



# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

**Délivré par :**

Université de Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

**Discipline ou spécialité :**

Développement analytique

---

**Présentée et soutenue par :**

COURTIEU Clément

**Le :** vendredi 19 novembre 2010

**Titre :**

Analyse ponctuelle des inclusions fluides dans les minéraux par ablation laser femtoseconde ICP-MS : développements et validation

---

### JURY

Présidente	Stéphanie Duchêne	Professeur, Univ. Paul Sabatier
Rapporteurs	Jean Dubessy	Directeur de Recherche, G2R (Nancy)
	Gérard Panczer	Professeur, Univ. Lyon 1
	Michel Dubois	Professeur Univ. Lille 1
Examineur	Michel Grégoire	Directeur de Recherche, DTP
Dir. de Thèse	Damien Guillaume	M. Conférences Univ. Paul Sabatier

---

**Ecole doctorale :** *Science de l'Univers, de l'Environnement et de l'Espace (SDU2E)*

**Unité de recherche :** *Laboratoire de Mécanismes et Transferts en Géologie*

**Directeur(s) de Thèse :** *GUILLAUME Damien*

**Rapporteurs :** -

## Remerciements

« Fascinant n'est-ce pas ? Le degré de stupidité désespérée que peut atteindre certaine personne, simplement pour trouver la solution d'un jeu »

*Rincevent, Mage raté*

Enfin, j'y suis arrivé... Je suis venu, j'ai vu, j'ai galéré, mais finalement, j'ai vaincu ! Comme il se doit, je me devais évidemment de remercier les personnes qui m'ont aidé : Kirk, Yoda, le Roi de Norvège, Richard Garfield, David Fincher, KoRn et évidemment Mario. Une personne sensée me répondrait quelque chose du genre : N'as-tu pas honte, Clem ? Ah ! lui répondrais-je. Pas le moins du monde, mon très cher monsieur ! Tous ces noms ont réellement contribué à me construire tel que je suis aujourd'hui ! Néanmoins j'avoue qu'il y a peut-être un sens caché à ces paroles. Cherchez la clef...

Bref, trêve de plaisanteries, mes premiers vrais remerciements vont à Damien Guillaume, évidemment, sans qui jamais je n'aurais pu terminer ce travail. Il a su trouver les mots pour me sortir de la torpeur dans laquelle je m'étais embourbé, et je lui en suis vraiment reconnaissant. Un petit mot aussi pour Stefano. Tout ne s'est pas bien goupillé, il y a eu mésententes, tensions et finalement scission, mais je devais garder une place pour toi.

Je remercie profondément Franck Poitrasson et Jannick Ingrin, deux personnes merveilleuses, autant sur le plan scientifique qu'humain, j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler, discuter et rire avec vous.

Merci à mes camarades de thèse, François-Xavier, Thomas, Emilie, Camille, Jérémie, Irina, Julien pour les bons moments passés ensemble durant ces années (surtout entre midi et deux). Remerciement spécial pour Teresa et Elena, qui m'ont supporté pendant trois ans non stop, chapeau les filles !

Côté boulot, je tiens à remercier les personnes m'ayant accueilli dans d'autres laboratoires, pour des durées variables, merci donc à Jean Dubessy, François Gibert, Cécile Fabre, Mathieu Leisen, Detlef Günther, Mattias Frieker et Michel Dubois, c'était un plaisir de partager un peu de votre temps de recherche, vous m'avez tous beaucoup apporté, et pas seulement sur le plan scientifique.

Merci à Rémi Freydier, Frédéric Candaudap, Jérôme Chmeleff, Philippe de Parseval, Thierry Aigouy, Alain Castillo, Jean-Claude Harrichouri, Caco, Manu et tous les autres techniciens/ingénieurs/ITA qui m'ont aidé dans tant d'aspects analytiques ou techniques de ma thèse.

Evidemment, je ne peux pas oublier de remercier ma famille, que je ne nommerai pas entièrement, parce que l'on va dire que contribue de façon non négligeable à la déforestation de la planète. Merci donc à mes parents Brigitte et Roger. Une pensée émue pour Jean-Philippe, Simone et Manuel, qui m'auront quitté durant l'écriture de cette thèse. Je ne vous oublierai jamais.

