, D.A., Schneider, J., 2005. Genesis of itabirite-hosted Au–Pd–Pt-bearing hematite-(quartz) veins, Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil: constraints from fluid inclusion infrared microthermometry, bulk crush-leach analysis and U–Pb systematics. *Miner. Deposita* 40, 289-306.
- McCaig, A.M., Tritlla, J., Banks, D.A., 2000. Fluid mixing and recycling during Pyrenean thrusting: evidence from fluid inclusion halogen ratios. *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3395-3412.

- Mercadier, J., Richard, A., Cathelineau, M. 2012. Boron and magnesium-rich marine brines at the origin of giant unconformity-related uranium deposits: $\delta^{11}\text{B}$ evidence from Mg-tourmalines. *Geology* 40, 231–234.
- Mullis, J., Dubessy, J., Poty, B., O’Neil, J., 1994. Fluid regimes during late stages of a continental collision: physical, chemical, and stable isotope measurements of fluid inclusions in fissure quartz from a geotraverse through the Central Alps, Switzerland. *Geochim. Cosmochim. Acta* 58, 2239–2267.
- Oakes, C.S., Bodnar, R.J., Simonson, J.M., 1990. The system $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$. I. The vapor-saturated ice liquidus. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 603-610.
- Pearce, N.J.G., Perkins, W.T., Westgate, J.A., Gorton, M.P., Jackson, S.E., Nael, C.R., Chenery, S.P., 1997. Compilation of new and published major trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandard. Newslett.* 115-144.
- Pettke, T., 2008. Analytical protocols for element concentration and isotope ratio measurements in fluid inclusions using LA - (MC-) ICP - MS. In: Sylvester, P., (Ed.), *Laser Ablation ICP–MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada Short Course Series 40, Vancouver, pp. 189-217.
- Pitzer, K.S., 1973. Thermodynamics of electrolytes: I. Theoretical basis and general equations. *J. Phys. Chem.* 77, 268-277.
- Poty, B., Stadler, H.A., Weisbrod, A.M., 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of western and central Alps. *Schweiz. Miner. Petrog.* 54, 717-752.
- Richard, A., Pettke, T., Cathelineau, M., Boiron, M.C., Mercadier, J., Cuney, M., Derome, D., 2010. Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): consequences for fluid chemistry and uranium uptake. *Terra Nova* 22, 303-308.
- Richard, A., Banks, D.A., Mercadier, J., Boiron, M.C., Cuney, M., Cathelineau M., 2011. An evaporated seawater origin for the ore-forming brines in unconformity-related uranium deposits

- (Athabasca Basin, Canada): Cl/Br and $\delta^{37}\text{Cl}$ study of fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 2792-2810.
- Richard, A, Rozsypal, C., Mercadier, J., Banks, D.A., Cuney, M., Boiron, M.C., Cathelineau, M., 2012. Giant uranium deposits formed from exceptionally uranium-rich acidic brines. *Nature Geoscience* 5, 142–46.
- Schärer, U., de Parseval, P., Polvé, M., de Saint Blanquat, M., 1999. Formation of the Trimouns talc-chlorite deposit (Pyrenees) from persistent hydrothermal activity between 112 and 97 Ma. *Terra Nova* 11, 1, 30–37.
- Seo, J.H., Guillong, M., Aerts, M., Zajacz, Z., Heinrich, C.A., 2011. Microanalysis of S, Cl, and Br in fluid inclusions by LA-ICP-MS. *Chem. Geol.* 284, 35-44.
- Spencer, R.J., Moller, N., Weare, J.H., 1990. The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Mg-Cl-SO₄-H₂O system at temperatures below 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 575-590.
- Steele-MacInnis, M., Bodnar, R.J., Naden, J., 2011. Numerical model to determine the composition of H₂O-NaCl-CaCl₂ fluid inclusions based on microthermometric and microanalytical data. *Geochim. Cosmochim. Acta* 75, 21-40.
- Stoffell, B., Wilkinson, J.J., Jeffries, T.E., 2004. Metal transport and deposition in hydrothermal veins revealed by 213 nm UV laser ablation microanalysis of single fluid inclusions. *Am. J. Sci.* 304, 533-557.
- Stoffell, B., Appold, M.S., Wilkinson, J.J., McClean, N.A., Jeffries, T.E., 2008. Geochemistry and evolution of Mississippi Valley-Type mineralizing Brines from the Tri-State and Northern Arkansas districts determined by LA-ICPMS microanalysis of fluid inclusions. *Econ. Geol.* 103, 1411-1435.

- Sun, Q., Zhao, L., Li, N., Liu, J., 2010. Raman spectroscopic study for the determination of Cl^- concentration (molarity scale) in aqueous solutions: Application to fluid inclusions. *Chem. Geol.* 272, 55-61.
- Walter, L.M., Stueber, A.M., Huston, T.J., 1990. Br-Cl-Na systematics in Illinois basin fluids: Constraints on fluid origin and evolution. *Geology* 18, 315-318.
- Vanko, D.A., Bodnar, R.J., Sterner, S.M., 1988. Synthetic fluid inclusions. VIII. Vapor saturated halite solubility in part of the system $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2451-2456.
- Wilkinson, J.J., Stoffell, B., Wilkinson, C.C., Jeffries, T.E., Appold, M.S. 2009. Anomalously metal-rich fluids form hydrothermal ore deposits. *Science* 323, 764-767.
- Worden, R.H., 1996. Controls on halogen concentrations in sedimentary formation waters. *Min. Mag.* 60, 259-279.
- Yardley, B.W.D., Banks, D.A., Barnicoat, A.C., 2000. The chemistry of crustal brines: tracking their origins. In Porter, T.M. (Ed), *Hydrothermal iron oxide copper gold and related deposits: A global perspective*. Australian Mineral Foundation, Adelaide, pp. 61-70.

Table captions

Table 1: Compositions of the Na-Br-Cl standard aqueous solutions loaded in silica glass capillary used for the calibration of the LA-ICPMS signal of ^{79}Br . Background, intensity and standard deviation of the ^{79}Br signals are indicated.

Table 2: Size (μm), microthermometric data ($^{\circ}\text{C}$) and chemical composition (Na-Cl-Br-K-Ca-Mg in mmol/kg solution), limit of detection (LOD) for Br (in mmol/kg solution) and Na/Br and Cl/Br molar ratios for the fluid inclusions analyzed by LA-ICPMS. n.m: not measured, n.o.: not observed. *Te*: eutectic melting temperature, *Tm ice*: ice melting temperature, *Tm hyd*: hydrohalite melting temperature, *Ts NaCl*: halite dissolution temperature, *Th*: total homogenization temperature .

Figure captions

Figure 1: Flow sheet diagram representing the two methods used to calculate the Cl, Br, Na and other solute concentrations in the fluid inclusions by microthermometry and LA-ICPMS.

Figure 2: LA-ICPMS signal for ^{23}Na and ^{35}Cl versus time during the ablation of a fluid inclusion from the Hellbronner Alpine quartz vein. The integration time for both Cl and Na was 0.01s. The rectangles in dotted lines show the integration of the mass signal intensities of the background and the fluid inclusion.

Figure 3: a) Signal intensity of ^{23}Na and ^{79}Br versus time obtained for a standard solution loaded in pure silica capillary (Std#4, Table 1). b) Calibration curve of $^{23}\text{Na}/^{79}\text{Br}$ intensity as a function of Na/Br molar ratio in standard solutions loaded in capillary with different Na and Br concentrations. Bkgd: Background.

Figure 4: Microphotographs of Alpine (a), Trimouns (b) and Athabasca (c) fluid inclusions. Signal intensity of ^{23}Na , ^{28}Si , ^{79}Br in Alpine (d), Trimouns (e) and Athabasca (f) inclusions with indication of the windows chosen for the background and the fluid inclusion signal integration. Na/Br and Cl/Br ratios and uncertainties for Alpine (g), Trimouns (h) and Athabasca (i) fluid inclusions. The empty symbol represents the value measured by bulk crush-leach analysis on the same samples. Vap: vapor, Liq: liquid, Bkgd: background, FI: fluid inclusion, SW: seawater, SET: seawater evaporation trend (Fontes and Matray, 1993).

Figure 5: 3D diagrams showing calculated limits of detection (LOD) for Br as a function of the diameter of the analyzed fluid inclusions and their Br (a) and Cl (b) concentrations.

Figure 6: Cl/Br molar ratio versus Cl concentrations for the analyzed fluids inclusions by LA-ICPMS (full symbols) from the three studied locations and comparison with the crush-leach data (CL, empty symbols) obtained on the same samples. Data from the literature (crush-leach analysis (1 to 4) and LA-ICPMS (5)) are reported. 1-Variscan fluids equilibrated with host rocks (granite and metamorphic rocks), Boiron et al., (2003), 2- Primary brines issued from Triassic evaporites in Pyrenees (McCaig et al., 2000), 3- Primary brines from Ag deposits in Morocco (Essarraj et al., 2005), 4- Secondary brines associated to emerald mineralization in Columbia (Banks et al.,

2000). The seawater evaporation trend is mentioned (Fontes and Matray 1993): SW: Seawater, G: Gypsum, H: Halite, E: Epsomite, S: Sylvite, C: Carnallite, B: Bischofite.

Standard characteristics			LA-ICPMS analysis				
Br	Na	Na/Br	⁷⁹ Br integration time	⁷⁹ Br background	⁷⁹ Br intensity (background corrected)	± 1σ	
mmol/kg	mmol/kg	molar	s	counts	counts	counts	
std#1	0.2	60	340	0.1	158	360	30
std#2	0.2	60	340	0.01	12	35	10
std#3	0.3	435	1390	0.04	36	300	40
std#4	0.3	870	2779	0.08	89	680	75
std#5	0.4	9	24	0.05	72	300	55
std#6	0.7	17	24	0.01	9	80	20
std#7	1.7	178	106	0.01	8	175	45
std#8	1.8	51	29	0.1	115	3900	200
std#9	1.9	435	232	0.08	101	3600	250
std#10	2.1	176	83	0.05	52	2000	280
std#11	3.9	191	49	0.01	9	400	50
std#12	4.3	104	25	0.02	26	850	90
std#13	16.8	134	8	0.02	28	5600	380
std#14	17.5	61	3.5	0.1	40	28000	1500

Table 1

Size	<i>Te</i>	<i>T mice</i>	<i>Tm hyd</i>	<i>Ts NaCl</i>	<i>Th</i>	<i>wt% eq. NaCl</i>	<i>wt% eq. CaCl₂</i>	Cl	±	Br	±	Na	±	K	Ca	Mg	LOD Br	Na/Br	±	Cl/Br	±
<i>Athabasca Basin uranium deposits</i>																					
40	-55	-25.5	-19	200-220	>200	15.2	11.5	5450	540	10	3	2850	285	235	1080	90	1.8	285	100	540	180
30	-40	-25.8	21	200-220	107.2	13.7	14.4	5750	575	8	2	2850	285	115	1300	345	0.3	360	130	360	130
20	-60	-25.6	6	200-220	115	17.8	11.9	6270	620	15	4	3310	330	75	1060	360	0.7	220	80	410	150
20	-65	-24.3	4	200-220	122.8	20.8	9.2	6310	630	10	2	3670	365	135	745	515	0.4	365	130	630	220
20	-70	-42.1	n.o	200-220	>200	15	18	7030	700	17	4	1510	150	40	960	1765	1.9	90	30	410	145
30	-55	-26.4	n.o	200-220	124.8	13.7	14.4	5750	575	8	2	2280	230	55	1280	410	1.5	290	100	720	250
40	-55	-25.6	n.o	200-220	139.2	4	24	6460	640	12	3	570	50	200	1925	930	2	45	15	530	180
20	-55	-24	n.o	200-220	102.4	20.2	8.5	6000	600	17	4	3040	300	1020	560	475	5.4	180	60	350	125
20	-55	n.o	n.o	200-220	140.7	20.2	8.5	6040	600	5	1	3890	390	80	750	265	1.2	780	260	1200	400
20	-60	-25.5	n.o	200-220	132.5	20.5	7	5810	580	15	4	4040	400	60	620	220	5.4	270	90	390	135
30	n.o	n.o	-6.4	200-220	>200	13.7	15.4	6000	600	25	6	2650	265	130	1590	20	0.1	105	40	240	80
20	-40	-25.8	21	200-220	107.2	19.3	12.3	6610	660	30	7	4070	400	140	1230	20	1.4	135	50	220	80
40	n.o	-25	-4	200-220	105.9	4	22.5	6050	600	30	8	490	50	160	1730	925	0.1	17	6	200	70
20	n.o	n.o	-6.1	200-220	107.4	4	22.5	6000	600	18	4	500	50	200	1740	890	0.1	30	10	335	120
<i>Trimouns talc deposit</i>																					
60	-60.6	-31.2	n.o	200-220	145.2	13	9.9	4550	450	8	2	1960	196	300	980	45	0.1	245	90	565	200
60	-58.9	-31.5	n.o	200-220	160.2	12.4	10.3	4500	450	15	4	1700	170	250	1100	80	0.5	115	40	300	110
50	-59	-31.4	n.o	200-220	155.4	12.9	10	4530	450	15	4	1930	193	225	1030	75	0.1	130	45	300	105
50	-64	-32.5	n.o	200-220	152.4	11.9	10.8	4490	450	17	4	1560	156	210	1185	85	0.2	90	35	265	95
70	-61	-35.2	n.o	200-220	151.7	13	9.7	4510	450	32	8	2190	219	280	910	35	0.2	70	25	140	50
40	-60.5	-31.3	n.o	200-220	159.2	13.6	8	4280	430	16	4	2320	231	330	680	65	0.6	145	50	270	90
30	-62.4	-32.1	n.o	200-220	161.5	12.7	9.1	4300	430	22	6	1840	184	255	925	95	0.5	85	30	195	70
45	-58.7	-31.9	n.o	200-220	153.8	13.1	8.9	4320	430	15	3.6	2270	227	130	885	35	0.3	150	60	290	110
<i>Alpine quartz veins</i>																					
45	n.m	-4	n.m	n.m.	n.m	-	-	1020	100	1.6	0.4	790	63	120	25	n.d	0.6	490	160	625	210
90	n.m	-3.9	n.m	n.m.	n.m	-	-	980	100	1.2	0.3	700	56	155	30	24	0.1	580	190	830	275
160	n.m	-3.9	n.m	n.m.	n.m	-	-	970	100	1.2	0.3	710	56	30	30	25	0.1	590	200	830	275
60	n.m	-3.9	n.m	n.m.	n.m	-	-	990	100	1.1	0.3	800	64	140	30	7	0.3	730	240	910	300
120	n.m	-4.1	n.m	n.m.	n.m	-	-	1050	100	0.9	0.2	740	59	145	30	10	0.1	825	270	1110	370

90	n.m	-3.7	n.m	n.m.	n.m	-	-	900	90	1.3	0.3	720	58	130	40	20	0.1	560	180	690	230
50	n.m	-4.1	n.m	n.m.	n.m	-	-	1040	100	1.1	0.3	770	62	140	35	0,5	0.2	700	230	910	300
45	n.m	-4.2	n.m	n.m.	n.m	-	-	1040	100	2	0.5	730	59	145	30	20	0.1	370	120	500	165
40	n.m	-3.8	n.m	n.m.	n.m	-	-	980	100	4	1	700	56	140	30	40	0.4	175	60	250	85
90	n.m	-3.6	n.m	n.m.	n.m	-	-	930	100	1.2	0.3	720	58	180	30	5	0.1	605	200	835	275
50	n.m	-4	n.m	n.m.	n.m	-	-	1010	100	0.9	0.2	790	63	180	30	1	0.1	880	290	1110	370
120	n.m	-4	n.m	n.m.	n.m	-	-	1000	100	1.5	0.4	750	60	170	20	10	0.1	500	165	670	220
130	n.m	-3.9	n.m	n.m.	n.m	-	-	1010	100	1.3	0.3	760	61	130	25	9	0.1	580	190	770	255
120	n.m	-4.1	n.m	n.m.	n.m	-	-	1040	100	1	0.3	750	60	165	40	5	0.1	750	250	1000	330
20	n.m	-4.2	n.m	n.m.	n.m	-	-	1050	90	<LOD	-	720	75	140	30	30	0.4	-	-	-	-
30	n.m	-4	n.m	n.m.	n.m	-	-	1000	100	<LOD	-	750	55	140	30	15	0.3	-	-	-	-
50	n.m	-4.2	n.m	n.m.	n.m	-	-	1030	100	<LOD	-	800	65	150	35	1	0.9	-	-	-	-

Table 2 Leisen et al

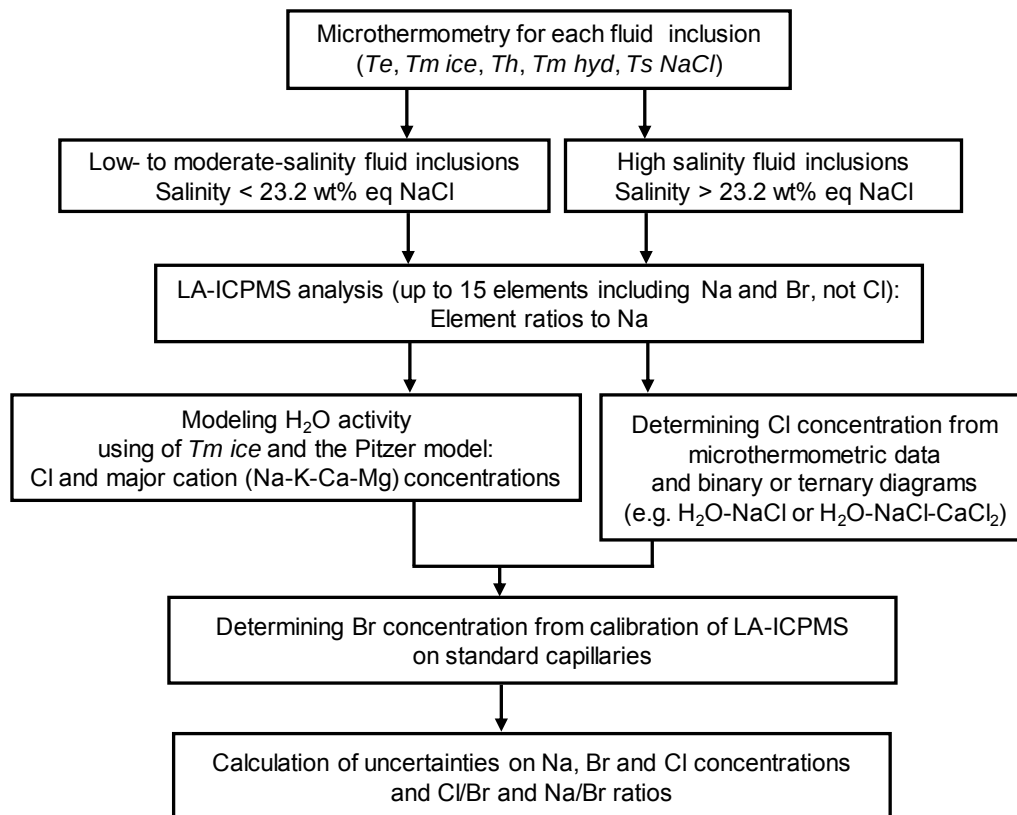


Figure 1 Leisen et al

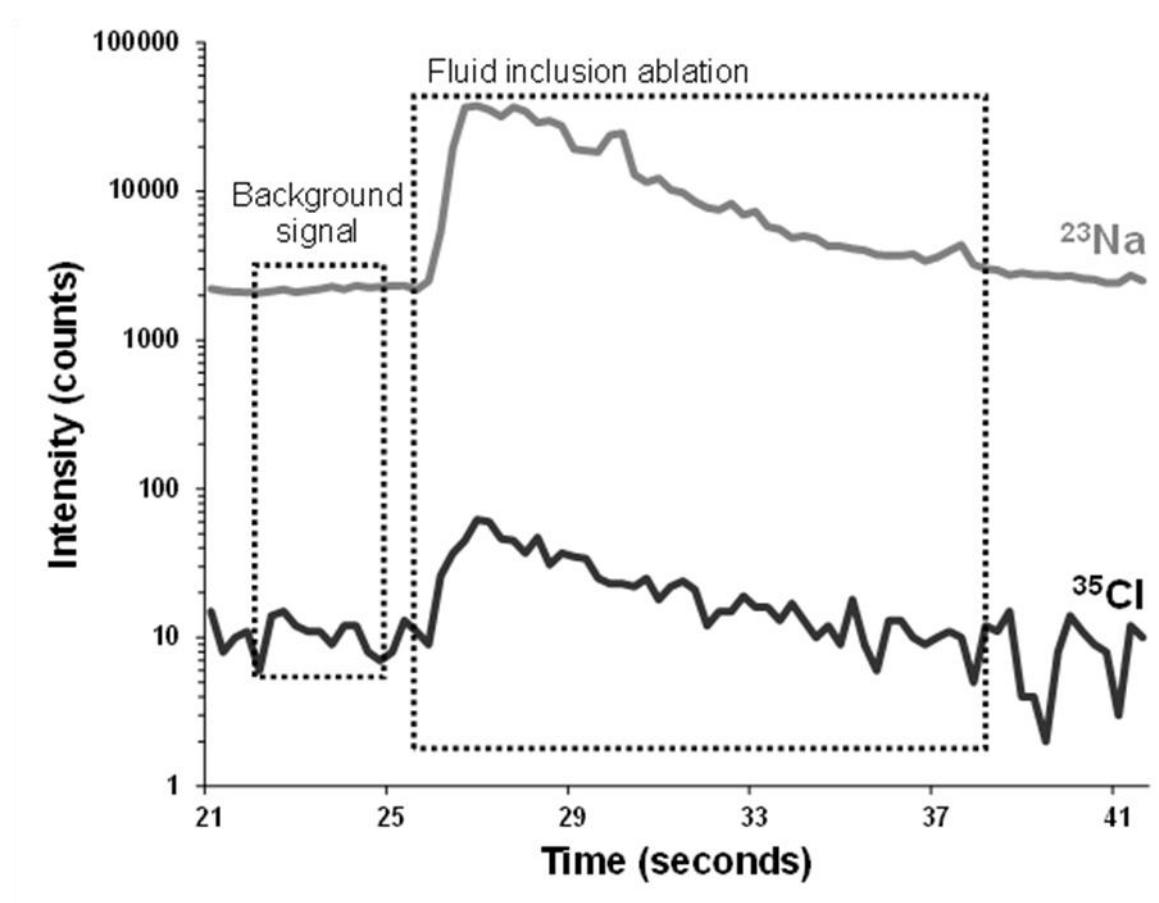


Figure 2

a

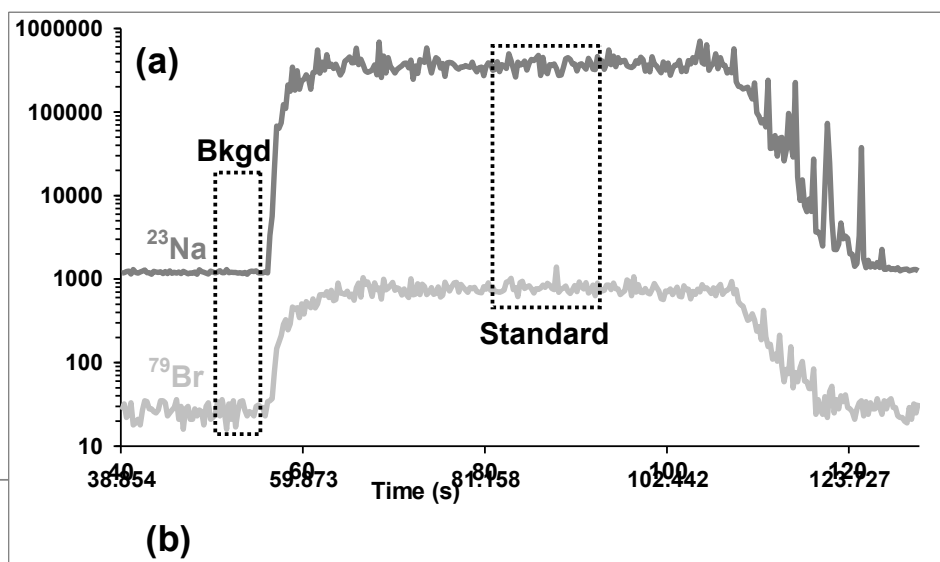


Figure 3

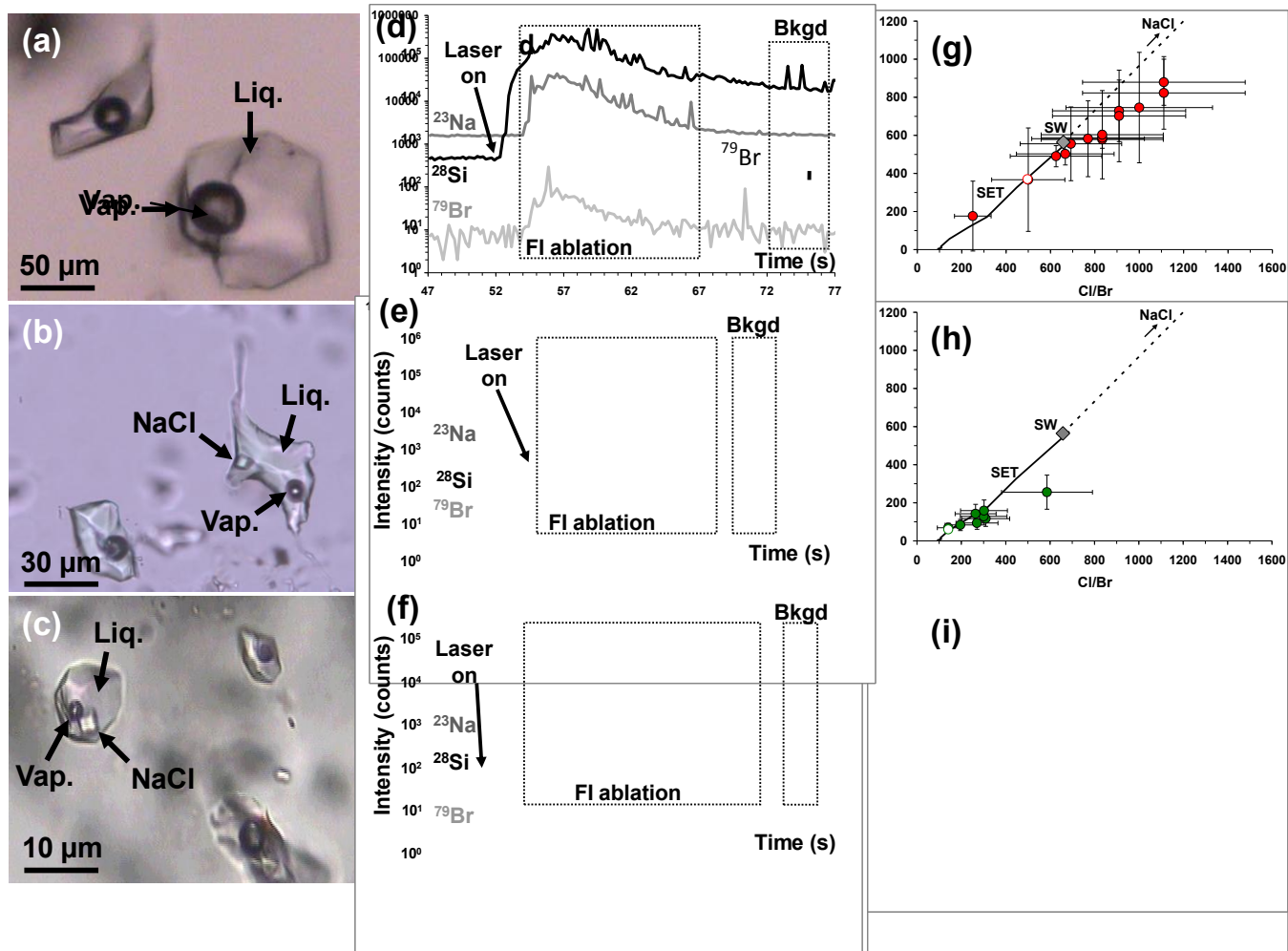


Figure 4

Athabasca uranium deposits
 Trimouns talc deposit
 Alpine quartz veins

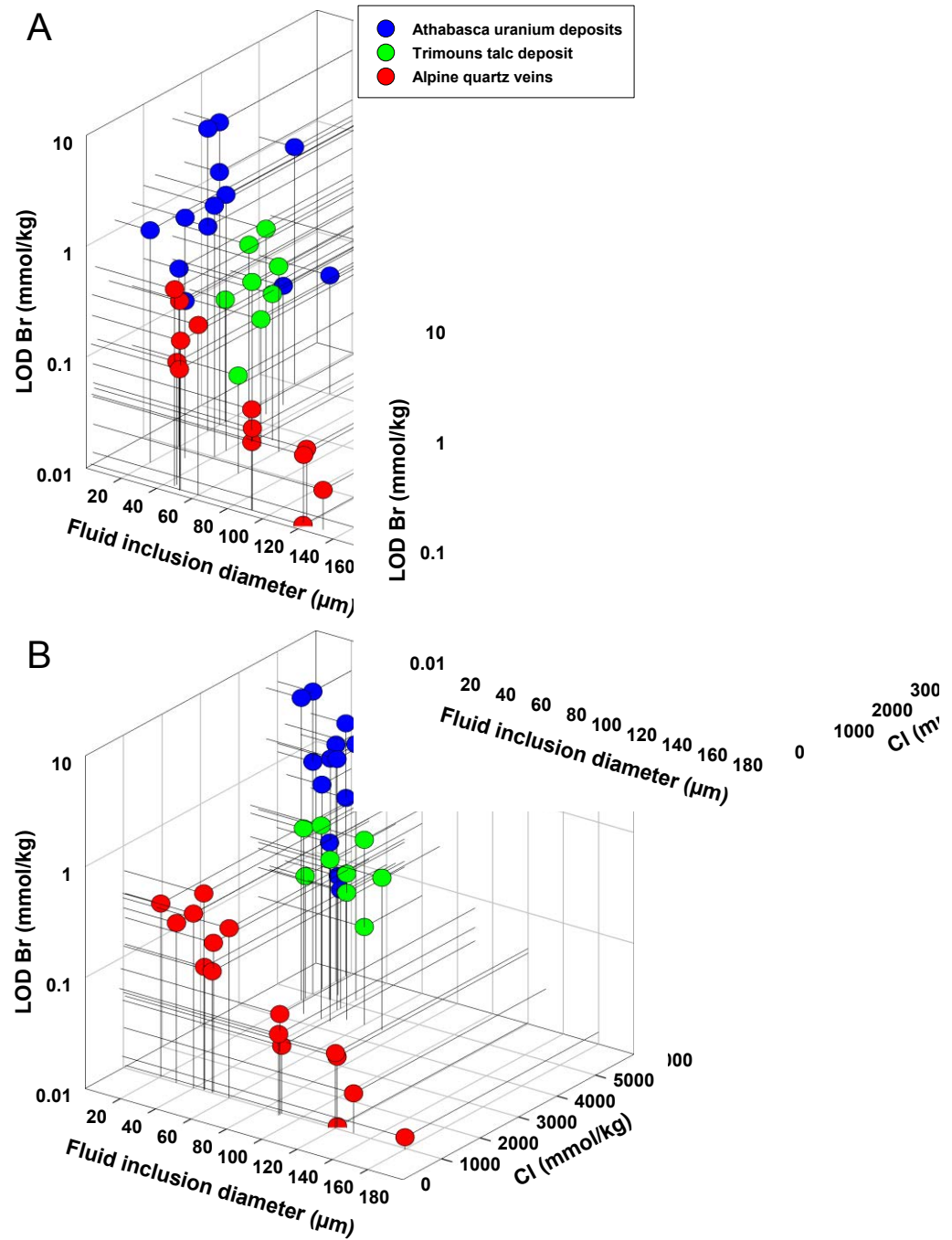


Figure 5

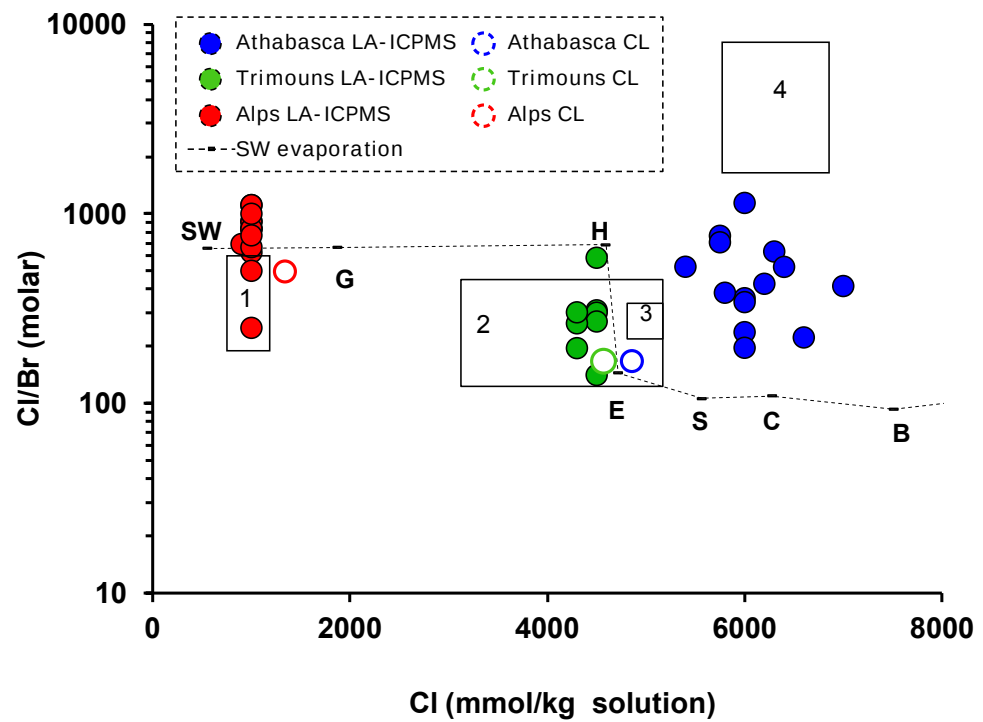


Figure 6 Leisen et al

IV.B Application aux gisements d'Ag et polymétalliques (Imiter, Igoudrane, Bou Azzer, Roc Blanc) (Maroc)

I. Intérêt scientifique et état de l'art

Les études effectuées dans les chapitres précédents montrent l'apport d'un outil comme l'ablation laser ICPMS à la compréhension de processus minéralisateurs par l'analyse détaillée de la chimie des paléocirculations fluides. De ce fait, de nombreuses études ont montré qu'il était possible d'obtenir la teneur en différents éléments et notamment en métaux dans les inclusions fluides individuelles (e.g. Au : Loucks & Mavrogenes, 1999, Simon et al., 2005 ; PGE : Hanley et al., 2005b ; Sn : Duc-Tin et al., 2007 ; Fe : Simon et al., 2004).

L'Anti-Atlas marocain est une vaste province métallogénique constituée de nombreux indices et gisements de métaux précieux ou de métaux de base. Les gisements de Bou-Azzer (Co-Ni et Ag) et d'Imiter (Ag-Hg) toujours en cours d'exploitation sont localisés dans des formations Protérozoïques de la boutonnière précambrienne de l'Anti-Atlas. Ces gisements argentifères occupent une place économique importante (gisement d'Ag d'Imiter de classe mondiale, Levresse et al, 2004).

Durant la dernière décennie, le gisement d'Imiter a fait l'objet de travaux détaillés (Levresse, 2001, Levresse et al., 2004, Tuduri, 2005, Tuduri et al., 2005). Selon Levresse et al., (2004), ce gisement est considéré comme épithermal et l'origine des métaux est une source mantellique localisée à la base de la lithosphère. Les épisodes minéralisateurs ont une durée courte, sont associés à des changements tectoniques et des processus en extension qui permettent la remontée des fluides et des magmas. L'épisode majeur de dépôt de l'argent est considéré comme associé au volcanisme rhyolitique daté à 550 ± 3 Ma.

D'autres auteurs (Essarraj et al, 1998, Essarraj et al., 2005) considèrent que l'argent est transporté par des saumures résultant de l'évaporation de l'eau de mer ayant passé la saturation vis à vis de la halite. La chimie de ces saumures aurait été modifiée par des interactions avec les roches encaissantes lors de leur circulation dans le socle à la faveur d'épisodes tectoniques en extension probablement associés à l'ouverture de l'océan Atlantique (Essarraj et al., 2005).

La détermination des processus clés conduisant à la formation des concentrations métalliques et notamment l'importance relative des circulations de saumures dans l'histoire du gisement seront étudiées. Cette étape passe par la typologie des différents types de fluides ayant circulé dans les gisements ainsi que la caractérisation de leur chimie détaillée à l'échelle de l'inclusion fluide individuelle (éléments majeurs, traces et notamment métaux). Les évidences des signatures des fluides précoces et tardifs par l'étude des paragenèses et des signatures des percolations fluides (Ag ou éléments accompagnateurs dans les différents types de fluides percolant) seront recherchées.

A titre de comparaison, une étude du gisement polymétallique (Pb, Zn, $\pm$ Cu, Ag, Sb) de Roc Blanc situé dans le massif Hercynien des Jebilet montrant des minéralisations à Ag et métaux de base sera menée.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Samira Essarraj (Professeur à l'université de Marrakech) et Julie Garry (Stagiaire 2^{ème} année à l'ENSG). Ma contribution à ce travail a porté principalement sur l'analyse des inclusions fluides et la discussion concernant leur contenu en métaux et traceurs géochimiques. Les études sur le contexte géologique et les paragenèses des différents gisements (Bou Azzer, Zgounder et Imiter) ont été réalisées par Essarraj (1998), Essarraj et al. (1998) et Essarraj et al. (2005).

II. Présentation du cadre d'étude

II.1 Contexte géologique de la région d'étude

Ces dernières années de nombreux travaux ont été réalisés sur les gisements argentifères (Imiter : Baroudi et al., 1999, Levresse, 2001, Levresse et al., 2004, Tuduri, 2005, Tuduri et al., 2005 ; Bou Azzer , En-naciri et al., 1997, Essarraï et al., 2005, Ahmed et al., 2009). En revanche à l'heure actuelle aucune étude sur les gisements d'Igoudrane et de Roc Blanc n'a été effectuée. Les gisements étudiés (Bou Azzer , Imiter, Igoudrane) sont localisés dans l'anti-Atlas (Figure) et ont été affectés par l'orogénèse Panafricaine durant la période 680-580 Ma. En revanche le gisement de Roc est situé dans la chaîne des Jebilet affectée par l'orogène hercynien. Le contexte géologique des différents gisements de l'anti-Atlas est présenté ci-dessous :

- Le gisement d'argent, d'Imiter, de classe mondiale, se situe sur la face Nord de la boutonnière du Jbel Saghro. Il est formé de veines épithermales encaissées dans les formations des complexes inférieurs grésopélitiques et supérieurs volcaniques, localisées sur un important réseau de failles régionales d'orientation globale E-W (Cheilletz et al., 2002). Plusieurs stades minéralisateurs interviennent dans la formation du gisement (Tuduri et al., 2005), et ils sont associés à des changements tectoniques et à des processus d'extension permettant la remontée des fluides et des magmas. L'épisode majeur de dépôt de l'argent est considéré comme associé au volcanisme rhyolitique daté à 550 ± 3 Ma.
- Le massif d'Igoudrane est localisé dans la partie NE de la boutonnière d'Imiter, sur le faisceau de failles d'Imiter, et fait partie des intrusions plutoniques du massif d'Imiter. Deux faciès le composent, dont le plus important est la granodiorite d'Igoudrane, située au centre du massif. Le deuxième faciès, de nature dioritique, se trouve sur la bordure Sud du pluton. Le gisement

d'Igoudrane diffère de celui d'Imiter par la gangue qui est majoritairement calcitique, tandis qu'elle est principalement quartzeuse dans le cas d'Imiter.

- Le gisement de Bou Azzer est principalement un gisement à Co-As qui se situe dans la partie centrale de l'Anti-Atlas, le long de la faille majeure Anti-atlasique (Tuduri, 2005). Les minéralisations d'Ag se trouvent dans les veines de quartz et calcite recoupant les formations volcano-sédimentaires. Celles –ci présentent de faible teneur de l'ordre de 30 g/t au niveau d'une zone réduite d'altération hydrothermale spécifique, au contact entre la diorite quartzeuse et les serpentinites. L'altération provoque la dissolution des quartz de la diorite – on parle alors d'épisyénite – créant une porosité favorable au dépôt postérieur de la minéralisation d'argent (Essarraj et al, 2005).

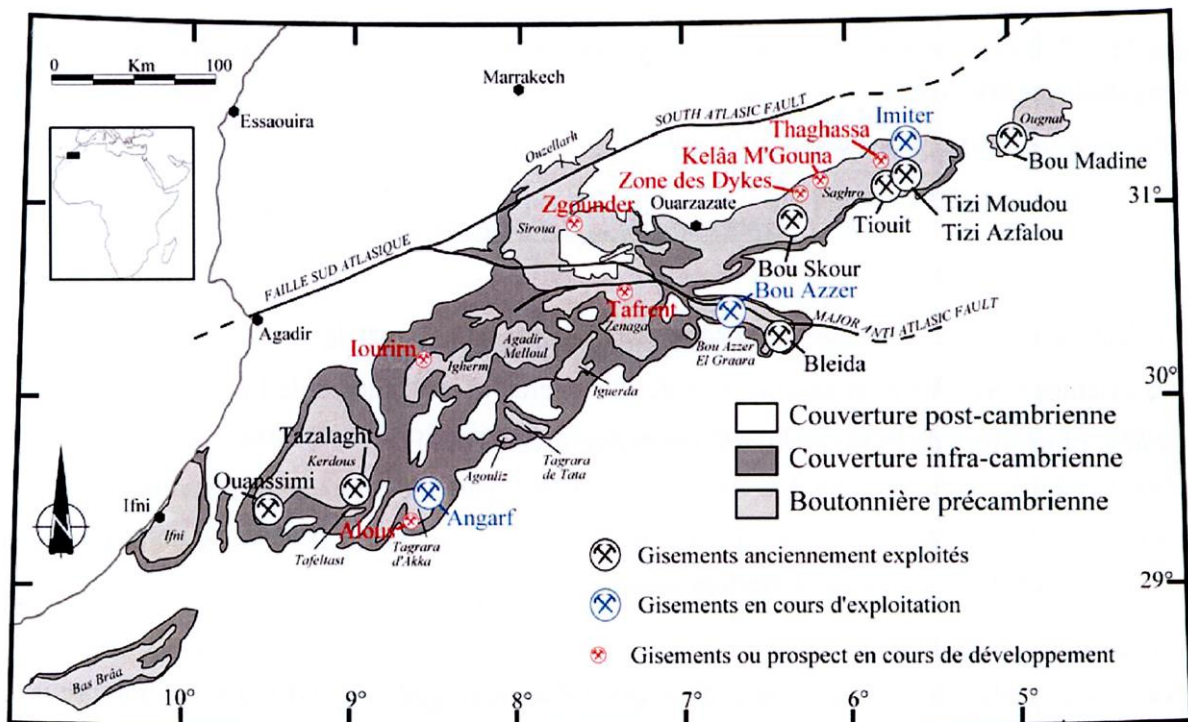


Figure 1 : Carte géologique simplifiée montrant la distribution des districts et indices minéralisés de l'Anti-Atlas marocain avec la localisation des gisements d'Imiter-Igoudrane, Bou-Azzer et Zgounder. d'après Tuduri, (2005). Le gisement de Roc Blanc se situe au nord de Marrakech.

II.2 Minéralisations rencontrées au sein des différents gisements

II.2.1. Gisement de Bou Azzer

D'après Essarraj et al (2005), la minéralisation d'argent est observée dans les veines de quartz au contact entre la serpentinite et la diorite. Deux stades de minéralisation ont été mis en évidence et sont décrits comme suit: (i) un premier stade de minéralisation à Co-As-Fe caractérisé par des assemblages polymétalliques disséminés dans la diorite. (ii) un deuxième stade de minéralisation à Ag-Hg, représenté par des amalgames Ag-Hg, de l'acanthite et de l'argent natif.

La séquence paragénétique de la zone argentifère de Bou Azzer, établie par Essarraj et al (2005), est présentée dans la figure 2:

Minerals	Co - As stage	Ag-Hg stage
Cobaltite	—	
Safflorite	—	
Lollingite	—	
Quartz-calcite-chlorite	—	
Sphalerite	—	
Tennantite	—	
Chalcopyrite	—	
Bornite	—	
Galena	—	
Albite-Adularia		—
Ag-Hg Amalgam		—
Native Ag		—
Fluid inclusion types		
Lws (and Vm-n)	—	—
Lw/L _{wh} and Lm-n		—

Figure 2 : Séquence paragénétique de la zone de minéralisation argentifère de Bou Azzer et les types d'inclusions fluides rencontrés (d'après Essarraj et al, 2005). Abréviations : L pour liquide, V vapeur, w eau, s solide, h halite, m CH₄, n N₂.

II.2.2. Gisement d'Imiter

D'après Levresse et al., (2004), trois événements ont conduits à la minéralisation de l'argent : (i) la recristallisation des sulfures syngénétiques lors de l'orogénèse Pan-Africaine ; (ii) le dépôt hydrothermal de métaux de base (Pb-Zn-Cu) ; (iii) le dépôt d'argent épithermal contrôlé par la zone

de faille d'Imiter. Plusieurs stades se succèdent lors de cet épisode mais l'essentiel de la minéralisation Ag-Hg se dépose lors du premier stade, dans les veines de quartz, sous forme d'amalgame Ag-Hg, d'argentite, de polybasite-pearcëite, de cuivres gris, d'argents rouges et de galène. La séquence paragénétique du gisement d'Imiter, établie par Cheilietz et al (2002), est présentée dans la figure 3.