*Et pour finir, un merci pour ma Belle, qui a toujours été là pour moi,  
Dans les joies et les peines  
Dans les instants graves, drôles ou sérieux  
Dans mon cœur et mon esprit à jamais  
Merci,*



## Résumé

L'eau est l'un des moyens les plus efficaces pour le transport des éléments chimiques sur Terre, en particulier à faible profondeur. Les processus de dissolutions – reprécipitations de ces éléments par l'intermédiaire de l'eau est à l'origine de la plupart des gisements de minerais dans le monde, aussi bien de métaux que de pierres précieuses. Cette eau peut être piégée à l'intérieur d'un échantillon géologique, sous la forme d'inclusions fluides. L'étude de ces inclusions permet d'avoir des informations sur les conditions de piégeage et sur la composition du paléofluide.

L'étude par ablation laser ICP-MS est une méthode couramment utilisée pour mesurer des compositions chimiques *in situ* du contenu des inclusions fluides. Les lasers les plus utilisés pour ce genre d'études produisent des impulsions laser dans l'ultraviolet et dont la durée est de l'ordre de la nanoseconde ( $10^{-9}$  seconde). Lors de l'ablation par un laser nanoseconde, les échantillons sont soumis à de forts effets de température au niveau du spot d'ablation, induisant un fractionnement chimique, des effets de matrice ou encore un risque d'accumulation de température pouvant conduire à l'ablation incontrôlée de l'échantillon. Depuis quelques années, les lasers produisant des ablations de l'ordre de la femtoseconde ( $10^{-15}$  seconde) sont utilisés dans les Sciences de la Terre. Leur caractéristique principale est de fournir des ablations mettant en jeu de l'énergie cinétique et photomécanique au lieu d'énergie sous forme de chaleur, diminuant les effets thermiques décrits précédemment.

Le but de cette thèse est de valider l'utilisation d'un laser femtoseconde à lumière infrarouge comme alternative efficace pour l'ablation contrôlée et reproductible d'inclusions fluides naturelles ou synthétiques. Nous avons étudié le comportement du quartz à l'ablation femtoseconde infrarouge, et nous avons pu mesurer des seuils d'ablation de 0,06 à 2,9 J.cm<sup>-2</sup> en fonction de l'état de surface de l'échantillon. Des taux d'ablation ont été calculés sur les 1000 premiers tirs d'ablation : 0,58 μm/tir constant pour une lentille longue focale, de 0,42 à 0,02 μm/tir pour un objectif à focale courte.

Nous nous sommes intéressés en premier lieu aux effets de matrices lors de l'ablation femtoseconde de trois échantillons de matrices différentes, utilisés comme standards externes pour l'analyse LA-ICP-MS des inclusions fluides : des inclusions synthétiques, des capillaires et des verres synthétiques NIST. Aucun effet de matrice n'a été constaté, et le couplage capillaires - verres NIST donne les meilleurs résultats de calibrage des inclusions fluides sur un grand nombre d'éléments, notamment le chlorure. Nous avons ensuite mesuré des concentrations d'éléments dans des inclusions fluides naturelles. Les concentrations s'étalent sur 6 ordres de grandeurs, avec des limites de détection en accord avec la littérature. Ces résultats ont été comparés à des méthodes destructives validées pour l'étude des inclusions fluides, le LIBS et l'ablation laser ICP-MS nanoseconde. La comparaison des trois méthodes a permis de mettre en évidence la faisabilité du laser femtoseconde comme système d'ablation pour l'étude des inclusions fluides.

Cette thèse valide donc l'utilisation du laser femtoseconde infrarouge comme alternative valable à l'utilisation des lasers ultraviolets nanoseconde. Elle fournit de plus des caractéristiques d'ablation du quartz avec un laser femtoseconde, et une étude approfondie sur les différents standards externes les plus efficaces pour le calibrage d'analyses LA-ICP-MS d'inclusions fluides naturelles.



## Abstract

Water is one of the most efficient ways to transport chemical elements in Earth, especially in low depth contexts. Mineral deposits are almost always related to dissolution – reprecipitation of these water-transported elements. This water can be trapped inside geological samples as fluid inclusions. Fluid inclusion studies can provide valuable information on trapping conditions and chemical composition of the trapped paleofluid.

Laser ablation ICP-MS is a powerful technique for *in situ* analyses of the chemical composition of fluid inclusions. Nanosecond ( $10^{-9}$  second), ultraviolet light - producing lasers are commonly used for LA-ICP-MS studies in the Earth Sciences. During an ablation produced by ultraviolet nanosecond lasers, the sample undergoes strong heating effects, due to laser-plasma-sample interactions. This can lead to matrix effects, elemental fractionation or overheating at the ablation spot, resulting in an uncontrolled ablation (and loss) of the sample. Femtosecond ( $10^{-15}$ ) lasers have been used for a few years for LA-ICP-MS studies in the Earth Sciences. The main ablation characteristic of femtosecond lasers is the use of kinetic and photomechanical energy instead of heating, greatly diminishing the thermal effects at the ablation spot.

This thesis aims to validate the use of an infrared femtosecond laser as a valid alternative for controlled and reproducible LA-ICP-MS studies of natural or synthetic fluid inclusions. The ablation behaviour of quartz using the infrared femtosecond laser has been studied, and ablation thresholds were calculated from 0.06 to 2.9 J.cm<sup>-2</sup> depending on the sample surface condition. Ablation rates were also studied in the first 1000 laser shots. They are strongly related to the ablation optic (and thus the focal length of the optical setup). Using a long-focal lens, ablation rate was constant and equal to 0.57 μm/shot, whereas using a short-focal objective, rates starts at 0.42 and diminishes to 0.02 μm/shot.

Matrix effects during ablation were studied using three common external standards for LA-ICP-MS studies of fluid inclusions: synthetic fluid inclusion, glass microcapillaries and NIST standard glasses. No matrix effect was observed, and using both microcapillaries and NIST standard glasses as external standard for LA-ICP-MS studies of fluid inclusions gives the most reproducible results for a large number of chemical elements, even for chlorine. Femtosecond LA-ICP-MS studies were finally carried out on natural, highly saline fluid inclusions. Concentrations were measured on six orders of magnitude, and limits of detection were comparable to literature. These concentrations were then compared to other destructive method: LIBS and nanosecond ultraviolet LA-ICP-MS of fluid inclusions. Comparison between the three methods proved that femtosecond infrared lasers are a viable option for LA-ICP-MS studies of fluid inclusions.

This thesis validates the use of femtosecond lasers as an alternative for nanosecond lasers. It also provides ablation characteristics of the quartz (ablation rates and thresholds), and a full study on the most efficient external standard for calibration of LA-ICP-MS analyses of fluid inclusions.



# Sommaire

<b>Remerciements .....</b>	<b>1</b>
<b>Résumé .....</b>	<b>3</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>5</b>
<b>Sommaire .....</b>	<b>7</b>
<b>Liste des tableaux et figures .....</b>	<b>11</b>
<b>Avant Propos .....</b>	<b>19</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>21</b>
Contexte de l'étude.....	23
But et plan de la thèse .....	24
<b>Chapitre I : Les inclusions fluides : définitions et analyse .....</b>	<b>27</b>
I.1 Généralités sur les fluides terrestres .....	29
I.2 Les inclusions fluides.....	30
I.2.1 Définition et généralités .....	30
I.2.2 Etude des inclusions fluides.....	35
I.2.2.1 Méthodes d'analyses globales.....	36
I.2.2.2 Méthodes d'analyse ponctuelles .....	38
I.3 Conclusion .....	45
<b>Chapitre II : Méthodes de préparation des échantillons, d'ablation laser et instrumentation .....</b>	<b>47</b>
II.1 L'ablation laser ICP-MS appliquée à l'étude des inclusions fluides.....	49
II.1.1 Principe de l'ablation laser .....	49
II.1.2 Les différents types de laser utilisés en ablation laser couplée à l'ICP-MS.....	50
II.1.2.1 Les lasers nanosecondes .....	51
II.1.2.1.1 Les lasers Nd:YAG.....	51
II.1.2.1.2 Les lasers Excimer Ar:F .....	52
II.1.2.1.3 Energies développées et fréquences .....	52
II.1.2.2 Les lasers femtosecondes.....	53
II.1.3 Le microscope et la cellule d'ablation .....	54
II.1.4 L'ablation des inclusions fluides .....	55
II.1.5 Les gaz porteurs.....	57
II.1.6 L'ICP-MS .....	57
II.1.7 Fractionnement et interférences.....	58
II.1.8 Etalonnage de l'ICP-MS.....	59
II.1.8.1 Les standards externes .....	59