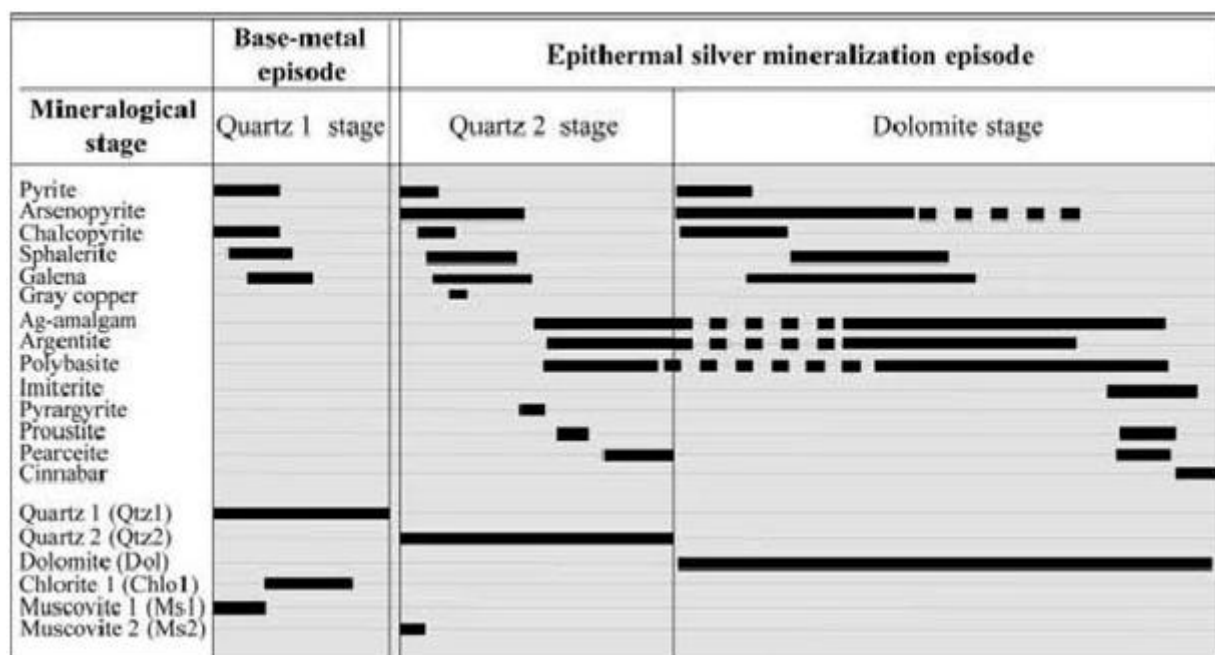


Figure 3: Séquence paragénétique de la zone de minéralisation argentifère d'Imiter (d'après Cheilietz et al, 2002).

II.2.3 Gisement d'Igoudrane

Selon les observations microscopiques et les analyses microsondes électroniques de Samira Essarraj, la paragénèse du gisement d'Igoudrane débute par un dépôt abondant de sphalérite antérieur aux dépôts des autres minéraux de la paragénèse argentifère. Cette dernière est constituée de galène et de minéraux argentifères tels que l'amalgame Ag-Hg, l'argentite, la pearcëite, la stéphanite et la pyrargyrite

II.2.4. Gisement de Roc Blanc

A cette date, aucune publication ne porte sur le gisement de Roc Blanc. Les observations de Samira Essarraïj montrent que la paragenèse argentifère débute après un important dépôt de la sphalérite. Le premier minéral porteur d'argent qui précipite est le cuivre gris argentifère de type freibergite, polybasite, galène. On observe ensuite la succession suivante : (i) dépôt d'argents rouges (pyrargyrite et stéphanite) ; dépôt de sulfo-antimoniure de Pb et d'Ag ; (iii) dépôt d'un amalgame Ag-Sb ; (iv) dépôt d'Ag natif. Cette succession reste à confirmer par des analyses quantitatives ou semi-quantitatives supplémentaires au microscope électronique à balayage et à la microsonde électronique. Ces minéraux sont très souvent spatialement associés à un dépôt de carbonate qui pourrait être synchrone de la paragenèse argentifère ou légèrement antérieur.

III. Typologie des fluides

Les différents échantillons analysés présentent des inclusions primaires (Figure 4 a et d) et également un grand nombre d'inclusions secondaires (plans d'inclusions ; Figure 4 b et d). Dans la grande majorité des inclusions fluides observées, la phase liquide est dominante par rapport à la phase vapeur, le rapport étant approximativement de $\frac{1}{4}$ (figure 4d). Les inclusions analysées par microthermométrie puis par LA-ICPMS sont généralement des inclusions primaires de taille supérieure à 15 μm biphasées (liquide-vapeur) ou triphasées (liquide-vapeur-solide) (figure 4 c, d, f). La plupart des inclusions triphasées ont été observées dans les quartz des gisements de Bou Azzer et d'Imiter. La phase solide est un cristal de halite

(figure 4c). Des inclusions fluides biphasées ou triphasées dans une matrice de calcite ont également été analysées (figure 4e). Ces inclusions proviennent du gisement d'Igoudrane.

On observe également un certain nombre de minéraux noirs (de petite taille quelques micromètres à la dizaine de micromètres) dans les différents quartz analysés (figure 4 b-f). Ce sont des petits minéraux très riches en argent. Les inclusions trop proches de ces zones n'ont pas été ablatées par LA-ICPMS car le risque de fausser l'analyse du paléofluide était trop important.

Afin de réaliser au mieux les analyses par LA-ICPMS des différents gisements, plusieurs critères dans le choix des inclusions ont été considérés : (i) les inclusions doivent avoir un diamètre supérieur à 10 μm . En effet, le signal de masse obtenu lors de l'analyse d'inclusion dont le diamètre est inférieur à 10 μm possède une trop faible intensité pour la détection des éléments mineurs et surtout des éléments traces; (ii) les inclusions choisies doivent être des inclusions appartenant à des populations calées chronologiquement par rapport au dépôt de la minéralisation; (iii) la matrice autour de l'inclusion ne doit pas présenter de minéraux dont le signal de masse risque de se superposer à celui de l'inclusion.

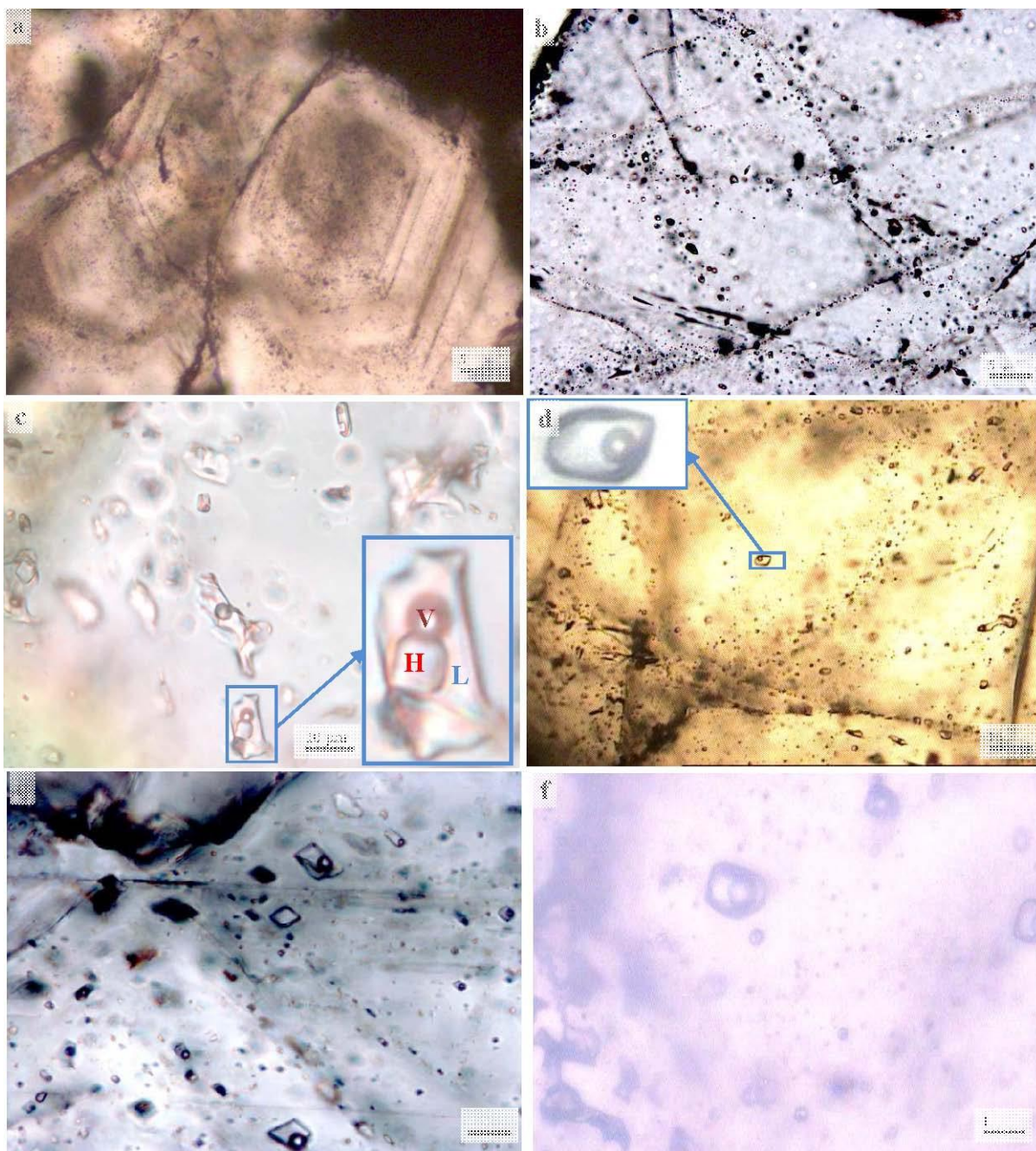


Figure 4: Photographie des inclusions fluides présentes dans les veines de quartz ou de calcite des gisements d'Imiter (a), Igoudrane (b, d, e, f), et Bou Azzer (c). a/Inclusions fluides dans zones de croissance des quartz euhédraux, en LN ; b/Plans d'inclusions fluides (PIF), le long de fractures dans un quartz, en LN ; c/Inclusion fluide à trois phases avec cube de halite dans un quartz hyalin, LN ; d/Inclusions fluides à phase vapeur isolée et PIF dans un quartz, en LN ; e/Inclusions fluides à phase vapeur dans la calcite, en LN ; f/Inclusion fluide à phase vapeur dans du quartz, en LN.

IV. Résultats microthermométriques

La microthermométrie a été effectuée sur les inclusions fluides naturelles des différents gisements argentifères (Imiter, Igoudrane, Roc Blanc, Bou Azzer) en utilisant une platine Linkam MDS600. Les températures de changement de phase suivantes sont mesurées : la température de fusion de la glace ($T_{m, ice}$), la température de l'eutectique (T_e), la température de fusion du solide ($T_{m, sol}$), la température d'homogénéisation (T_h). Selon les courbes de calibrage et les températures de changement de phases sont données avec une précision d'environ $\pm 5^\circ\text{C}$ pour T_e , $\pm 0.2^\circ\text{C}$ pour $T_{m, ice}$, et $\pm 1^\circ\text{C}$ pour $T_{m, sol}$ et T_h .

Lors de l'analyse par microthermométrie, il a été décidé de ne pas chauffer à plus de 230°C les inclusions pour éviter tout risque de décrépitation. Cette limitation a entraîné le fait que pour certaines inclusions la température de fusion de la halite n'a pas pu être mesurée. L'approximation de la température de fusion de la halite à 230°C a été faite pour obtenir une estimation de la salinité de ces inclusions fluides.

La température de l'eutectique étant très difficile à déterminer précisément, on peut toutefois noter que deux groupes se dégagent : (i) une température autour de -50°C qui correspond à des fluides riches en calcium du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. (ii) une température autour de -21°C , indiquant des fluides du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$. Cette dernière signature est uniquement présente dans les échantillons de quartz d'Igoudrane.

Les salinités en % poids équivalent NaCl sont calculées à partir des températures de fusion de la glace pour les inclusions non saturées en halite à température ambiante. On utilise les données expérimentales établies pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ et reportées par Bodnar (1994), pour des températures de fusion de la glace supérieures à $-21,2^\circ\text{C}$. Dans les autres cas, on utilise le diagramme ternaire du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Oakes et al., 1990 ; Bodnar, 2003).

Echantillon du gisement de Bou Azzer

Les données montrent des températures de fusion de la glace comprises principalement entre -32 et -34°C. Elles correspondent à des salinités élevées (~20 % poids équivalent NaCl et ~16 % poids équivalent CaCl₂). Les températures d'homogénéisation varient entre 160 et 220°C. Cette gamme de température peut être étendue entre 100 et 240°C comme l'indique les travaux d'Essarraj et al., (2005).

Echantillon du gisement d'Imiter

Les inclusions fluides montrent des températures de fusion de la glace principalement comprises entre -6 et -8°C correspondant à des salinités modérées de l'ordre de 9,2 à 11,7% poids équivalent NaCl. Les températures d'homogénéisation sont comprises entre 170 et 190°C. Il s'agirait donc de fluides aqueux moins salés que ceux observés à Bou Azzer.

Echantillons du gisement d'Igoudrane

Les données relatives aux échantillons de calcite d'Igoudrane montrent que les températures de fusion de la glace sont majoritairement réparties entre de -8 et -10°C d'où des salinités modérées comprises entre 11,7 et 13,9 % poids équivalent NaCl. Les températures d'homogénéisation indiquent des températures minimales de piégeage comprises entre 180 et 190°C. Il s'agirait donc de fluides aqueux semblables à ceux d'Imiter, mais légèrement plus salés. Les inclusions fluides de l'échantillon de quartz d'Igoudrane présentent des températures de fusion de la glace globalement comprises entre -4 et -6°C, correspondant à des salinités modérées de l'ordre de 6,5 à 9,2 % poids équivalent NaCl. Les températures d'homogénéisation indiquent des températures minimales de piégeage comprises entre 170 et 180°C.

Echantillon de Roc Blanc

Les températures de fusion de la glace dans les quartz de Roc Blanc varient entre -6.5 à -24.1°C correspondant à des salinités comprises entre 9.9 à 25% poids équivalent NaCl. La variation de la salinité de ces inclusions est assez importante. On peut remarquer que les inclusions présentant les salinités les plus élevées se trouvant dans des plans. Les inclusions à faible salinité se trouvent dans des zones plus sombres du quartz. Les températures d'homogénéisation varient également largement allant de 150°C jusqu'à des températures supérieures à 230°C.

Caractérisation des fluides en fonction des salinités (poids % NaCl équivalent) et la température d'homogénéisation T_H

Afin de mieux caractériser les fluides étudiés, les résultats des analyses microthermométriques sont présentés dans un diagramme binaire (salinité en fonction des températures d'homogénéisation totale), pour les échantillons étudiés (figure 5). On peut faire une différence entre les fluides contenus dans une calcite ou un quartz (figure 5a) d'Igoudrane. Les fluides dans la calcite présentent une salinité plus élevée. Les fluides d'Imiter (figure 5b) comme ceux d'Igoudrane montrent une grande variation de salinités. Les fluides de Bou Azzer (Figure 5c) et de Roc Blanc (Figure 5d) ont une salinité constante.

La figure 5 indique que les fluides de Bou Azzer appartiennent au domaine des saumures, tandis que ceux d'Imiter, d'Igoudrane et Roc Blanc se situent plutôt au niveau des fluides de salinité plus modérée. Leur domaine de température minimale de piégeage, par contre, est sensiblement le même excepté pour Roc Blanc qui présente des températures d'homogénéisations un peu plus élevées (jusqu'à 270°C)

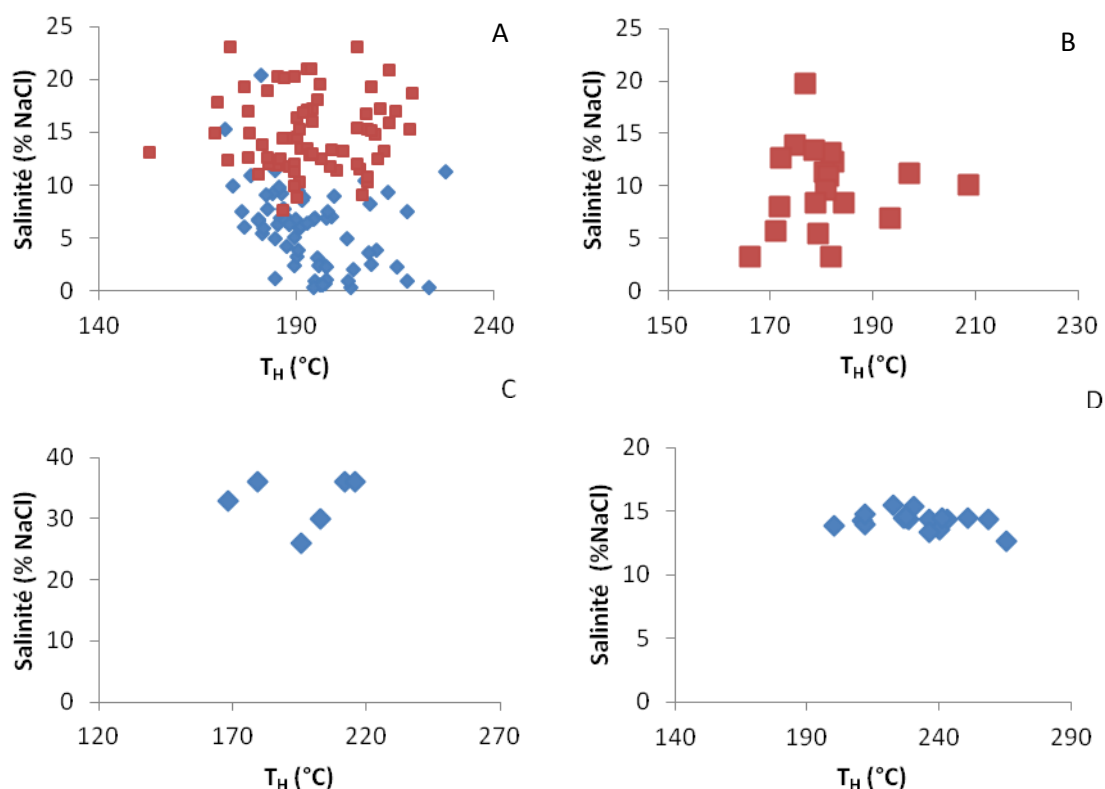


Figure 5: Diagramme binaire de la salinité (% poids NaCl équivalent) en fonction des températures totales mesurées sur les échantillons de quartz des gisements de : (A) Igoudrane (rouge les inclusions fluides dans de la calcite et en bleu dans du quartz) ; (B) Imiter ; (C) Bou Azzer ; (D) Roc Blanc.

V. Chimie des fluides: contenu cationique

V.1 Méthode et calibration de l'analyse de l'argent par LA-ICPMS

V.1.a Calibrage de l'analyse de l'argent

L'analyse des inclusions fluides associées aux minéralisations d'argent des différents gisements argentifères a été réalisée par LA-ICPMS selon les protocoles établis dans le chapitre 2.

Pour l'analyse de ^{107}Ag , une courbe de calibrage a été réalisée dans le but de démontrer la possibilité d'obtenir une analyse correcte de cet élément par LA-ICPMS sur plusieurs ordres de grandeur de concentrations. Des échantillons solides (verre standard Nist 610, 612 et 614, annexe D) et liquides

(solutions standard contenant Ag, Na et Cl chargées dans des capillaires, tableau 1) présentant des teneurs en Ag connues ont été analysées.

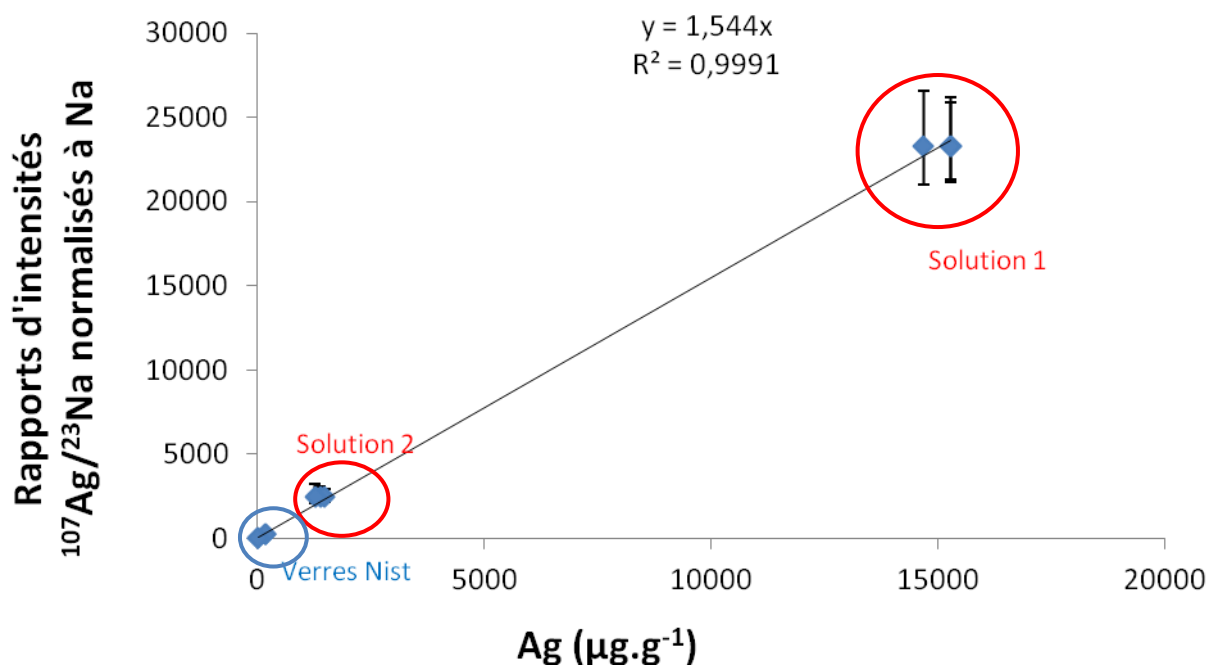


Figure 4 : Courbe de calibration de ^{107}Ag .

Standard	Ag ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	rapport d'intensité $^{107}\text{Ag}/^{23}\text{Na}$	
			normalisé à Na	Ecart-type
610	239	102309	600	22
610	239	102309	565	19
612	22	103563	6860	440
612	22	103563	7215	600
sol1	23268	1000	0,07	0,01
sol1	23268	1000	0,07	0,01
sol1	23268	1000	0,07	0,01
sol2	2444	1000	0,72	0,22
sol2	2444	1000	0,68	0,16
sol2	2444	1000	0,79	0,29

Tableau 1 : Concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$) des standards solides et liquides utilisés pour obtenir une courbe de calibration de ^{107}Ag . Rapport normalisé à Na mesuré par LA-ICPMS pour chacun des points de la courbe de calibration.

Le coefficient de détermination R^2 est égal à 0.9991. L'analyse par LA-ICPMS de l'argent est ainsi validée.

V.1.b Méthodes d'acquisition des données

Il est nécessaire d'effectuer des tests sur les inclusions fluides des gisements argentifères pour déterminer la méthode d'acquisition des données qui optimisera la qualité des signaux de masse correspondant aux éléments majeurs et traces dont l'argent.

Des premiers tests ont été réalisés pour définir la méthode la plus pertinente à mettre en œuvre (tableau 2). Deux tests ont été conduits avec pour seule différence l'utilisation de la cellule de collision-réaction avec H_2 . En effet, le calcium étant un élément majeur dans les fluides argentifères, il est important de pouvoir déterminer sa concentration. La présence d'hydrogène dans la cellule de collision-réaction permet de mesurer $^{40}Ca^+$ (en diminuant les interférences dues à $^{40}Ar^+$ par la formation des molécule biatomiques $^{41}ArH^+$) mais de diminuer aussi les intensités pour tous les autres éléments analysés. Dans la méthode M1, H_2 est présent dans la cellule de collision-réaction et on analyse l'isotope 40 du calcium (97% du calcium total) alors que pour la méthode M2 aucun gaz n'est présent et on analyse l'isotope 43 du calcium (0.135% du calcium total). Ces tests permettront aussi d'observer le signal de l'argent et du Br dans les inclusions.

M1 : Eléments analysés	M2 : Eléments analysés	Temps d'intégration (en s)
Na23	Na23	0,01
Mg24	Mg24	0,01
Si28	Si28	0,005
K39	K39	0,01
Ca40	-	0,01
-	Ca43	0,01
Mn55	Mn55	0,01
Fe56	Fe56	0,01
Zn66	Zn66	0,01
Br79	Br79	0,05
Ag107	Ag107	0,05
Pb208	Pb208	0,02

Tableau 2: Méthodes utilisées lors des analyses par ablation lasers pour la détermination de Br.

Ces tests ont été réalisés sur une dizaine d'inclusions fluides du gisement d'Imiter. Avec H₂ dans la cellule de collision – réaction, ⁴³Ca⁺ est détecté mais les intensités mesurées sont très faibles alors que le spectre de ⁴⁰Ca⁺ est très intense. Le spectre de masse de ¹⁰⁷Ag⁺ est plus faible lorsque l'on utilise la cellule de collision-réaction mais il reste supérieur à la limite de détection dans les deux cas. En revanche, ⁷⁹Br⁺ a été détecté uniquement dans les inclusions fluides de Bou Azzer quelle que soit la méthode utilisée. Les inclusions de Bou Azzer étant de salinité plus élevée et de taille légèrement supérieure, les conditions d'observations du Br étaient en effet favorable (voir le Chapitre IV.a).

Après ces tests, l'analyse du Br dans les fluides argentifères a été abandonnée, excepté dans les inclusions fluides de BouAzzer, au profit de l'analyse d'autres éléments (Co-As-Ni) présents dans la paragenèse des différents gisements. Deux méthodes ont été retenues (tableau 3). L'une utilise la cellule de collision-réaction avec H₂ et l'autre reste en mode sans gaz. En présence de H₂ (M3), la faible valeur du rapport signal/bruit et de l'intensité de la masse 43 ne permet pas d'obtenir une analyse correcte de Ca. Cependant, le signal du spectre de l'argent est beaucoup plus intense sans la cellule de collision – réaction en l'absence de H₂. Dans les différents échantillons des analyses sont donc effectuées avec H₂ (M3) puis sans gaz (M4) dans la cellule de collision-réaction (tableau 3).

M3 : Eléments analysés	M4 : Eléments analysés	Temps d'intégration (en s)
Na23	Na23	0,01
Mg24	Mg24	0,01
Si28	Si28	0,005
K39	K39	0,01
-	Ca40	0,01
Ca43	-	0,04
Mn55	Mn55	0,01
Fe56	Fe56	0,01
Cu63	Cu63	0,01
Zn66	Zn66	0,01
As75	As75	0,01
Sr88	Sr88	0,01
Ag107	Ag107	0,02
Sb121	Sb121	0,01
Ba137	Ba137	0,01
Hg202	Hg202	0,01
Pb208	Pb208	0,01

Tableau 3: Méthodes utilisées lors des analyses par ablation lasers pour la détermination d'un maximum d'éléments.

V.1.c Méthode de calcul

Le calcul des concentrations obtenues à partir des analyses LA-ICPMS s'appuie sur la détermination par une méthode indépendante de la concentration d'un standard interne (Na le plus souvent).

La salinité des inclusions fluides couvre une large gamme (de ~ 6%poids équivalent NaCl jusqu'à 20 % poids équivalent NaCl et ~16 % poids équivalent CaCl₂ ; partie III). Deux méthodes de calculs différentes sont utilisées suivant la salinité, comme cela est décrit dans le chapitre IV.

IV.2 Composition des fluides des gisements argentifères

La composition des fluides des différents gisements est donnée dans le tableau 4 à 7. Dans les différents tableaux 4-7, on peut observer des concentrations de plusieurs milliers de $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour des éléments traces comme l'argent ou le fer par exemple. Ces valeurs sont sujettes à caution car les quartz des différents gisements présentent de nombreux minéraux inclus. Malgré les précautions lors du choix des inclusions fluides analysées, il est possible que des minéraux aient été ablatés en même temps que des inclusions fluides et que leurs signaux se soient superposés.

Fluides d'Igoudrane (Tableau 4)

Pour les fluides du gisement d'Igoudrane, deux types d'inclusions fluides ont été analysées :

- (i) les inclusions dans une matrice de quartz : Na et Ca sont les éléments majeurs avec des concentrations moyennes respectives de $57000 \pm 22000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $20000 \pm 15000 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les deux autres éléments majeurs Mg et K ont des concentrations très variables et comprises entre 1000 et 3000 $\mu\text{g.g}^{-1}$. La plupart des éléments traces ont des concentrations de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$. Les concentrations en argent mesurées sont très faibles, inférieure à 20 $\mu\text{g.g}^{-1}$;
- (ii) les inclusions de la matrice de calcite : Dans ce type de minéral, nous n'avons pas pu déterminer le calcium dans les inclusions. Le calcium étant un élément majeur, les erreurs sur les concentrations des autres éléments sont plus importantes du fait qu'il n'est pas pris en compte dans la plupart des analyses. Les concentrations mesurées reflètent l'ordre de grandeur des concentrations pour chaque élément. Les concentrations en argent sont faibles dans ces inclusions ($<10 \mu\text{g.g}^{-1}$).

Igoudrane ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na23	Mg24	K39	Ca40	Mn55	Fe56	Sr88				Ag107		Ba137	Pb208
ifa	41242	2226	1717	9997	n,d	249	658				14		249	61
ifa	1798	93	44	251	n,d	4	7				0,1		2	0,3
ifd	51428	n,d	n,d	n,d	n,d	n,d	n,d				n,d		207	152
ifd	2241	n0d	n,d	n,d	n,d	n,d	n,d				n,d		2	0,7
ifg	28509	5984	2875	8716	70	588	111				18		57	215
ifg	1242	250	74	218	1	11	1				0,2		0,4	1,0
ifo	59618	n,d	n,d	n,d	213	383	211				n,d		n,d	n,d
ifo	2599	n,d	n,d	n,d	4	7	2				n,d		n,d	n,d
ify	69565	113	5136	42210	198	n,d	1043				2		174	43
ify	3041	5	132	1061	4	n,d	12				n,d		1	0,2
ifz	90223	903	n,d	19793	n,d	n,d	1581				n,d		267	78
ifz	3943	38	n,d	497	n,d	n,d	18				n,d		2	0,4
Moyenne	29621	1201	1663	10343	82	207	365				7		96	55
Ecart-type	31916	2074	2051	14614	100	244	553				9		114	75
Igoudrane ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na23	Mg24	K39	Ca43	Mn55	Fe56	Cu63	Zn66	As75	Sr88	Ag107	Sb121	Ba137	Pb208
ig8_223	11943	1593	1802	2190	82	2931	2	15	19	322	4	86	n,d	16
ig8_224	9702	146	17721	n,d	n,d	282	n,d	22	23	441	8	272	n,d	n,d
ig6_221	113129	n,d	9471	n,d	n,d	n,d	35	130	n,d	242	6	n,d	147	363
ig6_222	114133	n,d	7259	n,d	n,d	n,d	n,d	79	n,d	1269	n,d	7	188	48
ig7_22	106557	n,d	5704	n,d	n,d	n,d	n,d	n,d	n,d	2021	n,d	5	228	n,d
ig7_23	106371	n,d	6107	n,d	n,d	n,d	n,d	55	n,d	1980	n,d	0	50	34
Moyenne	76973	870	8010	2190	82	1607	19	60	21	1046	6	74	153	115
Ecart-type	51346	1023	5375			1873	23	47	3	826	2	116	77	166

Tableau 4: Compositions chimiques des inclusions fluides d'Igoudrane. Les inclusions notés if sont observées dans le quartz et les inclusions notées ig sont localisées dans la calcite. Les numéros des masses indiquent les masses atomiques utilisées pour la mesure du spectre de l'élément. n.d: non détecté.

Fluides d'Imiter (Tableau 5)

Les inclusions fluides d'Imiter sont de type Na-K principalement avec des concentrations moyennes respectives de $29000 \pm 8000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $31000 \pm 12000 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les variabilités en Na et K sont assez faibles. On peut en déduire qu'un seul type de fluide a été analysé. Les concentrations en éléments métaux (Pb, Cu, Mn) sont de l'ordre de la centaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$ et sont très variables d'une inclusion à l'autre. La concentration en Ag dans ces inclusions est très variable et peut passer de quelques $\mu\text{g.g}^{-1}$ à plusieurs milliers de $\mu\text{g.g}^{-1}$. Ces

teneurs élevées pourraient résulter de l'analyse d'un minéral d'argent présent dans l'inclusion ou bien situé dans la matrice quartzreuse ablatée avec l'inclusion fluide.

Imiter ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na23	Mg24	K39	Ca40	Mn55	Fe56	Sr88				Ag107	Ba137	Pb208
if1	42676	n.d	n.d	10834	n.d	n.d	1243				7	110	6
if3	67100	1876	3554	19391	n.d	2357	1665				8	405	30
if5	11509	20	322	1061	n.d	25	254				1	42	108
if8	78194	n.d	n.d	45619	n.d	n.d	3222				3	n.d	38
if10	35001	624	3618	10396	n.d	66	760				11	n.d	9
if11	31924	6168	1951	13169	n.d	146	820				11	194	4
if15	64615	864	6993	40068	n.d	233	2800				n.d	74	30
if16	50056	3126	n.d	n.d	n.d	1487	952				n.d	5919	621
Moyenne	24857	1101	1686	10291	#DIV/0!	397	742				4	614	68
Ecart-type	27869	1859	2361	15148	#DIV/0!	782	1032				5	1764	169

Imiter ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na23	Mg24	K39	Ca43	Mn55	Fe56	Cu63	Zn66	As75	Sr88	Ag107	Sb121	Ba137	Pb208
ib1	17438	655	37543	n.d	58	n.d	n.d	14	40	839	264	627	475	13
ib2	29624	1925	33754	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
ib3	16162	1595	48420	n.d	258	n.d	n.d	n.d	328	1077	120	600	525	231
ib4	35910	8266	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
id7_211	35208	1024	26495	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	78	n.d	n.d	n.d
id7_212	23147	6550	19261	n.d	53	n.d	n.d	n.d	n.d	297	45	13	n.d	26
id7_214	26170	7380	21435	n.d	60	n.d	n.d	n.d	n.d	337	52	15	n.d	29
id7_217	39689	n.d	10467	n.d	n.d	n.d	n.d	7024	161	1055	43	0	320	319
id7_218	41029	n.d	19248	n.d	n.d	n.d	n.d	5145	62	2706	202	57	n.d	1350
id7_221	31037	1659	24720	3749	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
id7_222	17804	1392	46067	n.d	39	n.d	n.d	181	60	246	28	303	46	206
id7_223	33718	2249	25013	n.d	96	87	230	523	118	845	40	535	349	254
id7_224	35595	1622	26694	4012	28	328	597	600	50	268	27	397	48	78
id7_225	43626	297	11514	956	30	274	259	310	27	210	105	71	34	242
id7_226	29119	3503	18258	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
ib16_22	25618	699	32674	3667	10	79	63	n.d	n.d	660	294	231	48	57
ib16_23	22071	1657	53199	n.d	235	3965	n.d	n.d	126	1160	2298	691	518	87
ib16_24	25964	1150	42824	2504	333	137	n.d	n.d	n.d	406	70	n.d	14	4
ib16_31	11756	2268	66772	1843	369	812	n.d	142	4	465	4	342	1060	24
ib16_32	27699	247	33327	7292	101	n.d	n.d	n.d	13	1231	18	667	729	28
ib16_33	28871	414	28445	3226	120	n.d	n.d	n.d	n.d	1152	12	441	126	27
ib16_2	36434	481	27500	1556	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	524	102	n.d	n.d	n.d
ib16_3	28050	447	35721	5381	21	257	97	58	363	523	3183	n.d	n.d	n.d
Moyenne	28771	2166	31334	3419	121	742	249	1555	113	778	368	333	330	186
Ecart-type	8307	2346	13776	1894	119	1323	212	2618	119	597	853	257	323	328

Tableau 5 : Compositions chimiques des inclusions fluides d'Imiter. Les numéros des masses indiquent les masses atomiques utilisées pour la mesure du spectre de l'élément. n.d.: non détecté.

Fluides de Bou Azzer (Tableau 6)

Pour les fluides du gisement de Bou Azzer, seule la méthode M3 avec H₂ dans la cellule de collision-réaction a été utilisée. Les fluides de Bou Azzer ont une salinité élevée et sont riches en Na et Ca avec des concentrations respectives de $51000 \pm 19000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $60000 \pm 30000 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les variabilités de concentration de ces deux éléments permettent de faire l'hypothèse qu'un fluide riche en Ca et un fluide riche Na l'existence de deux pôles un sodique et un calcique. Les inclusions avec des concentrations semblables en Na et Ca proviendraient du mélange des deux pôles. Les concentrations en métaux sont assez élevées ($> 1000 \mu\text{g.g}^{-1}$). La concentration en argent bien que très variable est de l'ordre de grandeur de la centaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$.

Bou Azzer ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na23	Mg24	K39	Ca40	Mn55	Fe56	Sr88	Ag107	Ba137	Pb208
if1	38501	n.d	19337	83355	n.d	n.d	5279	n.d	4523	115
if2	42145	n.d	n.d	91243	n.d	n.d	1243	17	1870	64
if3	31925	3594	19924	69116	3357	8904	7837	27	9753	6984
if4	60459	4966	27535	22151	4639	12305	10830	37	13478	9651
if5	43124	6849	19344	73356	1820	3630	5795	462	2833	625
if6	92408	6185	17468	19750	1643	3278	5233	417	2558	565
if7	58572	1694	11406	85207	1849	3699	6903	12	4916	466
if8	37423	809	20242	81021	933	195	6920	7	877	674
if9	57556	28885	17494	12301	619	6950	1345	943	1792	156
Moyenne	51346	7569	19094	59722	2123	5566	5709	240	4733	2144
Ecart-type	18534	9658	4435	31991	1410	4078	3022	342	4210	3570

Tableau 6 : Compositions chimiques des inclusions fluides de BouAzzer. Les numéros des masses indiquent les masses atomiques utilisées pour la mesure du spectre de l'élément. n.d.: non détecté.

Fluides de Roc Blanc (Tableau 7)

Les fluides de Roc Blanc sont de type sodique avec une concentration en Na de $65000 \pm 10000 \mu\text{g.g}^{-1}$. Le calcium n'a pas été détecté pour un certain nombre d'inclusions. Les inclusions du gisement de Roc Blanc ont des faibles diamètres ($< 15 \mu\text{m}$) ce qui rend la masse 43 difficilement détectable. Dans certaines inclusions des quantités très élevées de Fe ont été

déterminées indiquant que des minéraux ont pu être analysés en même temps que le contenu fluide des inclusions. L'argent présente des concentrations un peu plus élevées que dans les autres gisements puisqu'elles peuvent atteindre $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$. Les concentrations mesurées pour le Fer sont très variables et peuvent atteindre des valeurs très importantes ($>10000\mu\text{g.g}^{-1}$). Il est probable que l'ablation de minéraux (comme de l'hématite par exemple) se soit superposées à celles de minéraux.

Roc Blanc ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Na23	Mg24	K39	Ca43	Mn55	Fe56	Cu63	Zn66	As75	Sr88	Ag107	Sb121	Ba137	Pb208
rb_17b	63714	5337	1956	n.d	5772	69641	n.d	166	90	1217	1003	862	146	1419
rb_17b2	52073	2509	2882	15171	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	269	n.d	n.d	n.d
rb_19a1	68292	3387	20638	n.d	67	8314	55	168	30	1088	122	241	211	695
rb_19a2	59652	410	11659	14557	102	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d
rb_19a3	79784	524	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	221	n.d	n.d	n.d
rb2_2	76425	123	8336	n.d	n.d	n.d	n.d	335	183	2508	28	447	356	1615
rb2_3	50528	30	1564	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	1134	640	3083	n.d	n.d
rb_19c	63420	282	5285	50945	522	1226	95	1069	43	1913	25	n.d	287	2036
rb_19c2	72922	470	4418	n.d	255	927	n.d	116	116	1307	104	1445	260	2787
Moyenne	65201	1452	7092	20168	1344	20027	75	309	77	1528	301	1216	210	1710
Ecart-type	10196	1872	6447	21683	2482	33252	28	388	67	566	346	1141	125	773

Tableau 7 : Compositions chimiques des inclusions fluides de Roc Blanc. Les numéros des masses indiquent les masses atomiques utilisées pour la mesure du spectre de l'élément. n.d.: non détecté.

V Discussion

V.1 Fluide minéralisateurs

Les paléofluides du gisement de Bou Azzer montrent une concentration en chlorure assez constante et élevée. Celle-ci représente l'essentiel des charges en chlorure du fluide (Figure 7). En revanche, on observe deux pôles : un calcique et l'autre sodique (Figure 6). La concentration en potassium est relativement constante dans les inclusions analysées (figure 6)

Pour les gisements d'Imiter et Igoudrane, les paléofluides sont principalement sodiques et de salinité modérée. On observe une corrélation positive entre les concentrations en Ca et Na dans les deux cas (figure 7). Dans le cas d'Igoudrane, les concentrations en potassium sont assez faibles et varient peu. En revanche pour Imiter, les concentrations en K présentent une importante variation : plus le fluide est riche en sodium et moins il l'est en potassium). Cette variation de la concentration en K peut s'expliquer par un phénomène d'adularisation qui semble synchrone de cette population d'inclusions fluides.

A Roc Blanc, on a peu de données concernant les concentrations en calcium si bien qu'il est difficile d'interpréter les résultats (figure 7). Le diagramme binaire Na^+ versus K^+ (figure 7) donne plus d'informations. En effet, le potassium est relativement constant (même ordre de grandeur environ $10000 \mu\text{g.g}^{-1}$). La concentration en Na est également assez constante. Ces données montrent que l'on a probablement un seul type de fluide à Roc Blanc de type sodique et de salinité modérée

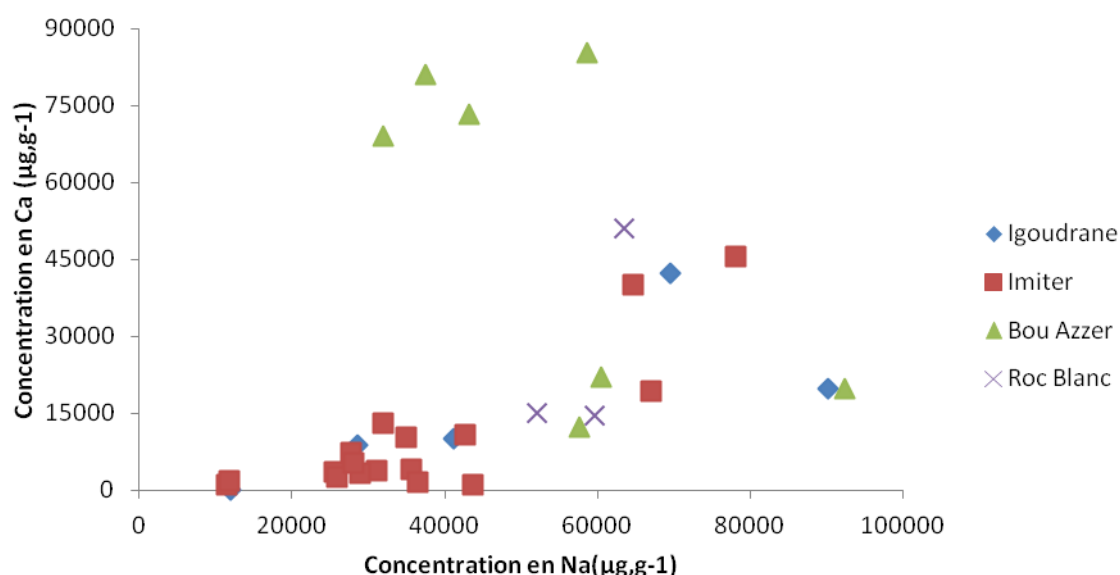


Figure 6: Diagramme binaire des concentrations Ca et Na en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenues par LA-ICPMS dans les quatre cibles analysées (Igoudrane,, Imiter, Bou Azzer et Roc Blanc).