II.1.8.2 Les standards internes.....	62
II.1.8.3 Les limites de détection .....	62
II.1.9 La théorie derrière les calculs .....	64
II.1.9.1 Calcul de concentration et erreur associée.....	65
II.1.9.2 Calcul des Limites de Détection (LOD) .....	66
II.1.10 Protocole d'analyse LA-ICP-MS utilisé dans cette étude .....	67
II.2 Préparation des échantillons .....	70
II.2.1 Découpe et polissage des quartz .....	70
II.2.2 Synthèse des inclusions fluides pour la préparation de standards externes.....	73
II.2.3 Préparation des capillaires .....	74
II.3 Instrumentation.....	75
II.3.1 Microscopie et microthermométrie (LMTG, Toulouse).....	75
II.3.2 Laser femtoseconde et cellules d'ablation (LMTG, Toulouse).....	76
II.3.2 Le spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) (LMTG, Toulouse).....	79
II.3.3 LIBS (G2R, Nancy).....	81
II.3.4 LA-ICP-MS (ETH, Zürich) .....	82
II.4 Conclusion.....	84
<b>Chapitre III : Evaluation des performances d'ablation d'un laser femtoseconde infrarouge sur le quartz.....</b>	<b>85</b>
III.1 Résumé étendu de l'article .....	87
III.1.1 Introduction .....	87
III.1.2 Résultats et discussion.....	88
III.1.3 Conclusion.....	89
III.2: Article 1.....	89

## **Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz**

Courtieu Clément<sup>1</sup>, d'Abzac François-Xavier<sup>1</sup>, Chmeleff Jérôme<sup>1</sup>, Guillaume Damien<sup>1</sup>, Seydoux-Guillaume Anne-Magali<sup>1</sup>

(Submitted to European Journal of Mineralogy)

1. Introduction .....	92
2. Experimental setup .....	93
2.1. Laser.....	93
2.2. Calculation of the threshold fluence ( $F_{th}$ ) and the effective fluence ( $F_0$ ).....	95
2.3. Calculation of the thermal penetration ( $l^{-1}$ ) .....	95
2.4. Sample preparation and microscopy.....	96
2.5. FIB / TEM.....	97
2.6. Ablation protocols .....	98
3. Results .....	98
3.1. Ablation efficiency and rates .....	98
3.2. Ablation threshold ( $F_{th}$ and $F'_{th}$ ).....	100
3.3. FIB/TEM.....	100
4. Discussion .....	101
4.1. Ablation efficiency, ablation rates .....	101
4.2. Ablation thresholds .....	102

4.3. IR - femtosecond – laser induced damages .....	103
4.4. Implications .....	103
5. Conclusion.....	104
6. Acknowledgements .....	104
References .....	105
Tables .....	108
Tables .....	108
Figures .....	110

## **Chapitre IV : Inter-calibrage inclusions fluides synthétiques - capillaires – verres silicatés standards..... 115**

IV.1 Etude préliminaire des échantillons .....	118
IV.1.1 Préparation de la solution standard .....	119
IV.1.2 Etude pétrographique des inclusions fluides synthétiques.....	120
IV.1.3 Etude microthermométrie des inclusions synthétiques .....	121
IV.1.4 Ablation des capillaires .....	123
IV.2 Résultats .....	127
IV.2.1 Etude des signaux bruts ICP-MS des 3 standards .....	127
IV.2.1.1 Signal ICP-MS du verre standard NIST 610 .....	127
IV.2.1.2 Signal ICP-MS d'un capillaire .....	130
IV.2.1.3 Signal ICP-MS d'une inclusion fluide synthétique.....	132
IV.2.2 Calibrage des concentrations élémentaires dans les capillaires et inclusions synthétiques par verre standard NIST 610 .....	134
IV.2.3 Calibrage des inclusions synthétiques par capillaire.....	139
IV.3 Discussion .....	141
IV.3.1 Préparation de la solution standard .....	141
IV.3.2 Comparaison des concentrations du potassium .....	142
IV.3.3 Comparaison des concentrations des chlorures .....	143
IV.3.4 Comparaison des concentrations de Li, Mg et Cu .....	145
IV.4 Conclusion .....	145

## **Chapitre V : Le laser femtoseconde infrarouge appliqué à l'étude des inclusions fluides ..... 147**

V.1 Résumé étendu de l'article .....	149
V.1.1 Introduction .....	149
V.1.2 Résultats et discussion.....	149
V.1.3 Conclusion.....	150
V.2: Article 2.....	150

### **Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Fluid Inclusions: Method Evaluation.**

Courtieu Clément<sup>1,2</sup>, Guillaume Damien<sup>1,2\*</sup>, Salvi Stefano<sup>1,2</sup>, Poitrasson Franck<sup>1,2</sup>, Freydier Rémi<sup>3</sup>, Chmeleff Jérôme<sup>1,2</sup>.

(Submitted to *Geostandard and Geoanalytical Research*)

---

Introduction .....	152
Instrumentation.....	153
Experimental and analytical protocol.....	154
Sample description and fluid inclusions petrography .....	155
Results and discussion.....	156
Microthermometric data .....	156
LA-ICP-MS .....	157
Conclusions .....	160
References .....	161
Tables .....	163
Figures .....	165
V.3 Comparaison avec d'autres méthodes. ....	172
V.3.1 Analyse des résultats du LIBS : .....	172
V.3.2 Analyse des résultats LA-ICP-MS nanoseconde UV .....	175
V.3.3 Comparaison Femtoseconde/Nanoseconde/LIBS .....	179
V.3.3.1 Sodium.....	181
V.3.3.2 Calcium .....	181
V.3.3.3 Potassium.....	183
V.3.3.4 Magnésium et lithium.....	183
V.3.3.5 Terres rares (lanthane, neodyme) .....	184
V.4 Conclusion.....	184
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>187</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>193</b>

## **Liste des tableaux et figures**



## Liste des tableaux

### Chapitre II

Tableau II.1 : Caractéristiques des ablations laser ICP-MS femtoseconde .....79

Tableau II.2 : Caractéristiques des ablations laser ICP-MS UV nanoseconde .....82

### Chapitre III

#### Tableaux de l'article

Table 1 : laser ablation operating condition .....108

Table 2 : Average depth values as a function of N, with both optical setups .....109

Table3 : Ablation thresholds for different experiment conditions .....109

### Chapitre IV

Tableau IV.1 : composition chimique théorique et mesurée à l'ICP-MS de la solution NaCu.....120

Tableau IV-2 : Concentrations et limites de détection des éléments présents dans les capillaires, calibrées par NIST .....135

Tableau IV-3 : Concentrations et limites de détection des éléments présents dans les inclusions fluides synthétiques et les capillaires, calibrées par NIST .....137

Tableau IV-4 : concentration des éléments dans les inclusions fluides synthétiques calibrées par capillaires .....140

### Chapitre V

#### Tableaux de l'article

Table 1 : Analytical parameters of the Elan 6000 ICP-MS, carrier gas and laser-ablation devices .....163

Table 2 : Fractionation indexes of every studied element in the NIST SRM 610 compared to Na .....163

Table 3 : Concentrations and limits of detection for every studied inclusion .....164

## **Tableaux de la thèse**

<u>Tableau V.4</u> : Rapports d'éléments et composition chimique des inclusions de Trimouns analysées par LIBS .....	174
<u>Tableau V.5</u> : A : Concentrations des éléments, erreurs associées et limites de détection. Mesures effectuées par Ablation Laser ICP-MS nanoseconde UV .....	178
<u>Tableau V.6</u> : Résumé des moyennes et erreurs des compositions des inclusions fluides mesurées par les trois méthodes .....	180