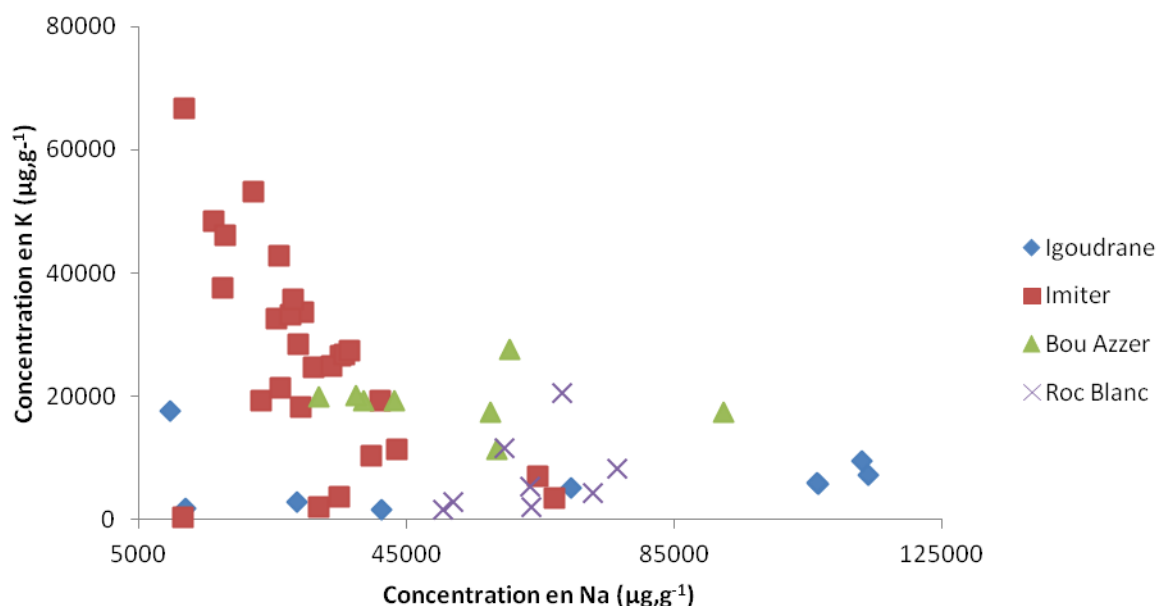


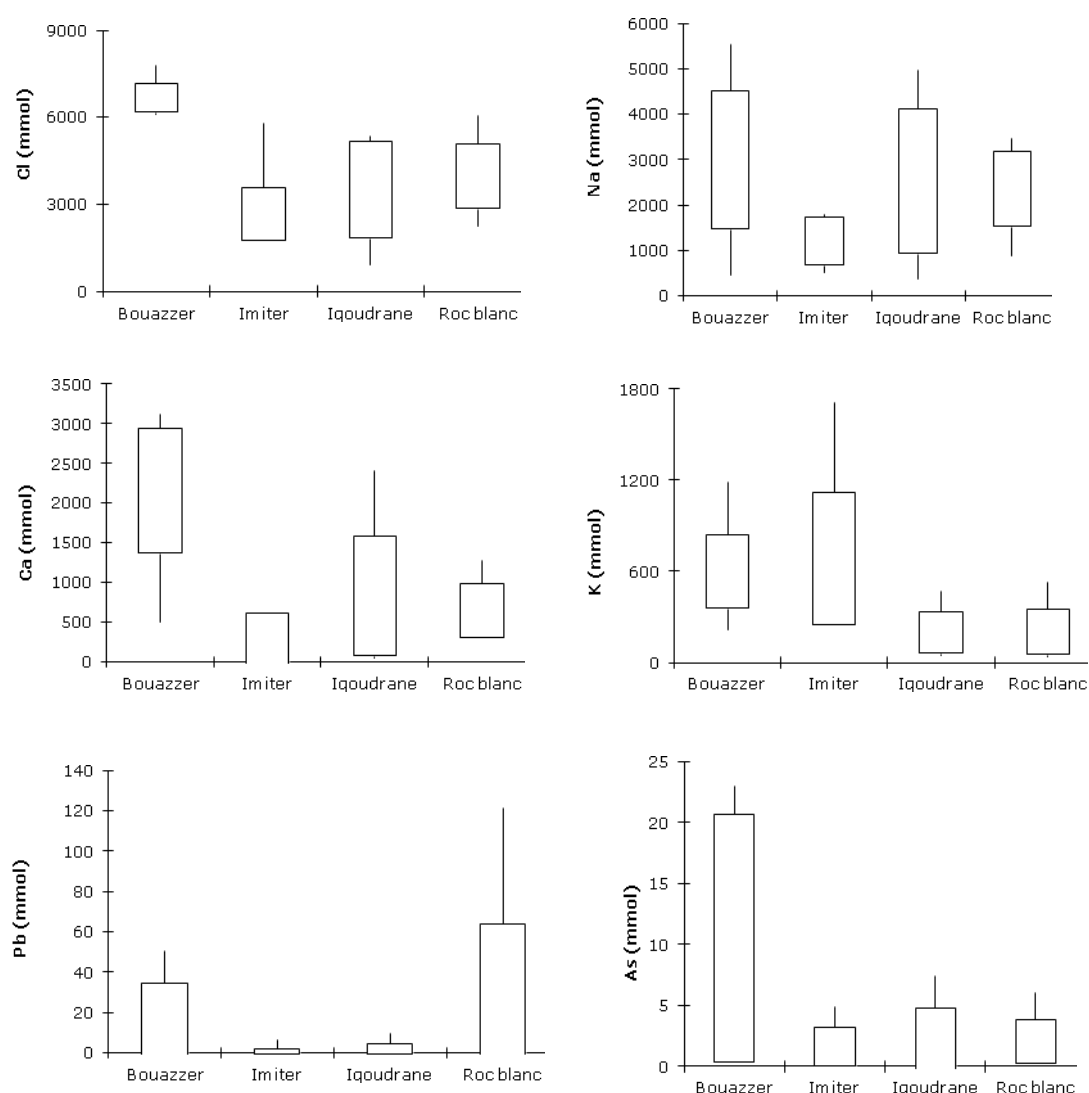
Figure 7: Diagramme binaire des concentrations Ket Na en $\mu\text{g.g}^{-1}$ obtenues par LA-ICPMS dans les quatre cibles analysées (Igoudrane,, Imiter, Bou Azzer et Roc Blanc).

L'observation de la distribution des concentrations en différents éléments dans les gisements étudiés (figure 8) permet de compléter les informations précédentes. A Bou Azzer, la distribution des éléments Cl, Na et Ca confirment la présence de deux pôles mais avec une chlorinité totale restant constante. On observe par rapport aux autres gisements des concentrations élevées en As qui doit être mis en regard avec une phase de minéralisation à Co-As.

Les fluides de Roc Blanc présentent des valeurs de concentrations en Sb supérieures à celles des fluides des autres gisements. Ceci est à mettre en relation avec les minéralisations de sulfures d'antimoine et des amalgames Ag-Sb qui ont été observés à Roc Blanc.

Dans les fluides de Bou Azzer, Imiter et Roc Blanc (figure 8) la gamme de concentrations de l'argent est du même ordre de grandeur. Les concentrations sont assez élevées et en moyenne elle dépasse les $100 \mu\text{g.g}^{-1}$. Cette donnée couplée aux données pour l'As et Sb confirment que les fluides analysés sont bien les fluides minéralisateurs.

Le cas d'Igoudrane est plus complexe. On observe de l'Ag mais en très faible quantité dans le fluide par rapport celles des autres gisements, D'autre part, Igoudrane est considéré comme un gisement très riche en argent, équivalent à celui d'Imiter. Deux hypothèses sont possibles : (i) le fluide analysé est le fluide post-dépôt ; (ii) les conditions de solubilité ne sont pas les mêmes que dans les autres gisements (faible chlorinité). Ce serait bien le fluide minéralisateur mais la minéralisation nécessiterait un flux plus long pour le dépôt de l'Ag.



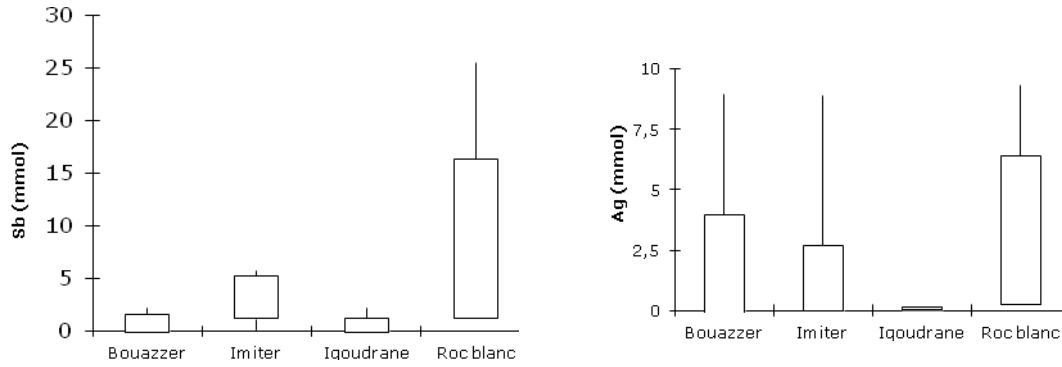


Figure 8: Boîte représentant la distribution des concentrations (mmol) en un élément donné dans les différentes cibles analysées.

V.2. Source des fluides

Les concentrations du Br obtenues par l'analyse LA-ICPMS (Tableau 8) des inclusions fluides de Bou Azzer peuvent nous renseigner sur la source des fluides de ce gisement.

	Na/Br (intensité)	Na/Br (concentration)	Br concentration			Cl/Br
			mmol/kg	Cl mmol/kg		
if2	4000	270	6	6560		1090
if4	3700	250	7	6560		980
if7	2600	180	15	6080		410
if8	1400	100	18	7100		380
if9	2700	190	22	6400		290
if10	1600	110	23	7770		340
if11	3280	225	7	6570		900
if12	5500	380	7	6400		950
Moyenne	3098	213	13	6680		668
Ecart-type		91	7	524		340

Tableau 8 : Concentration en Br, Cl, et Na calculée dans les inclusions fluides du gisement de Bou Azzer.

La méthode pour la détermination du Br est présentée dans le chapitre IV.a. le spectre de masse de ^{79}Br a été observé uniquement dans les inclusions de Bou Azzer. Des études par crush-leach (analyse par écrasement-lessivage de fragments de quartz ou de carbonates), pour le gisement Bou Azzer (Essarraj, 2005). Le rapport de concentration Cl/Br obtenue dans cette étude est 350. Le rapport moyen obtenu par LA-ICPMS est de 670. Cette valeur permet de

situer le fluide dans le domaine des saumures primaires issues de l'évaporation de l'eau de mer et ayant passé la saturation vis-à-vis de la halite. Le rapport mesuré par crush leach avait conduit aux mêmes interprétations.

Conclusion

L'analyse des fluides par LA-ICPMS couplée à la microthermométrie a permis d'obtenir la composition chimique (majeurs et traces) dans les différents gisements à l'échelle des inclusions individuelles. L'étude microthermométrique a mis en évidence une salinité plus élevée des saumures associées au dépôt de l'argent dans le gisement de Bou Azzer. Les analyses par LA-ICPMS ont montré la présence de fluides de nature différente dans les saumures associées au dépôt de l'argent : (i) les fluides d'Imiter sont principalement de type Na-K avec des rapports Na/K très variables. L'adularisation qui semble synchrone à la population d'inclusions fluides analysées peut expliquer cette variabilité. De plus les concentrations en Na et Ca sont corrélées positivement ; (ii) les fluides d'Igoudrane sont de type sodi-calciques avec une corrélation positive entre Na et Ca semblables à celle observée à Imiter. En revanche, la concentration en K est inférieure à celle des fluides d'Imiter; (iii) les fluides de Bou Azzer sont riches en Na et Ca. Les variations de concentrations entre ces deux éléments laissent à penser à l'existence de deux pôles (un sodique et un sodi-calcique) ; (iv) la petite taille des inclusions fluides de Roc Blanc et le fait que le ^{43}Ca n'ait pas été détecté pour la plupart des spectres de masse empêche de se prononcer sur la nature exacte du fluide analysé.

Les concentrations en argent sont comprises entre 20 et 1000 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Celles des métaux accompagnateurs (As dans le cas de Bou Azzer et Sb à Roc Blanc et Imiter) sont supérieures à la centaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$. Ces concentrations élevées suggèrent que pour les gisements de Bou Azzer, d'Imiter et de Roc Blanc les fluides analysés sont antérieurs aux dépôts ou représentent

les fluides du début de la précipitation de l'argent en accord avec les paragenèses minérales. En revanche, les concentrations en Ag plus faibles mesurées à Igoudrane (inférieure à $10 \mu\text{g.g}^{-1}$) peuvent être interprétées de deux manières: (i) le fluide analysé correspond au fluide postérieur au dépôt ; (ii) le fluide analysé est le fluide minéralisateur mais la chimie du fluide (chlorinité, pH ?, ...) abaisserait la valeur de la solubilité de l'argent.

Les fluides étudiés dans les différents gisements sont des vecteurs de l'argent qui serait transporté sous forme de complexes chlorurés.

L'étude des rapports Cl/Br réalisée sur les inclusions fluides du gisement de Bou Azzer montre des valeurs de 670 ± 340 . Ces résultats vont dans le sens des données obtenues par crush leach sur les mêmes échantillons par Essarraj et al., (2005). Les fluides minéralisateurs proviendraient d'une eau de mer évaporée. Cette explication diffère d'une origine mantellique pour les fluides associés à la minéralisation d'argent proposée par Levresse et al., (2004).

Bibliographie

- Ahmed A. H., Arai S., Ikenne M., (2009) Mineralogy and paragenesis of the Co-Ni arsenide ores of Bou Azzer, Anti-Atlas, Morocco. *Econ. Geol.*, 104, 249-266.
- Baroudi Z., El Beraouz H., Rahimi A., Saquaque A., Chouhaidi M.Y., 1999. Minéralisations polymétalliques argentifères d'Imiter (Jbel Saghro, Anti-Atlas, Maroc): Minéralogie, évolution des fluides et mécanismes de dépôt. *Chronique de la Recherche Minière* 536-537, 91-112.
- Bodnar R.J. and Vityk M.O. (1994) Interpretation of Microthermometric data for H₂O-NaCl fluid inclusions. In De Vivo B. and Frezzotti M. L. (eds) *Fluid Inclusions in Minerals: Methods and Applications*. Blacksburg, VA: Virginia Tech, pp. 117-130.
- Bodnar R.J. (2003) Introduction to aqueous fluid systems. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds. *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineral. Assoc. Canada, Short Course 32, 81-99.
- Cheilletz A., Levresse G., Gasquet D., Azizi-Samir M.R., Zyadi R., Archibald A.D., Farrar E., 2002. The giant Imiter silver deposit: Neoproterozoic epithermal mineralisation in the Anti-Atlas, Morocco. *Mineralium Deposita* **37**, 772-781
- Duc-Tin, Q., Audétat, A. & Keppler, H. (2007): Solubility of tin in (Cl, F)-bearing aqueous fluids at 700 degrees C, 140 MPa: A LA-ICP-MS study on synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**, 3323-3335.
- En-naciri A., Barbanson L., Touray J.C., 1997. Brine inclusions from the Co-As (Au) Bou Azzer district, Anti-Atlas Mountains, Morocco. *Economic Geology* 92, 360-367.
- Essarraj S., 1999, Circulations fluides associées aux minéralisations argentifères de l'anti-atlas central. Exemple des gisements d'Imiter (Ag-Hg) et de Bouazzer (Co-Ni-As-Au-Ag). Thèse d'Etat, Université de Marrakech.
- Essarraj S., Boiron M.C., Cathelineau M., Banks D.A., Benaharref M., 2005. Penetration of surface – evaporated brines into the Proterozoic basement and deposition of Co and Ag at Bou Azzer (Morocco): Evidence from fluid inclusions. *Journal of African Earth Sciences*, 41, 25-39.
- Essarraj S., Boiron M.C., Cathelineau M., Banks D.A., El Boukhari A., Chouaidi M.Y., 1998. Brines related to Ag deposition in the Zgounder silver deposit (Anti-Atlas, Morocco). *Eur. J. Mineral.* 10, 1201-1214.
- Hanley, J.J., Pettke, T., Mungall, J.E. & Spooner, E.T.C. (2005): The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800 degrees C: A laser ablation ICP-MS pilot study of synthetic fluid inclusions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(10), 2593-2611.
- Hattendorf, B. & Günther, D. (2000): Characteristics and capabilities of an ICP-MS with a dynamic reaction cell for dry aerosols and laser ablation. *J. Analyt. Atom. Spectrom.* **15**,
- Levresse G., 2001 . Contribution à l'établissement d'un modèle génétique des gisements d'Imiter (Ag-Hg), Bou Madine (Pb-Zn-Ag-Au) et Bou Azzer (Co-Ni-As-Au-Ag) dans l'Anti-Atlas marocain. PhD Thesis, INPL, Nancy, France.
- Levresse G., Cheilletz A., Gasquet D., Reisberg L., Deloule E., Marty B., Kyser K., 2004. Osmium, sulphur and helium isotopic results from the giant Neoproterozoic epithermal Imiter silver deposit, Morocco: evidence for a mantle source. *Chemical Geology* 207, 59-79.
- Loucks, R.R. & Mavrogenes, J.A. (1999): Gold solubility in supercritical hydrothermal brines measured in synthetic fluid inclusions. *Science* **284**, 2159-2163.

- Oakes C.S., Bodnar R.J. and Simonson J.M. (1990): The system NaCl-CaCl₂-H₂O. I. The vapor-saturated ice liquidus. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 603-610.
- Simon, A.C., Pettke, T., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Heinrich, C.A. (2004): Magnetite solubility and iron transport in magmatic–hydrothermal environments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **68**, 4905-4914.
- Simon, A.C., Frank, M.R., Pettke, T., Candela, P.A., Piccoli, P.M. & Heinrich, C.A. (2005): Gold partitioning in melt–vapor–brine systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 3321-3335.
- Tuduri J., 2005. Processus de formation et relations spatio-temporelles des minéralisations à or et argent en contexte volcanique Précambrien (Jbel Sagro, Anti-Atlas, Maroc). Implications sur les relations déformation – magmatisme – volcanisme - hydrothermalisme. Thèse Université d'Orléans, 427p.
- Tuduri J., Chauvet A., Ennaciri A., Barbanson L., 2005. Modèle de formation du gisement d'argent d'Imlil (Anti-Atlas oriental, Maroc). Nouveaux apports de l'analyse structurale et minéralogique. C.R. Géosciences, 338, 253-261.
- Yardley B.W.D., 2005. Metal concentrations in crustal fluids and their relationship to ore formation. *Economic Geology*, 100, 613-632.

IV.C Détermination des concentrations en terres rares-U dans les inclusions fluides du gisement de Mac Arthur River (Canada)

I intérêt scientifique et état de l'art

En hydrogéochimie, les terres rares sont étudiées depuis des dizaines d'années comme marqueurs géochimiques de l'évolution chimique de la Terre (Henderson, 1984). Les terres rares sont utilisées dans quatre domaines d'études principaux : (i) l'altération des roches et du sol (Piper 1974 ; Nesbitt 1979) ; (ii) le fractionnement des terres rares entre les espèces dissoutes dans les eaux de rivières (Keasler et al., 1982 ; Goldstein et al., 1988 ; Ingri et al., 2000) ; (iii) la géochimie des océans (temps de résidence, contribution des eaux continentales (e.g., Alibo et al., 1999, Elderfield et al., 1990 ; Nozaki et al., 2000) ; (iv) l'évolution des températures des eaux des nappes phréatiques (Fee et al., 1992 ; Banks et al., 1999). La concentration en terres rares a ainsi pu être mesurée dans les fluides de ces différents environnements par des techniques tels que l'ICPMS ou l'ICP-AES. Par exemple dans des nappes phréatiques (Nelson et al., 2003) des concentrations de l'ordre $0.1 \mu\text{g.g}^{-1}$ ont été déterminés par ICP-AES sur des échantillons macroscopiques. L'importance de l'analyse des terres rares en hydrogéochimie nous a poussé à étudier la faisabilité d'obtenir un spectre de terres rares dans des paléofluides. Notre démarche est ainsi semblable à celle des hydrogéochimistes mais à une échelle 10^{12} fois plus faible (la quantité de matière ablatée par LA-ICPMS est de l'ordre du ng). Pour le moment, seuls les travaux effectués sur les inclusions fluides de Trimouns (gisement de talc, Pyrénées) par Courtieu (Thèse 2010) ont montré la possibilité de déterminer La et Nd dans des inclusions fluides. L'analyse des terres rares dans des fluides hydrothermaux (Michard, 1989) et dans des expériences sur des fluides soumis à des conditions expérimentales (Ménard et al., 1998) montrent la présence de terre rares dans les fluides et l'augmentation de leurs concentrations avec la diminution du pH. On peut

ajouter à ces études, l'important travail sur la solubilité des minéraux de terres rares chlorurés dans une phase aqueuse réalisée par Mioduski et al., (2008, 2009a et 2009b). Dans ces trois publications, des expériences de solubilité sur des sels de terres rares dans de l'eau ont été réalisées. Des expériences dans des systèmes ternaires et plus importants ont permis d'obtenir une bonne connaissance des solubilités des phases pures de terres rares chlorurées dans l'eau. Par exemple CeCl_3 , pour une température de 323K dans de l'eau, présente des solubilités supérieures à 4 mol/kg. Par extension, on peut supposer que les concentrations en terres rares dans des saumures chlorurées acides peuvent être élevées et donc largement mesurable par LA-ICPMS.

Notre choix d'étude s'est porté sur l'analyse d'inclusions fluides des gisements de Mac Arthur River (Bassin de l'Athabasca, Canada). Cet objet a été choisi pour deux raisons : (i) de fortes concentrations en terres rares se retrouvent dans les minéraux associés à la minéralisation comme les alumino-phosphates-sulfates (Gaboreau et al., 2007) (ii) la détermination de concentrations de terres rares dans les uraninites des gisements d'uranium de l'Athabasca a déjà fait l'objet d'étude (Mercadier et al., 2011). Dans cette étude, les spectres de terre rares dans les oxydes d'uranium sont utilisés comme un outil dans la détermination du type génétique des gisements d'uranium (Mercadier et al., 2011).

Les inclusions fluides du gisement de Mac Arthur River sont des candidats idéals pour déterminer la faisabilité. De plus, une première étude récente (Richard et al., 2011) portant sur les concentrations en éléments majeurs, en uranium et d'autres traces (métaux de transition) a démontré que ces inclusions fluides contiennent une importante quantité d'uranium, ce sont probablement les fluides minéralisateurs. L'étude de ces fluides permettrait d'affiner les modèles existants qui permettent d'expliquer la formation des gisements d'uranium de l'Athabasca. La comparaison des spectres de terres rares des fluides minéralisateurs et des oxydes d'uranium pourraient servir à estimer un ordre de grandeur de la quantité de fluide

nécessaire dans la formation des gisements d'uranium si on connaît l'ordre de grandeur de fractionnement des terres rares entre fluides et oxyde d'uranium dans les conditions physico-chimiques de formation de la minéralisation. Cela permettrait aussi de connaître le fractionnement des terres rares entre le fluide vecteur et les minéraux porteurs d'uranium.

II Contexte géologique

Le gisement d'uranium de Mac Arthur River est situé dans la province du Saskatchewan au Canada. C'est un gisement de type discordance contrôlé par une faille inverse et dont les plus anciennes générations d'oxydes d'uranium ont été datées à 1500 Ma environ (Cumming and Krstic ; 1992 ; Fayek et al., 2002 ; Alexandre et al., 2009a).

Notre étude porte sur les fluides minéralisateurs présents dans les quartz. Quatre générations de quartz authigènes ont été identifiées. Ces différentes générations sont décrites comme suit dans Richard et al., 2010 : (i) le quartz Qz1, en surcroissances sur les grains détritiques du grès, contenant des petites inclusions fluides de type sodiques ; (ii) le quartz Qz2, silicification de grès contenant des petites inclusions fluides de type calcique ; (iii) le quartz Qz3 quartz idiomorphe, entouré d'oxyde d'uranium contenant de plus grosses inclusions fluides de type sodique et calcique ; (iv) le quartz Qz4 idiomorphe cimentant les oxydes d'uranium dans le grès et contenant le même type d'inclusions que Qz3. D'après Richard et al., 2010, les quartz Qz3 et Qz4 sont les témoins des minéralisations d'uranium dans le gisement de Mac Arthur.

III Identification et analyse de l'uranium et des terres rares dans les inclusions fluides

III.1 Mesure des faibles concentrations de terre rares

Un réglage particulier des paramètres de l'ICPMS a été effectué pour optimiser la détection des terres rares (cf annexe C). Ensuite, un test a été réalisé pour démontrer la faisabilité de détermination de faibles concentrations en terres rares dans des fluides. Une solution contenant $250 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Na, La, Ce et Dy a été préparée à partir de solutions acides à $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ contenant ces éléments. Cette solution est introduite dans des capillaires de verre de silice pure pour l'analyse. Le standard interne utilisé est Na. Le standard externe est le verre Nist 610 qui est également utilisé pour l'analyse des inclusions fluides. Un diamètre d'ablation de $16 \mu\text{m}$ a été choisi (identique à celui utilisé dans la plupart des inclusions analysées). Les conditions analytiques sont ainsi exactement identiques à celles utilisés pour l'analyse des inclusions fluides et pour l'analyse des capillaires

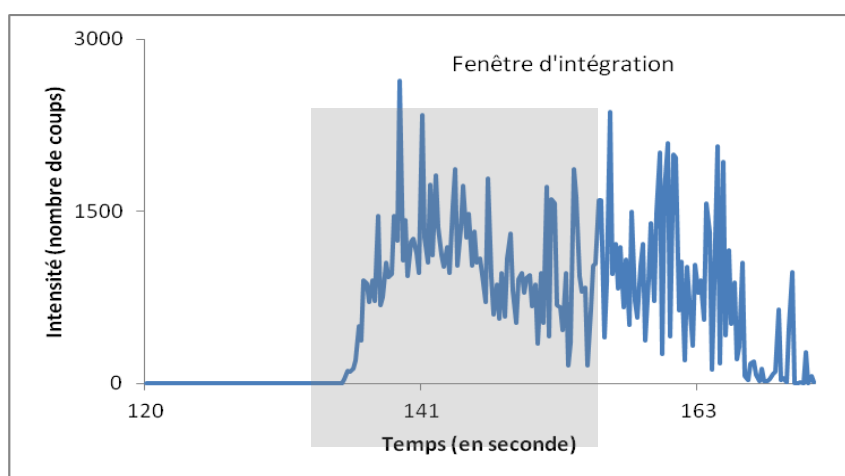


Figure 4 : Spectre de masse du Cérium 140 obtenu lors de l'ablation d'une solution aqueuse contenant $250 \mu\text{g.g}^{-1}$ de Cérium.

On observe que l'intensité du signal varie assez fortement (figure 1). Ce bruit s'explique par le caractère aléatoire de la quantité de solution ablatée dû à la formation de bulle de gaz au niveau de l'ablation. On note toutefois que l'on arrive sans le moindre problème à observer un signal important pour les terres rares analysés (figure 1). Les autres terres rares, non présentes

dans la solution, possèdent des caractéristiques (très faible fond et énergie de première ionisation) semblables aux trois terres rares analysées (La, Ce, Dy). On peut en déduire que les signaux pour toutes les terres rares sont observables par LA-ICPMS.

Le rapport d'intensités moyen de $^{23}\text{Na}/^{139}\text{Ce}$ est égal à 0,48 pendant la fenêtre d'intégration et la déviation standard est de 15% (^{23}Na est le standard interne choisi pour déterminer toutes les autres concentrations). Ceci montre la stabilité des rapports malgré les variations d'intensités et confirme que celles-ci résultent de variations de quantité de matière ablatée. Les résultats obtenus en termes de concentration sont donnés dans le tableau 1.

Eléments	La (139) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Ce (140) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	Dy (163) $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
Capillaire 1	239±105	231±106	225±104
Capillaire 2	269±163	254±154	242±137
Capillaire 3	286±150	268±140	266±139
Capillaire 4	273±114	258±105	251±96
Capillaire 5	265±179	251±164	263±170
Capillaire 6	250±141	225±124	218±121
Moyenne des concentrations mesurées ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	264	248	244
Ecart-type des concentrations moyennes mesurées ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	17	17	20
Déviati on standard des moyennes(%)	6	7	8
Concentration de la solution ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	250	250	250
Ecart relatif (%)	6	1	2

Tableau 1 : Comparaison entre les concentrations calculées dans des capillaires et les concentrations réelles des solutions. Le calcul d'erreur est basé l'équation de Longerich et al., 1996 et permet d'estimer les incertitudes sur les concentrations pour chaque capillaire.

Les concentrations mesurées sont très proches des concentrations réelles pour les trois terres rares analysées. De plus l'écart relatif entre la concentration moyenne et la concentration réelle pour chaque élément est faible. La justesse de l'analyse est donc très satisfaisante. En revanche, on remarque que les incertitudes sont assez élevées (30 à 50%) pour chaque capillaire. La variation des intensités dans la fenêtre d'intégration est ainsi prise en compte, ce qui explique de telles incertitudes. La précision obtenue par élément et par capillaire est moins satisfaisante.

III.2 Courbe de calibrage

Les courbes de calibrage de la totalité des terres rares et de l'uranium ont été réalisées à partir de verre standard Nist (SRM 610-612 et 614). La méthode utilisée pour obtenir les courbes de calibrage a été détaillée dans le chapitre II.

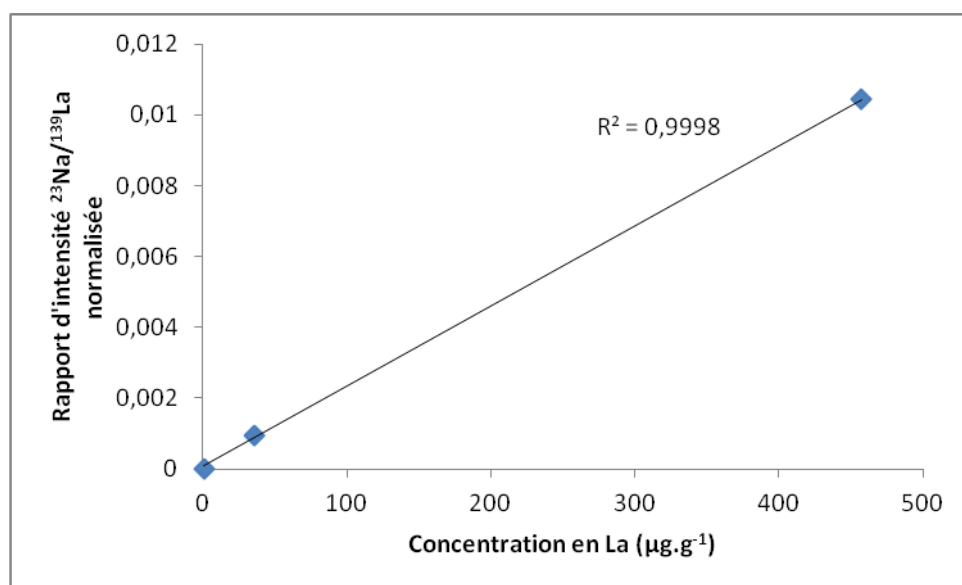


Figure 2: Courbe de calibrage du ^{139}La en utilisant les standards solides Nist (610-612 et 614).

Toutes les courbes de calibrage des terres rares présentent des coefficients de détermination supérieures à 0.999. L'analyse des terres rares par LA-ICPMS est validée.

IV. Microthermométrie et méthode de calcul

Seules les inclusions fluides de dimension suffisante ($> 10 \mu\text{m}$) et présentant une forme régulière et contenue dans une matrice minérale ayant une faible densité d'inclusions fluides et solides sont étudiées (figure 3). Ces pré-requis sont indispensables pour avoir la possibilité d'obtenir un spectre de masse des terres rares dans les fluides minéralisateurs et éviter au maximum les pollutions dues aux inclusions minérales.

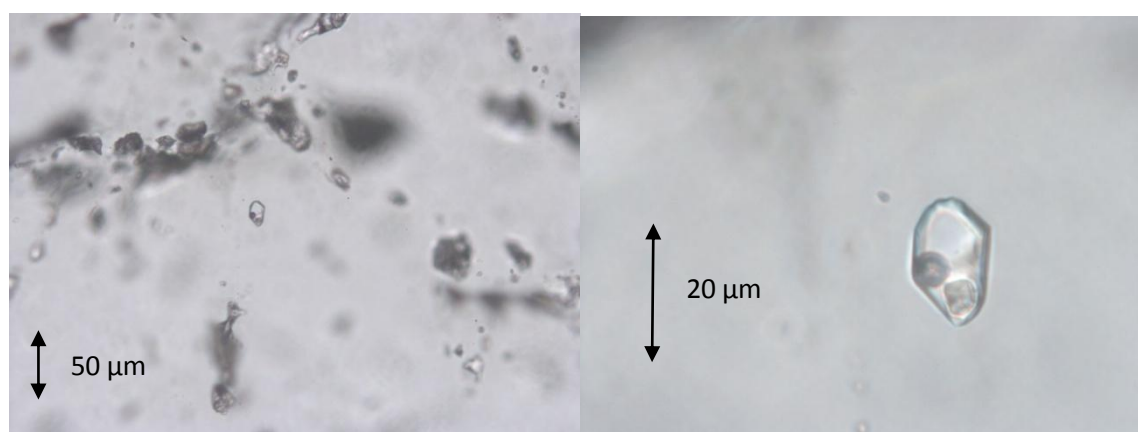


Figure 3: photographie d'inclusions fluides du bassin de l'Athabasca (Gisement de Mac Arthur River).

La microthermométrie a été effectuée en utilisant une platine Linkam MDS600. Les températures de changement de phases ont été mesurées pour : l'eutectique (T_e), la fusion de la glace (T_{mice}), la fusion de la hydrohalite ($T_{m,hyd}$), la dissolution de la halite ($T_{d,NaCl}$), l'homogénéisation (T_h). Ces températures sont données avec les précisions respectives : $\pm 5^\circ\text{C}$ pour T_e , $\pm 0.2^\circ\text{C}$ pour $T_{m,ice}$ et $T_{m,hyd}$, et $\pm 1^\circ\text{C}$ for $T_{d,NaCl}$ et T_h .

IF	T_e ($^\circ\text{C}$)	$T_{m,ice}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{m,hyd}$ ($^\circ\text{C}$)	$T_{d,NaCl}$ ($^\circ\text{C}$)	T_h ($^\circ\text{C}$)	NaCl wt%	CaCl ₂ wt%
1	-66	-43	n,o	>200	>200	8	23
2	-40	-25,8	n,o	>200	107,2	18	4
3	-60	-25,6	6	>200	115	10	26
4	-65	-24,3	4	>200	122,8	10	26
5	-70	n,o	n,o	>200	193	10	26
6	-55	n,o	n,o	>200	139,2	10	26
7	-55	-45	n,o	>200	140	10	26
8	-55	-37	n,o	>200	>200	8	23
9	-55	n,o	n,o	>200	>200	16	8

10	-60	-24	n,o	>200	165	10	26
11	n,o	-25,5	-6,4	>200	107,2	19	4
12	-40	n,o	n,o	>200	105,9	10	26
13	n,o	-25,8	-4,00	>200	>200	10	26
14	n,o	-25	-6,1	>200	>200	8	23
15	n,o	n,o	n,o	>200	>200	18	7

Tableau 2: Données microthermométriques pour les quinze inclusions fluides analysées. n.o : non observée

On observe deux types de fluides (tableau 2): (i) des inclusions de type Na-Ca où Na est le cation dominant; (ii) des inclusions de type Na-Ca où Ca est le cation dominant. Il s'agit de fluides très salés ($> 23,2\%$ poids équivalent NaCl). Les valeurs de la température de l'eutectique sont proches de -50°C , ce qui suggère que ces fluides appartiennent au système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. Pour déterminer la concentration du standard interne (Na) nécessaire au calcul des concentrations des autres éléments majeurs et traces, on utilise les données microthermométriques dans le diagramme ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$ (Vanko et al., 1988; Oakes et al., 1990) décrit par Bodnar (2003). Les éléments traces et les limites de détections (LDD) sont calculées en utilisant la méthode décrite par Longerich et al., (1996) associée à la balance des charges (Allan et al., 2005).

Les salinités sont déterminées à partir du diagramme ternaire du système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$. En raison de la présence de gaz, afin d'éviter de détruire les inclusions par décrépitation, la température de fusion de la halite n'a pas été mesurée si celle-ci était supérieure à 200°C . Pour la plupart des inclusions une grande fraction du cube de halite avait majoritairement fondu à cette température. On a estimé l'erreur sur la concentration en NaCl résultant d'une sous-estimation de la température de fusion de la halite. A partir du diagramme ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{CaCl}_2$, on montre que la différence de la concentration en NaCl est inférieure à 5% pour des températures de fusion de halite de 200° et 240°C . Sachant que l'erreur sur les concentrations des éléments traces dans une inclusion fluide est supérieure à 30% (cf. chapitre III et IV), on considère que l'on peut prendre une température de fusion de la halite de 200°C

comme approximation. L'approximation de la température de fusion de la halite à 200°C a été nécessaire pour pouvoir déterminer la concentration des terres rares. Seules les plus inclusions de grande taille (diamètre > 10 µm) ont été analysées pour l'obtention d'un signal de masse des terres rares.

V. Résultats

V.1 Composition du fluide: élément majeur, terres rares et uranium

La composition en éléments majeurs et terres rares des échantillons du gisement uranifère de Mac Athur River dans le bassin de l'Athabasca est donnée dans le tableau 4. Les deux principaux cations Na et Ca ont des concentrations respectives pour les fluides sodiques de $69000 \pm 4000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et $31000 \pm 12000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et pour les fluides à dominante calcique de $28000 \pm 9000 \mu\text{g.g}^{-1}$ et 76000 ± 27000 . La concentration en potassium est beaucoup plus importante pour les fluides à dominante calcique avec une moyenne de, $23000 \pm 14000 \mu\text{g.g}^{-1}$ alors que pour les fluides à dominante sodique les concentrations sont d'environ $5000 \pm 3000 \mu\text{g.g}^{-1}$ soit un ordre de grandeur plus faible. La concentration en Mg est toujours très variable (3600 à $48000 \mu\text{g.g}^{-1}$) quel que soit le type d'inclusions analysées. On n'observe pas de corrélation entre les concentrations des terres rares et celle des éléments majeurs. On observe toutefois une tendance parmi toutes les inclusions analysées : les concentrations des terres rares légères (La, Ce, Pr, Nd) sont plus importantes que celles des terres rares lourdes. Les concentrations en U dans les inclusions sont assez élevées ($260 \pm 360 \mu\text{g.g}^{-1}$) et restent en accord avec celles mesurées par Richard et al. (2010) dans ces mêmes fluides.

La gamme des limites de détections LDD des terres rares est très variée, allant de moins $1 \mu\text{g.g}^{-1}$ jusqu'à la centaine $\mu\text{g.g}^{-1}$, pour les terres rares (tableau 4). Ces variations s'expliquent par les tailles variables des inclusions fluides. Pour les inclusions de petite taille (diamètre =

10 μm), la quantité de matière analysée est alors très faible, ce qui a pour conséquence d'augmenter très fortement les LDD (chapitre III et IV). La gamme des limites de détection de l'uranium est comprise entre 0,5 et 350 $\mu\text{g.g}^{-1}$. Elle est en accord avec celle déterminée par Richard et al., (2010).

Sodique	Na23	Mg24	K39	Ca43	La139	Ce140	Pr141	Nd146	Sm147	Eu153	Gd157	Tb159	Dy163	Ho165	Er166	Tm169	Yb172	Lu175	U238
($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	70222	6873	9376	13125	478	25	2	3	2	0,8	2	0,7	6	0,8	2	0,5	4	n.d	126
	72474	10308	2808	38690	71	150	26	150	116	33	54	20	95	19	33	5	12	6	567
	63278	17376	4989	33781	170	5	2	16	9	1	24	n.d	n.d	0,6	n.d	n.d	3	n.d	165
	70313	11680	3966	37537	585	2	2	2	n.d	0,5	8	2	1	1	9	3	3	0,7	n.d
moyenne	69072	11559	5285	30783	326	46	8	43	42	9	22	8	34	5	15	3	5	3	286
écart-type	4000	4373	2869	11957	244	70	12	72	64	16	23	11	53	9	17	2	4	4	244
Calcique	24168	4923	54211	81747	n.d	73	3	8	n.d	31	n.d	2	40	n.d	9	11	23	10	449
($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	29005	30562	6099	90310	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	28
	26691	33524	12233	83166	47	33	3	31	20	7	17	2	3	2	1	0,9	4	n.d	766
	31468	16655	32679	97980	115	2	2	6	n.d	1	11	0,4	4	n.d	n.d	0,9	21	n.d	15
	29794	17522	41175	92767	276	22	44	27	81	n.d	263	8	n.d	n.d	40	14	n.d	6	899
	20970	25936	17313	70893	79	9	3	11	7	2	6	0,5	22	1,0	0,9	0,4	2	1	91
	36524	3629	2536	90730	184	25	4	12	5	n.d	n.d	0,7	n.d	0,8	3	n.d	n.d	n.d	100
	45564	20301	20491	7969	462	29	25	217	252	27	134	24	77	12	10	n.d	95	4	550
	35223	28602	18937	109670	442	2	n.d	7	46	n.d	n.d	n.d	n.d	1,0	2	n.d	3	2	63
	12588	36222	23161	46444	738	0,7	3	4	8	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	n.d	0,8	66	3	24
	18419	48401	20125	57349	100	3	3	38	42	4	13	n.d	n.d	n.d	5	4	26	3	128
	25656	32272	25142	79883	8	0,4	0,2	3,6	2	2	7	n.d	n.d	0,4	8	0,8	n.d	n.d	7
moyenne	28006	24879	22842	75742	245	18	9	33	51	11	65	5	29	3	9	4	30	4	260
écart-type	8792	12973	14417	27459	234	22	14	62	80	13	99	9	31	5	12	5	33	3	320

Tableau 3: Récapitulatif de toutes les concentrations mesurées dans les inclusions du gisement d'uranium de Mac Arthur.

Gamme LDD	La139	Ce140	Pr141	Nd146	Sm147	Eu153	Gd157	Tb159	Dy163	Ho165	Er166	Tm169	Yb172	Lu175	U238
Min ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	0,1	0,1	0,1	0,6	0,7	0,2	0,6	0,1	0,5	0,2	0,4	0,2	0,5	0,2	0,5
Max ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	130	3	4	15	15	8	25	4	18	4	13	4	25	5	340

Tableau 4: Minimum et maximum des limites de détections (LDD) mesurées pour les terres rares et U dans les inclusions fluides analysées.

Les variations et concentrations mesurées du La apparaissent nettement supérieures à celles observées pour les autres terres rares. Il est donc nécessaire de vérifier d'abord si ces concentrations élevées ne pourraient pas résulter d'interférences. Deux types d'interférences polyatomiques peuvent augmenter l'intensité du signal masse/charge égal à 139 (masse atomique d'un isotope de La) : (i) La molécule biatomique $^{40}\text{Ar}^{238}\text{U}^{2+}$ peut se former. Son rapport masse sur charge ($m/2$) est égale à 139 est donc bien identique à celui de $^{139}\text{La}^+$; (ii) Richard et al., (2010) ont montré des concentrations en barium supérieures à $1000 \mu\text{g.g}^{-1}$ dans les inclusions fluides de Mac Arthur River. Or ^{138}Ba peut former une molécule diatomique $^1\text{H}^{138}\text{Ba}^+$ ayant le même rapport mass sur charge que $^{139}\text{La}^+$.

Pour vérifier si ces interférences peuvent jouer un rôle dans les concentrations en La mesurées, deux tests ont été réalisés. Deux solutions comprenant Na et U et Na et Ba sont analysées à l'aide des capillaires (tableau 5) pour déterminer si un signal correspondant au rapport masse/charge égal à 139 est identifiable.

Solution A	Masse/charge	Concentration réelle ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Concentration mesurée ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Solution B	Masse/charge	Concentration réelle ($\mu\text{g.g}^{-1}$)	Concentration mesurée ($\mu\text{g.g}^{-1}$)
Na	23	400	400	Na	23	500	500
La	139	0	Pas détecté	Ba	138	1100	1200
U	238	600	650	La	139	0	0.4

Tableau 5 : Comparaison entre les concentrations réelles des solutions A et B et les concentrations mesurées par LA-ICPMS.

Aucun signal correspondant à $m/z=139$ n'est détecté pour la solution A, l'interférence $^{40}\text{Ar}^{238}\text{U}^{2+}$ ne joue donc aucun rôle dans la détection du lanthane dans les inclusions de Mac Arthur River. En revanche, un signal de très faible intensité est détecté pour la masse 139 dans le cas de la solution B contenant du barium. Ceci équivaldrait à une concentration égale à $0.4 \mu\text{g.g}^{-1}$. L'interférence $^1\text{H}^{138}\text{Ba}^+$ a donc un rôle négligeable sur le spectre de la masse 139.

On peut conclure de ces tests que le signal obtenu pour la masse 139 correspond bien à la présence de lanthane dans les inclusions fluides.

V.2 Spectre de terres rares

Les données obtenues permettent de faire deux premiers spectres de terres rares (Figure 4) :

- (i) un spectre correspondant à la moyenne calculée pour les inclusions fluides calciques ;
- (ii) un spectre correspondant à la moyenne calculée pour les inclusions fluides sodiques normalisé aux chondrites.

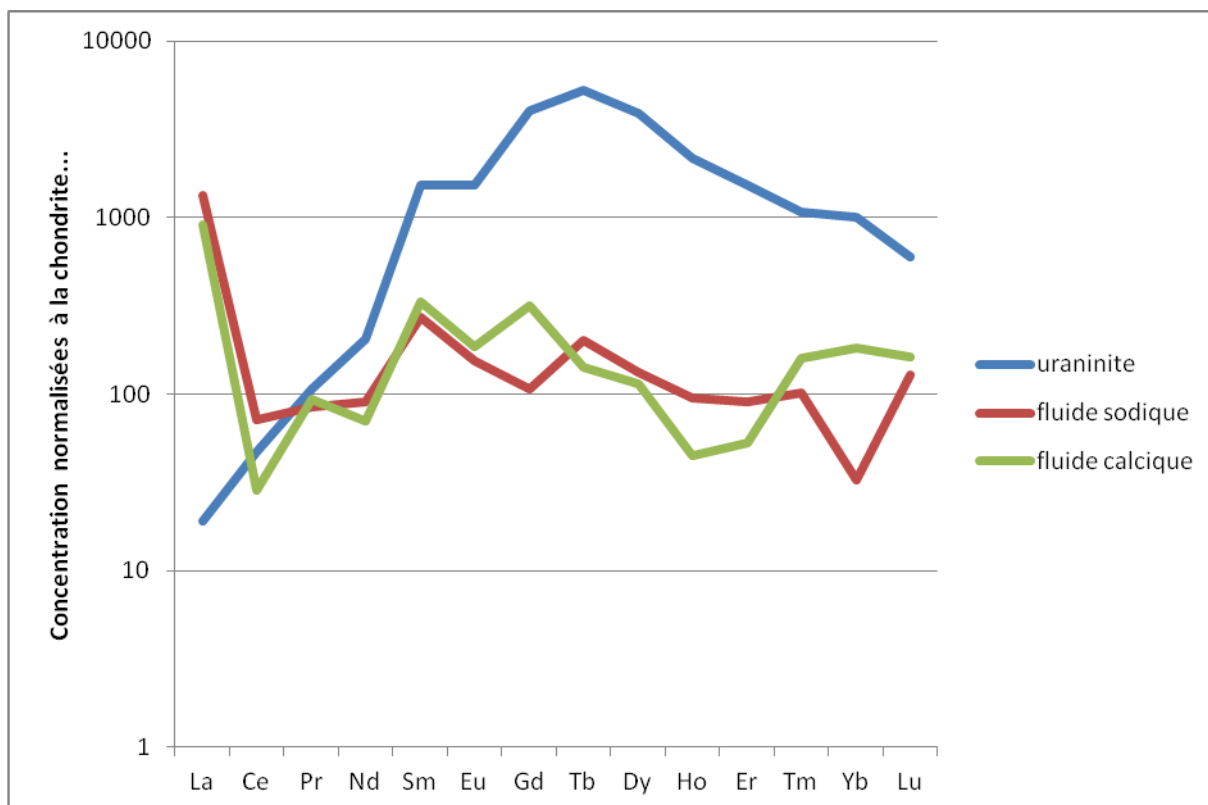


Figure 4 : Spectre de terres rares de l'uraninite, du fluide sodique et calcique du gisement d'uranium Mac Arthur River (Athabasca, Canada). Les trois spectres sont normalisés aux chondrites.

On observe sur la figure 4 que les spectres moyens des fluides sodiques et calciques ont des formes très semblables qui ne permettent pas de discriminer ces deux types de paléofluides. En revanche, le spectre des terres rares de l'uraninite se distingue fortement de celui des inclusions fluides. En supposant que les paléofluides analysés sont ceux qui ont déposé UO_2 , ces spectres montrent des fractionnements entre UO_2 et phase fluide varient de presque 4 ordres de grandeur selon les terres rares. Une anomalie en La puis un spectre relativement plat pour le reste des terres rares.