## Liste des figures

### Chapitre I :

<u>Figure I.1</u> : Schéma de piégeage d'inclusions primaires, pseudosecondaires et secondaires au court de la croissance du cristal hôte .....	32
<u>Figure I.2</u> : Schéma représentant les 3 types d'inclusions .....	32
<u>Figure I.3</u> : Différents types d'inclusions communément rencontrées .....	34
<u>Figure I.4</u> : Principales étapes d'une étude de microthermométrie .....	42
<u>Figure I.5</u> : Double solidification dans une inclusion triphasée .....	43

### Chapitre II

<u>Figure II.1</u> : Schéma d'une installation d'ablation-laser-ICP-MS .....	50
<u>Figure II.2</u> : Tableau périodique des éléments présentant les limites de détections obtenues lors de l'analyse des inclusions fluides par un ICPMS de type Elan .....	63
<u>Figure II.3</u> : Protocole expérimental d'analyse des inclusions fluides par ablation laser ICP-MS femtoseconde .....	69
<u>Figure II.4</u> : Instrumentation de découpe des échantillons géologiques .....	72
<u>Figure II.5</u> : schéma en coupe du système de piégeage des inclusions synthétiques .....	72
<u>Figure II.6</u> : Platine de microthermométrie Linkam .....	72
<u>Figure II.7</u> : Installation du laser femtoseconde Pulsar 10 (Amplitude Technologie) .....	77
<u>Figure II.8</u> : photographie des objectifs d'ablation .....	77
<u>Figure II.9</u> : photographie des deux cellules d'ablation optimisées pour l'étude des inclusions fluides .....	77
<u>Figure II.10</u> : Spectromètres de masse .....	80
<u>Figure II.11</u> : Instrumentation LIBS au laboratoire G2R (Nancy). .....	81
<u>Figure II.12</u> : Laser Excimer type Complex .....	83
<u>Figure II.13</u> : ICP-MS Elan 6100 DRC .....	83
<u>Figure II.14</u> : Instrumentation de visualisation et système de visée .....	83



<u>Figure II.15</u> : Laser Femtoseconde IR/UV de type Legend .....	83
---------------------------------------------------------------------	----

### Chapitre III :

#### Figures de la thèse

Figure III.1 : Transmittance de la silice amorphe en fonction de la longueur d'onde .....	87
-------------------------------------------------------------------------------------------	----

#### Figures de l'article

<u>Figure 1</u> : Image provided during FIB-milling process from trace left by FIB-cut within a N =10 pulses crater and $E_0 = 0.8$ mJ/pulse .....	110
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure 2</u> : A. side view of an ablation serie from N=100 to N=3000 using the long focal lens. B. Side view from an ablation serie produced by the short focal objective.....	110
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure 3</u> : Crater depth as a function of N using the lens .....	111
------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure 4</u> : Crater depth as a function of N using the objective .....	111
-----------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure 5</u> : Close up on the 0-1000 area for figure 3 and 4 .....	112
------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure 6</u> : Craters surface as a function of fluence .....	112
------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure 7</u> : Bright Field Transmission Electron Microscope images from part of FIB foil cut across a 10 pulses crater .....	113
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

### Chapitre IV

<u>Figure IV.1</u> : photographie des trois grands types d'inclusions formées lors de la synthèse hydrothermale des quartz .....	122
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure IV.2</u> : Données microthermométriques des inclusions fluides synthétisées à partir de la solution NaCu .....	122
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure IV.3</u> : Schéma d'une ablation de capillaire .....	124
----------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure IV.4</u> : Signaux ICP-MS démontrant la fin prématurée d'une ablation due à la présence d'une bulle d'air .....	124
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure IV.5</u> : Signaux d'enregistrement ICP-MS de l'ablation d'une sortie de fluide incontrôlée du capillaire .....	126
---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure IV.6</u> : Signal ICP-MS de l'ablation laser d'un verre standard NIST 610 .....	128
-------------------------------------------------------------------------------------------	-----