VI Discussion

Le lanthane et l'uranium présentent des valeurs de concentrations élevées et variables (tableau 4). Nous venons d'établir que ces signaux proviennent des cavités des inclusions fluides, on peut se demander si ces éléments sont dissous dans la phase aqueuse ou/et proviennent de petits solides invisibles au microscope optique. En effet, les spectres de masse de ces éléments présentent également des formes peu habituelles et ressemblantes fortement aux spectres observés pour le magnésium dans les inclusions des fentes alpines (cf chapitre III). Des pics intenses et se répétant sur plusieurs cycles d'intégration sont visibles (Figure 5). Ces pics ne proviennent donc pas de parasites d'origine électronique.

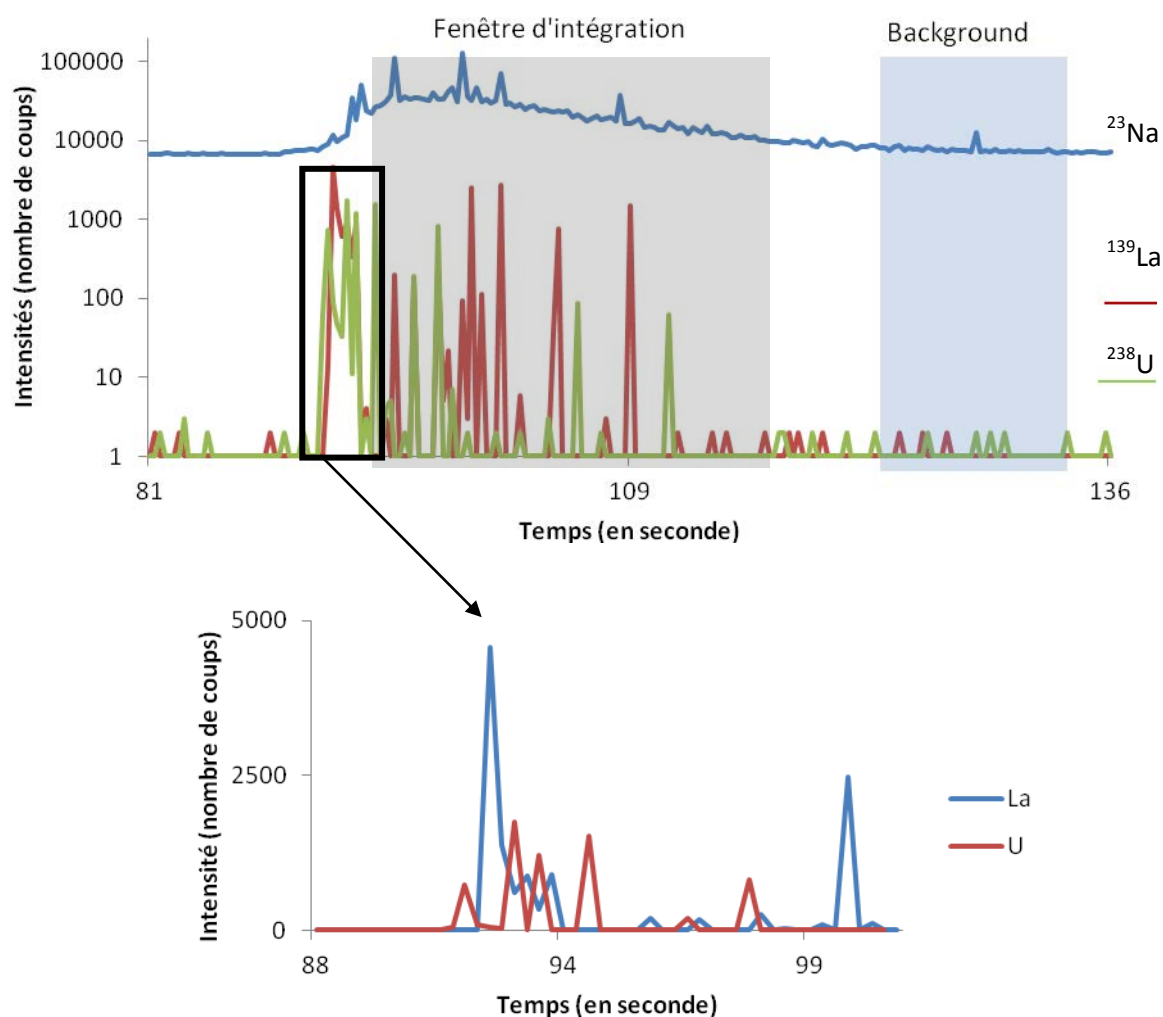


Figure 5: Spectre de masse de ^{23}Na , ^{139}La et ^{238}U obtenu dans une inclusion fluide de Mac Arthur River. Un zoom est effectué afin d'examiner la forme du signal de masse mesuré pour ^{139}La et ^{238}U .

L'hypothèse la plus probable serait la présence de petits minéraux invisibles au microscope optique et qui se trouveraient dans l'inclusion fluide ou au niveau de ces parois. De plus, on peut remarquer (figure 5) ces signaux intenses isolés semblent apparaître de manière assez synchrone pour les deux éléments. Les pics les plus intenses pour les éléments s'observent dans le même cycle d'intégration ou dans des cycles proches. Dans la plupart des inclusions analysées, les signaux observés sont semblables à ceux de la figure 5. Pour le calcul des concentrations ayant mené au spectre des terres rares, la plupart des signaux élevés de La et U n'ont pas été pris en compte, ce qui revient à supposer que ces minéraux ont été piégés en même temps que le fluide. Si l'hypothèse de minéraux présents dans l'inclusion fluide est

démontrée, un nouveau problème se pose. Les minéraux sont-ils des minéraux fils ou piégés ? Si ce sont des minéraux fils, il faut prendre en compte tous les signaux observés dans le calcul des concentrations. En revanche si ce sont des minéraux piégés, il est nécessaire de corriger le signal de tous les pics intenses qui correspondent à ces minéraux.

Pour l'hypothèse de minéraux piégés, les études réalisées par (Gaboreau et al., 2007 et Mercadier (2008)) montrent que les seuls minéraux riches en La et U sont les APS et les uraninites. Dans les APS, on retrouve la présence de toutes les terres rares mais les rapports de concentrations entre La et les autres terres rares ($La/Ce=0,5$) sont beaucoup plus faibles que ceux mesurées par LA-ICPMS ($La/Ce=10$). Dans les uraninites, UO_2 représente environ 70% du minéral. Le signal de l'uranium devrait alors être beaucoup plus intense que celui du lanthane dans les inclusions fluides. L'hypothèse la plus probable est la présence d'un minéral fils dans les inclusions analysées, mais nous ne pouvons pas actuellement déterminer de quel minéral il s'agit.

Conclusion

Cette étude démontre la faisabilité de l'analyse des terres rares dans les inclusions fluides individuelles par LA-ICPMS dans un contexte très favorable (uraninites et minéraux associés à la minéralisation riche en terres rares). Pour la première fois, un spectre intégral de terres rares a pu être déterminé dans les paléofluides. Cette première étape ouvre la voie à une étude plus poussée des terres rares dans les inclusions fluides de Mac Arthur River et à une étude du fractionnement liquide-minéral des terres rares.

Les concentrations en terres rares dans les saumures des inclusions fluides sont élevées (ordre de la dizaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$) par rapport aux concentrations en terres rares habituellement observés en hydrogéochemie (ordre de la dizaine de ng.g^{-1}). Ceux-ci permettent de supposer que les inclusions fluides de Mac Arthur River présente des caractéristiques particulières comme un pH acide.

Bibliographie

- Allan M.M., Yardley B.W.D., Forbes L.J., Shmulovich K.I., Banks D.A. and Shepherd T.J. (2005) Validation of LA-ICP-MS fluid inclusion analysis with synthetic fluid inclusions. *Am. Mineral.* **90**, 1767-1775.
- Alibo D.S., Nozaki Y., (1999) Rare earth elements in seawater: Particle association, shale-normalization, and Ce oxidation *Geochim. Comsochim. Acta* **63**, 363–372.
- Bodnar R.J. (2003) Introduction to aqueous fluid systems. In I. Samson, A. Anderson, & D. Marshall, eds. *Fluid Inclusions: Analysis and Interpretation*. Mineral. Assoc. Canada, Short Course 32, 81-99.
- Banks D., Hall G., Reimann C., Siewers U., (1999) Distribution of rare earth elements in crystalline bedrock groundwaters: Oslo and Bergen regions, Norway *Appl. Geochem.* **14**, 27–39.
- Courtieu C. (2010) Analyse Ponctuelle des inclusions fluids dans les minéraux par ablation laser femtoseconde ICP-MS : développements et validation. PhD thesis, université de Toulouse 3 Paul Sabatier, Toulouse, France, 210 p.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R., (1990) The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** 971–991.
- Fee J.A., Gaudette H.E., Lyons W.B., Long D.T., (1992) Rare-earth element distribution in Lake Tyrrell groundwaters, Victoria, Australia *Chem. Geol.* **96**, 67–93.
- Gaboreau S., Cuney M., Quirt D., Beaufort D., Patrier P., Mathieu R. (2007) Significance of aluminum phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: The Athabasca basin, Canada *American Mineralogist*, **92**, 267–280.
- Goldstein S.J. and Jacobsen S.B., (1988) REE in the Great Whale River estuary, northwest Quebec *Earth Planet Sci. Lett.* **89**, 35–47.
- Henderson P., (Ed.), *Developments in Geochemistry 2- Rare Earth Element Geochemistry*, Elsevier, New York, 1984.
- Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson P., Olander B., (2000) Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a Boreal river; the role of colloidal particles *Chem. Geol.* **166**, 23–45.
- Keasler K.M. and Loveland W.D., (1982) Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers *Earth Planet Sci. Lett.* **61**, 68–72.
- Longerich H. P., Jackson S. E., Günther D. (1996) Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Transient Signal Data Acquisition and Analyte Concentration Calculation. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 899-904
- Mercadier J. (2008) Conditions de genèse des gisements d'uranium associés aux discordances protérozoïques et localisés dans les socles. Exemple du socle du bassin de d'Athabasca (Saskatchewan, Canada). PhD thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, France, 362 p.
- Mercadier, J., Cuney, M., Lach, P., Boiron, M.-C., Bonhoure, J., Richard, A., Leisen, M., Kister, P. (2011) Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature *Terra Nova* **23** (4), 264-269.

- Michard A., (1989) Rare earth element systematics in hydrothermal fluids *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (3), 745-750
- Ménard O., Advocat T., Ambrosi J. P., Michard A. (1998) Behaviour of actinides (Th, U, Np and Pu) and rare earths (La, Ce and Nd) during aqueous leaching of a nuclear glass under geological disposal conditions. *Applied Geochemistry* 13. 105-126
- Mioduski T., Gumiński C., Zeng D. (2009a), IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 2. Light Lanthanides (Ce–Eu) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 38, No. 2,
- Mioduski T., Gumiński C., Zeng D. (2008) IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 1. Scandium Group (Sc, Y, La) *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 37, No. 4,
- Mioduski T., Gumiński C., Zeng D. (2009b), IUPAC-NIST Solubility Data Series. 87. Rare Earth Metal Chlorides in Water and Aqueous Systems. Part 3. Heavy Lanthanides (Gd–Lu) *Phys. Chem. Ref. Data* 38, 925
- Nelson, B.J., Wood, S.A., Osienky, J.L., (2003) Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: A filtration study *Journal of Solid State Chemistry* 171 (1-2), 51-56.
- Nesbitt H.W., (1979) Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite, *Nature* 279, 206–210
- Nozaki Y., Lerche D., Alibo D.S., Snidvongs A., (2000) The estuarine geochemistry of rare earth elements and indium in the Chao Phraya River, Thailand *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 3983–3994.
- Oakes C.S., Bodnar R.J. and Simonson J.M. (1990): The system NaCl–CaCl₂–H₂O. I. The vapor-saturated ice liquidus. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 603-610.
- Piper D.Z., (1974) Rare earth elements in ferromanganese nodules and other marine phases *Chem. Geol.* 14 285–304.
- Richard, A., Pettke, T., Cathelineau, M., Boiron, M., Mercadier, J., Cuney, M., Derome, D. (2010), Brine-rock interaction in the Athabasca basement (McArthur River U deposit, Canada): Consequences for fluid chemistry and uranium uptake *Terra Nova* 22, 303-308.
- Vanko, D.A., Bodnar, R.J. and Sterner, S.M. (1988) Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapour-saturated halite solubility in part of the system NaCl–CaCl₂–H₂O, with applications to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochim. Cosmochim. Acta* 52, 2451-2456

Conclusion Générale

I. Synthèse des résultats

Cette thèse avait trois objectifs principaux : (1) l'analyse des rapports de concentrations des ions majeurs et traces contenus dans les solutions aqueuses des paléofluides à l'aide d'un système d'ablation laser couplé à l'ICP-MS ; (2) l'amélioration des méthodes de calcul pour la détermination des compositions chimiques des fluides et l'estimation de la précision et de la justesse des concentrations; (3) la compréhension et l'interprétation de la chimie des paléofluides sur des cibles géologiques choisies grâce à l'analyse de métaux ou de traceurs géochimiques.

Le calibrage de LA-ICPMS s'est déroulé en plusieurs étapes. Tout d'abord, il était nécessaire de maîtriser la réponse du système d'ablation laser-ICPMS en fonction des variations des différents paramètres liés au laser, à l'ICPMS et au flux de gaz transportant la matière ablatée. Des protocoles expérimentaux ont été définis après cette première étude. La répétabilité et la reproductibilité des signaux sur des standards (Nist) ont été étudiées ce qui a permis de démontrer que les réglages ainsi effectués permettaient de mesurer les concentrations en éléments majeurs et traces à l'échelle d'une micro-quantité de matière. La justesse et la précision de l'appareil ont ainsi été quantifiées. Les résultats obtenus étant satisfaisants, les courbes de calibrage (sur 3 ou 4 ordres de grandeur) pour un grand nombre d'éléments analysés ont été réalisées.

Les différentes méthodes de calcul de la composition chimique des inclusions fluides existantes actuellement étaient basées sur des équations empiriques. Il nous a été nécessaire de développer une méthode de calcul basée sur un modèle thermodynamique. Le modèle de

Pitzer (Pitzer et al., 1973) a été appliqué à des inclusions fluides de salinité inférieure à 23.2 poids % équivalent NaCl pour lesquelles la glace est le dernier solide à fondre. La comparaison avec les autres méthodes existantes montre des différences significatives (supérieure à 10% sur les éléments majeurs des inclusions fluides analysées). Le traitement des données obtenues par LA-ICPMS nous est également apparu comme insuffisant. En effet, un traitement statistique des populations basé principalement sur les moyennes et les écart-types des concentrations étaient effectuées. Une approche différente a été choisie pour traiter les données obtenues sur une population d'inclusions fluides. Cette approche combine un traitement statistique utilisant notamment les analyses en composantes principales (ACP) et un traitement inclusion par inclusion déterminant l'erreur sur chaque élément. Sur l'exemple des paléofluides à l'origine de la cristallisation des quartz des fentes alpines, ce travail a permis de déterminer la présence d'un seul type de fluide présentant des variations non négligeables de certains éléments majeurs et traces.

Ces méthodes de calcul et de traitement des données étant assez longues et fastidieuses à produire pour chaque inclusion, un logiciel a été développé pour valoriser ce travail. Le logiciel a été conçu pour pouvoir traiter un maximum de types d'échantillons différents (minéral, verre, inclusion très salée, inclusion peu salée) tout en gardant une interface simplifiée.

La troisième partie de ce travail a consisté à mettre en œuvre les développements précédents afin de déterminer la chimie de paléofluides de cibles naturelles déjà bien étudiées et leurs implications géochimiques.

Le rapport Cl/Br est un traceur géochimique qui renseigne sur l'origine de la salinité et de la source des fluides percolant dans la croûte terrestre. Deux méthodes adaptées à la salinité des inclusions fluides analysées et associées à l'utilisation de la courbe de calibrage

établie pour le Br ont permis de déterminer de manière directe le rapport Na/Br et de manière indirecte (en combinant microthermométrie, modèle de Pitzer et diagrammes ternaires) la concentration en Br et Cl. Cette méthode a été appliquée à trois exemples présentant des évidences de circulations fluides d'origine variées : les inclusions fluides des cristaux de quartz de fente alpine (Pointe Helbronner, Massif du Mont Blanc), les fluides à l'origine de la formation du gisement de talc de Trimouns (Pyrénées) et les fluides associés aux minéralisations uranifères du gisement de Mac Arthur River (Athabasca). Les contraintes de taille et de salinité des inclusions fluides pour lesquelles l'identification du Br a été possible (pour des rapports Cl/Br < 1000) ont été déduites à partir des spectres de masse.

D'un point de vue géochimique, les données obtenues sur les fluides des cavités alpines montrent une signature géochimique s'apparentant à une eau de mer modifiée dans son contenu cationique, qui aurait été expulsée lors du chevauchement des massifs cristallins sur les sédiments mésozoïques. Les fluides associés au gisement de talc de Trimouns s'interprètent comme des fluides issues de l'évaporation de l'eau mer qui auraient atteint le stade de précipitation de la halite. Les rapports Cl/Br des fluides du gisement d'uranium de Mac Arthur River associés à la phase de minéralisation primaire suggèrent la contribution de fluides résultant de l'évaporation de l'eau de mer qui se seraient mélangés à ceux provenant de la dissolution de roches évaporitiques.

La faisabilité de la mesure des concentrations en terres rares dans les inclusions fluides a été étudiée sur l'exemple du gisement d'uranium de Mac Arthur River (Canada). Cette étude a permis d'obtenir pour la première fois une analyse complète des concentrations en terres rares dans des inclusions fluides individuelles. Un protocole particulier a été défini. En raison des concentrations élevées trouvées pour le lanthane, une analyse des différentes interférences possibles sur la masse 139, (rapport $m/z = 139$) a été réalisée et a confirmé la validité de l'attribution du signal à l'isotope ^{139}La . En revanche, la présence de petits

cristaux invisibles en microscopie optique pourraient expliquer les teneurs élevées en ^{139}La . L'analyse complète des paléofluides associés aux minéralisations du gisement de Mac Arthur souligne l'existence de fluides chlorurés riches en uranium (de quelques $\mu\text{g.g}^{-1}$ à quelques centaines de ppm) et en terres rares. Ces données s'appuyant sur les données de solubilité de UO_2 et de la spéciation des terres rares suggèrent des fluides minéralisateurs chlorurés acides. Ces données indiquent des fractionnements des terres rares entre le fluide et l'uraninite dans les conditions de formation des minéralisations.

La méthodologie d'analyse a été également développée pour l'analyse des métaux et notamment de l'argent et autre élément associés (Pb, Zn, Cu, As) pour les gisements argentifères de classe mondiale situés dans l'Anti-Atlas marocain. Les concentrations en argent variant de la dizaine à la centaine de $\mu\text{g.g}^{-1}$ ont pu être mesurées. De plus, parmi les différentes générations d'inclusions fluides, le fluide porteur de l'argent a pu être différencié de celui ayant déjà déposé le métal. Enfin, le modèle de transport de l'argent par des saumures issues de l'évaporation de l'eau de mer a pu être conforté par cette étude.

En regard des objectifs de cette thèse, on peut dire que des progrès importants ont été réalisés et validés. D'autre part, la richesse des analyses a permis des interprétations géochimiques à partir de la chimie détaillée des paléofluides qui pour certains éléments n'avaient jamais été obtenus à l'échelle de l'inclusion fluide individuelle.

II. Perspectives

Des pistes futures pour améliorer la technique d'analyse des inclusions fluides et le traitement de données concernant deux axes principaux : i) la modélisation thermodynamique de systèmes complexes et ii) la compréhension et l'interprétation des interactions fluide-roche dans différents contextes géologiques.

La modélisation basée sur le modèle thermodynamique de Pitzer présentée dans cette thèse ne s'applique qu'aux éléments majeurs (système $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}-\text{MgCl}_2-\text{CaCl}_2-\text{KCl}-\text{CO}_2-\text{HCO}_3^{2-}$) et à des fluides de salinité inférieure à 23,2 % poids équivalent NaCl. Ceci est une première étape dans l'utilisation d'un modèle thermodynamique pour la détermination des concentrations des éléments majeurs à partir de l'analyse par LA-ICPMS. Il reste à étendre les modélisations pour les fluides sursaturés en halite et/ou sylbite à température ambiante. Pour des saumures de très fortes salinité (température de fusion de la halite $>250-300^\circ\text{C}$) il restera toujours nécessaire d'utiliser les diagrammes ternaires. L'incertitude sur les concentrations n'est pas encore calculée de manière automatique et mériterait d'être incluse dans le logiciel.

Le travail sur la détermination du rapport Cl/Br dans les inclusions fluides est une première étape qui demande à être complétée par l'étude d'inclusions fluides de différentes tailles et salinités ayant des rapports Cl/Br > 1000 . Dans l'étude consacrée à l'utilisation des halogènes comme traceurs géochimiques, on peut envisager d'analyser des fluides à concentration plus faible en Br à condition d'augmenter les temps d'acquisition sur la masse 79 au détriment des autres éléments traces.

L'analyse des terres rares dans les fluides du gisement de Mac Arthur River (Canada) a montré pour la première fois qu'il était possible de déterminer leurs concentrations à l'échelle

de l'inclusion fluide. Les concentrations en terres rares des minéraux associés à la minéralisation, et notamment de l'uraninite ainsi que les autres minéraux porteurs de terres rares pourrait être comparés à celles obtenues sur inclusions fluides. En parallèle, un travail expérimental pour quantifier le fractionnement des terres rares entre fluide et uraninite pourrait permettre d'aller plus loin dans l'interprétation des données géochimiques. Ce travail serait novateur et important pour l'avancée dans la compréhension de la formation des gisements d'uranium.

Annexe

Origin of uranium deposits revealed by their rare earth element signature

Julien Mercadier,¹ Michel Cuney,¹ Philippe Lach,¹ Marie-Christine Boiron,¹ Jessica Bonhoure,^{1,2} Antonin Richard,¹ Mathieu Leisen¹ and Philippe Kister¹

¹G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, F-54506 Vandœuvre lès Nancy, France; ²Present address: Institut Polytechnique LaSalle Beauvais, 19 rue Pierre Wagué, B.P. 30313, F-60026 Beauvais, France

ABSTRACT

Uranium deposits form in a wide range of geological settings, including deep magmatic to surficial conditions, and range in age from Archaean to recent. These temporal and spatial variations have given rise to an extreme diversity of ore deposits. However, understanding their conditions of formation has remained challenging. This article reports rare earth element (REE) abundances, measured by microbeam methods in uranium oxides, for a series of worldwide uranium occurrences. The REE patterns are very specific to each deposit type and directly reflect the conditions of their

genesis. We propose an evaluation of the first-order parameters controlling the REE behaviour in each mineralised system. This study demonstrates that the REE pattern is the most efficient tool for constraining the geological models of uranium deposits and for genetically discriminating new uranium discoveries. This approach may form the starting point for a new procedure in the fight against nuclear trafficking.

Terra Nova, 23, 264–269, 2011

Introduction

Uranium ores are the indispensable raw material for nuclear fuel preparation and are currently heavily prospected. Unlike the majority of metals, the metallogeny of uranium is specifically characterised by an extreme diversity of deposits that are directly related to the various conditions under which U deposits formed in geological environments (Cuney, 2009). More than 800 uranium deposits are identified globally and at least 16 deposit types are referenced by the International Atomic Energy Agency (IAEA, 2009). The current classifications, however, do not provide meaningful indications to understand the formation of uranium deposits and, thus, to genetically discriminate them. Furthermore, to date, no link between uranium oxide geochemistry and the genetic conditions for uranium oxide formation has been clearly established.

Uranium oxides, ideally UO_2 , termed uraninite or pitchblende for the high temperature and colloform low temperature varieties, respectively, are the most common and abundant

components of uranium ores. They incorporate variable quantities of trace elements during their crystallisation, possibly demonstrating the diversity of the physical–chemical characteristics (e.g. temperature or fluid composition) of the mineralising fluids (Janeczek and Ewing, 1992). However, the composition of the uranium oxides (primary plus radiogenic elements) is frequently modified by post-depositional re-equilibration with later fluids under variable physical–chemical conditions (Alexandre and Kyser, 2005), thus limiting the accuracy of U, O or Pb isotope ratios and U–Th–Pb ages (Fayek et al., 2002; Brennecka et al., 2010) as a tool to discriminate uranium deposit types. An underexplored, but potentially powerful tool to understand the formation of uranium deposits is the rare earth element (REE) composition of U-oxides. Indeed, the fractionation of REEs is particularly interesting in uranium oxides, because they are less sensitive to redox changes and their ionic radii (1.16–0.977 Å) are close to that of U^{4+} (1 Å) in eightfold coordination (Shannon, 1976), which allows them to easily substitute for U with only minor modification by post-crystallisation events.

Previous developments and considerations

Pioneer determinations of REE contents within uranium oxides (Fryer

and Taylor, 1987; Pagel et al., 1987; Maas and McCulloch, 1990; Hidaka et al., 1992; Hidaka and Gauthier-Lafaye, 2001), although highly promising, were limited by: (i) the small number of uranium deposit types considered; (ii) the small number of analyses available for each deposit type; (iii) the sensitivity and accuracy of REE analyses due to technical limitations; (iv) the lack of discrimination between altered and unaltered zones in the studied samples; and (v) the lack of genetic constraints on the studied deposits.

Decisive advances in REE analysis in uranium oxides have resulted from the recent development of microbeam analysis by secondary ion mass spectrometry (SIMS; Bonhoure et al., 2007). In the present article, further improvements by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) analysis are presented. The full analytical details for this technique are given elsewhere (see Supplementary Material). Compared to previously used techniques, LA-ICPMS allows fast analysis of areas down to a diameter of 51 µm, at a much faster rate, and without interferences between REEs (Figure S1). The application of these microbeam methods (SIMS and LA-ICPMS) now allows the creation of a large and robust database of REE distribution in uranium oxides from major deposit types whose genetic conditions are

Correspondence: Dr Julien Mercadier, G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes, B.P. 239, F-54506 Vandœuvre lès Nancy, France. Tel.: + 33 3 83 68 47 51; fax: + 33 3 83 68 47 01; e-mail: julien.mercadier@g2r.uhp-nancy.fr

reasonably well constrained. This database can help to evaluate the first-order parameters controlling the REE abundances in each mineralised system, and will allow the use of REEs as a tool for metallogenic discrimination of uranium provinces.

Results

Sixty-six REE analyses of uranium oxides (Table S1) have been performed by SIMS and LA-ICP-MS (Table S2). The samples are from 18 uranium occurrences worldwide (Fig. 1), including world class uranium deposits and covering the six major deposit types that represent 55% of the world uranium resource (IAEA, 2009): intrusive, synmetamorphic, unconformity-related, vein-type, roll-front and volcanic-related. For each individual sample, the analysed areas were stringently selected after petrographic study, analysis by scanning electron microscopy (SEM), electron microprobe (EMP) and U/Pb dating by SIMS. This intensive preliminary work permits the precise identification of zonings, overgrowths and/or post-depositional alterations at the micrometre scale (Fig. 2). Only the most homogeneous and the best

preserved earliest generation of uranium oxides characterising each occurrence was used in the determination of the primary REE signature of the mineralising system.

Each uranium deposit type is remarkably characterised by a specific chondrite-normalised REE pattern (Fig. 3), regardless of the age and the geodynamic context of each deposit type. The distinctive REE signature in uranium oxides is directly related to the variability of the mineralising processes and geological settings between uranium deposit types (Table S1). Although the REE behaviour in each mineralising system is not yet fully constrained, the following preliminary interpretations on the origin of distinctive REE patterns can be proposed (Fig. 4).

Controls on REE incorporation in uranium oxides

At temperatures > 350 °C, the dilatational nature of the uraninite structure allows the incorporation of large amounts of REEs without fractionation (SLREE/SHREE = 1, intrusive and synmetamorphic deposits), resulting in a flat REE pattern, and a strong negative Eu anomaly reflecting

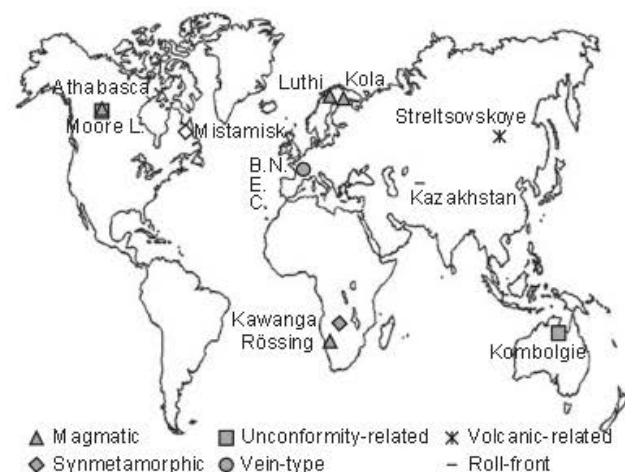


Fig. 1 Geographical location of the different studied uranium deposits. The deposits are classified function of their type (IAEA, 2009). Athabasca and Kombolgie on the map refer respectively to Athabasca and Kombolgie basin deposits, respectively (see Table 1 in Supplementary Material). Moore Lake is a magmatic uranium occurrence within the basement rocks below the Athabasca Basin.

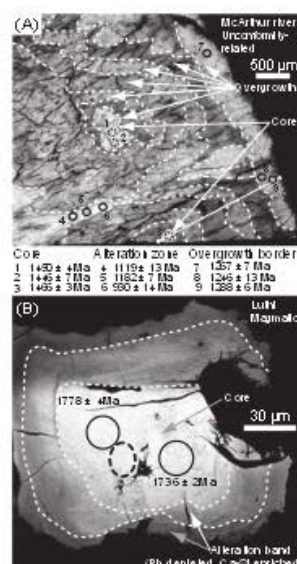


Fig. 2 Back-scattered electron mode images of McArthur River, Canada (A) and Luthi, Finland (B) uranium oxides (brightness correlates with content in radiogenic lead). REE concentrations were measured by SIMS in core zones (dashed circles), following a drastic selection including electron microprobe profiles (white line) and U/Pb dating (full circles) to avoid alteration zones (in A and B) and late overgrowths (in A). In A, U/Pb dating and REE analysis were achieved at the same location (1, 2 and 3). The ages correspond to $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{Pb}$ ages.

early fractionation of plagioclase in the silicate melt for intrusive deposits (Cuney, 2010). Below 350 °C, the total REE content decreases and a fractionation occurs between REEs due to the crystallographic control of the mineral structure, with preferential incorporation of REEs having a ionic radii close to that of U^{4+} (Tb–Er), leading to a bell shape REE pattern centred on Tb to Er. A possible Eu anomaly is visible for some deposit types (synmetamorphic and vein-type for example) and was caused by the reducing conditions during the precipitation of the uranium oxides. However, processes other than pure crystallographic control also influence REE incorpora-

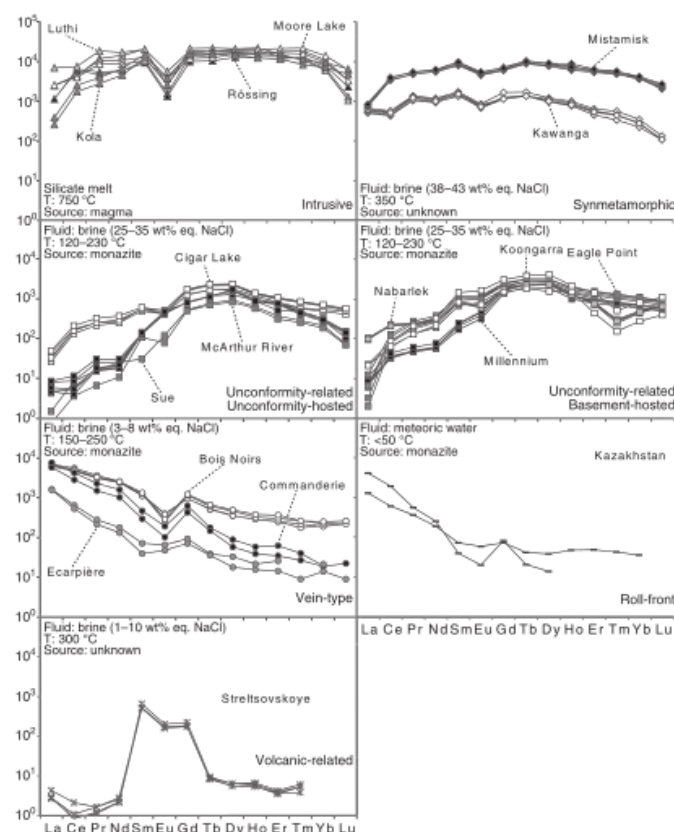


Fig. 3 Chondrite-normalised rare earth element patterns for uranium oxides from six different types of uranium occurrences. For each type, three key genetic parameters are highlighted: nature of the mineralising fluid (Fluid), temperature of ore formation (T) and source of the REE (Source). The given REE source is the proposed-to-be dominant source. The genetic parameters are from references summarised in Table 1 (Electronic Supplementary Material). See Table 2 (Electronic Supplementary Material) for analytical data. For SIMS analysis, Gd and Yb values are calculated from: $Gd^* = 1/3^*Sm + 2/3^*Tb$, $Yb^* = 0.5^*Tm + 0.5^*Lu$ (see Fig. 1 in Electronic Supplementary Material for explanation). Chondrite values are from Anders and Grevesse (1969).

tion in hydrothermal deposits. For unconformity-related deposits, LREE integration into the U-oxide structure is attenuated by the crystallisation of co-genetic LREE-rich Al-Phosphate-Sulphate (APS) minerals (Gaboriau et al., 2007), which preferentially partition the LREE (Fig. 5), leading to LREE-depleted asymmetric bell shape patterns. For vein-type and roll-front deposits, REE abundances in the uranium oxides are highly fractionated and their REE patterns, irrespective of the temperature, mimic those of the host rocks (Fig. 5). This indicates the

dominance of a control by the REE source despite the different geological conditions for both deposit types. In addition, no major fractionation occurs during source leaching, REE transport and uranium oxide crystallisation. This REE behaviour is also exhibited by Variscan fluorite deposits that are contemporaneous with the vein-type deposits described herein (Schwinn and Markl, 2005) and in current geothermal systems (Van Middelworth and Wood, 1998; Lewis et al., 1998; Fig. 5). The conditions that define a transition between crys-

tallographic-controlled (unconformity-related and synmetamorphic types) and source-controlled (vein and roll-front types) REE patterns in hydrothermal uranium deposits are unclear. Indeed, unconformity-related, vein type and roll-front deposits share relatively low to moderate formation temperature and a common REE source (i.e. monazite). These common characteristics should prefigure similar REE patterns for the three types, which is not the case. However, unconformity-related and synmetamorphic deposits are both formed

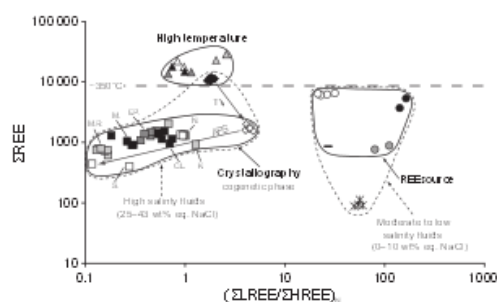


Fig. 4 Rare earth element abundance (RREE) vs. RREE fractionation ($(\text{RLREE}/\text{RHREE})_{\text{U}}$) for analyses presented in Fig. 2 (same symbols used in both figures). RREE and $(\text{RLREE}/\text{RHREE})_{\text{U}}$ values are shown in Table 2 (Electronic Supplementary Material). The main parameters controlling REE content in the uranium oxides for each deposit type are highlighted (bold italic name and black line). REE abundance in hydrothermal deposit reflects the salinity of the ore fluid (small dashed lines). No REE fractionation ($\text{RLREE}/\text{RHREE} = 1$) is seen in deposits which formed at $T > 350^\circ\text{C}$ (big dashed line). Below this temperature, the crystallinity of uranium oxides is a key parameter. For synmetamorphic and unconformity-related deposits, the REE contents are also dependent of the crystallisation of co-genetic phase (APS). For vein-type and roll-front deposits, the REE source controls the REE pattern (see text for explanation). S.: Sue, M.R.: McArthur River, M.: Millennium, E.P.: Eagle Point, N.: Nabarlek, K.: Koongarra, C.L.: Cigar Lake.

from highly saline brines (25–43 wt% eq. NaCl) while vein-type and roll-front deposits form from relatively low salinity fluids (0–8 wt% eq. NaCl). Therefore, the fluid salinity appears to have a strong but still poorly constrained impact on REE fractionation from source leaching, and during REE transport and U-oxide deposition. One of the main questions is the role played by the ligands, especially chlorine in highly saline fluids. None of the above-mentioned parameters can be reasonably proposed to explain the REE patterns of volcanic-related deposits which are characterised by a relative anomalous enrichment of the second REE tetrad (Masuda et al., 1987; McLennan, 1994).

Although a thorough understanding of REE fractionation in U-oxides would require the analysis of REEs in the ore fluid coupled with extensive experimental and thermodynamic data, as for other metals (Lottermoser, 1992), the REEs through their highly specific modes of incorporation provide a key for their metallogenetic discrimination of uranium deposits. Indeed, unlike zircons (Hoskin and Ireland, 2000), the variability of the genetic conditions related to the formation of each deposit type yields characteristic signatures for uranium oxides. Two

deposits having the same REE pattern are thus characterised by having similar genetic conditions. This result provides a crucial contribution to the controversial genetic model of the giant Canadian and Australian unconformity-related uranium deposits, the world's largest high grade uranium deposits (Kyser and Cuney, 2008). Similar REE patterns have been obtained in the present study for basement- and sandstone-hosted deposits from the two districts, clearly indicating similar genetic conditions and, therefore, a unique genetic model. This conclusion contrasts with the currently accepted genetic model which proposes a difference in the uranium oxide formation conditions for both sub-types. Until now, two fluid flow models have been proposed for the genesis of U deposits in the Athabasca Basin (described in Fahey and Kyser, 1997 and Kyser and Cuney, 2008). This genetic contrast is mainly based on bulk REE contents in uranium oxides chips (Fahey and Kyser, 1997). In the first model proposed for basement-hosted deposits, oxidising basin-derived brines interact with basement lithologies, resulting in alteration haloes and the reduction of U(VI). In the second model, invoked for unconformity-hosted deposits, the basinal brines

behave similarly to the first model, but the reduction of U(VI) is due to mixing between the brines and a reducing basement-derived fluid. The REE content difference between both sub-types resulted in fact from the analysis, by these authors, of recent products of remobilisation of the primary mineralisation by cold oxidising meteoric water (Mercadier et al., 2011) in sandstone-hosted deposits. The approach described in the present study is also particularly suited to resolve ambiguities for other controversial metallogenic provinces, such as the world-class Au-U deposits of the Witwatersrand Supergroup (South Africa), for which a detrital or hydrothermal origin of metals is vigorously debated (Mier et al., 2009). If the uraninites within these sedimentary basins are mostly detrital and originated from the erosion of the surrounding Archean magmatic rocks, the uranium oxides should have a flat REE pattern as described herein for magmatic uranium oxides.

The examples above demonstrate that the proposed microbeam methodologies, which permit very fast and simple analysis on micro-sized zones, are especially suitable for application during exploratory phases, being of primary help in determining the deposit types and thus optimising exploration strategies to newly discovered uranium occurrence.

Development perspectives for forensic purpose

To limit the proliferation of uranium trafficking, the identification of the origin of nuclear material is a major concern for the forensic community (Pajo et al., 2001; Brennecka et al., 2010; Fahey et al., 2010). One of the keys in the fight against illegal nuclear trafficking is to provide markers that unambiguously identify the source of the uranium samples. As demonstrated in our study, the REE composition is one of the most powerful tools to distinguish the uranium deposit type from which a uranium oxide comes from. This approach, combined with isotope studies previously used or proposed (Pajo et al., 2001; Brennecka et al., 2010; Fahey et al., 2010), may become the starting point for a new procedure in nuclear forensics analysis. Future work in this field would be to test the REE signa-

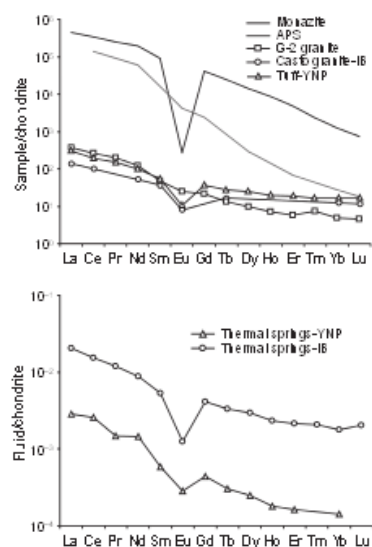


Fig. 5 Examples of chondrite-normalised rare earth element patterns of monazite mineral (Monazite), hydrothermal Al-phosphate-sulfate minerals (APS), felsic igneous rocks (upper part) and fluids from geothermal systems (Thermal springs, lower part). REE patterns of fresh igneous rocks (Tuff, G-2 and Casto granites) are controlled by monazite. Note the similar REE pattern of the two geothermal fluids and their igneous host rocks, indicating the lack of REE fractionation between REE during hydrothermal processes, as proposed in the present study for vein-type and roll-front uranium deposits. The crystallisation of APS, light REE-rich co-genetic mineral of uranium oxides in unconformity-related deposits, could explain the light REE-depleted spectra of the uranium oxides from these deposits. IB: Idaho batholith (Van Middlesworth and Wood, 1998), YNP: Yellowstone National Park (Lewis et al., 1998). References for the REE spectra are given in Electronic Supplementary Material. G-2: USGS granite reference material. Chondrite values are from Anders and Grevesse (1989).

ture of the uranium concentrates after uranium mining and milling operations, and to compare it with the original deposit signature.

Conclusions

This study clearly demonstrates that the uranium oxides have REE abundances directly dependant of the geological conditions linked to uranium oxide formation. The uranium oxide REE patterns are a key for a definition of meaningful genetic models. The application of this method to all known uranium deposit types, coupled with conventional isotopic techniques, will therefore greatly improve the understanding of the geology of this complex metal and will help in the discovery of new uranium deposits.

Acknowledgements

We thank CNRS and AREVA for financial support, AREVA for scientific discussions and AREVA and Cameco for sampling collaboration. M. Cathelineau, P. Boulvais, I.R. Annesley and R.G. Skirrow for fruitful discussions. The authors thank G. Callas, B. Lehmann, H. Hidaka, A. McCready and an anonymous reviewer for their constructive comments and editorial handling.

References

- Alexandre, P. and Kyser, T.K., 2005. Effects of cationic substitutions and alteration in uraninite, and implications for the dating of uranium deposits. *Can. Mineral.*, 43, 1005–1017.
- Anders, E. and Grevesse, N., 1989. Abundances of the elements: meteoritic and

- solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53, 197–214.
- Bonhoure, J., Kister, P., Cuney, M. and Delouie, E., 2007. Methodology for rare earth element determinations of uranium oxides by ion microprobe. *Geostan. Geoanal. Res.*, 31, 209–225.
- Brennecka, G.A., Borg, L.E., Hutcheon, I.D., Sharp, M.A. and Anbar, A.D., 2010. Natural variations in uranium isotopes of uranium ore concentrates: understanding the $^{238}\text{U}/^{235}\text{U}$ fractionation mechanism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 291, 228–233.
- Cuney, M., 2009. The extreme diversity of uranium deposits. *Miner. Deposita*, 44, 3–9.
- Cuney, M., 2010. Evolution of uranium fractionation processes through time: driving the secular variation of uranium deposit types. *Econ. Geol.*, 105, 563–669.
- Fahey, A.J., Ritchie, N.W.M., Newbury, D.E. and Small, J.A., 2010. The use of lead isotopic abundances in trace uranium samples for nuclear forensics analysis. *J. Radioanal. Chem.*, 284, 575–581.
- Fayek, M. and Kyser, T.K., 1997. Characterization of multiple fluid-flow events and rare-earth element mobility associated with formation of unconformity-type uranium deposits in the Athabasca Basin, Saskatchewan. *Can. Mineral.*, 35, 627–658.
- Fayek, M., Harrison, T.M., Ewing, R.C., Grove, M. and Coath, C.D., 2002. O and Pb isotopic analyses of uranium minerals by ion microprobe and U–Pb ages from the Cigar Lake deposit. *Chem. Geol.*, 185, 205–225.
- Fryer, B.J. and Taylor, R.P., 1987. Rare earth elements distributions in uraninites: implications for ore genesis. *Chem. Geol.*, 63, 101–108.
- Gaboreau, S., Cuney, M., Quirt, D., Beaufort, D., Patrier, P. and Mathieu, R., 2007. Significance of aluminium phosphate-sulfate minerals associated with U unconformity-type deposits: the Athabasca basin, Canada. *Am. Mineral.*, 92, 267–280.
- Hidaka, H. and Gauthier-Lafaye, F., 2001. Neutron capture effects on Sm and Gd isotopes in uraninites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 941–949.
- Hidaka, H., Holliger, P., Shimizu, H. and Masuda, A., 1992. Lanthanide tetrad effect observed in the Oklo and ordinary uraninites and implication for their forming processes. *Geochem. J.*, 26, 337–346.
- Hoskin, P.W.O. and Ireland, T.R., 2000. Rare earth element chemistry of zircon and its use as a provenance indicator. *Geology*, 28, 627–630.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 2009. *World Distribution of*

- Uranium Deposits (UDEPO) with Uranium Deposits Classification. IAEA-TECHDOC-1629, 117 pp. IAEA, Vienna.
- Janeček, J. and Ewing, R.C., 1992. Structural formula of uraninite J. Nucl. Mater., 190, 128–132.
- Kyser, T.K. and Cuney, M., 2008. Unconformity-related uranium deposits. In: Recent and Not-So-Recent Developments in Uranium Deposits and Implications for Exploration (M. Cuney and T.K. Kyser, eds), Mineral. Assoc. Can. Short Course Ser., 39, 161–219.
- Lewis, A.J., Komninou, A., Yardley, B.W.D. and Palmer, M.R., 1998. Rare earth element speciation in geothermal fluids from Yellowstone National Park, Wyoming, USA. Geochim. Cosmochim. Acta, 62, 667–663.
- Lottermoser, B.G., 1992. Rare earth elements and hydrothermal ore formation processes. Ore Geol. Rev., 7, 25–41.
- Maas, R. and McCulloch, M.T., 1990. A search for fossil nuclear reactors in the Alligator River Uranium Field, Australia: constraints from Sm, Gd and Nd isotopic studies. Chem. Geol., 88, 301–315.
- Masuda, A., Kawakami, O., Dohmoto, Y. and Takaneta, T., 1987. Lanthanide tetrad effects in nature: two mutually opposite types. W and M. Geochim. J., 13, 19–22.
- McLennan, S.M., 1994. Rare earth element geochemistry and the "tetrad" effect. Geochim. Cosmochim. Acta, 58, 2025–2033.
- Meier, D.L., Heinrich, C.A. and Watts, M.A., 2009. Mafic dikes displacing Witwatersrand gold reefs: evidence against metamorphic hydrothermal ore formation. Geology, 37, 607–610.
- Mercadier, J., Cuney, M., Cathelineau, M. and Lacroix, M., 2011. U redox fronts and kaolinisation in basement-hosted unconformity-related U ores of the Athabasca Basin (Canada): late U remobilisation by meteoric fluids. Miner. Deposita, 46, 105–135.
- Pagel, M., Pinte, G. and Rotach-Toulhoat, N., 1987. The rare earth elements in natural uranium oxides. Monogr. Ser. Miner. Dep., 27, 81–85.
- Pajo, L., Mayer, K. and Koch, L., 2001. Investigation of the oxygen isotopic composition in oxidic uranium compounds as a new property in nuclear forensic science. Fresen. J. Anal. Chem., 371, 348–352.
- Schwinn, G. and Markl, G., 2005. REE systematics in hydrothermal fluorite. Chem. Geol., 216, 225–248.
- Shannon, R.D., 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallogr. A, 32, 751–767.
- Van Middlesworth, P.E. and Wood, S.A., 1998. The aqueous geochemistry of the rare earth elements and yttrium. Part 7. REE, Th and U contents in thermal springs associated with the Idaho batholith. Appl. Geochem., 13, 861–884.

Received 1 March 2011; revised version accepted 5 May 2011

Supporting Information

Additional Supporting Information may be found in the online version of this article:

Table S1. Description of the uranium occurrences studied for REE chemistry determination.

Table S2. SIMS and LA-ICPMS results for the REE chemistry determination of the studied uranium oxides (results in p.p.m.).

Figure S1. Comparison of the chondrite-normalised rare earth element patterns for uranium oxides from unconformity-related deposits obtained by the previous methods (Fryer and Taylor, 1987; Pagel et al., 1987; Maas and McCulloch, 1990) and the punctual secondary ion mass spectrometry (SIMS) and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICPMS) methods developed for this study.

Please note Wiley-Blackwell are not responsible for the content or functionality of any supporting materials supplied by the authors. Any queries (other than missing material) should be directed to the corresponding author of the article.

B Laser à excimère

Le laser excimère ou exciplexe est un laser de type ultraviolet. Il est couramment utilisé dans des domaines très variés tels que la géologie, la chirurgie oculaire, la biologie, l'industrie des semi-conducteurs...

Un excimère est un dimère stable à l'état excité et se dissociant à l'état fondamental. Le phénomène de dissociation de l'état fondamental empêche l'absorption des photons émis par l'état excité. Ceux-ci sont ainsi multipliés.

Ces lasers se composent généralement d'un gaz rare (Ar, Kr, Xe) mélangé à un halogène (F ; Cl, Br, I). Sous l'effet d'une stimulation électrique une molécule biatomique excitée de type Gaz rare-Halogène va se créer. Lors du retour à l'état fondamental, un rayonnement laser de longueur d'onde déterminée par les éléments présents dans la molécule diatomique va être émis (Tableau a).

Excimère Longueur d'onde	
Ar ₂ *	126 nm
Kr ₂ *	146 nm
Xe ₂ *	172 nm
	175 nm
Exciplexe	
NeF*	108 nm
ArF*	193 nm
KrF*	248 nm
XeF*	351 nm
KrCl*	222 nm
ArCl*	308 nm
XeCl *	
XeBr*	282 nm

Tableau a : Longueur d'onde pour les différents lasers excimères et exciplexes existants. (Source : Wikipédia)

Ce type de laser permet de créer des ruptures dans les liaisons moléculaires à l'interface surface des matériaux-pulse laser conduisant à l'ablation de la matière. Le laboratoire G2R s'est doté d'un laser exciplexe ArF dont la longueur d'onde 193 nm est dans l'ultraviolet.

C Fonctionnement et protocole de LA-ICPMS

C.1 Guide de démarrage de LA-ICP-MS

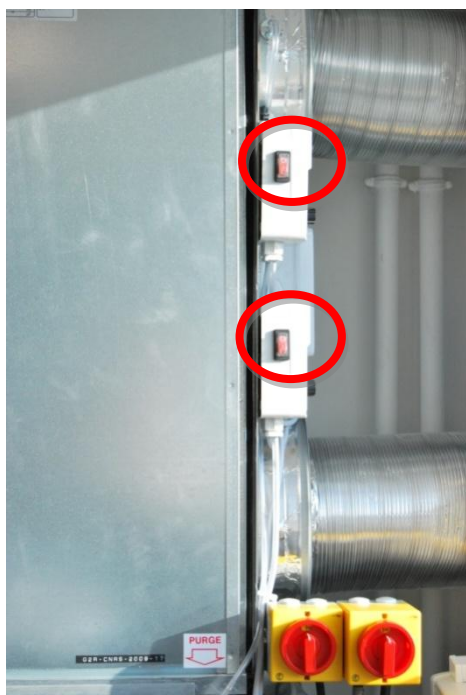
I) Mise en route de LA-ICP-MS

a) Mise en route de l'extraction des gaz

La mise en route de l'extraction des gaz se fait en deux étapes. La première consiste à mettre en position 1 le bouton se situant sur le panneau de contrôle derrière la porte d'entrée (photo ci-dessous). Ceci entraîne l'allumage de l'extraction des gaz pour le laser (ArF). Les réglages d'intensités (fréquence 35.61Hz) ayant été déjà effectués, il ne faut toucher à aucun autre bouton.



La deuxième étape consiste au démarrage de l'extraction des gaz de l'ICP-MS (Ar, H₂, He).



Il suffit pour cela, de mettre sur la position 1 les deux boutons (cf photo ci-contre) se trouvant sur l'extracteur près de la fenêtre.

b) Ouverture des vannes de gaz

Une fois l'étape de l'extraction des gaz effectuée, on ouvre les vannes de gaz. Pour une utilisation standard de LA-ICP-MS, il est nécessaire d'ouvrir les quatre vannes (photo ci-dessous). Tourner les robinets dans le sens inverse des aiguilles d'une montre jusqu'à leur maximum. La pression de l'Ar doit se mettre automatiquement à 7 bars.



Robinets

Détendeurs

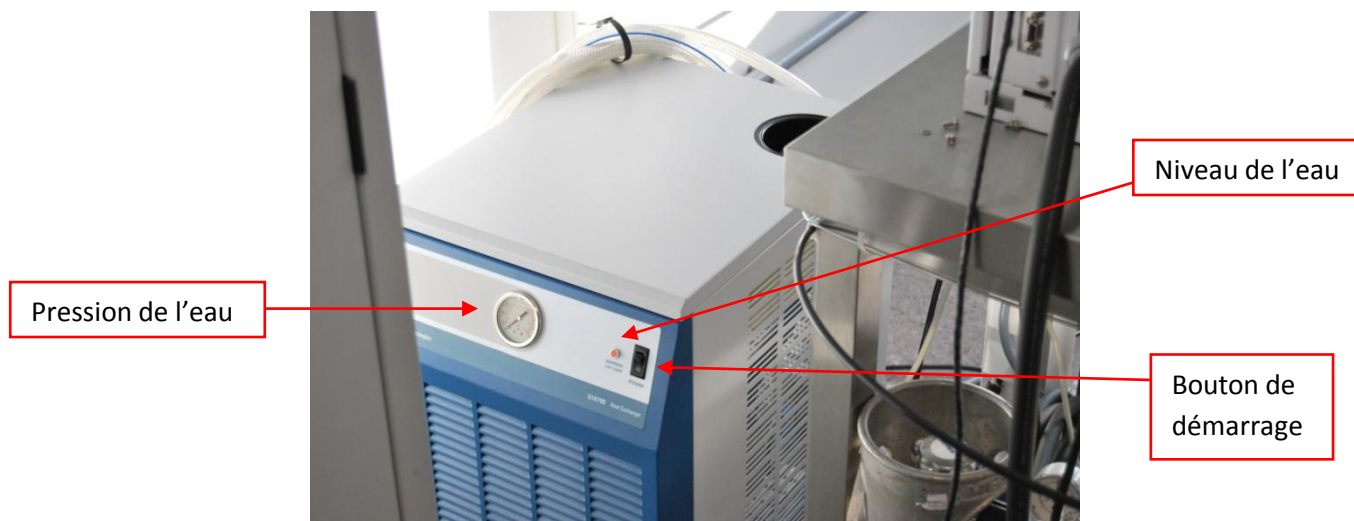
A NE PAS TOUCHER

Contrôle des quantités de gaz restant dans les bouteilles (FLOALARM)

Si vous rencontrez des problèmes de pour allumer l'ICP-MS (pression d'Ar trop faible), allez voir un responsable. Si un voyant du FLOALARM s'allume (rouge plus vif), une bouteille de gaz est presque vide. Aller voir un responsable et notifier le.

c) Mise en route du refroidissement liquide

Un refroidissement liquide est nécessaire pour assurer le bon fonctionnement de la torche à plasma et donc de l'ICP-MS.



Le bouton de démarrage doit être mis en position 1 (photo ci-dessus). Si le voyant du niveau d'eau s'allume, Il faut vérifier le niveau à l'arrière. Ensuite, il faut rajouter de l'eau distillée (pour éviter la prolifération d'algues). La pression doit être au minimum de 30psi, pour avoir un flux d'eau suffisant pour refroidir la torche à plasma. En cas de problème de niveau ou de pression, allez voir un responsable.

d) Mise en route du laser

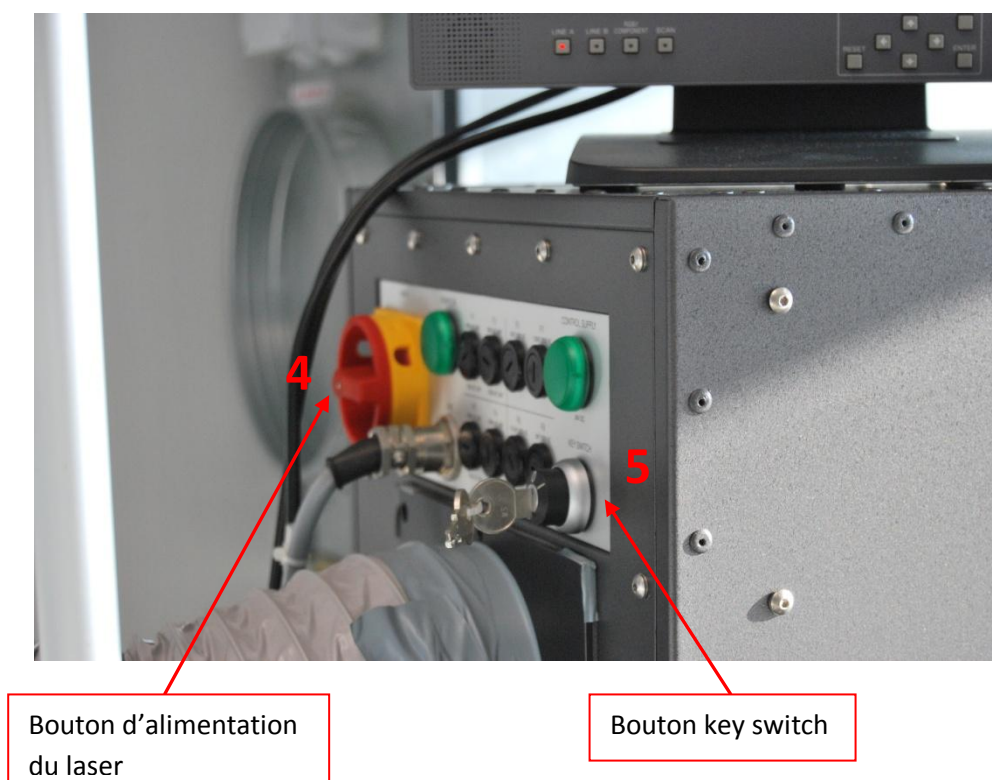
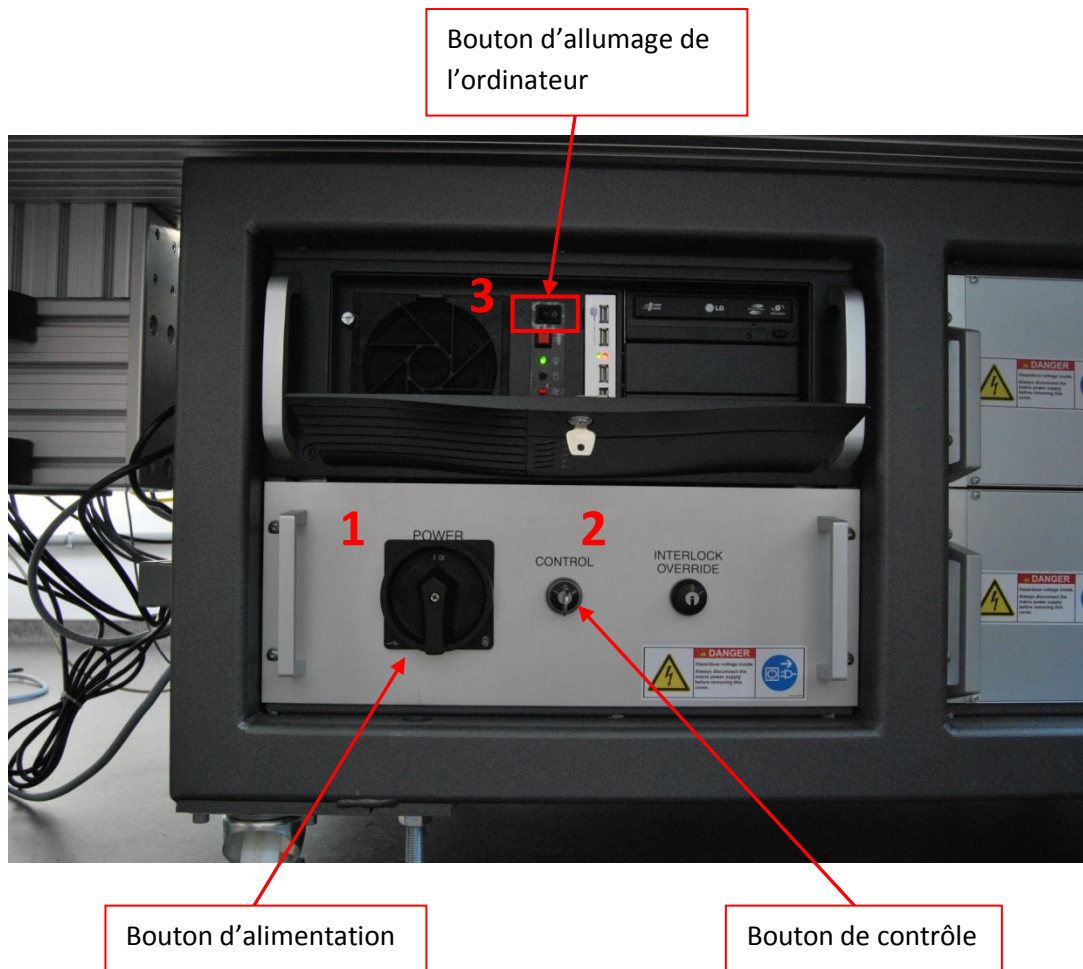
La mise en route du laser nécessite de suivre cinq étapes dans l'ordre (pour éviter tout risque de surtension).

1 : Tout d'abord, il faut mettre sur ON le bouton d'alimentation (cf photographie page suivante).

2 : Ensuite, il faut tourner la clé du bouton contrôle sur II (un click se fera entendre).

3 : Puis, allumer l'ordinateur. Pour cela, il suffit d'appuyer sur le bouton.

Enfin, les deux dernières étapes se situent à l'arrière du laser. **4** : Il faut d'abord mettre en position ON le bouton d'alimentation de la génératrice du laser. **5** : Puis, tourner la clé Key switch vers la droite sur la position I.



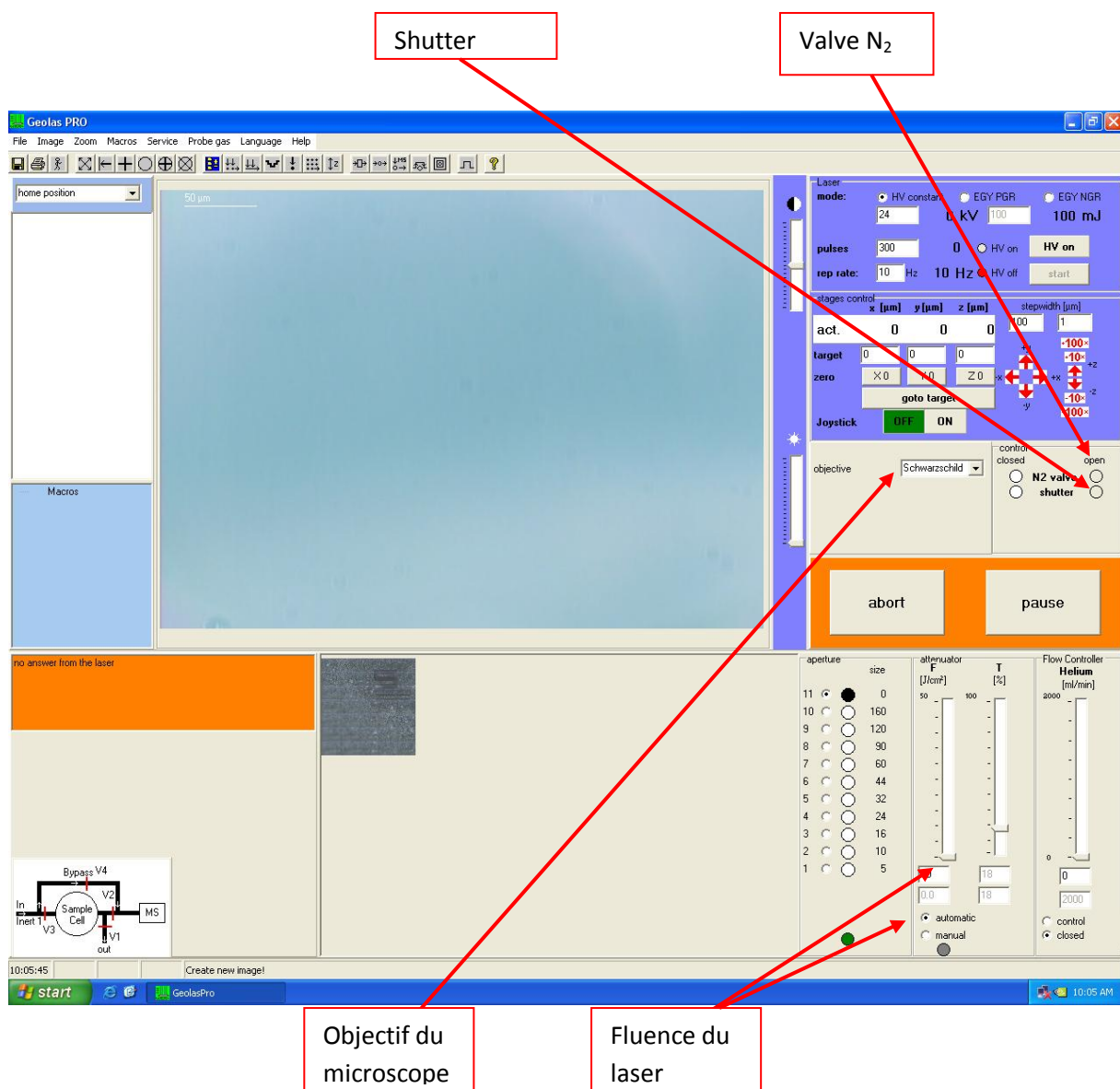
e) Flux dans la cellule d'ablation

Il est nécessaire avant de mettre en route le plasma, d'avoir un flux dans la cellule d'ablation pour éviter de couper brutalement le plasma quand on va augmenter le flux. Il faut mettre le flux le plus bas possible pour ne pas étouffer le plasma : environ 20ml/min.

The screenshot shows the Geolas PRO software interface. The top menu bar includes File, Image, Zoom, Macros, Service, Probe gas, Language, and Help. The main window is divided into several sections:

- Laser mode:** Includes settings for HV constant, EGY PGR, and EGY NGR. The HV on button is highlighted by a red callout box labeled "Bouton de mise en route du laser".
- stages control:** Includes fields for x, y, z coordinates and stepwidth. The goto target button is visible.
- Joystick:** Includes ON and OFF buttons.
- objective:** Includes a dropdown menu for Schwarzschild and control closed/open buttons.
- Flow Controller:** Includes a Helium flow rate slider and a control closed button. A red callout box points to this section, labeled "Contrôle du flux dans la cellule d'ablation".
- Error window:** An orange window in the bottom left corner, labeled "no answer from the laser", is highlighted by a red callout box labeled "Fenêtre d'erreurs".

Un compte à rebours va commencer dans la fenêtre d'erreur si toutes les étapes précédentes ont bien été réalisées. Il est nécessaire d'attendre que ce compte à rebours arrive à 0 avant d'allumer le laser (bouton HV on). C'est le temps de « pré-chauffage » du laser.



Avant de pouvoir faire une analyse, il faut ouvrir la vanne N₂. Appuyer sur le bouton open à côté de N2 Valve. L'azote va ainsi pouvoir nettoyer le chemin optique durant toute l'ablation. Le flux doit être compris entre 2 et 3 lpm (cf photographie ci-dessous). Laisser 10-15 minutes avant de lancer la première ablation.



Ensuite, il faut choisir la bonne fluence (J/cm^2). Il faut se placer en automatique et entrer une valeur, typiquement on utilise $10\text{J}/\text{cm}^2$. Si l'on veut mettre une valeur plus importante, aller voir le responsable car risque de détérioration de l'objectif du microscope.

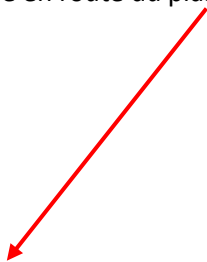
Il faut également ouvrir le shutter avant l'ablation. Le shutter est une sécurité permettant de bloquer le laser à la sortie du générateur ArF.

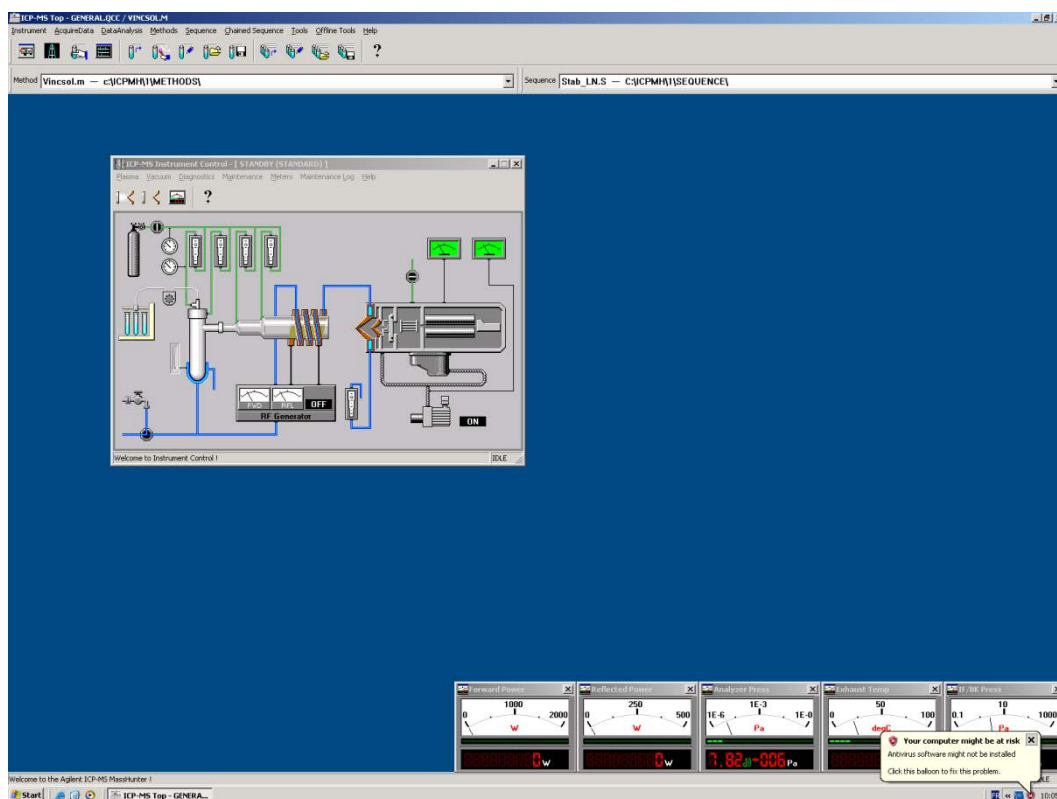
Enfin, **Il faut faire attention à l'objectif du microscope. L'objectif Schawrzchild (x 25) est le seul apte à supporter le faisceau laser**

f) Mise en route du plasma

Allumer l'ordinateur connecté à l'ICP-MS. Il n'y a pas de mot de passe à entrer. Ensuite ouvrir ICP-MS TOP. Une fenêtre, où tous les mécanismes de l'ICP-MS sont visibles, s'ouvre (cf page suivante).

Pour la mise en route du plasma, il suffit d'aller sur PLASMA puis sur PLASMA ON





En cas de problème à l'allumage, aller voir un responsable.

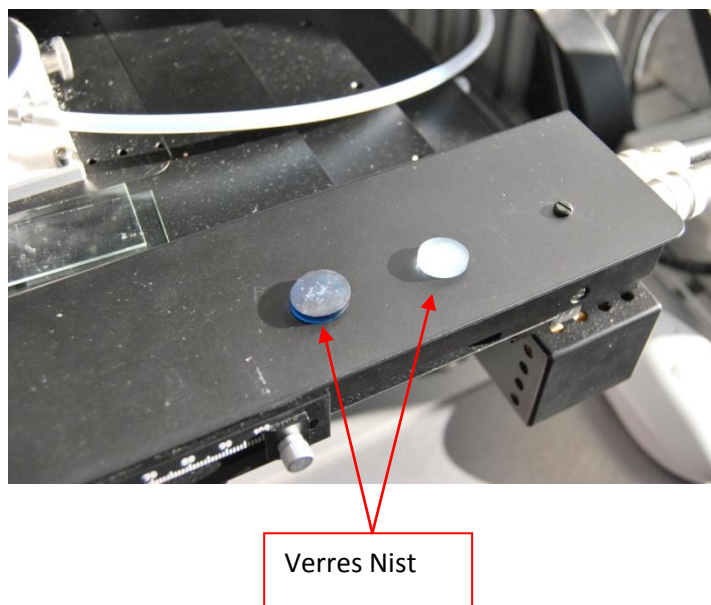
Maintenant, on peut augmenter le flux dans la cellule d'ablation jusqu'à la valeur optimale.

AVANT TOUTES ANALYSES, ATTENDRE TRENTE MINUTES. TEMPS NECESSAIRES A LA STABILISATION DU PLASMA.

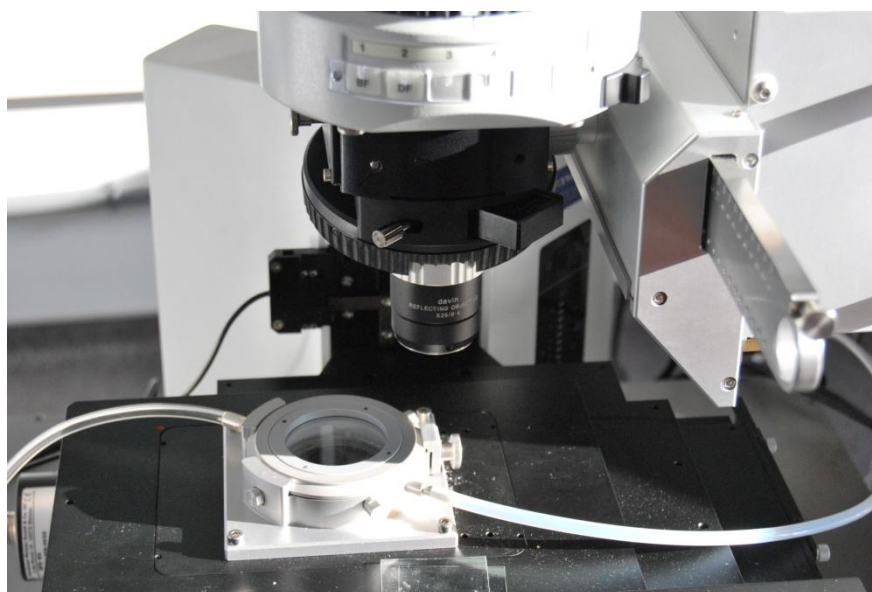
C.2 Acquisition de données à LA-ICP-MS

1) Les standards externes

Différents types de standards externes existent suivant l'échantillon analysé. L'intérêt étant de diminuer au maximum les effets de matrice et ainsi d'obtenir la concentration la plus précise possible. Dans ce guide, un seul exemple sera présenté (verres Nist 610 et 612 : utilisés le plus fréquemment pour l'étude d'inclusions fluides). Le protocole expérimental et la méthode d'acquisition des données restent les mêmes pour les autres standards externes.



Les standards sont à placer dans la cellule d'ablation (cf photographie ci-dessous). L'ouverture et la fermeture de la cellule se fait à l'aide d'une vis. **Attention, il faut manipuler délicatement la partie supérieure de la cellule d'ablation (cette pièce est onéreuse).** La fermeture doit se faire doucement pour éviter tout envoi de grande quantité d'oxygène qui coupe brutalement le plasma.



Il est conseillé de passer toutes les heures ou deux heures environ un standard pour pouvoir corriger toute dérive instrumentale au cours de la journée.

b) Les méthodes d'acquisition

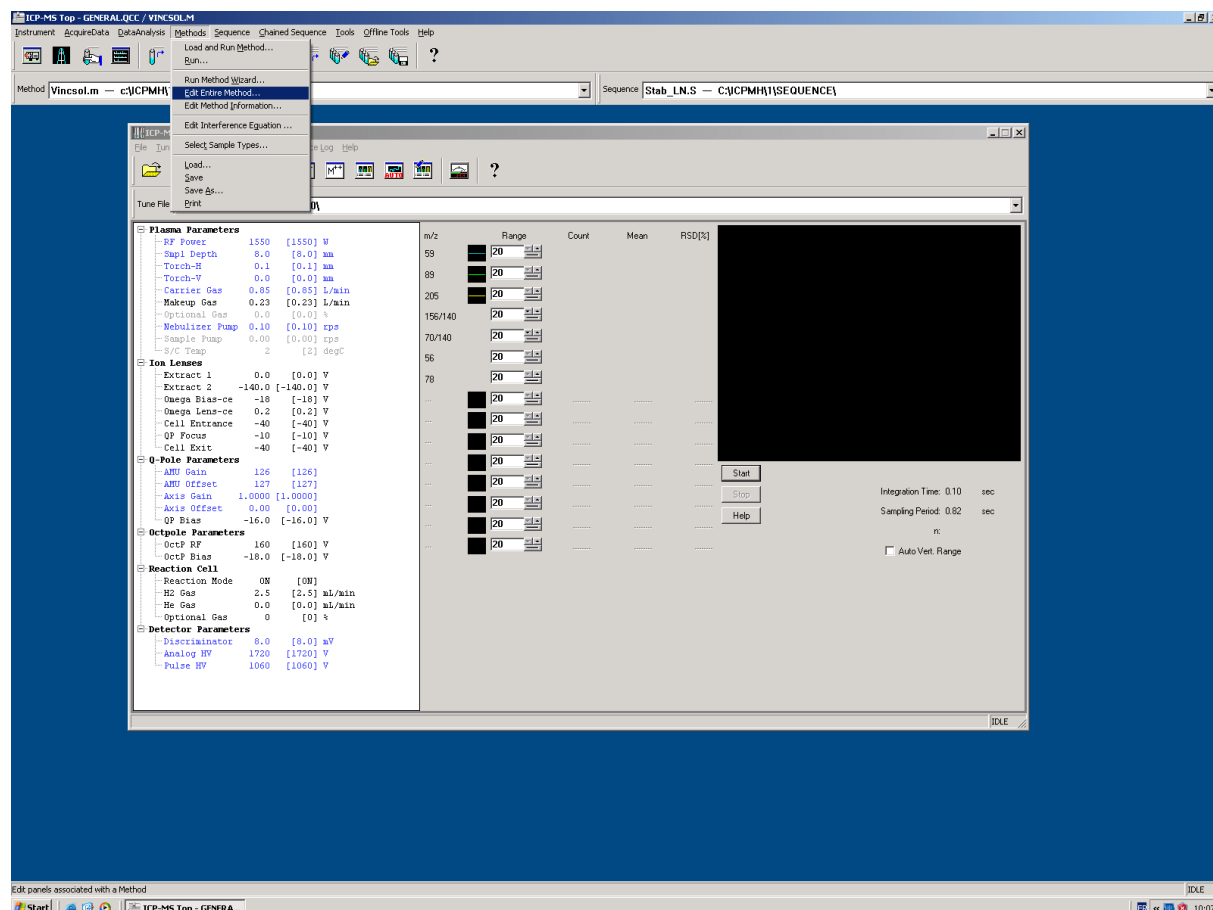
La méthode est à effectuer avant toute acquisition. On utilise la même méthode pour le standard externe que pour l'échantillon analysé. Sinon aucune correction n'est possible.

Tout d'abord, il faut ouvrir la méthode déjà existante :

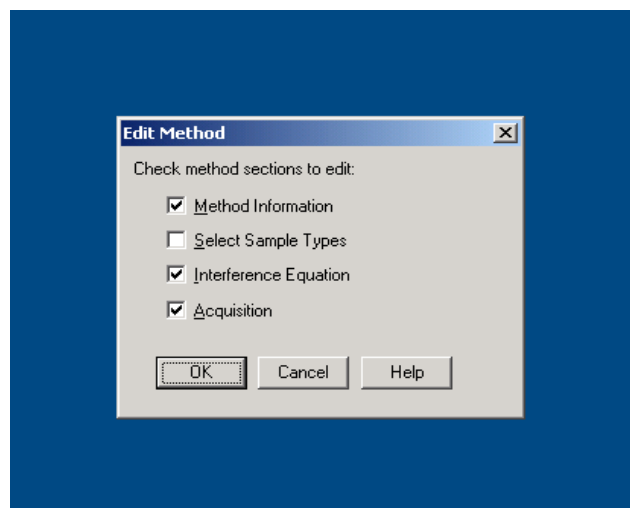
Methods → Load and Run Method

Ou créer sa propre méthode d'acquisition (éléments souhaités, temps d'acquisition, ...)

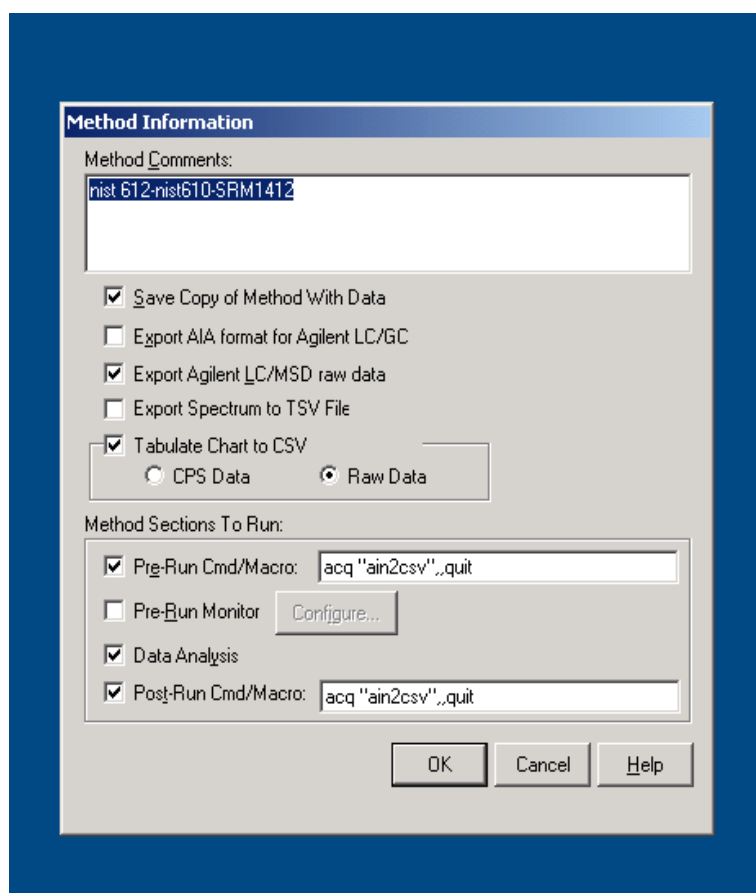
Methods → Edit Entire Method



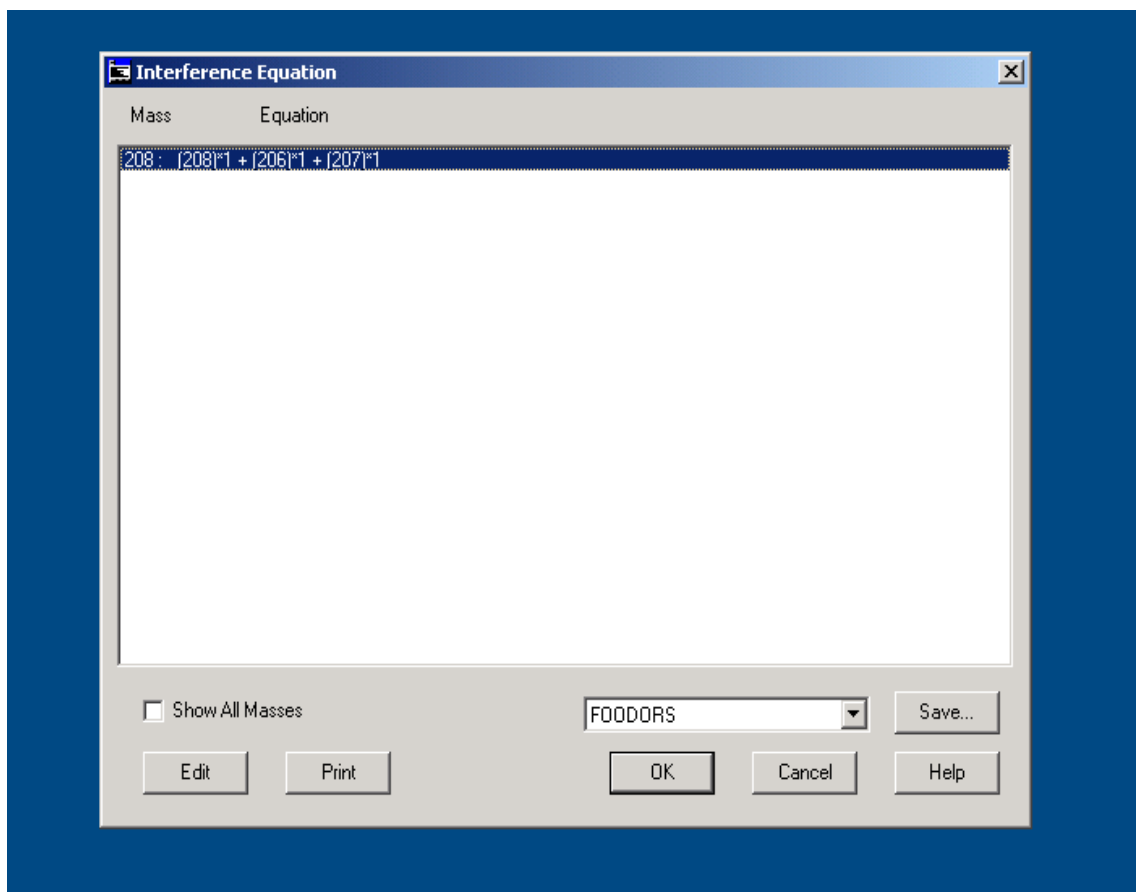
Une nouvelle fenêtre va alors apparaître. Normalement les paramètres sont les bons par défaut (impr. écran ci-dessous).



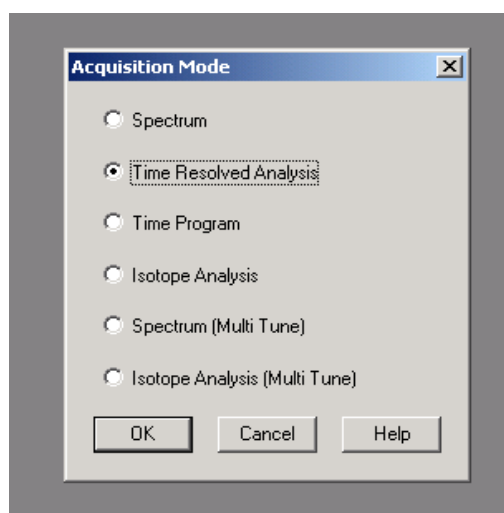
Après avoir cliqué sur OK, la fenêtre ci-dessous apparaîtra. Il n'y a de nouveau aucun changement à effectuer. Les paramètres (les mêmes que ci-dessous) sont adéquats pour les analyses de minéraux et inclusions fluides.



Cliquer sur OK. Une troisième fenêtre apparaîtra (ci-dessous). Cette fenêtre permet de rentrer des équations d'interférence et ainsi d'avoir de meilleurs résultats sur les éléments présentant ce type de problème. Voir avec le responsable ce qu'il est possible de faire suivant son set d'éléments. Puis cliquer sur Ok

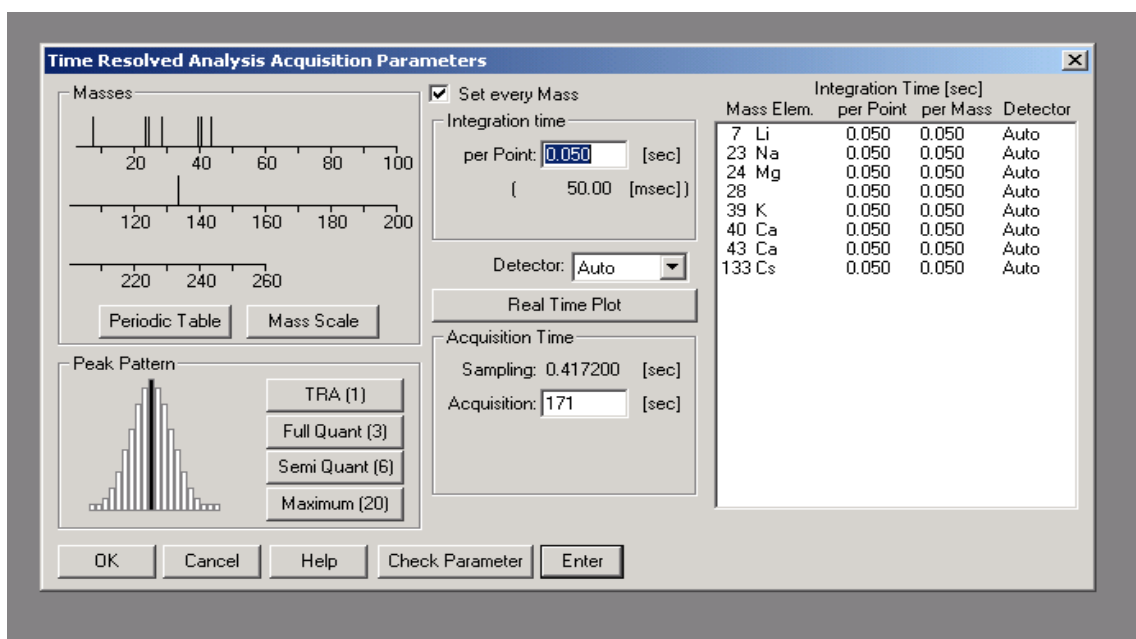


La fenêtre suivante permet de choisir le mode d'acquisition de l'ICP-MS. Pour le couplage ablation laser et ICP-MS, l'acquisition qui permet d'obtenir des résultats est Time Resolved Analysis. Puis cliquer sur OK.

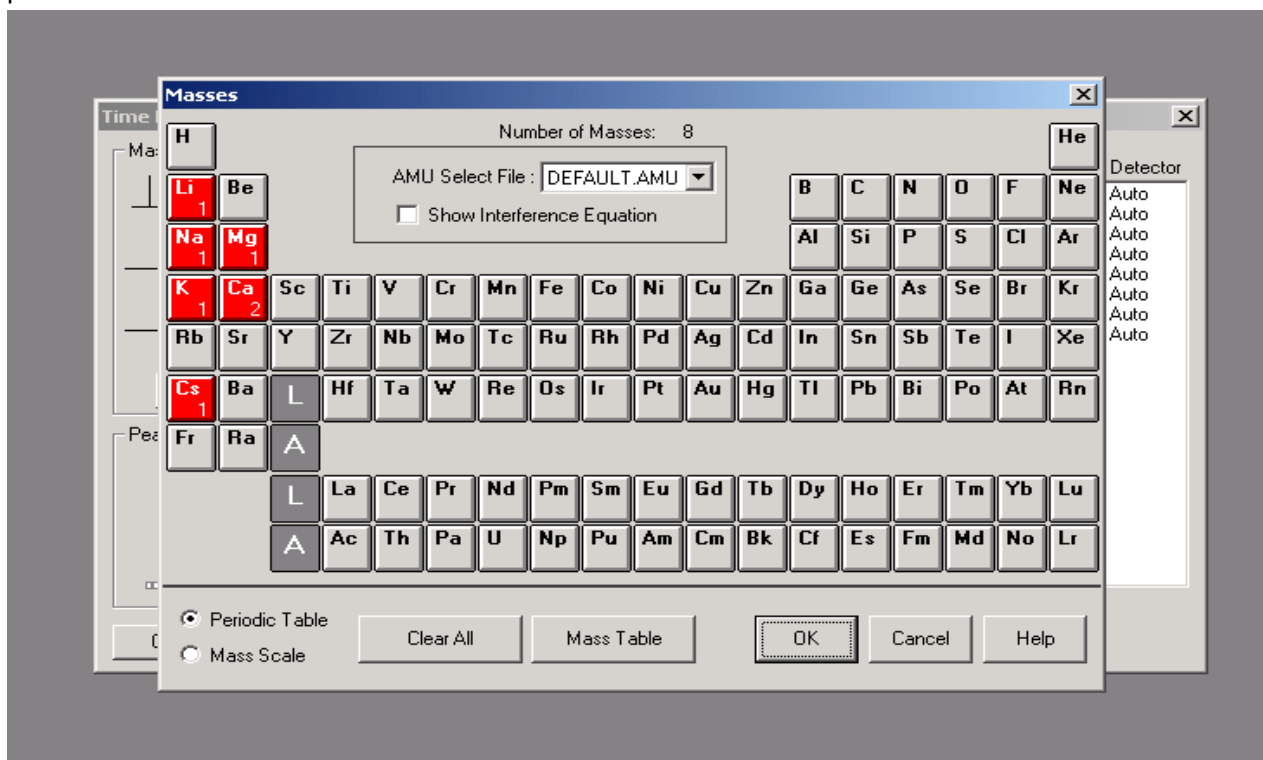


Dans cette nouvelle fenêtre, on va choisir le temps d'intégration par élément. Plus le temps est important et plus l'ICP-MS va être sensible. Sur les majeurs, utiliser des temps plus courts (éviter la saturation du détecteur) : 0.005 à 0.010 s. Sur les mineurs, utiliser des temps plus long 0.010 à 0.100s. Il faut également faire attention au temps d'acquisition de l'ensemble des éléments analysés (noté Sampling dans cette fenêtre). Pour les inclusions fluides, il ne doit pas dépasser les 0.22s. Pour

les minéraux il peut aller jusqu'à 0.50 s. Pour des temps plus longs, les fenêtres d'intégrations des résultats vont être trop petites et il sera difficile d'avoir des concentrations précises.



Pour le choix des éléments, cliquer sur Periodic Table. Le click droit sur l'élément permet de le sélectionner. Le click gauche permet de voir quel isotope est sélectionné. Il s'avère important de s'avoir quel isotope est analysé (quantité de cet isotope, interférence avec l'argon,...). Pour une première création de méthode, il faut être avec un responsable pour bien assimiler ces paramètres.

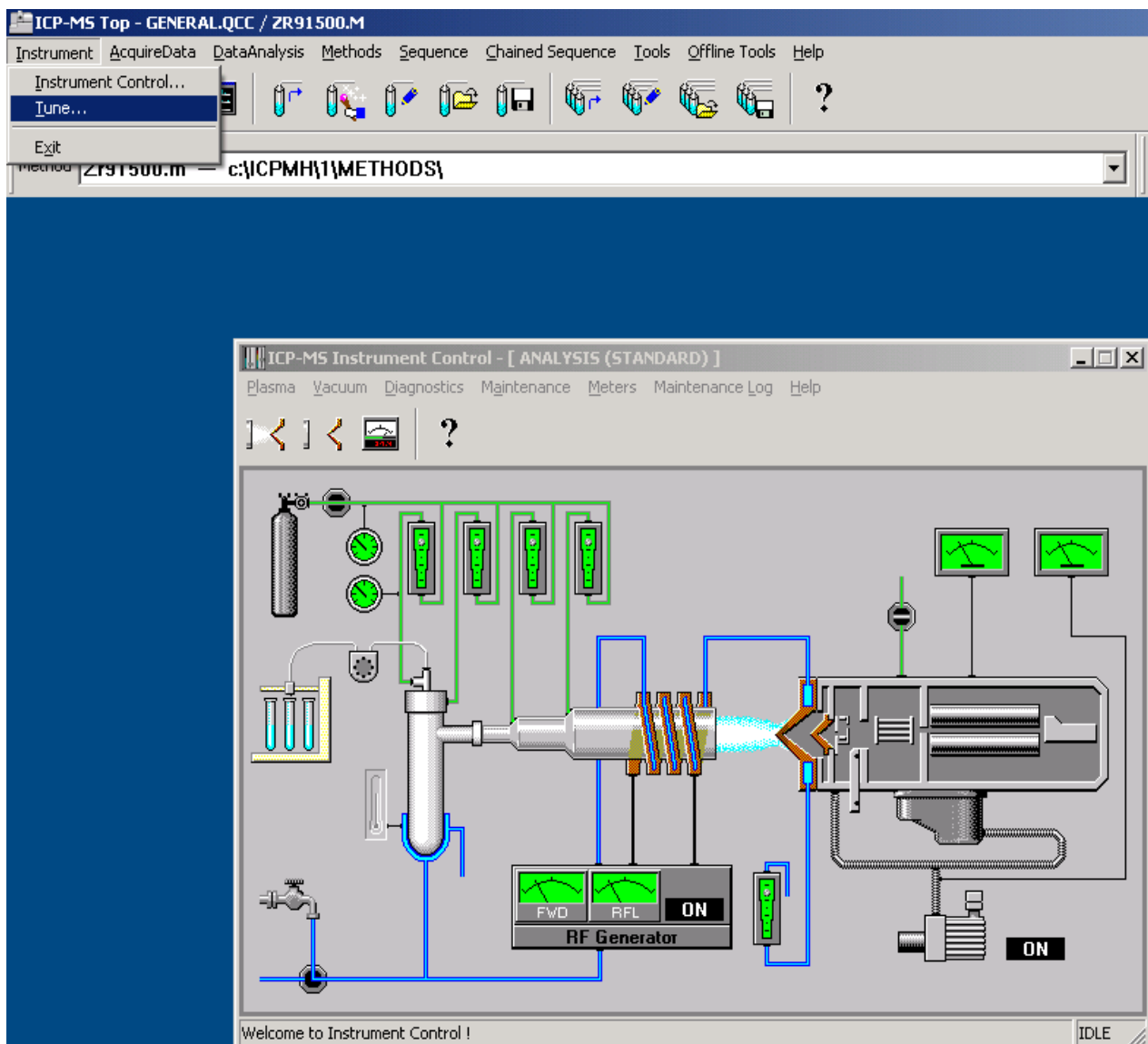


Ensuite cliquer sur OK et donner un nom identifiable à votre méthode. **Attention de ne pas écraser une méthode déjà existante. Penser à bien noter votre méthode, en cas d'écrasement.**

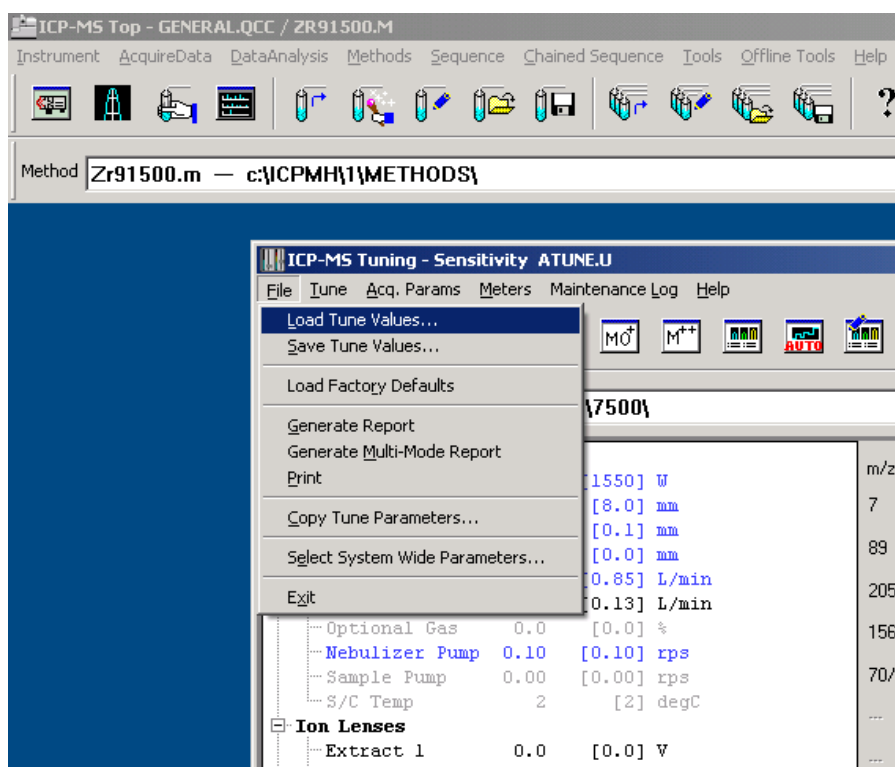
c) Cellule de collision

Il est nécessaire, une fois la méthode d'acquisition établit, de choisir si l'on va utiliser ou non la cellule de collision-réaction. Ce choix dépend des éléments analysés et des interférences possibles. Voir avec un responsable, le meilleur choix possible suivant le set d'élément.

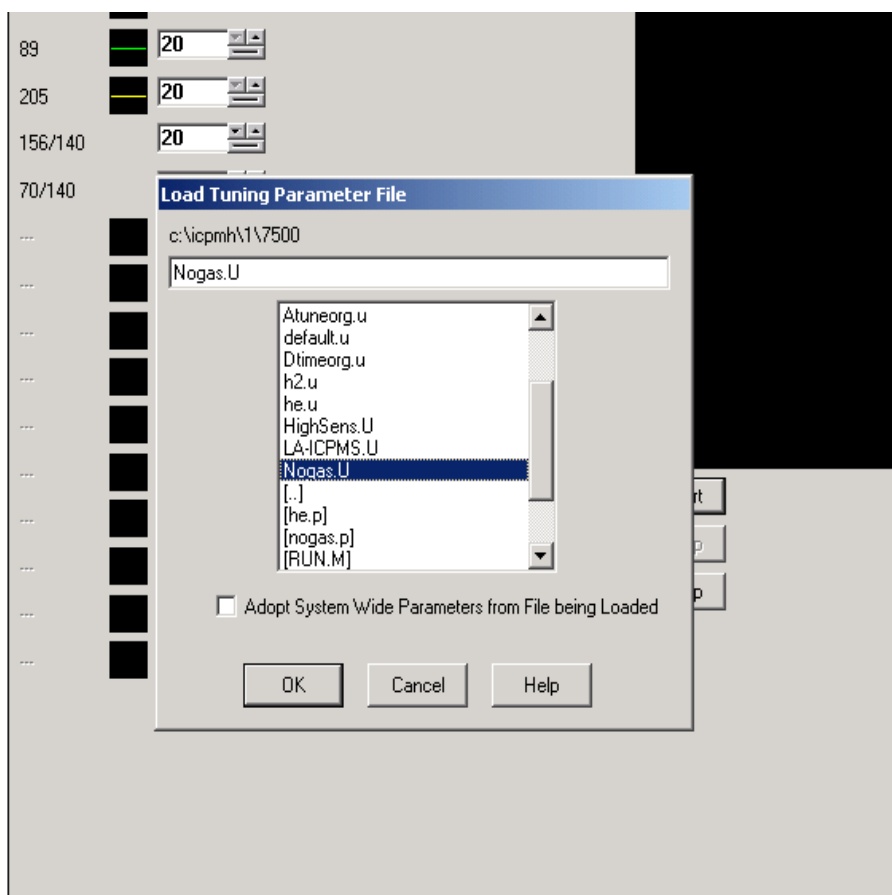
Pour choisir d'utiliser ou non la cellule de collision, aller dans Instrument puis Tune...



Une nouvelle fenêtre s'ouvre et aller dans Load tune Values..

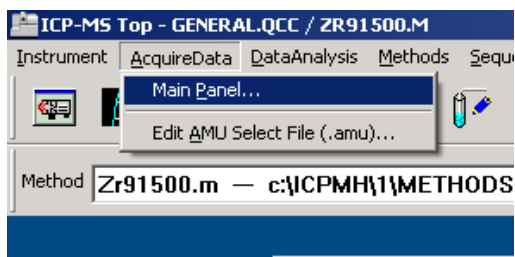


Ensuite choisir : Nogas.U (pas de gaz), H₂.U ou He.U

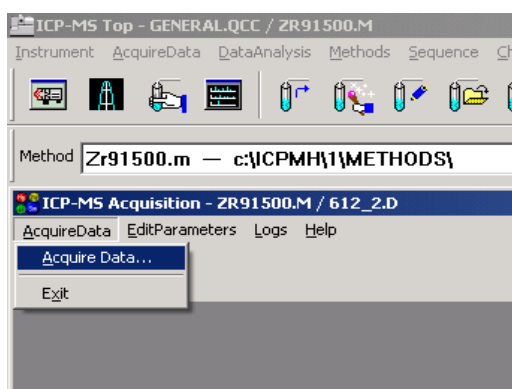


d) Acquisition des données

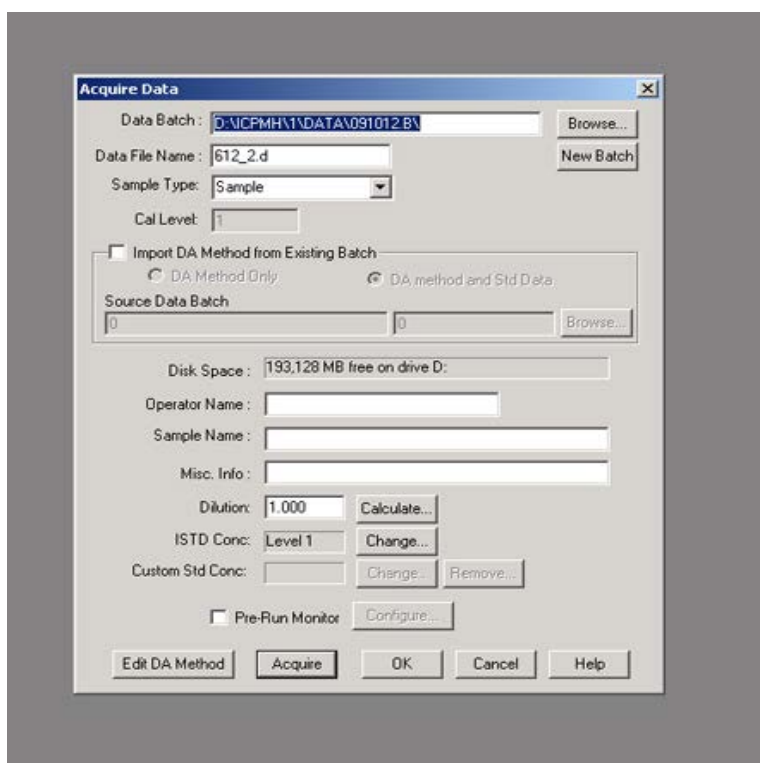
Cliquer sur AcquireData puis Main Panel...



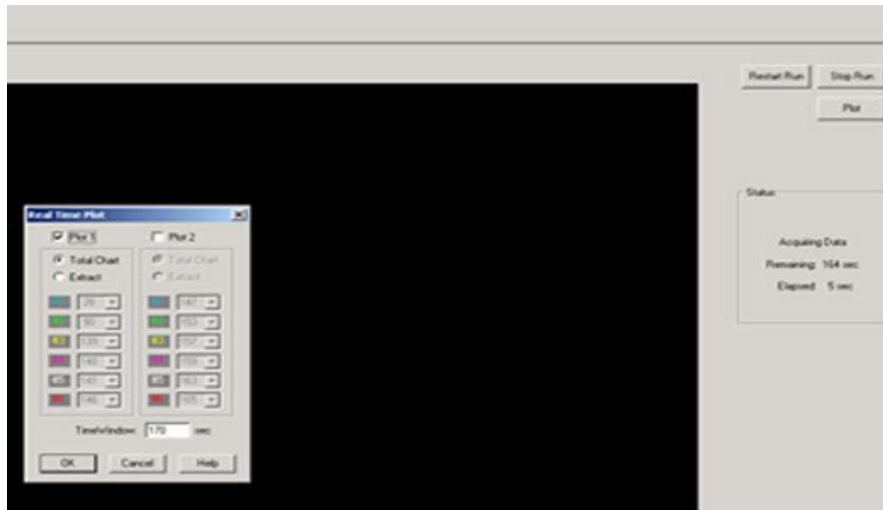
La fenêtre où l'on va pouvoir suivre en direct l'acquisition s'ouvre. Cliquer sur AcquireData puis Acquire Data...



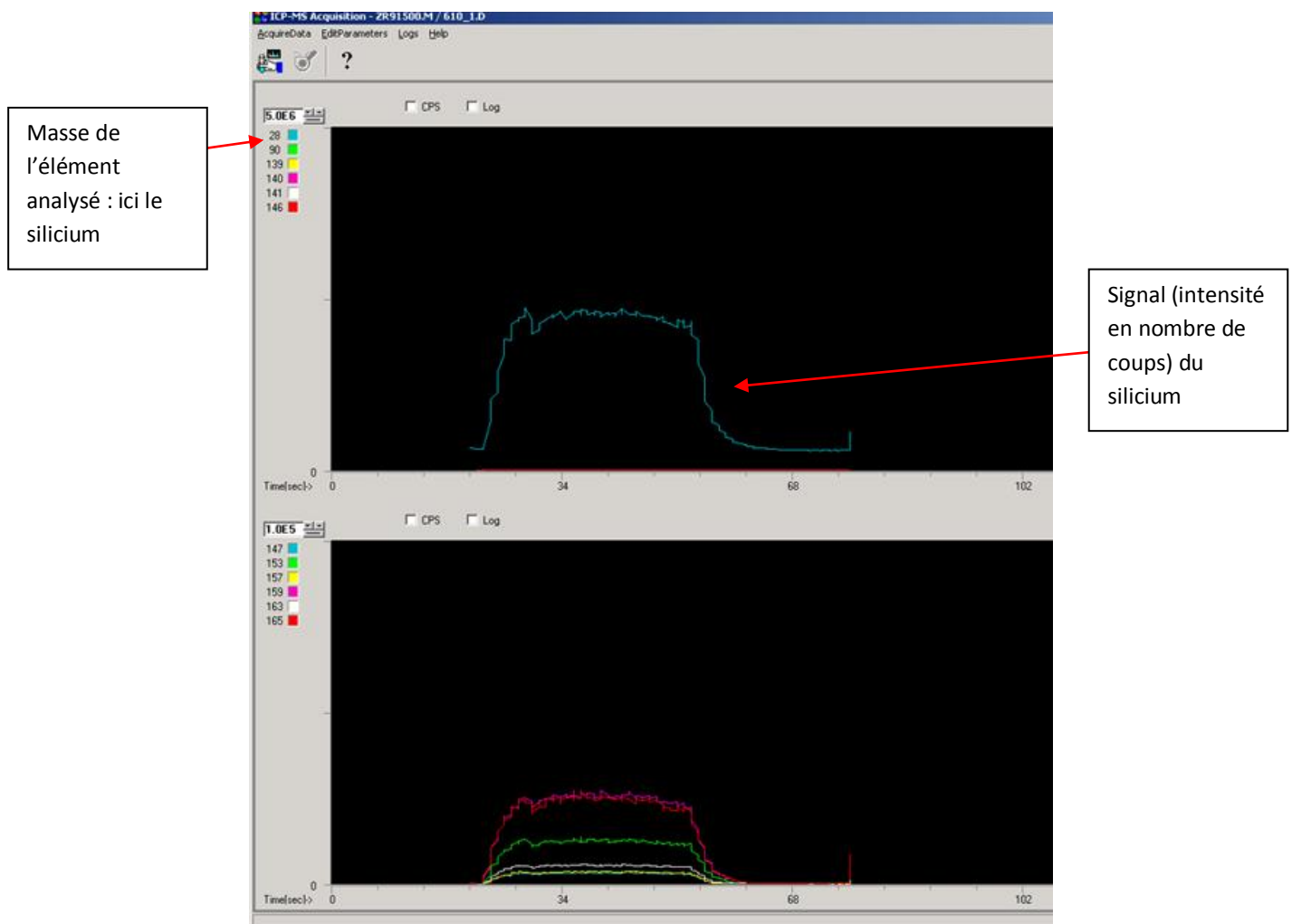
Le chemin dans Data Batch doit être : D:\ICPMS\1\DATA (chemin par défaut). Rentrer ensuite la date dans Data Batch sous forme année/mois/jour, puis rentrer le nom de l'échantillon dans Data File Name. Ensuite cliquer sur Acquire.



Une fois l'acquisition débutée, vous avez accès à 3 boutons. Restart Run, vous recommencez l'analyse depuis le début. Stop Run, vous arrêtez l'acquisition avant le fin de l'acquisition (Attention, aucune sauvegarde n'est possible si l'on clique dessus). Enfin Plot permet de voir le signal reçu pour chaque élément (cliquer sur Extract dans la fenêtre Plot).



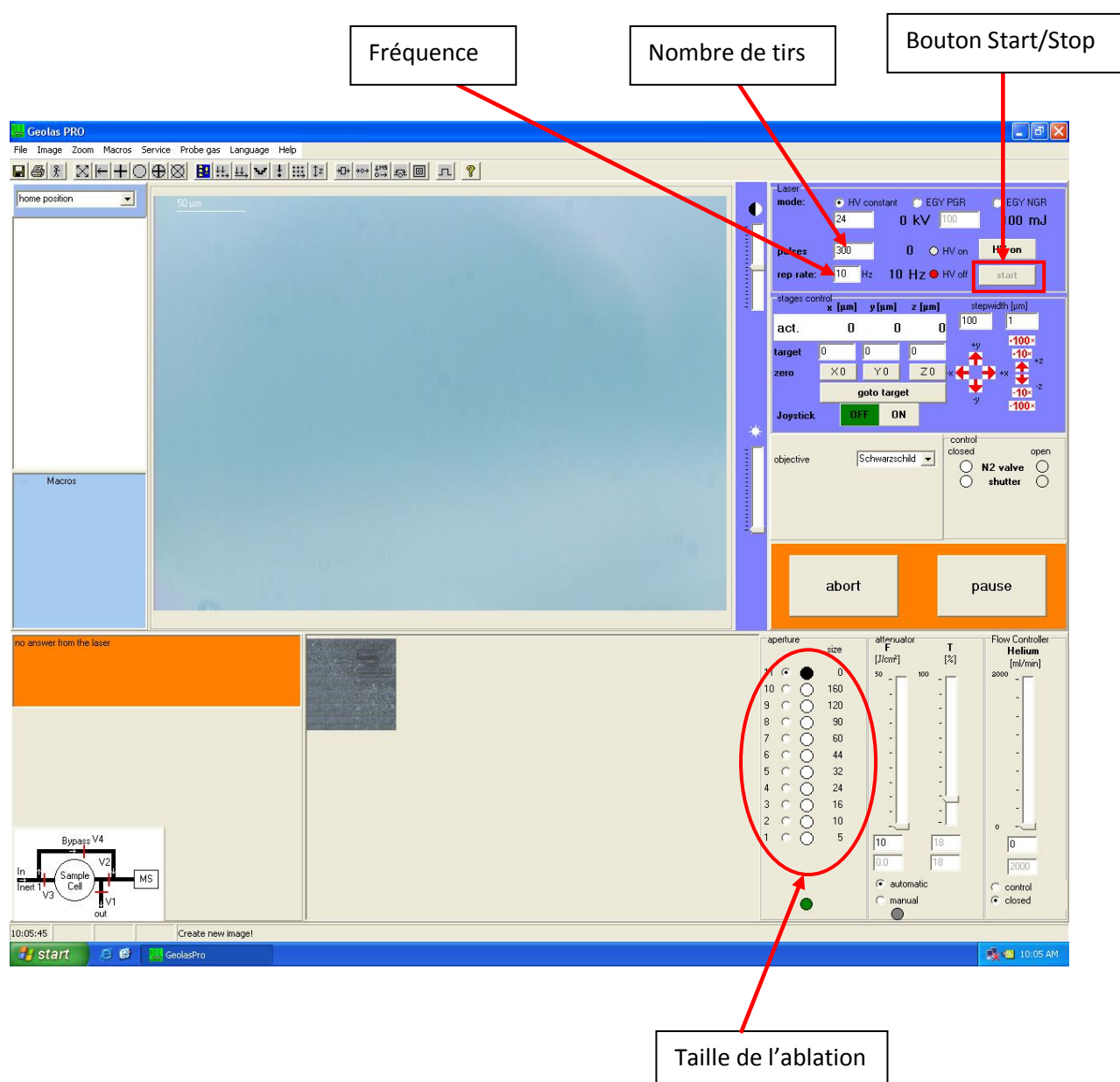
Vous devrez avoir un spectre comme ci-dessus.



e) Débuter l'ablation

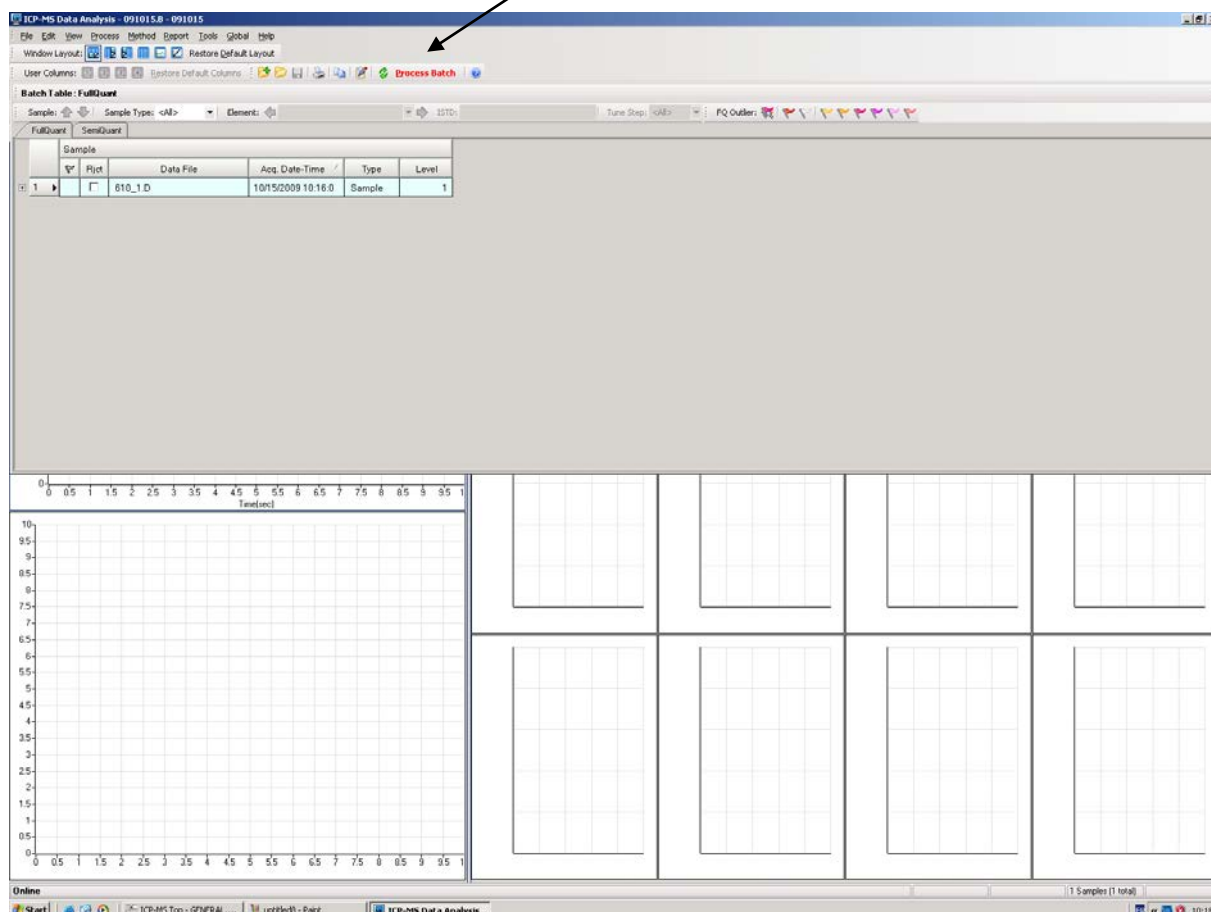
Il reste à choisir la taille de l'ablation ainsi que la fréquence d'ablation et le nombre de tirs (ci-dessous). Une fois la taille choisie, il faudra mettre le cache (à côté du microscope sur l'ouverture que l'on a indiqué dans le logiciel).

Cliquer sur Start. Pour arrêter l'ablation, cliquer sur stop.

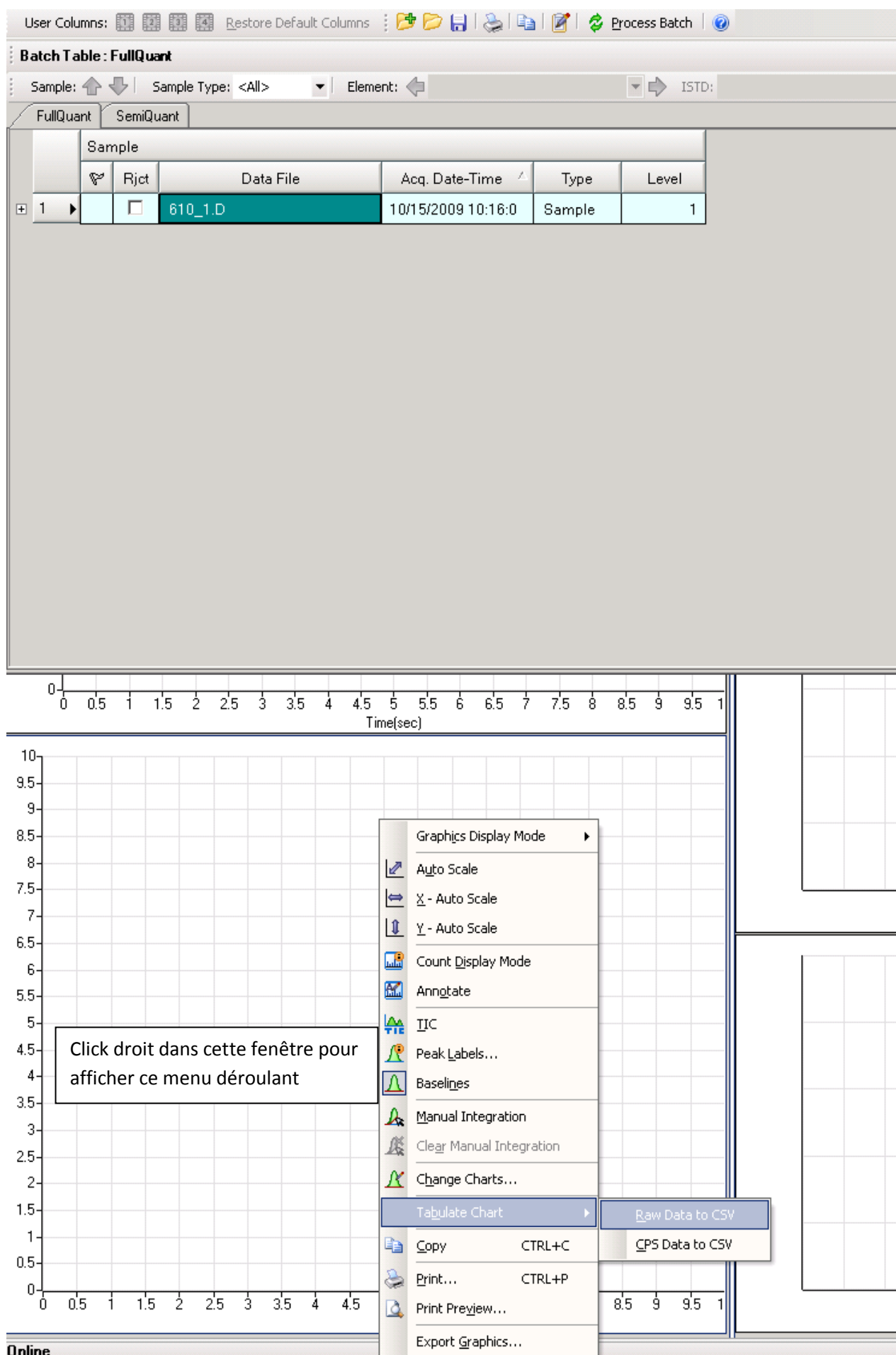


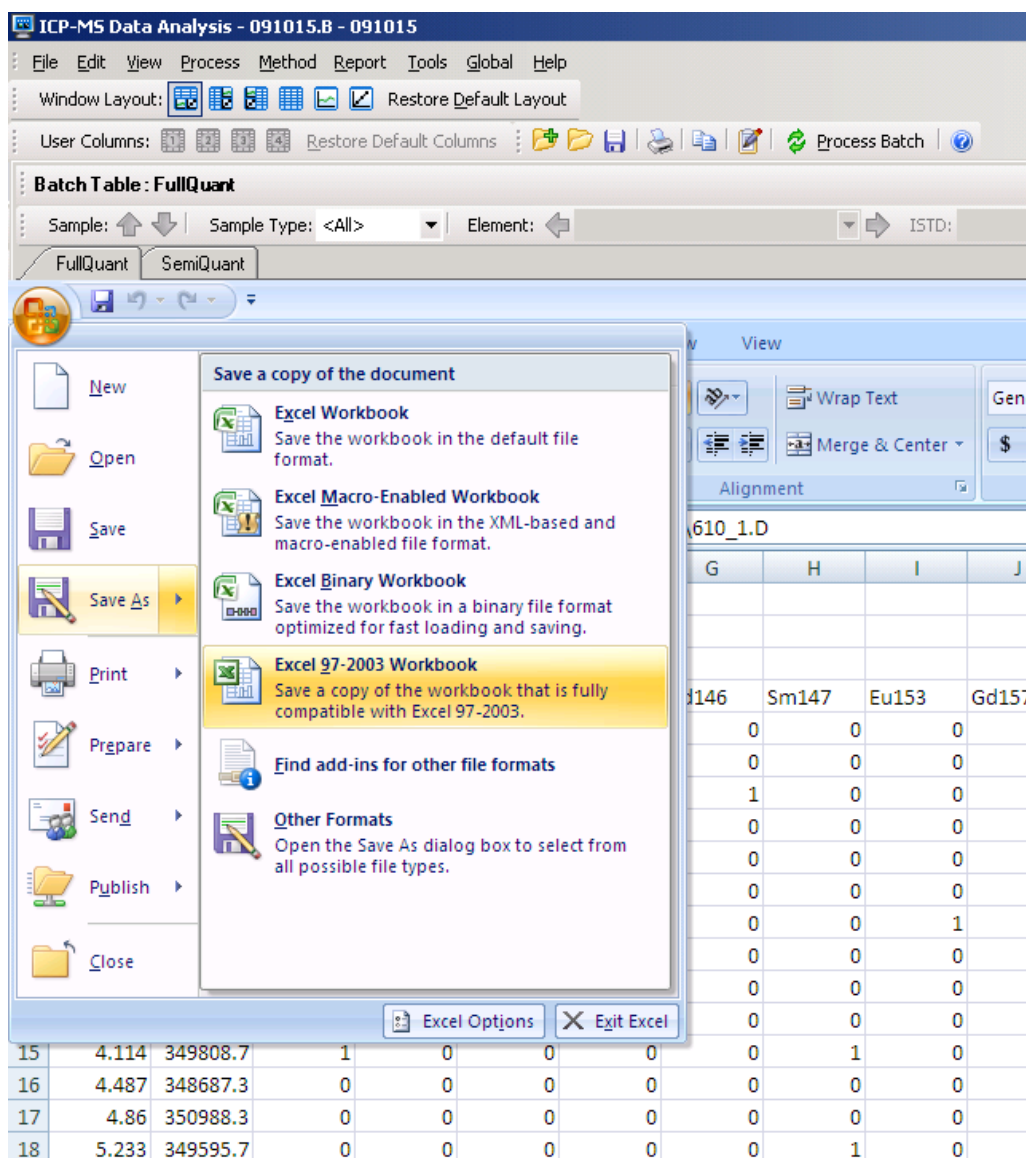
f) Récupération des données

Un autre programme s'ouvre pour l'analyse des données (ICP-MS Data Analysis). Ce programme va juste nous servir à récupérer les données sous format Excel car il n'est pas adapté au traitement des données obtenues par LA-ICP-MS. Cliquer sur Process Batch (en rouge).



Pour récupérer les données en tant que fichier Excel, suivre le processus décrit sur les images des deux prochaines pages.





Ensuite le fichier se trouve dans D:\ICPMS\1\Data\ (date). SURTOUT NE PAS EFFACER LE FICHIER DANS CE DOSSIER. Cela permettra de garder des traces de toutes les analyses effectuées par LA-ICP-MS et en cas de problème de remonter plus facilement à la source.

C.3 Réglage des paramètres de LA-ICPMS

I Démarrage du mode Tune et sélection des paramètres

L'ablation laser ICPMS doit être mise en route. Ensuite dans le logiciel ICPMS-Top (sur l'ordinateur gérant ICPMS) il faut aller dans *Instrument->Tune* (en haut à gauche).

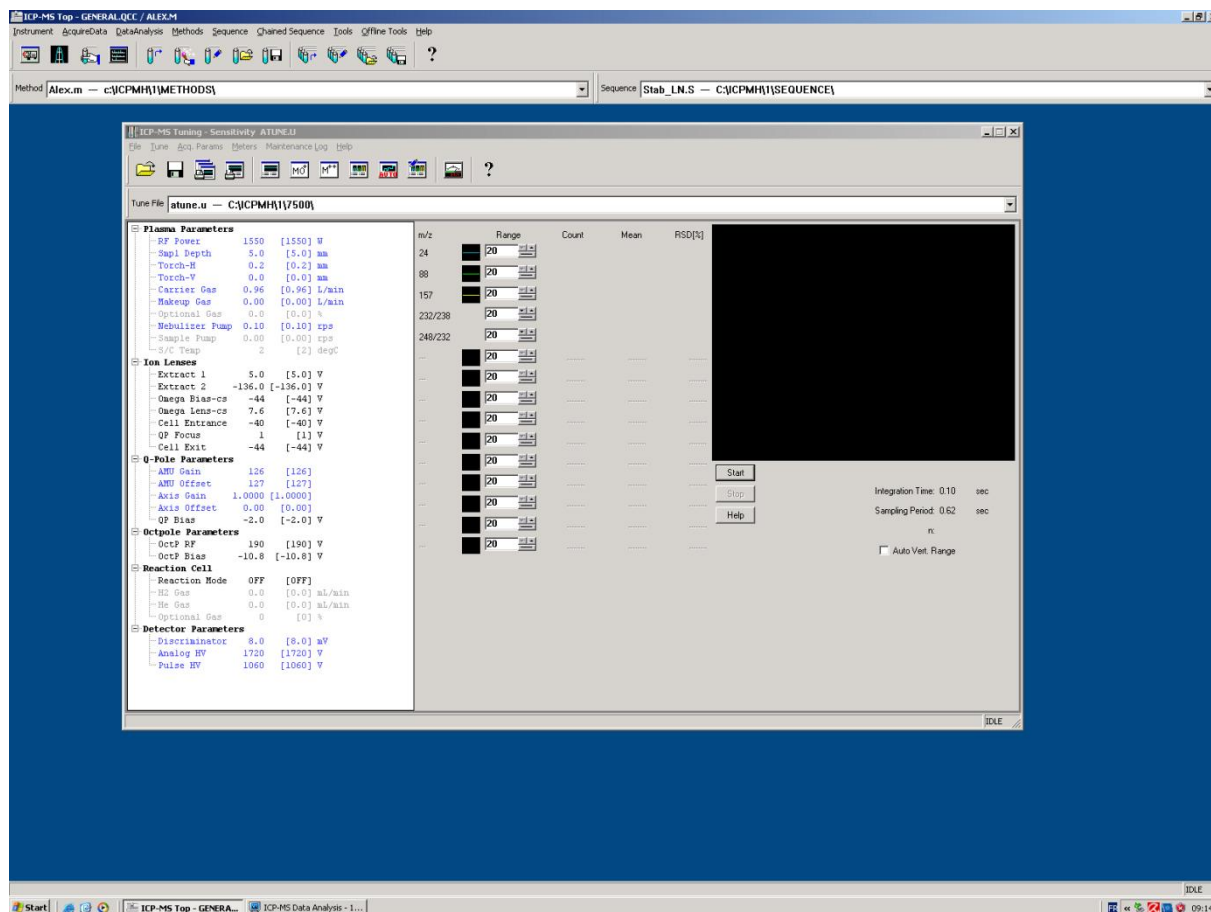


Figure 5

Le réglage des paramètres de l'ICPMS nécessitent deux opérateurs. Une personne va régler l'ICPMS pendant que l'autre ablatera en continu un Nist 610. Sur le laser, l'utilisateur doit bouger le laser quand l'intensité diminue. Il faut essayer de rester à une intensité constante donc à une quantité de matière constante ablatée. De cette manière l'utilisateur sur l'ICPMS pourra observer l'évolution des intensités lorsqu'il modifie les paramètres.

Le premier point à voir est de sélectionner les paramètres que l'on va pouvoir modifier. Pour accéder à cette option : aller dans File menu et Select System Wide Parameters (figure2).

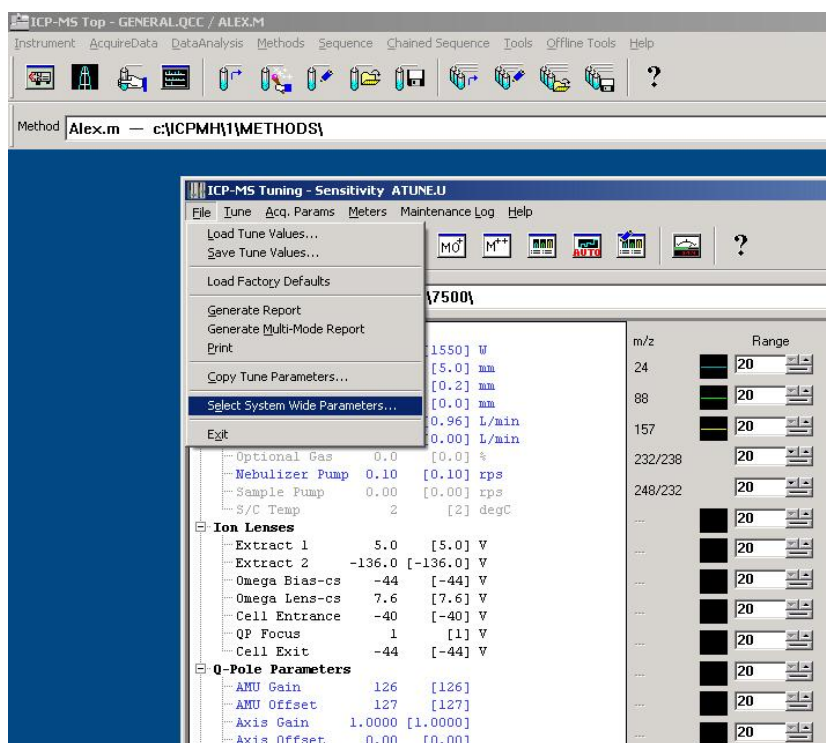


Figure 6

Il faut alors choisir les paramètres que l'on va pouvoir modifier ou que l'on veut fixer.

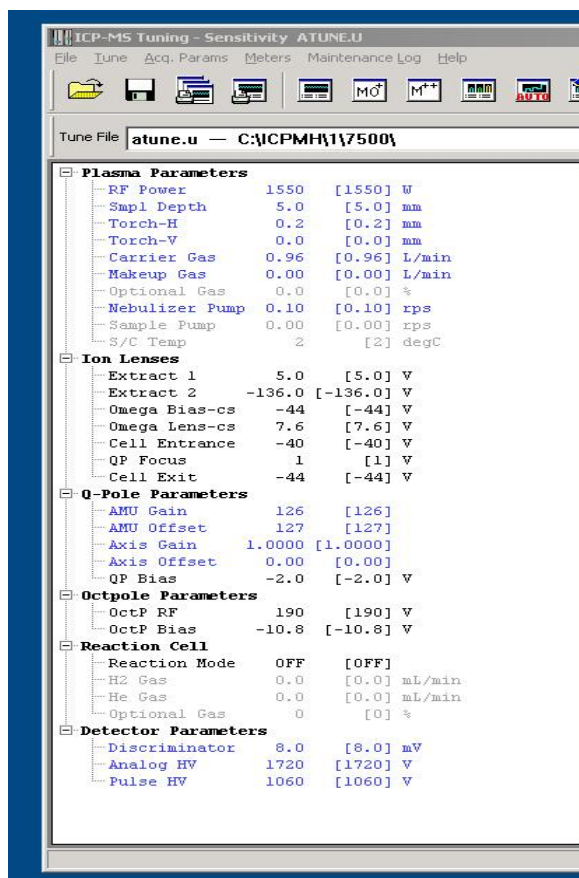


Figure 7

En bleu, les paramètres sont fixés. L'utilisateur ne peut pas modifier ces paramètres. L'utilisateur doit aller dans File->Select System Wide Parameters (figure ?) et en mettant le paramètre que l'on veut fixer dans Tune Parameters grâce à l'option <-Remove. Les paramètres apparaîtront alors en noir.

En noir, les paramètres peuvent être modifiés par l'utilisateur immédiatement. On peut fixer les paramètres qui apparaîtront alors bleu en allant dans File-> Select System Wide Parameters et en mettant le paramètre que l'on veut fixer dans SystemWideParameters grâce à l'option Add->.

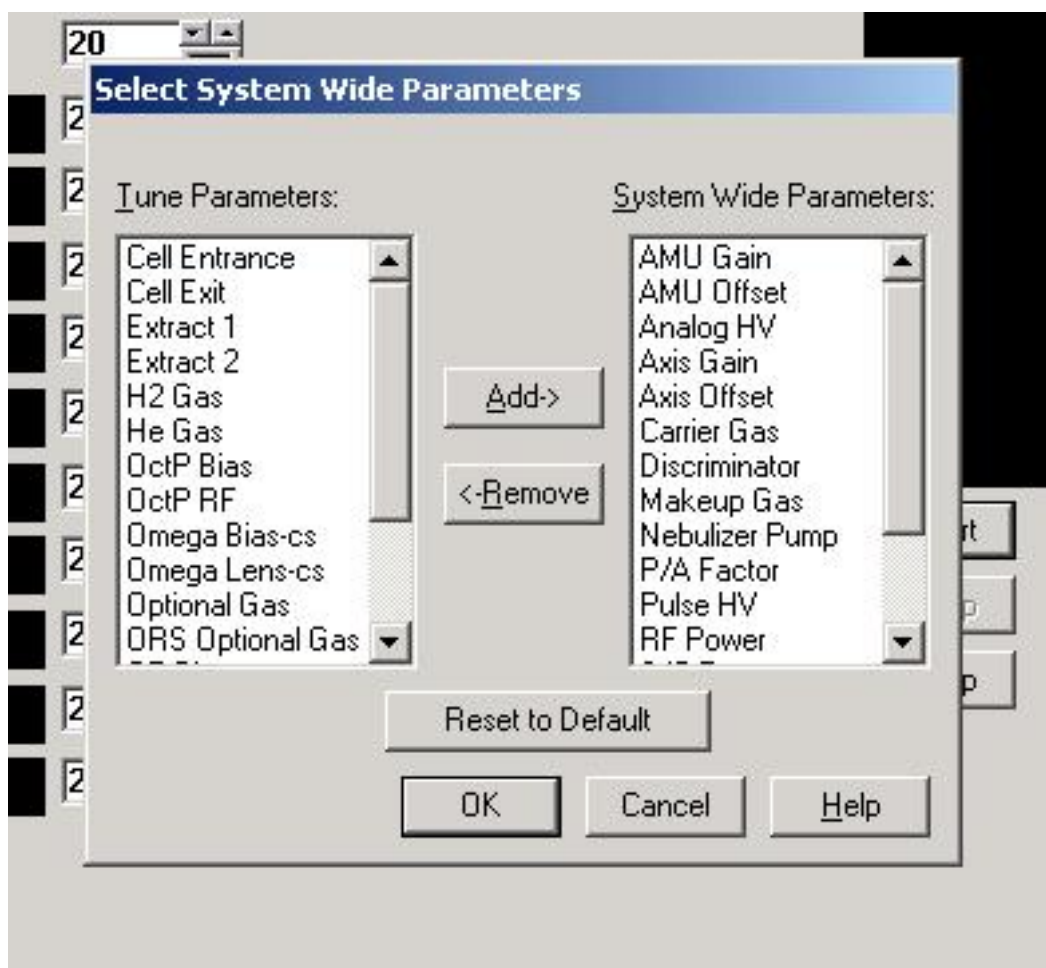


Figure 8

Lorsque l'on arrive à cette étape du processus, il faut choisir les paramètres que l'on va vouloir modifier. L'opérateur va être confronté à deux cas habituellement : nettoyage des lentilles ou modification des paramètres après avoir observé une baisse des intensités sur les éléments majeurs dans un verre standard.

a) Nettoyage de lentilles

Lors du nettoyage des lentilles, le bloc de lentilles et de cônes a été retiré de l'ICPMS. Cette opération est intrusive et il faut donc avoir accès à l'ensemble des paramètres pour obtenir le signal le plus satisfaisant possible. Il n'est pas nécessaire de modifier les paramètres du quadripôle AMU gain, AMU offset, Axis Gain et Axis Offset ainsi que les paramètres du détecteur car le nettoyage des lentilles n'affectent pas le quadripôle.

b) Modification des paramètres pour améliorer le signal

Pour cette opération, il n'est pas nécessaire d'avoir accès à tous les paramètres du plasma. Suivant la nécessité on pourra modifier certains paramètres tels que la distance entre les lentilles et le plasma (sample depth).

II Sélection des masses à observer

Dans ICPMS Tuning, le troisième onglet permet de choisir les masses que l'on va observer lorsque l'on modifie les paramètres (Onglet : Acq. Parameters).

La figure 5 présente la nouvelle fenêtre qui va s'afficher avec un exemple de masse et rapport à observer lorsque l'on modifie les paramètres après un nettoyage de lentilles ou pour améliorer les performances de l'ICP suivant ces besoins.

Il est nécessaire d'avoir plusieurs masses représentant au mieux des masses se situant sur l'ensemble du tableau de Mendeleïev. Il faut donc une ou deux masses « légères » (masse inférieure à 30), une masse moyenne (Sr88 ou Ba138 par exemple) et une masse lourde (U238 par exemple). De cette manière, on va pouvoir paramétrer l'ICPMS de la manière que l'on souhaite. On peut avoir une réponse plus élevée sur les éléments légers, moyens ou lourds....selon l'utilisation que l'opérateur souhaite faire de LA-ICPMS.

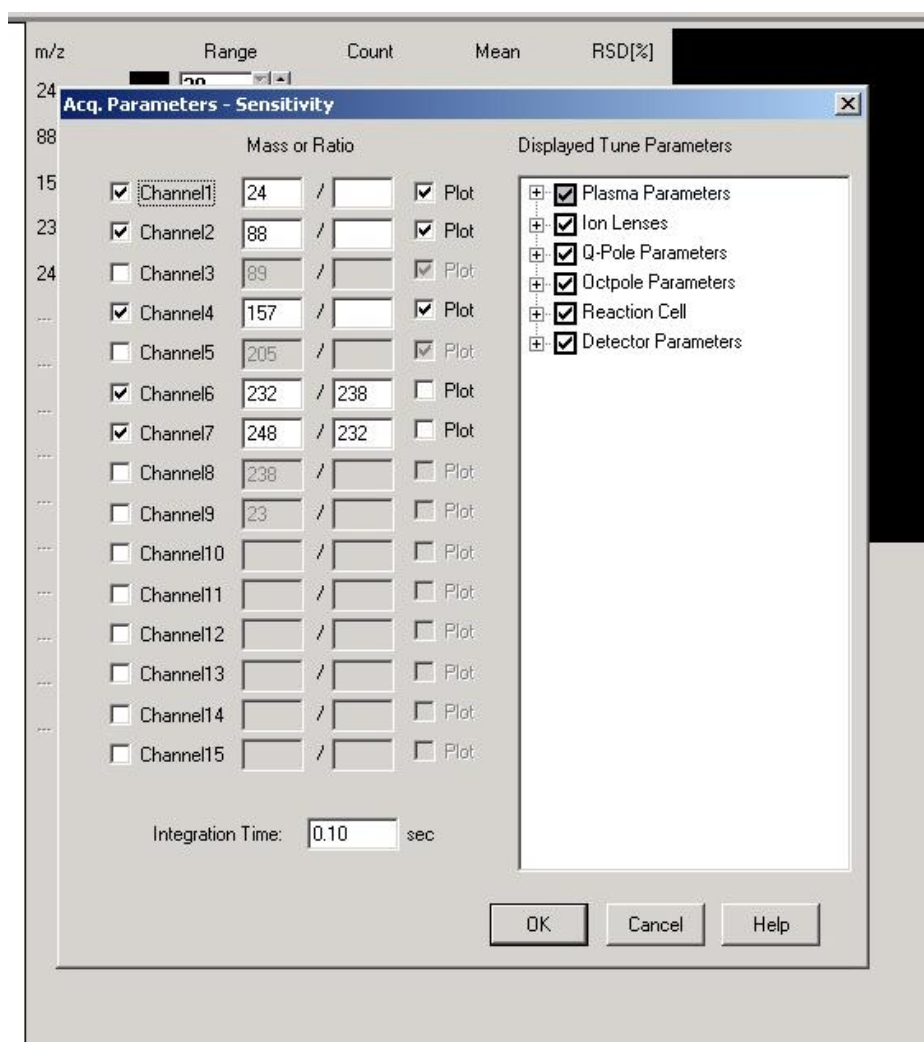


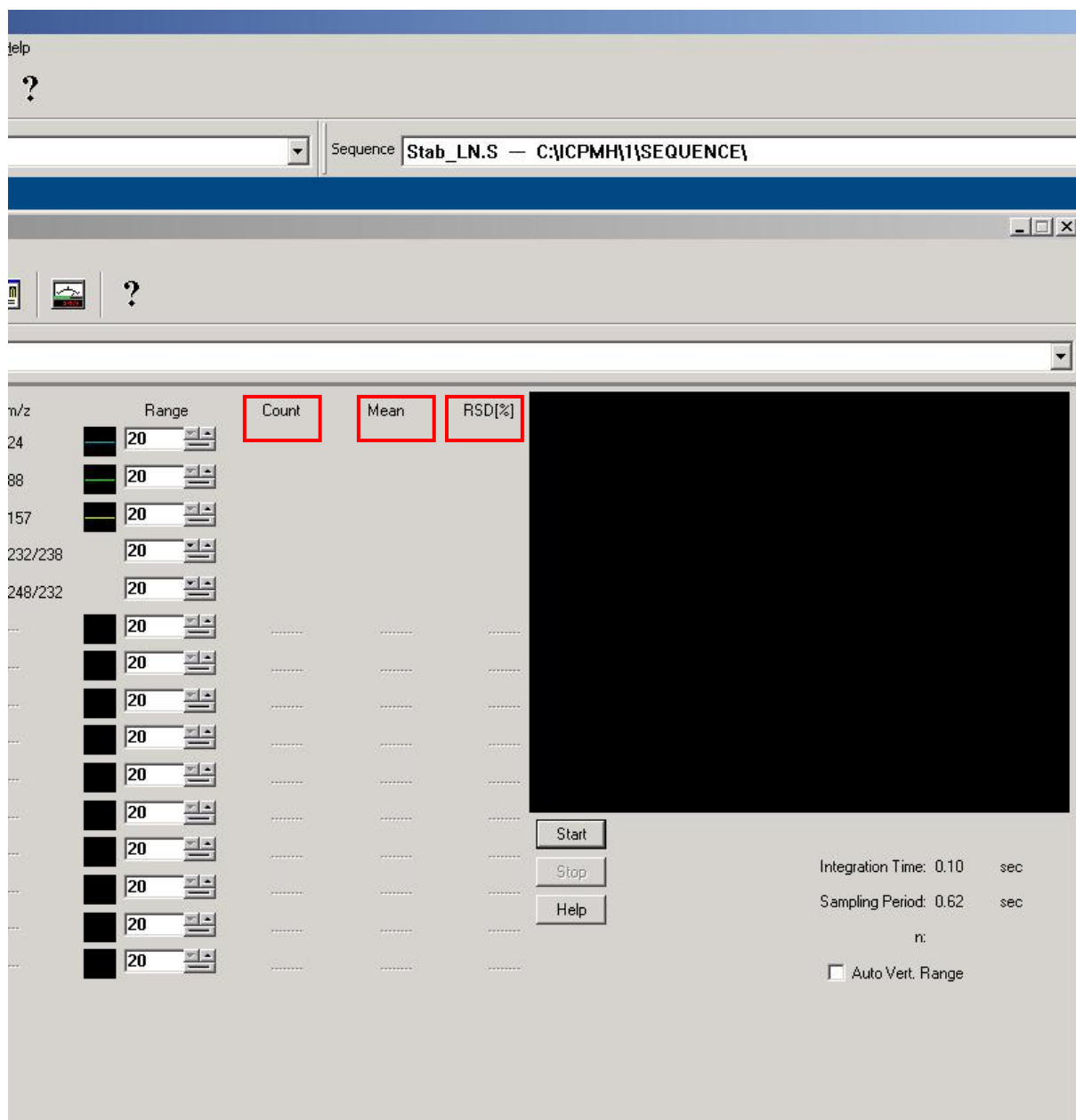
Figure 9

248/232 correspond aux tests sur les oxydes. Pour cela on regarde ThO^+/Th^+ , le thorium est utilisé car il n'existe aucuns éléments ou interférences susceptibles d'avoir une réponse pour la masse 248. Lorsque l'on règle les paramètres, il faut faire attention à ce que ce rapport reste inférieur à 1%.

Ce rapport 232/ 238 permet de voir le fractionnement. On observe le fractionnement sur les éléments lourds car ils sont plus propices aux fractionnements d'après Agilent et aussi car ils existent peu d'interférences sur les masses lourdes susceptibles d'apporter un biais lors du paramétrage. Le rapport doit être de 100% environ.

C.4 Paramétrage de l'ICPMS

Le paramétrage doit être fait sans gaz dans la cellule de collision puis être remodifié avec H₂ ou He dans la cellule si on a besoin d'utiliser la cellule de collision-réaction.



Il faut cliquer sur Start lorsque l'on ablate le Nist610 pour voir l'intensité du signal dans le standard. On clique sur Start lorsque l'on n'ablate pas pour voir le background. Il y a trois colonnes à observer Count, Mean and RSD(%).

Pour les masses, on regarde principalement **Count** pour voir si on ablate toujours la même quantité. Cette colonne nous donne une lecture directe de l'ablation. Elle nous permet également de voir comment on se comporte par rapport à la valeur moyenne **Mean** qui est calculée d'après l'ensemble des intensités mesurées depuis que l'opérateur a appuyé sur Start. La colonne **RSD%** est regardée plus tard. Une fois le paramétrage effectué, on stop l'analyse puis on refait start et à ce moment là

on observe le comportement de la colonne RSD% qui nous donne la déviation de nos intensités. La valeur observée doit alors être inférieure à 5%

Pour les rapports, les colonnes Mean and Count donnent les rapports d'intensités en pourcentages pour une lisibilité plus facile. Le fonctionnement est ensuite identique que pour les masses.

I Condition du plasma

RF Power

Si on augmente la RF power, la sensibilité augmente et les interférences dues aux oxydes et aux ions doublement chargés vont être réduites. La sensibilité sur les masses légères peuvent diminuer quand même

L'énergie habituellement utilisé est comprise entre 1500 et 1550W.

RF Matching

Il existe un ajustement automatique sur la fenêtre Tune-> RF matching. Les conditions sont proches de 1.75V habituellement.

II.Position de la torche : Sample Depth

Torch-H and Torch-V

La position de la torche peut être modifiée en changeant les valeurs de H et U. En modifiant ces paramètres, on peut augmenter la sensibilité de l'appareil mais de ce fait le dépôt est également plus important sur les lentilles. Le nettoyage des lentilles devra donc être plus régulier. De plus, le taux d'oxyde (interférence XO^+ ; avec X un élément) peut augmenter lorsque l'on modifie ce paramètre. Ce réglage se fait en utilisant le Nist 610 et en observant le comportement au niveau des intensités mesurées pour plusieurs éléments.

Sample Depth

Ce paramètre va contrôler la distance entre le sampling cone et le plasma. Si on est trop près, on risque d'arrêter l'ICPMS car la pression sera trop importante à l'interface. Plus on approche la torche des cônes, plus la sensibilité est importante. Mais l'on risque également d'augmenter le niveau d'oxyde créé.

III Réglage lentilles

Lentille extract1 and extract2

Ces lentilles extraient les ions du plasma pour les accélérer ensuite dans les lentilles suivantes.

Les lentilles Extract1 et Extract2 est celle qui va le plus influencer sur la stabilité de l'ICP-MS. Si on augmente la tension, la sensibilité de l'appareil sera meilleure mais il perdra en stabilité et inversement si l'on diminue la tension. Pour toutes les autres lentilles, l'augmentation de la tension n'influe que sur la sensibilité. Mais dans le cas de toutes les lentilles, plus les tensions seront élevées et plus il faudra nettoyer régulièrement les lentilles. Pour ce paramétrage, il faut observer lors de l'ablation du Nist 610 l'intensité dans le temps d'un élément léger (Na par exemple), d'un élément moyen (Ag par exemple) et d'un élément lourd (U par exemple).

Omega Bias

Ce paramètre permet de contrôler le potentiel à l'entrée et à la sortie du bloque de lentille Omega Lens. Plus la valeur de l'Omega Bias va être faible (plus grand voltage négatif) et plus la sensibilité va être importante. Mais on augmente aussi le background.

Quand on modifie ce paramètre, il faut regarder l'intensité dans les Nist mais aussi le background quand aucune ablation n'est pratiquée.

QP Focus

Ce paramètre permet de régler la décélération des ions et focaliser les ions pour l'introduction dans le quadropôle. Ce paramètre permet également de gérer la sensibilité sur l'ensemble des masses. Il faut donc regarder lors de l'ablation des masses légères, moyennes et grandes. Avec ce paramètre, on peut choisir si l'on veut s'augmenter la sensibilité que sur certaines masses.

Cell Exit and Entrance

Ces paramètres sont à modifier notamment lorsque l'on passe en gas mode.

IV. Réglage QP (quadripôle) lias et Oct (octopôle) lias

Ce réglage est également très important car il permet de faire varier la barrière énergétique que les cations vont avoir à franchir lors du passage entre l'octopôle et le quadripôle. Plus la différence sera importante entre les deux tensions, plus on limitera les interférences dues aux cations polyatomiques. Ces derniers ayant une énergie cinétique plus faible, c'est pourquoi ils ne peuvent pas franchir la barrière. Pour ce paramétrage, il faut regarder lors de l'ablation du Nist 610 le rapport ThO/Th.

V. Réglage général Oct RF, carier gaz,...

Ces réglages arrivent en dernier, il est surtout important de faire varier le carier gaz qui va jouer sur la vitesse de transmission de la matière. Ce paramètre va aussi influencer sur le taux d'oxyde.

Pour l'utilisation quotidienne, en routine, de LA-ICP-MS il suffit de vérifier les intensités de certains éléments clés dans des conditions similaires (dans notre cas, Na dans le Nist610). Lors d'une diminution de l'intensité, la première chose à vérifier ce sont les tensions des lentilles.

VI.Vérification de la résolution

La résolution permet de voir un signal par masse. Les valeurs sur la longueur des pics doivent être comprises entre 0,6 et 0,8. Cette notion est à vérifier régulièrement. Si jamais, les valeurs sont trop faibles ou trop grandes, il y a une option Tune suivi de AutoTune permettant de recentrer les éléments.

VII Paramétrage du laser

Le paramétrage du laser a été déjà effectué et ne nécessite plus de nouvelles manipulations. Le flux d'hélium parcourant la cellule d'ablation et amenant le matériel ablaté a déjà fait l'objet d'une calibration et la valeur de 150mL/min a été retenue.

L'énergie du laser et la fréquence des tirs va dépendre de l'objet ablaté et sont donc des paramètres susceptibles d'être modifiés à chaque analyse. C'est à l'utilisateur de travailler « proprement » et d'avoir toujours les mêmes conditions d'analyses entre ses standards externes et ses échantillons.

D Composition des Nist SRM 610,612 et 614 et des standards SM faits au laboratoire G2R (en $\mu\text{g.g}^{-1}$ pour les éléments traces et % poids pour les éléments majeurs)

	SRM 610	SRM 612		SRM 610	SRM 612
Ag	239,4	21,92	Rb	431,1	32,16
As	314,4	37,33	Re	103,7	7,78
Au	22,5	5,09	S		16
B	356,4	34,73	Sb	368,5	38,44
Ba	424,1	37,74	Sc	441,1	41,05
Be	465,6	37,73	Se	109	
Bi	357,7	29,84	Sm	450,05	36,72
Cd	259,4	28,32	Sn	396,3	37,96
Ce	447,8	38,35	Sr	497,4	76,15
Cl	470		Ta	376,6	39,77
Co	405	35,26	Tb	442,8	35,92
Cr	405,2	39,88	Th	450,6	37,23
Cs	360,9	41,64	Ti	434	48,11
Cu	430,3	36,71	Tl	61,2	15,07
Dy	426,5	35,97	Tm	420,1	37,55
Er	426	37,43	U	457,1	37,15
Eu	461	34,44	V	441,7	39,22
Fe	457,1	56,33	W	445,3	39,55
Ga	438,1	36,24	Y	449,9	38,25
Gd	419,9	36,95	Yb	461,5	39,95
Ge	426,3	34,64	Zn	456,3	37,92
Hf	417,7	34,77	Zr	439,9	35,99
Ho	449,4	37,87			

In	441,4	42,93			
K	486	66,26	SiO2	69,975	71,9
La	457,4	35,77	TiO2	0,075	0,01
Li	484,6	41,54	Al2O3	2,039	2,11
Lu	434,7	37,71	FeO	0,059	0,02
Mg	465,3	77,44	MnO	0,054	0,01
Mn	433,3	38,43	MgO	0,065	0
Mo	376,8	38,3	CaO	11,45	11,93
Nb	419,4	38,06	Na2O	13,352	13,98
Nd	430,8	35,24	K2O	0,059	0,01
Ni	443,9	38,44	Cl	0,047	0,02
P	342,5	55,16	P2O5	0,12	0,01
Pb	413,3	38,96	Total	97,295	100
Pr	429,8	36,64			

Composition des verres standards SM 4, SM3, SM2 et SM1 (en % poids d'oxydes).

	SM4	SM3	SM2	SM1
SiO2	57	54	59,8	62,56
Al2O3	14,6	13,9	15,4	15
FeO	8,15	7,6	8,35	9
MgO	1,35	3,8	0,11	0,03
CaO	13,6	7,77	1,95	0,64
Na2O	1,52	10,35	13,92	13,8
K2O	1,9	1,85	1,06	0,56
BaO	0,05	0,05	0,05	0,06
SrO	0,05	0,05	0,05	0,06
LiO	2	1,5	0,82	0,28

E Loi de Student-Fisher

Cette loi permet de comparer deux distributions normales (ayant un nombre d'échantillons supérieurs à 30), pour cela il est nécessaire de tester l'identité de leurs variances (écart-type au carré) et l'identité de leurs moyennes (m_1 et m_2).

L'estimation des variances (S) des populations totales est donnée par la formule suivante:

$$S^2 = \frac{n}{n-1} \sigma^2$$

avec n le nombre d'échantillons présents dans la distribution et σ son écart-type.

La comparaison des moyennes se fait de la manière suivante, on calcule le paramètre

$$t = \frac{z}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$$

avec z la différence entre les deux moyennes des deux distributions.

t' correspond à un coefficient de confiance, qui va pouvoir être comparé à une valeur t donnée dans la table de Student-Fisher. Cette valeur de t correspond à un intervalle de confiance (figure 1). Si $-t < t' < t$, on peut en conclure que t' est à l'intérieur de cet intervalle de confiance. On accepte donc l'hypothèse $m_1 = m_2$.

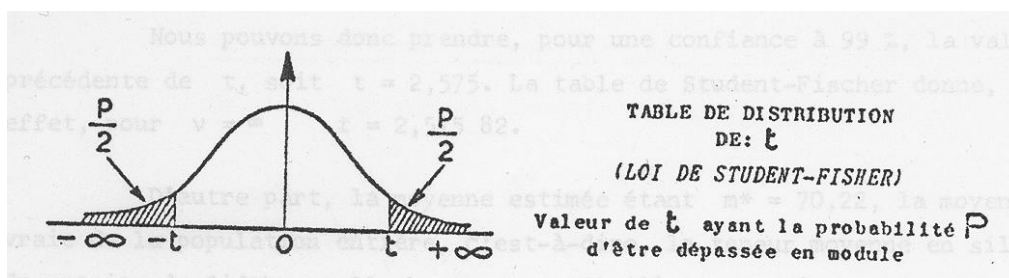


Figure 1 : Schéma de la distribution de t ; Loi de Student-Fisher.

On utilise $t=2.57582$ pour nos analyses, cela veut dire que l'on a un intervalle de confiance de 99% et ainsi que les valeurs des moyennes de populations 1 et 2 ont 99 chances sur 100 de se trouver sous la distribution de t et donc de pouvoir être considérées comme semblables.

F Paramètres de Pitzer

Certains paramètres nécessaires à la résolution du coefficient osmotique dépendent d'autres paramètres. C'est le cas pour : B^{ϕ}_{ca} , C_{ca} , ϕ^{ϕ}_{aa} . Les coefficients B^{ϕ}_{ca} varient avec la force ionique, pour des électrolytes de valence 1-1 et 1-2, ils dépendent de deux termes de régression qui sont spécifiques aux électrolytes. Ces deux termes sont : $\beta_{ca}^{(0)}$ et $\beta_{ca}^{(1)}$. Ils sont fonctions de α et de I (la force ionique) et B^{ϕ}_{ca} s'écrit :

$$B^{\phi}_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \times e^{-\alpha \times I^{\frac{1}{2}}}$$

Les coefficients C_{ca} se déduisent de C^{ϕ}_{ca} d'après la formule suivante :

$$C_{ca} = \frac{C^{\phi}_{ca}}{(2(z_c \times z_a)^{1/2})}$$

Dans notre cas, nous n'avons que des ions de valences 1, on obtient alors :

$$C_{ca} = \frac{C^{\phi}_{ca}}{2}$$

Enfin, ϕ^{ϕ}_{ij} est le second coefficient du viriel qui est défini par :

$$\phi^{\phi}_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I) + I \cdot {}^E\theta'_{ij}(I)$$

Les termes ${}^E\theta_{ij}(I)$ et ${}^E\theta'_{ij}(I)$ sont fonctions uniquement de la force ionique et ne sont pas nuls quand i et j ont des charges différentes. Dans notre cas, i et j ont des charges de même signe, ces paramètres sont alors égaux à 0. On obtient donc : $\phi^{\phi}_{ij} = \theta_{ij}$.

Quand à ϕ^{Cl, HCO_3} , on trouve la valeur dans G.M. Marion (2001). On a :
 $\phi^{Cl, HCO_3} = \theta_{Cl, HCO_3} = 0,03$

1. Calcul du système de deux équations à deux inconnues :

A partir de la formule du coefficient osmotique, on peut poser:

$$F = \phi - 1 \quad (2)$$

Le coefficient osmotique est dépendant de la somme des molalités et de l'activité de l'eau. Nous avons déjà vu cette équation dans la partie 1.2 du rapport.

$$\phi = -1000 \times \ln a_w / \left(M_w \sum_i m_i \right) \quad (3)$$

A partir des équations (1), (2) et (3) on obtient :

$$H = F + 1000 \times \ln a_w / \left(M_w \sum_i m_i \right) + 1 = 0 \quad (4)$$

On peut alors développer cette équation en tenant compte des conditions initiales choisies (cations, anions et autres paramètres du système étudié).

On utilise alors cette équation en association avec l'équation de l'électroneutralité qui s'écrit de la manière suivante :

$$m_{Na^+} - m_{Cl^-} - m_{HCO_3^-} + m_{H^+} - m_{OH^-} = 0 \quad (5)$$

Dans l'électroneutralité, les ions H⁺ et OH⁻ apparaissent, mais on peut de nouveau les négliger dans le cadre du calcul des molalités des ions Na⁺ et Cl⁻ (même raison que pour la formule (1)).

Les équations (4) et (5) forment le système de deux équations à deux inconnues.

-Programme :

2. Méthode d'inversion d'une matrice 2*2 :

Il existe une formule générale pour l'inversion d'une matrice 2*2 :

$$A = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \quad \Rightarrow \quad A^{-1} = \frac{1}{(ad - bc)} \times \begin{pmatrix} d & -b \\ -c & a \end{pmatrix}$$

3. Activité de l'eau :

L'expression suivante décrit les variations de l'équilibre glace-eau pour des températures allant de 199K à 273 :

$$\ln K = A + \frac{B}{(T/K)} + C \ln(T/K)$$

$$A = -21,041 \pm 0,05, \quad B = 268,52 \pm 5,0 \text{ et } C = 3,575 \pm 0,01.$$

ln K s'écrit en fonction de ΔC_p et ΔH°_f . On développe ln K à partir de formules thermodynamiques mettant en jeu l'enthalpie libre, l'enthalpie, l'entropie et la chaleur latente. Alors, on aura les formules donnant les paramètres A, B et C. Ainsi on pourra calculer les valeurs de ΔC_p et ΔH°_f .

$$\ln K = \frac{-\Delta G(T)}{RT} = \frac{-1}{RT} \times [\Delta H(T) - T\Delta S(T)]$$

$$\Delta H(T) = \Delta H^\circ + \Delta C_p (T - T^\circ) \text{ et } \Delta S(T) = \Delta S(T^\circ) + \ln \frac{T}{T^\circ}$$

On remplace ces deux termes dans la formule et on obtient :

$$\ln K = \frac{-C_p}{R} + \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{C_p}{R} \ln T^\circ - \frac{1}{R} \left(\frac{\Delta H^\circ - C_p T^\circ}{T} \right) + \frac{1}{R} C_p \ln T$$

On peut maintenant déterminer les valeurs de A, B et C.

$$A = \frac{1}{R} (\Delta S^\circ - C_p (1 + \ln T^\circ))$$

$$B = \frac{1}{R} (\Delta H^\circ - T^\circ \times C_p)$$

$$C = \frac{C_p}{R}$$

A partir du paramètre C, on détermine la chaleur latente de la fusion de la glace. Ensuite on peut entrer cette valeur dans B et calculer l'enthalpie de fusion de la glace. On possède toutes les données utiles pour le coefficient d'activité de l'eau.

4. Calcul des coefficients d'activités :

Dans le calcul des coefficients d'activités, on fait intervenir F. Il inclut les termes de Debye-Hückel auquel il ajoute des termes additionnels. Il s'écrit :

$$F = -A^\Phi \left(\frac{I^{1/2}}{1 + b I^{1/2}} + \frac{2}{b} \ln(1 + b I^{1/2}) \right) + \sum_c \sum_a m_c m_a B'_{ca} + \sum_{c < c'} m_c m_{c'} \Phi'_{cc'} + \sum_{a < a'} m_a m_{a'} \Phi'_{aa'}$$

Dans les formules des coefficients d'activités, on a des paramètres nouveaux par rapport aux calculs des molalités.

On doit calculer B_{ca} , B'_{ca} , Φ et Φ' pour les différents ions présents dans notre système.

Les paramètres B et B' dépendent du type d'électrolyte du sel. On se place dans le cas de sels de valence 1-1, 1-2 et 2-1. Les formules sont les suivantes :

$$B_{ca} = \beta_{ca}^{(0)} + \beta_{ca}^{(1)} \times g(\alpha I^{1/2})$$

$$B'_{ca} = \beta_{ca}^{(1)} \times \frac{g'(\alpha I^{1/2})}{I}$$

Les fonctions g et g' s'écrivent de la manière suivante :

$$g(x) = 2(1 - (1 - x)e^{-x}) / x^2$$

$$g'(x) = -2(1 - (1 + x + \frac{1}{2}x^2)e^{-x}) / x^2$$

où $x = \alpha I^{1/2}$.

Le paramètre α est le même que celui utilisé dans le cas des molalités.

Les autres paramètres utilisés sont Φ et Φ' . Ces paramètres ont pour équation :

$$\Phi_{ij} = \theta_{ij} + {}^E\theta_{ij}(I)$$

$$\Phi'_{ij} = {}^E\theta'_{ij}(I)$$

On a vu précédemment que si i et j ont la même charge ${}^E\theta_{ij}(I)$ et ${}^E\theta'_{ij}(I)$ alors ils sont nuls.

On sait maintenant calculer tous les paramètres nécessaires au calcul du pH. Les données permettant ce calcul se trouvent dans le tableau 1 et dans le tableau ci-dessous.

	Tableau 2 : Paramètres de Pitzer					
Paramètres des équations de Pitzer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
λ_{CO_2, H^+}	0	0	0	0	0	0

$\beta^{(0)}_{H,HCO_3^d}$	0	0	0	0	0	0
$\beta^{(1)}_{H,HCO_3^d}$	0	0	0	0	0	0
C^ϕ_{H,HCO_3^d}	0	0	0	0	0	0
Ψ_{Na,H,HCO_3^c}	0	0	0	0	0	0
Ψ_{Cl,H,HCO_3^d}	0	0	0	0	0	0
Ψ_{Cl,H,Na^c}	-0.004	0	0	0	0	0
C^ϕ_{H,Cl^c}	1,381413e-2	-3,939e5	0	0	0	0
$\beta^{(0)}_{H,Cl^c}$	3,184741e-1	-5,843321e-4	3,547319e-7	0	0	0
$\beta^{(1)}_{H,Cl^c}$	2,600794	-2,198689e-2	6,831803e-5	-6,889821e-8	0	0

Les paramètres $\Phi_{HCO_3,Cl}$ et $\Phi_{H,Na}$ ne dépendent pas de la température. Ils ont respectivement comme valeurs : 0,03 et 0,036.

On remarque que les paramètres de Pitzer apparaissent dans cette équation. Pour calculer le coefficient osmotique qui nous permettra d'estimer les molalités en ions sodiums et chlorures, il faut connaître absolument les valeurs des paramètres d'interactions suivant :

$A_\phi, B^\phi_{ca}, C_{ca}, \Psi_{ca,a}, \phi^\phi_{aa}, \lambda_{nc}, \lambda_{na}$.

Une équation mathématique est utilisée pour définir les paramètres des équations de Pitzer à partir de coefficients. Cette équation se place dans le modèle de Frezchemn⁶ qui induit que les paramètres sont fonctions de la température (T/K). Les limites du modèle de Frezchemn sont comprises entre - 203,15°K et 298,15°K pour la température et entre 1 et 1000 bars pour la pression. L'équation s'écrit :

$$P(T)_j = a_{1j} + a_{2j}T + a_{3j}T^2 + a_{4j}T^3 + a_{5j}/T + a_{6j}\ln(T) \quad (4)$$

où j est le jième paramètre des équations de Pitzer. Cette équation a été utilisée précédemment par : Spencer et al.,1990 ; Marion and Ferren, 1999.

Nous allons regrouper les différents paramètres dans un tableau (Il se trouve sur la page suivante).
Nous y préciserons les différentes sources utilisées.

	Tableau 1 : Paramètres de Pitzer					
Paramètres des équations de Pitzer	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5	α_6
A_ϕ^a	8,66836498e1	8,48795942e-2	-8,8878515e-5	4,8809393e-8	-1,32731477e3	-1,76460172e1
$C^\phi_{Na, Cl}^a$	1,70761824	2,32970177e-3	-2,46665619e-6	1,21543380e-9	-1,35583596	-3,87767714e-1
$\beta^{(0)}_{Na, Cl}^a$	7,87239712	-8,3864096e-3	1,44137774e-5	-8,7820301e-9	-4,96920671e2	-8,20972560e-1
$\beta^{(1)}_{Na, Cl}^a$	8,66915291e2	6,06166931e-1	-4,8048921e-4	1,88503857e-7	-1,70460145e4	-1,67171296e2
C^ϕ_{Na, HCO_3}^b	0	0	0	0	0	0
$\beta^{(0)}_{Na, HCO_3}^b$	-3,72624193e1	-1,445932e-2	0	0	6,82885977e2	6,8995857
$\beta^{(1)}_{Na, HCO_3}^b$	-6,14635193e1	-2,446734e-2	0	0	1,129389146e3	1,14108589e1
Ψ_{Na, Cl, HCO_3}^c	-3,9e-3	-3,25e-5	-6,6e-8	-2,74e-10	5,83	-9,85e-4
$\lambda_{CO_2, Na}^b$	-5,49638465e3	-3,326566	1,7532e-3	0	1,09399341e5	1,047021567e3
$\lambda_{CO_2, Cl}^b$	1,659944942e3	9,964326e-1	-5,2122e-4	0	-3,31596177 e4	-3,15827883e2
λ_{CO_2, HCO_3}^d	0	0	0	0	0	0

^a Spencer R. J., Moller N. and Weare J. H. (1990).

^b He and Morse (1993).

^c Marion G. M. (2001).

^d Harvie C. E., Moller N., Weare J.H. (1984)

Tableau 1: Paramètres donnant la variation en fonction de la température des différents paramètres utilisés dans le calcul des coefficients d'activité à l'aide du modèle de Pitzer

G: Manuel d'utilisation pour le logiciel

User's manual for Liquid and Solid signal Processing by ablation laser coupled with mass spectrometer software (LASP)

Mathieu Leisen¹, Adrien Baracand¹, Philippe Lach¹, Jean Dubessy¹, Marie-Christine Boiron¹

¹G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes B.P. 70239, F-54506,

Vandoeuvre-lès-Nancy, France

*Corresponding author: Mathieu Leisen, G2R, Nancy-Université, CNRS, CREGU, Boulevard des Aiguillettes B.P. 70239, F-54506, Vandoeuvre-lès-Nancy, France, Phone: 33 3 83 68 47 25, Fax: 33 3 83 68 47 14,
Email: mathieu.leisen@g2r.uhp-nancy.fr

Associated to this User's manual, you find two examples files. The "fluid inclusions" folder contains a raw data of a low salinity fluid inclusions analysis and the output report obtained by the software. The "solid" folder contains raw data of a mineral analysis and the output report obtained by the software. The user can try to recalculate the concentration for these samples to have a better understanding of the software use.

I. Software and prerequisites

The file Lasp.zip must be unzipped with software like winrar ou 7zip.

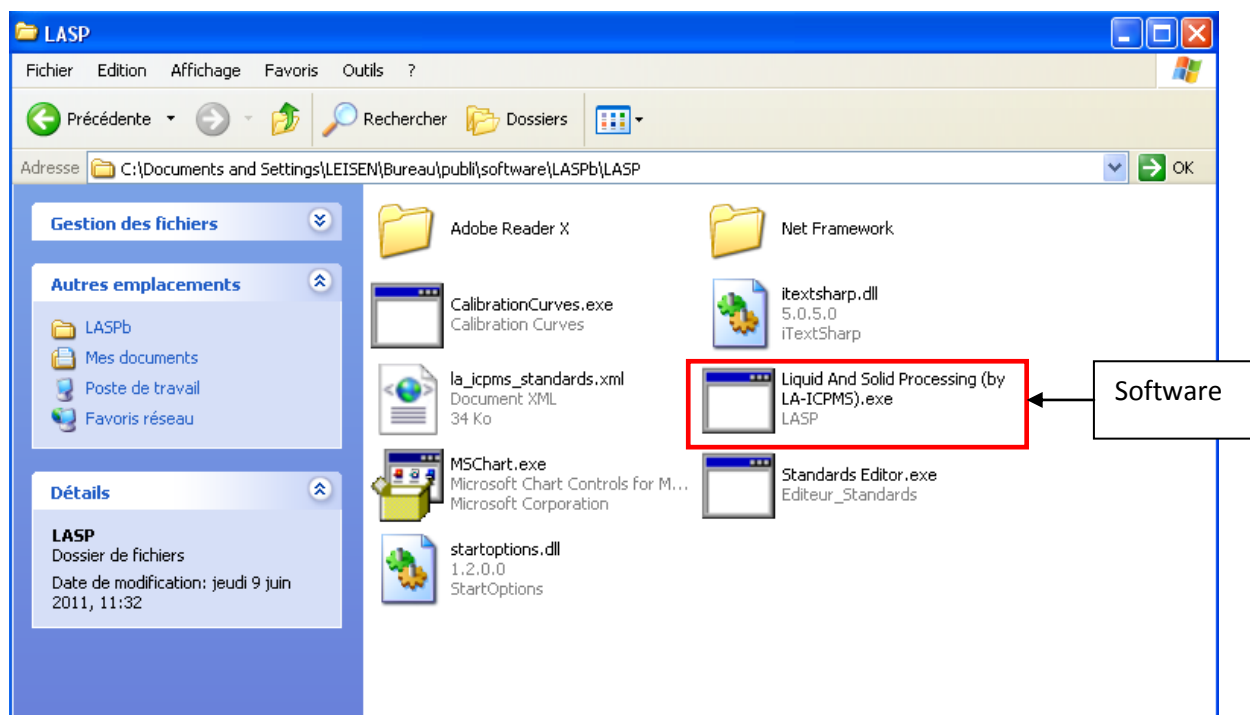


Figure 10

In the folder, different types of files are present:

- The file *Liquid and Solid Processing.exe* is the executable of the calculation software.
- Standards Editor.exe* and *CalibrationCurves.exe* are two options developed to improve the precision of the concentration calculation.
- Startoptions.dll* and *itextsharp.dll* are two libraries which are required for the software.
- In the folder Net Framework, two executables let to install the version 3.5 or 4 of Microsoft Net.Framework. If the user system has an older version, it is necessary to install one of these two executables.
- The folder Adobe Reader X contains an executable let to install the version X of Acrobat Reader. The output report is a .pdf (Adobe Reader X) or a .xlsx (Excel2007). Thus, these softwares are required to recuperate the output report which contains concentration of elements analyzed by LA-ICPMS.
- MSChart.exe. You must execute this file (by double clicking on the icon). This executable is necessary to create graph in the software.

II. Start up: figure 2

Click on Liquid and Solid Processing.exe. The window (figure 2) opens and the user must introduce different parameters linked to the analyzed samples.

The screenshot shows the 'L.A.S.P. (by LA-ICPMS)' window with a menu bar containing 'File' and 'Configure'. The 'Standard Runs' section has three rows, each with a dropdown for the number of runs (1, 0, 0) and a dropdown for the standard name (all set to 'NIST SRM 610'). To the right, the 'Sample Type' section has radio buttons for 'Solid' and 'Liquid', with 'Liquid' selected. The 'Method' section has two options: 'Use Microthermometry' (unselected) with a temperature input of '-0.5 °C' and 'Ice Melting Temperature', and 'Use known concentration of' (selected) with a concentration input of 'Ag' at '-0.5 µg/g'. The 'Inclusion Parameters' section has a 'Molality CO2' input set to '0 mol/kg'. The 'Internal Standard Error' section has an 'Error Percentage' input set to '1 %'. An 'OK' button is at the bottom.

Figure 11 : first opened window. Parameters interface.

Each parameter will be detailed in the following paragraph.

II.1 Choice of external standards

Three different external standards can be selected and each can be added 0 to 10 times corresponding to the number of run analysis except for the first standard which is obligatory selected at least one time.

This figure shows a close-up of the 'Standard Runs' section from Figure 11. Two callout boxes provide additional context: one points to the first row's run count dropdown (set to 1) with the text 'Number of external standard needs', and another points to the first row's standard name dropdown (set to 'NIST SRM 610') with the text 'Choice of different external standard'.

Figure 12

II.2 Choice of sample type: figure 4

This parameter is related to the type of sample (solid: glass mineral) or liquid (fluid inclusions, capillary). The calculation method is different according to the type of samples analyzed. By default, the Liquid sample is ticked.

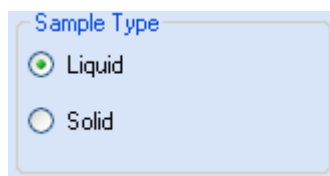


Figure 13

II.3 Choice of the calculation method: figure 5

Two choices are possible:

- **Use microthermometry** : the ice melting must be known in Celsius degree. This calculation method is used only for fluid inclusions with low to moderate salinity (<23.2 eq.wt% NaCl) with ice melting in presence of liquid and vapour phases. This method uses a thermodynamic model (Pitzer) to calculate the concentration of majors elements presents and trace elements are calculated by Longerich equation. Details in Leisen et al., submitted GCA
- **Use of a known concentration of a major element (internal standard)**: the concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$) of an internal standard representing a major element of the sample is required. For high salinity fluid inclusions (> 23.2 eq. wt% NaCl) ternary diagrams are used for the interpretation of microthermometric data (Leisen et al., Cl/Br) in terms of concentration ($\mu\text{g.g}^{-1}$). For solids, the concentration of the internal standard is given. Negative value -0.5 is a security to push the user to give a correct value.

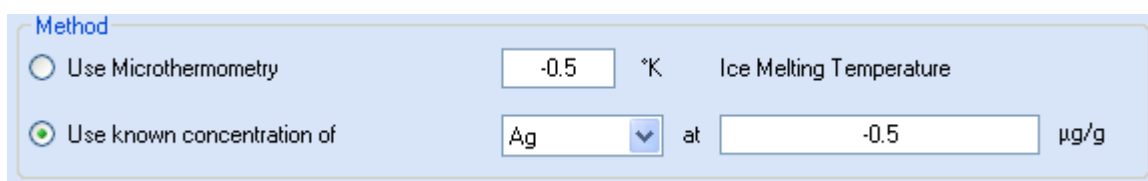


Figure 14

II.4 Additional parameters: figure 6

Two additional parameters can be added by users according to the type of samples and the parameters measured by other techniques:

- Inclusion parameters: CO₂ may be present and its concentration in the aqueous phase can be deduced from microthermometry and Raman spectroscopy
- Internal standard error: this parameter is only used for solid samples. It becomes active only when the user ticks Solid in figure 4. This parameter represents the uncertainties (in %) on the concentration value of the internal standard element chosen for the running analysis.

Inclusion Parameters		Internal Standard Error	
Molality CO2	0	mol/kg	
Error Percentage	1	%	

Figure 15

Next, click on button OK to open a second window.

III. Graphics interface: figure 7

A new window opens. In this window, the user will choose which files are processed and what part of signal is integrated.

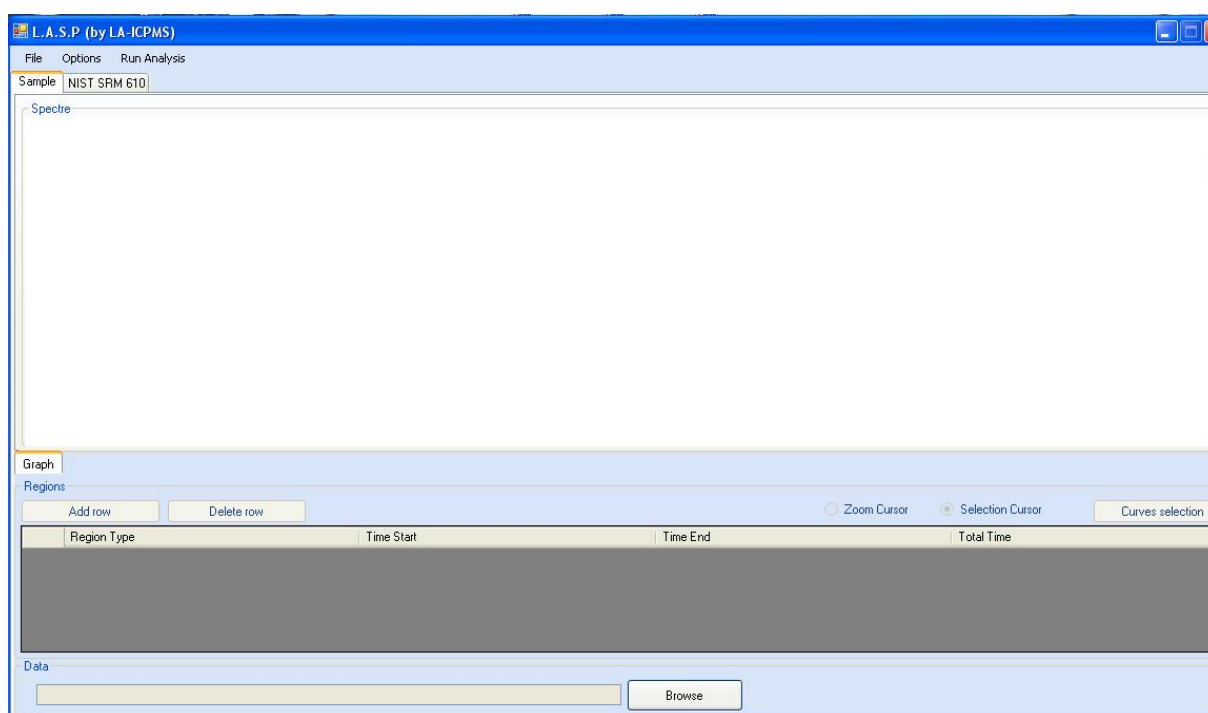


Figure 16

In the following paragraph, the different possibilities offered in this window will be detailed.

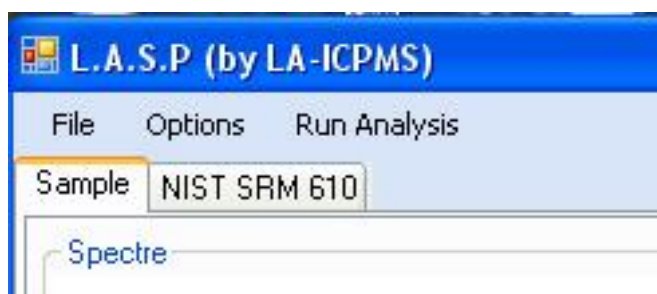


Figure 17

In this window, three possibilities are present: File, Options and Run Analysis.

a) File: the users have the choice between New and Quit:

- New is for browsing a new .csv file (raw data)
- Quit is for quitting the software

b) Options (figure 9), it allows the definition of internal standards and additional parameters for a series of analysis of samples with the same external standards without opening the first window.

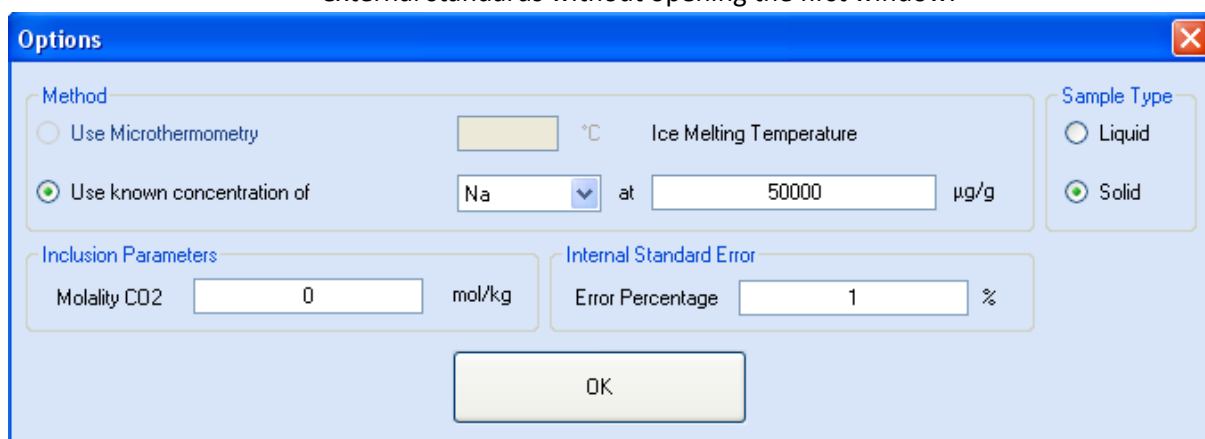


Figure 18

c) Click on run Analysis to start data processing and to recuperate automatically the output report.

The Browse button (bottom of window 2, figure 7) allows the selection of the .csv file of a given analysis.



Figure 19

A new window opens (figure 11) and the user must look for the location of .csv file.

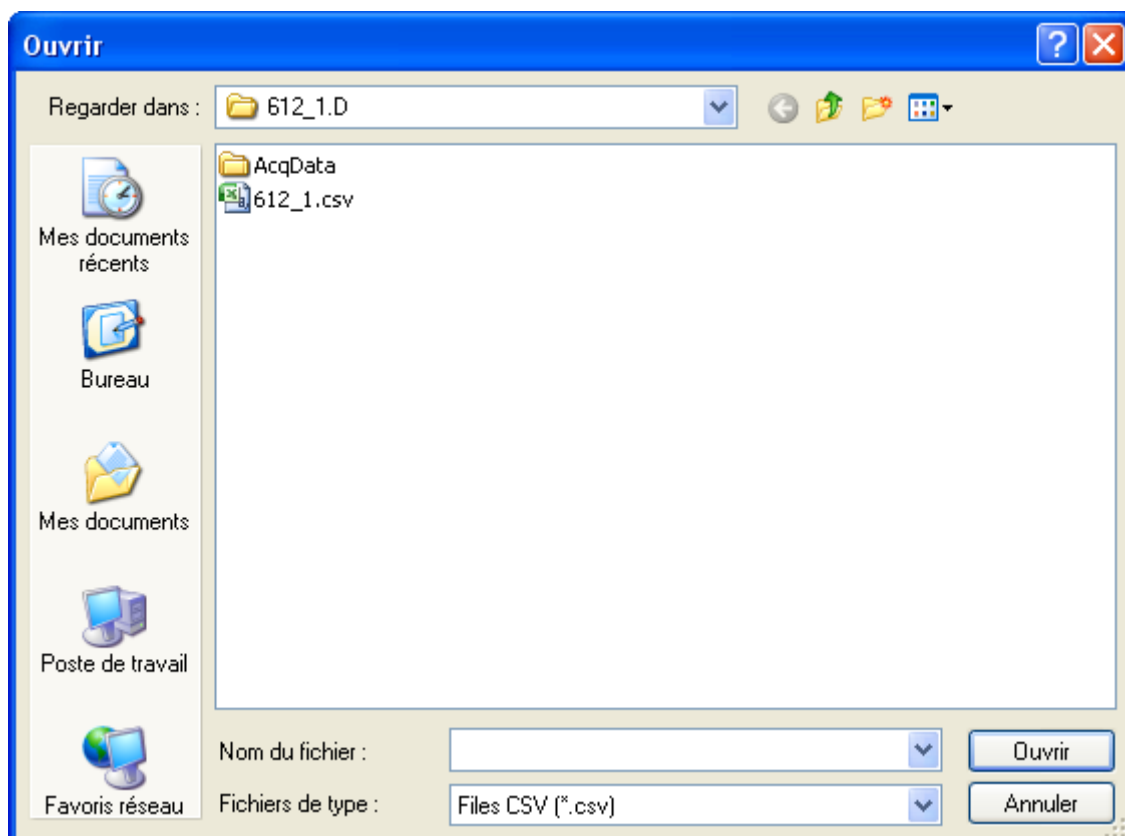


Figure 20

IV Signal processing

This part deals with the method to process fluid inclusion data and a LA-ICPMS signal obtained from a solid standard after user has entered the parameters in the first window (figure 2). The processing of external standards is always the same whatever the samples analyzed.

IV.1 External Standard

Two regions type must be defined (figure 12): background signal and sample signal. If there are several plateaus, the user can use the button add row. This function adds a row for the sample signal. To define the area integrated in the calculation for background and sample signal, the user has two choices:

- The user selects the row by clicking over (the row becomes blue) and directly on the graph, he can define the area used in the analysis.
- The user selects the row by clicking over (the row becomes blue) and can write in the column Time Start and Time End, the two limits of the area used in the analysis.

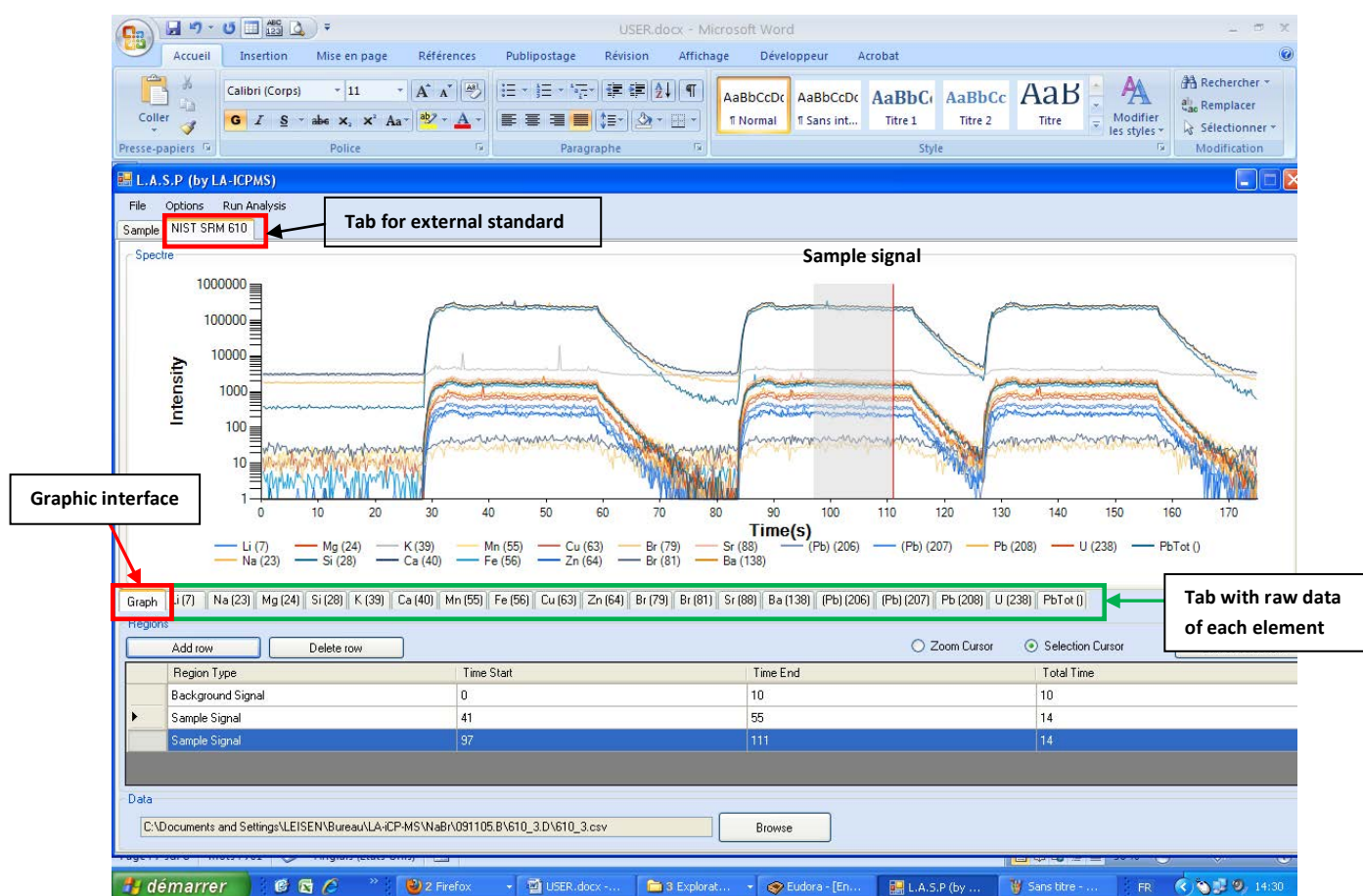


Figure 21

LA-ICPMS signals show often several peaks with high intensity representing electronic noise can appear. To correct these values, the user has access to the raw data in the tab (figure 13) under the graph. To change the outlier intensity, the user clicks on the column intensity and on the concerned row. A two columns table is opened allowing the inspection of each intensity and eventual corrections.

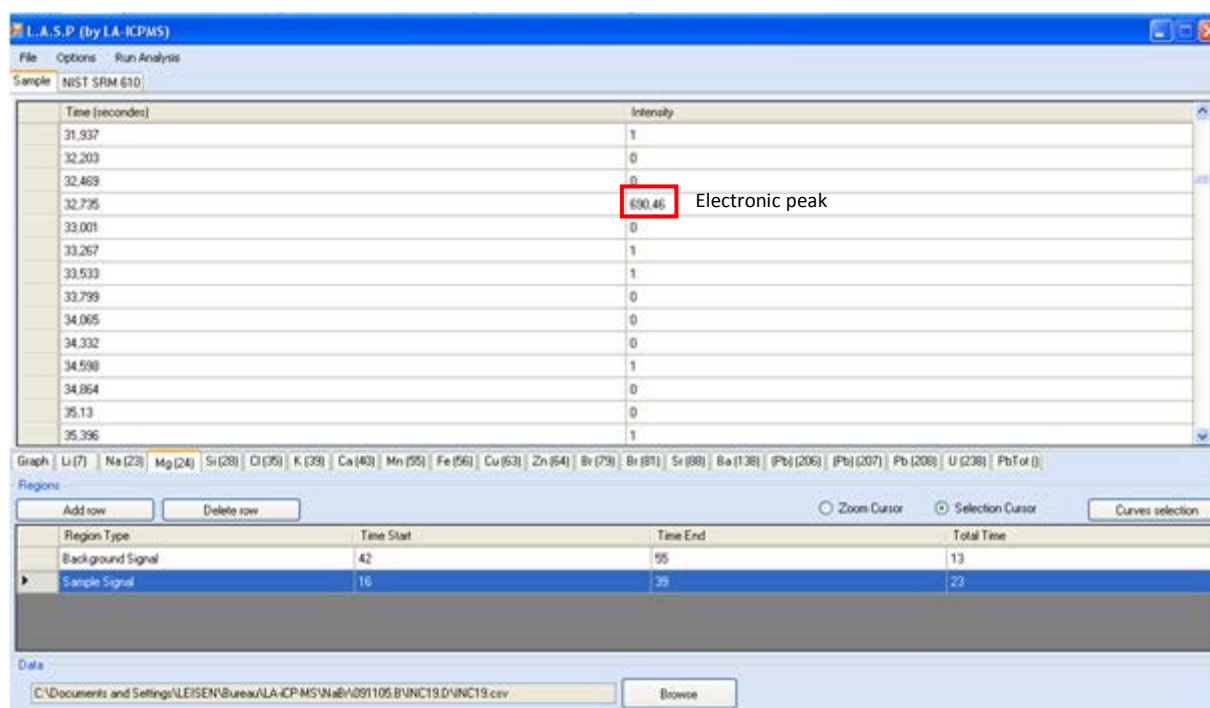


Figure 22

IV.2 Solid mineral analysis (glass or mineral)

IV.2.1 Background of mass signal

For a mineral, the background signal is defined by the blank obtained before any ablation (figure 14)

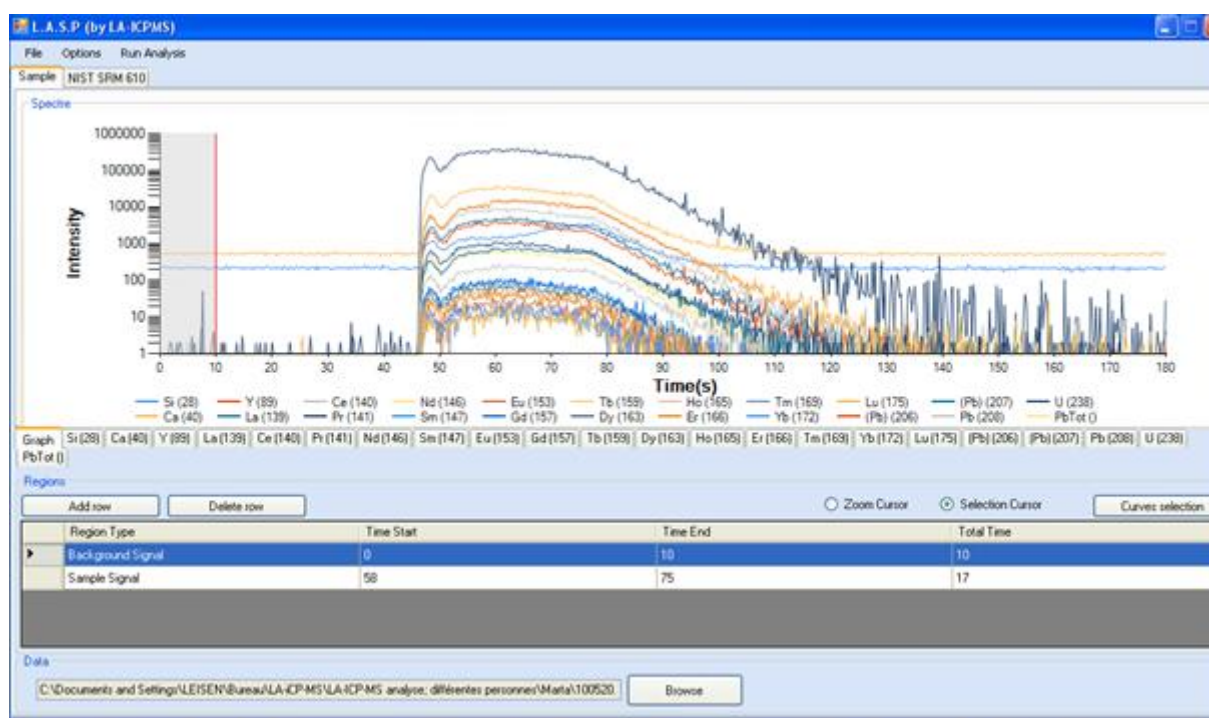


Figure 14 Grey zone: time interval selected for defining the background mass signal of each element and the limit of detection (3σ)

IV.2.2 Mass signal of a solid

The mass signal of a solid phase presents a plateau. The integration time is chosen on this part (figure 15). The user should choose the longest integration time possible to decrease the uncertainties on the concentration value.

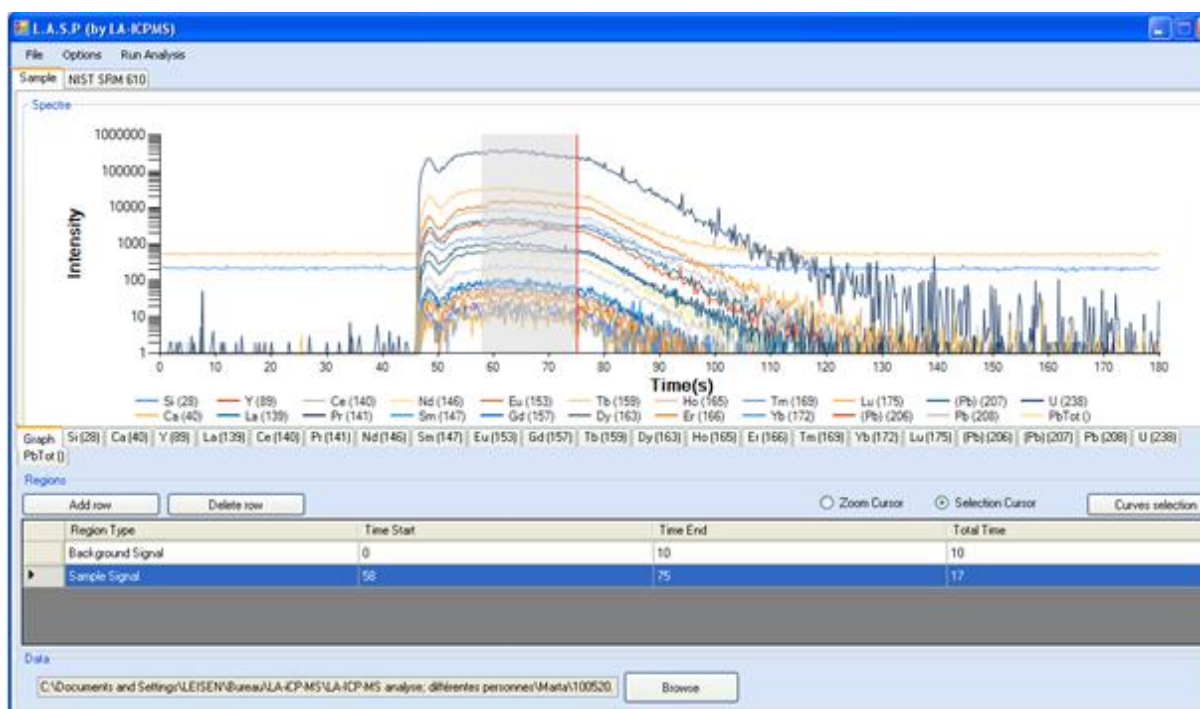


Figure 15

The method to correct the signal from electronic peaks or pollution has been detailed in IV.1 (figure 13)

IV.2.2.c Exit report

Two types of exit report are also proposed: Excel 2007 file and Pdf file (figure 16). The main difference between solid and liquid report analysis is that the uncertainty are calculated by partial derivative equation only for solid analysis.

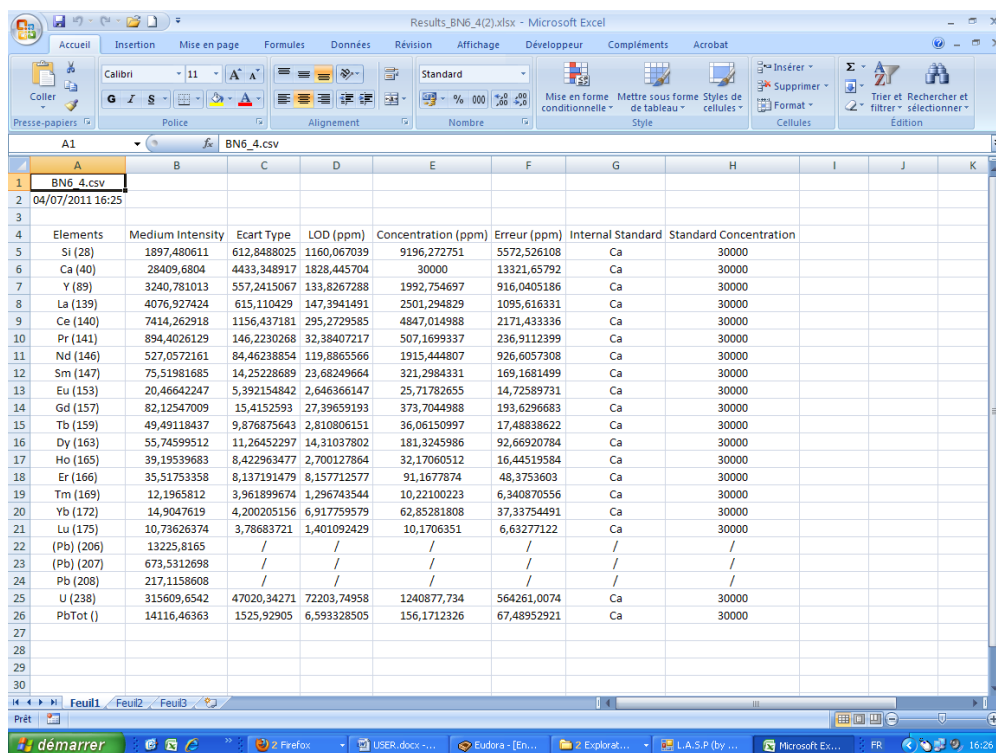
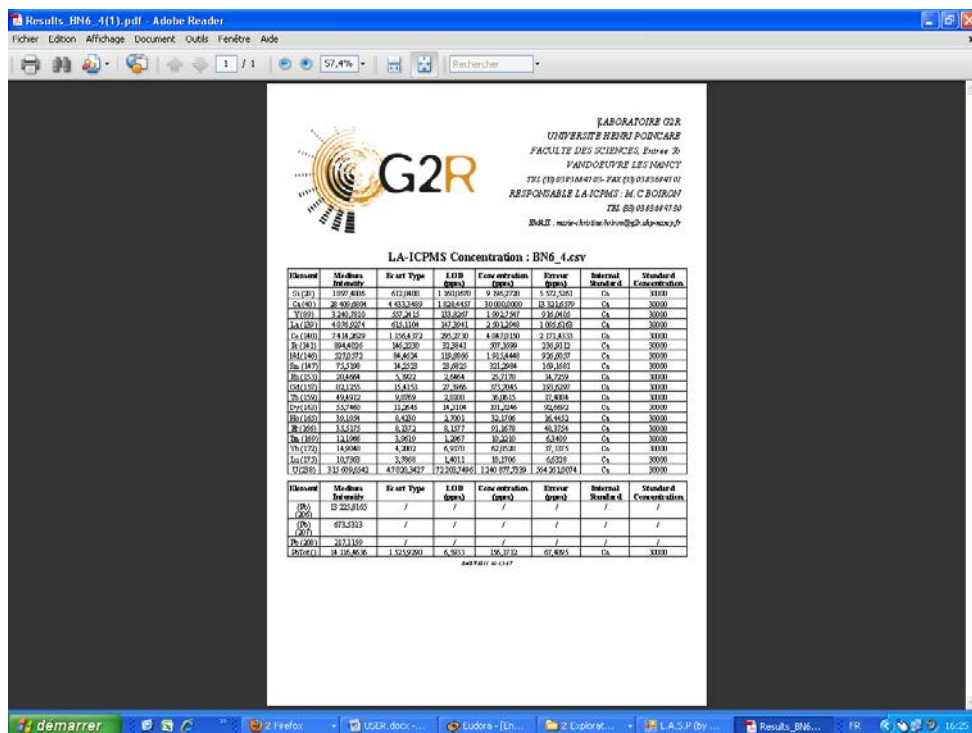


Figure 16

In these reports, the users should be careful to significant digits. The digits representing the decimals are not significant. It is important to take into account the uncertainty of each element to determine correctly the significant digits.

IV.3 Fluid inclusions

The signal is transient (figure 17) and frequently the user must correct spikes. The mass spectrum of the major elements of matrix (^{28}Si in quartz or ^{40}Ca in calcite) allows the user to define the blank and the background for each element.

IV.3.1 Signal integration

The signal integration to be done over the whole transient signal to be sure that all the ablated material present in the fluid inclusion is taken into account during the ablation process (figure 17).

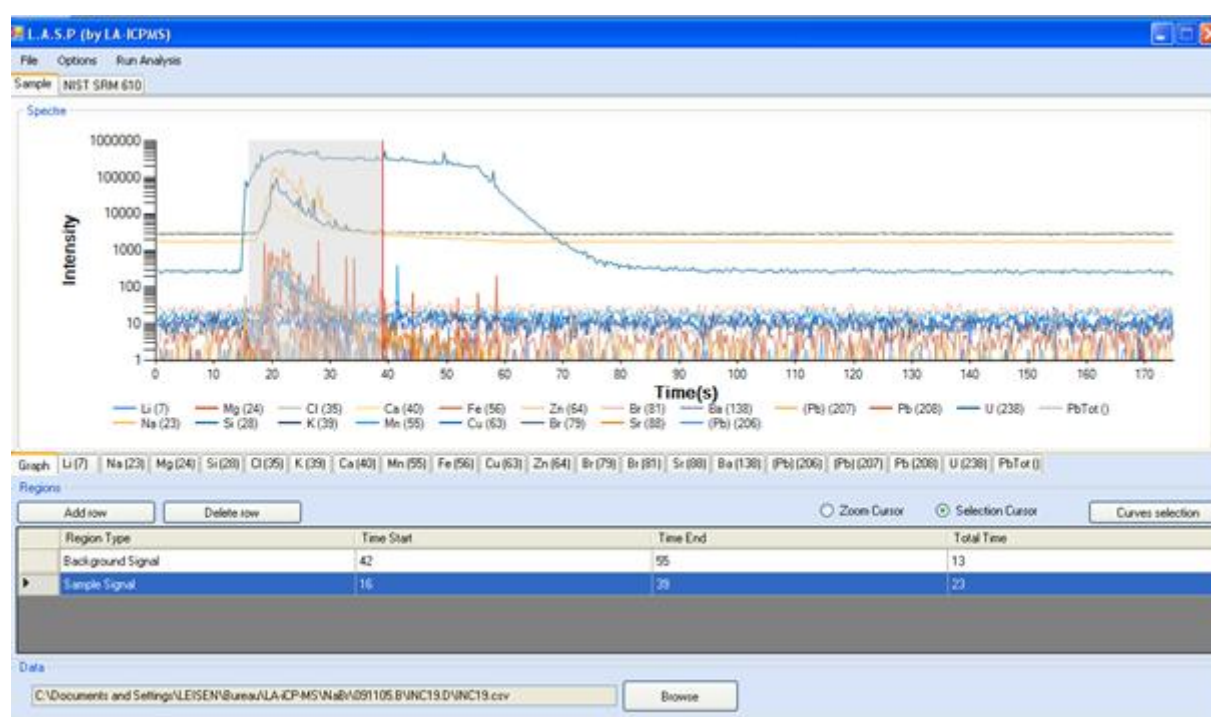


Figure 17

IV.3.2 Background signal of mass signal of fluid inclusions

For each element, the background signal of a fluid inclusion is considered as the mass signal of the matrix. In figure 18, shows that at the end of the transient signal corresponding to empty fluid inclusion, the signal of ^{28}Si remains stable. So the background is taken after the fluid inclusion signal where the signal of ^{28}Si makes a plateau before ending of ablation.



Figure 18

IV.3.3 Observation of particular signal element

This is done by selecting the button “curves selection” which opens the list of elements. This option is useful for background subtraction of elements present in matrix and for the identification of spikes.

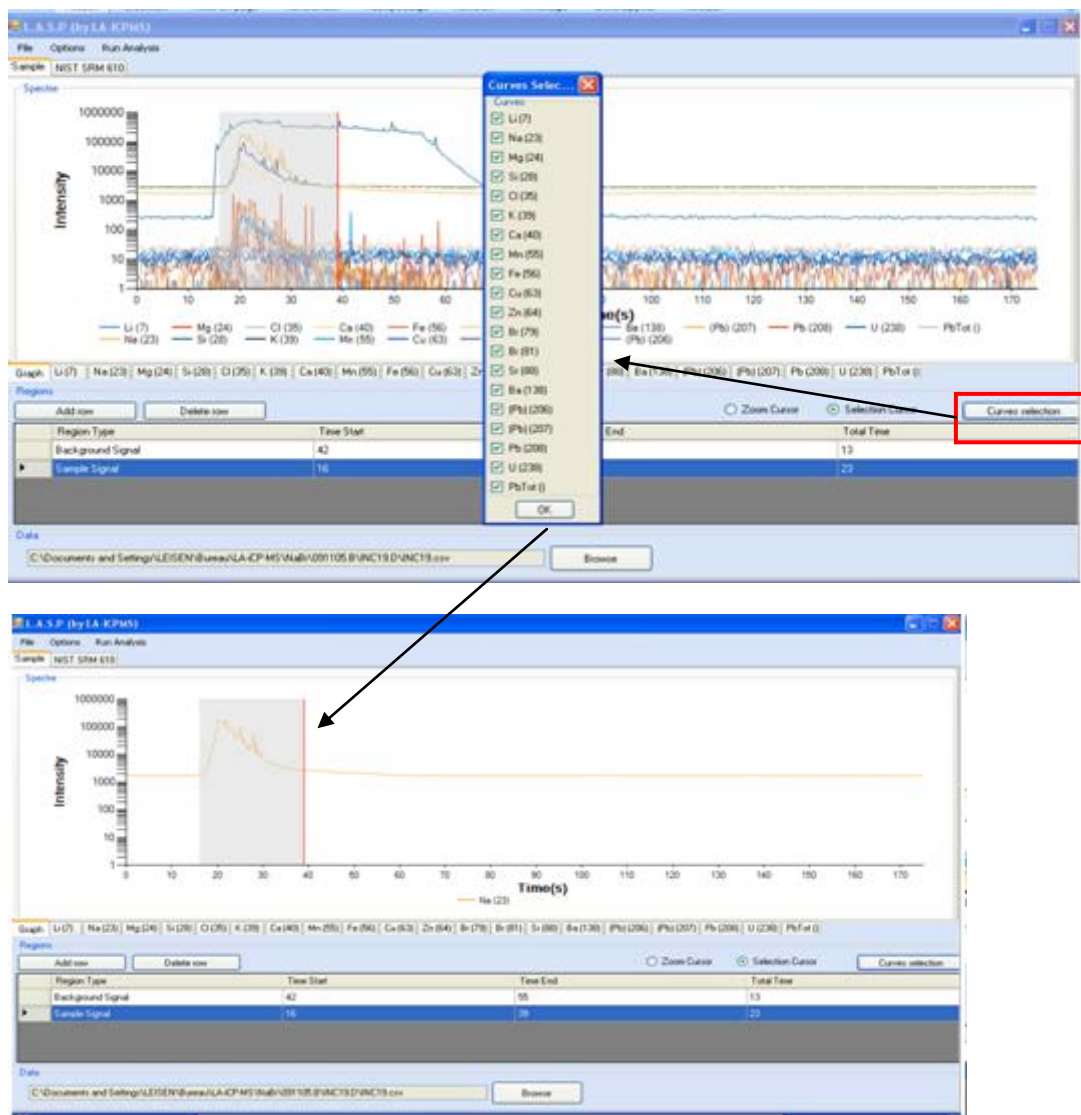


Figure 19

IV.3.4 Signal correction

The user can correct directly the signal. By clicking on the different elements nearby the tab “Graph”, the user has access to each raw data (cf paragraph IV.1, figure 13), allowing the correction of any intensity data.

IV.3.5 Analysis

When the user has finished the entire previous step, he can click on Run Analysis (figure 20) to start the execution of concentrations calculation for each analyzed element. The software proposes two types of exit report: pdf file or Excel 2007 file.

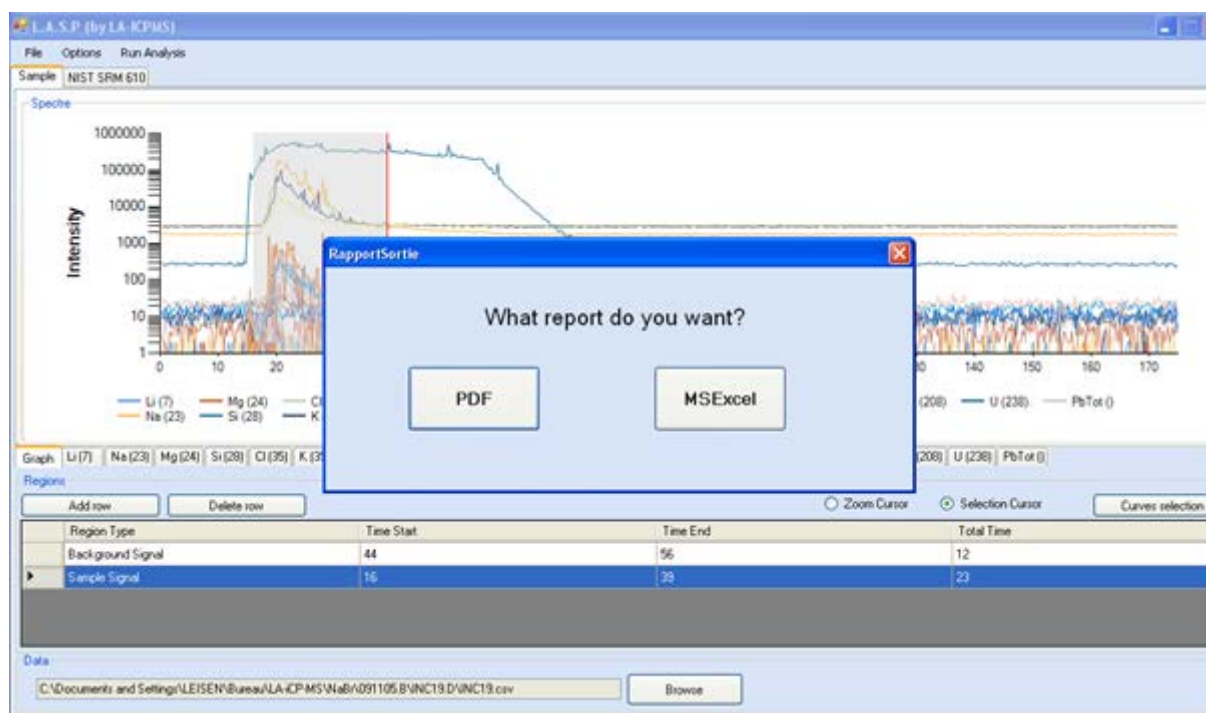


Figure 20

IV.3.6 Exit Report

In the exit report, several parameters are given: background intensity, intensity corrected, concentration, LOD.... (figure 21). Concentration unit is mol/kg solution for fluid inclusions and $\mu\text{g.g}^{-1}$ for solids.

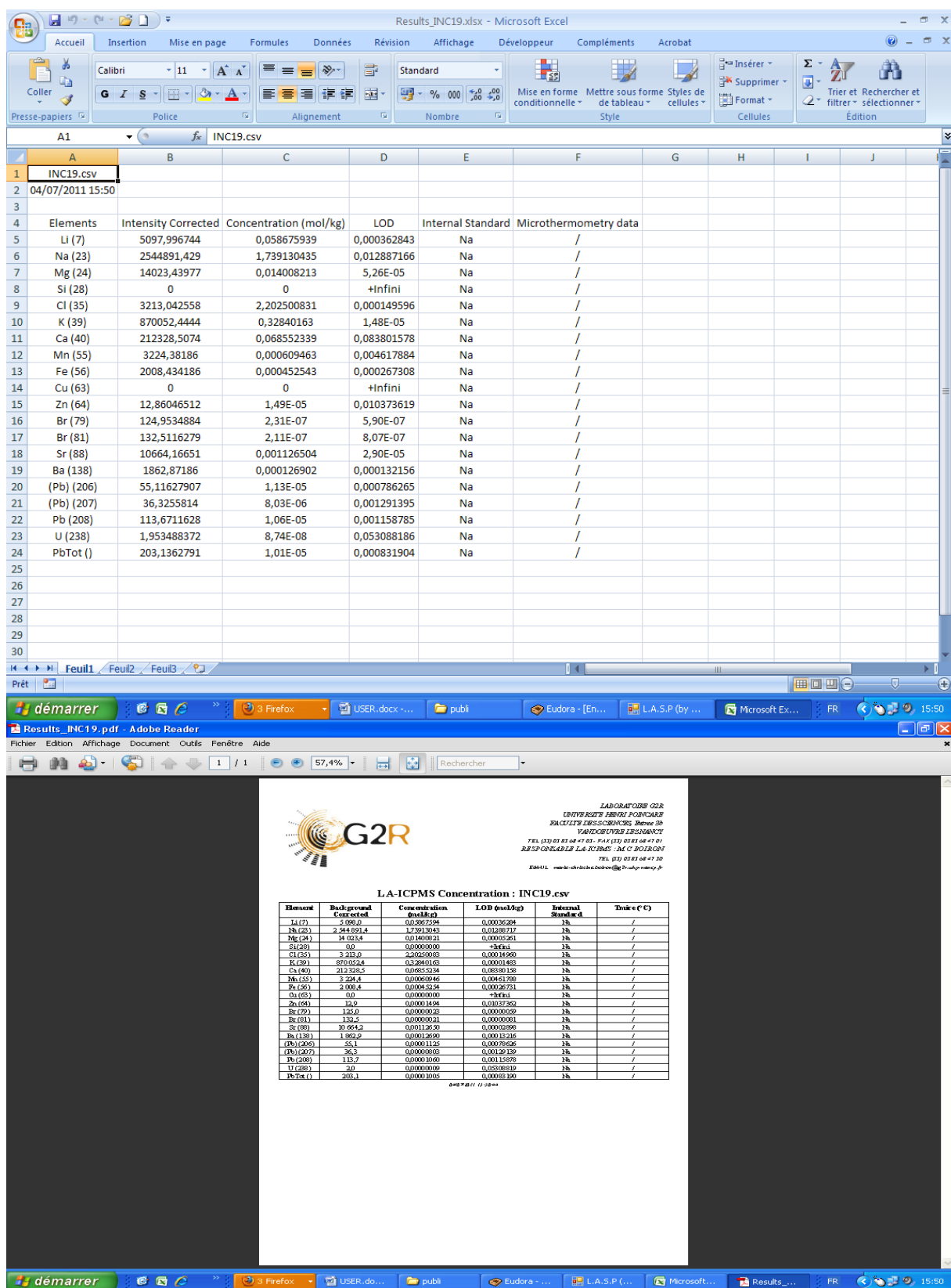


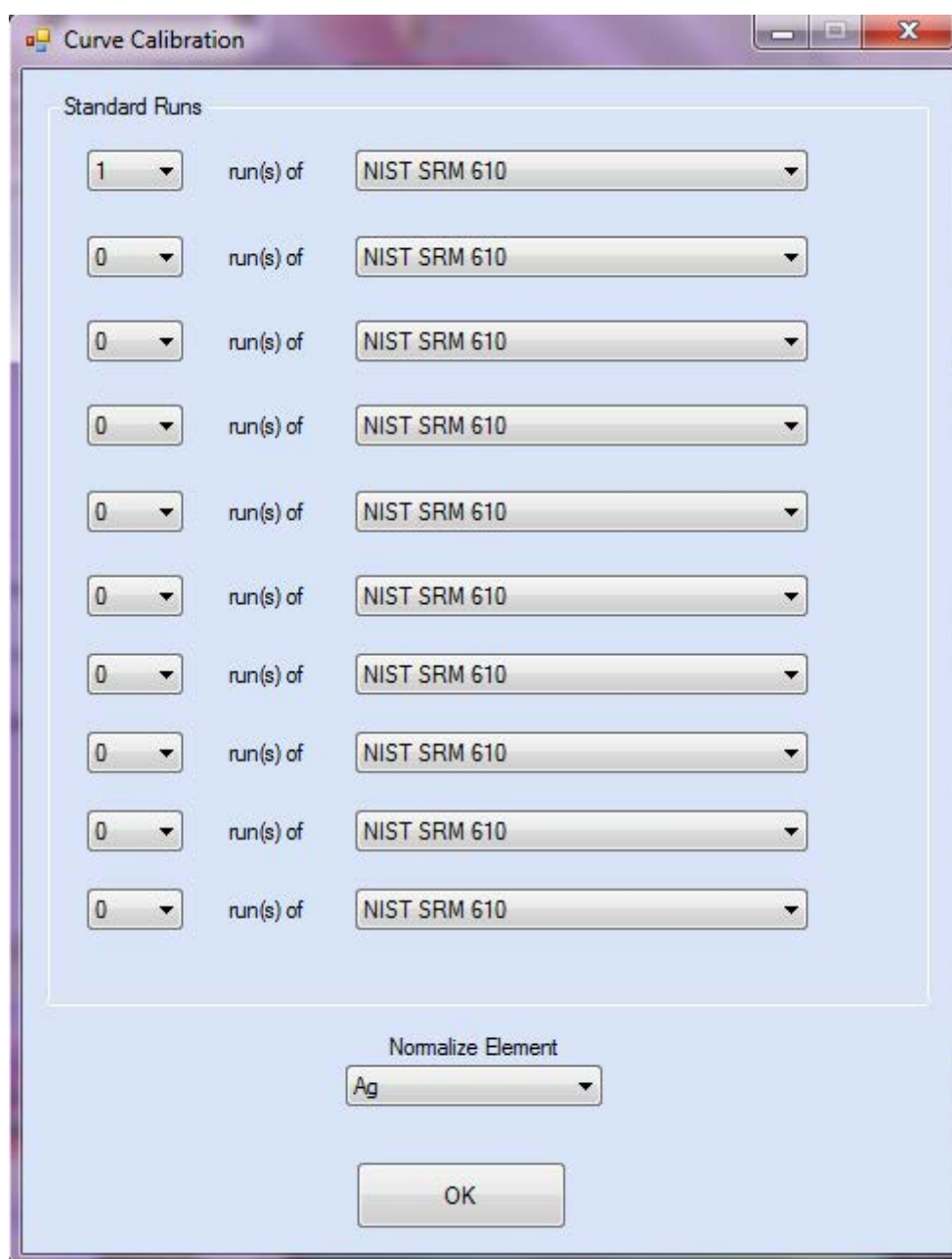
Figure 21

V. Options: Calibration curve and External standard editor

Two options have been included in the software to make it the most efficient as possible in the processing of the LA-ICPMS data.

V.1 Calibration curve

The calibration curve for a given element is carried out with using different liquid and solid standards of known composition (figure 22). This option lets to use ten different standards and several runs for each standard. A normalized element (corresponding to the internal standard) is necessary to make a calibration curve (intensity ratio normalized by internal standard versus concentration ratio).



The image shows a software window titled "Curve Calibration". Inside, there is a section labeled "Standard Runs" which contains ten rows. Each row has a dropdown menu for the number of runs (the first row is set to "1", the others to "0") followed by the text "run(s) of" and another dropdown menu for the standard name (all set to "NIST SRM 610"). Below this section is a "Normalize Element" dropdown menu currently set to "Ag". At the bottom of the window is an "OK" button.

Figure 22

When all the parameters are filled, the user clicks on the button OK. The graphic interface window opens with the entire raw data of LA-ICPMS chosen standard. The integration signal and the background signal must be determined for each standard. The method used is exactly identical to the method used for external standard (cf IV.a).

Then, the user clicks on Run analysis and an excel 2007 file with all the parameters necessary to make the calibration curve opens.

V.2 External standard creation

The second option is the possibility for the user to insert new external standards and to use them in the different calculation method (figure 23). This option is very important because the user can use external standard with the same matrix that the solid or liquid analyzed by LA-ICPMS. In this Editor, different actions can be made. The user can add or delete standard (button at the right of the window). Three buttons at the bottom of the Editor allow adding, editing or deleting the element. The element concentration unit is in ppm ($\mu\text{g.g}^{-1}$). After the creation of the new external standard, it can be used in the solid and liquid calculation method.

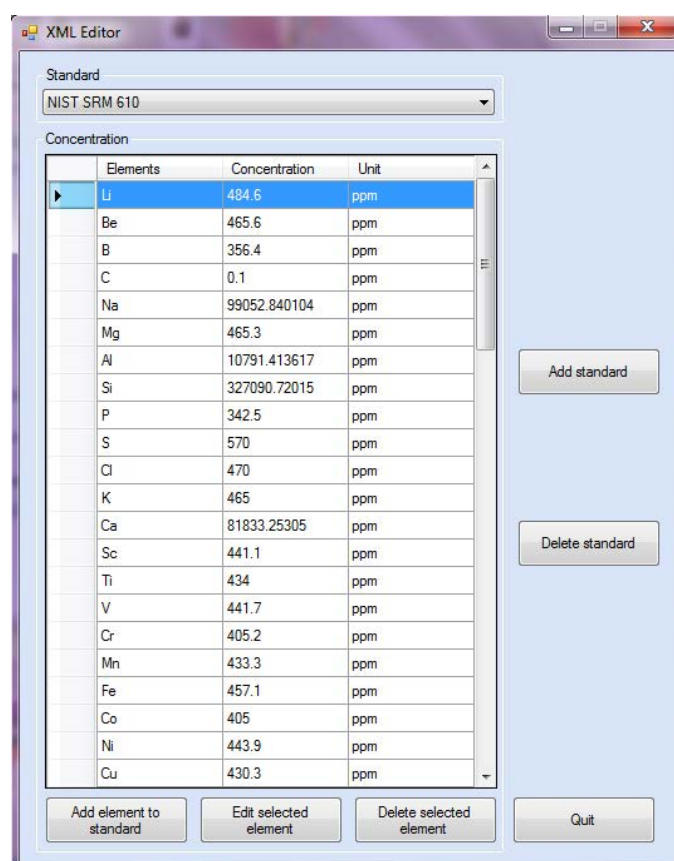


Figure 23