<u>Figure IV.7</u> : Signal ICP-MS de l'ablation d'un capillaire .....	131
<u>Figure IV.8</u> : Signal ICP-MS de l'ablation laser d'une inclusion fluide synthétique ...	133
<u>Figure IV.9</u> : Concentrations mesurées dans les capillaires .....	136
<u>Figure IV.10</u> : Concentrations mesurées dans les capillaires et inclusions fluides synthétiques.....	138
<u>Figure IV.11</u> : Signal d'ablation laser d'une matrice fortement perturbée par la présence de Mg et Cu .....	138
<u>Figure IV.12</u> : Concentrations mesurées dans les inclusions fluides synthétiques créées à partir de la solution NaCu .....	140
<u>Figure IV.13</u> : Comparaison entre les concentrations mesurées dans les inclusions en calibrant par capillaires en fonction de celles obtenus en calibrant avec NIST .....	143

## Chapitre V :

### Figures de l'article

<u>Figure 1</u> : Natural quartz from the Trimouns talc-chlorite deposit associated with a dark allanite crystal .....	165
<u>Figure 2</u> : a, b; typical fluid inclusions containing a vapour phase, a liquid phase and a single cubic crystal of halite, c; another trapped solid stated as calcite is present in few inclusions.....	165
<u>Figure 3</u> : Truncated phase diagram for the ternary system NaCl-CaCl <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O .....	166
<u>Figure 4</u> : SEM images of femtosecond LA-ICP-MS craters .....	167
<u>Figure 5</u> : Time-resolved LA-ICP-MS signals of the NIST SRM 610 synthetic glass used as external standard (A), the quartz (B), a 60 µm large REE-rich fluid inclusion (C) and a 200 µm REE-free fluid inclusion (D) .....	168-168-169-170
<u>Figure 6</u> : Concentrations of different elements in the fluid inclusions .....	171

### Figures de la thèse

<u>Figure V.7</u> : Concentrations mesurées dans les inclusions de Trimouns par LIBS.....	174
<u>Figure V.8</u> : Signal LA-ICP-MS d'une inclusion ouverte par la méthode du <i>stepwise drilling</i> .....	176

Figure V.9 : Concentrations mesurées par ablation laser nanoseconde UV dans les inclusions de Trimouns .....176

Figure V.10 : Compilation des compositions mesurées par Ablation laser nanoseconde, femtoseconde et LIBS sur les inclusions fluides dans des quartz associés à la minéralisation en talc et chlorite de Trimouns .....180

Figure V.11 : Rapports des éléments en fonction de l'analyse effectuée .....182

## Avant Propos

- A ton avis, c'est lequel le plus important des Quatre Eléments ?
- ...
- Je ne sais pas pourquoi, je me posais juste la question. Je suis persuadé que c'est une des questions à priori sans intérêt qui peut rapidement diviser une assemblée. Du coup c'est quoi ton préféré ?
- ....
- C'est vrai que tous ont des arguments différents et tout à fait valables. Alors, tu en penses quoi ?
- ...
- L'air ? Oui, effectivement ça me paraît la réponse la plus probable de but en blanc. Forcément, quand on considère nos besoins humains, c'est clairement la réponse qui semble la plus naturelle.
- ...
- Tu crois ? Difficile d'imaginer un monde sans air finalement, imagine le génocide !
- ...
- Je suis moi aussi peu convaincu du Feu et de la Terre dans ce rôle.
- ...
- Oui, le Feu, ça me rend vraiment sceptique. J'ai du mal à définir une manifestation visible d'une énergie comme étant un véritable Elément. Ce scepticisme est d'ailleurs encore plus grand lorsque l'on évoque certaines cultures asiatiques qui considèrent le métal et le bois comme Elément.
- ...
- C'est vrai, tu as raison, ce n'est pas le sujet.
- ...
- La Terre. Je me suis toujours demandé ce qu'on désignait vraiment par ce terme. Notre planète ? Mouais, j'ai du mal à imaginer une telle définition. J'y voyais plutôt une dénomination maladroite pour l'endroit où l'on fait pousser des légumes !
- ...
- Oui, ça c'est une bonne question, quand est-ce qu'on a défini cette appellation de « Quatre Elément ». Au moyen Age ? Avant ? J'imagine volontiers que les

civilisations anciennes étaient très proches de leur « Terre », et souvent cette expression n'a rien à voir avec notre planète.

- ...
- Eh oui, du coup il en reste un.
- ...
- L'eau.

## **Introduction**



## Contexte de l'étude

La formation des gisements terrestres de métaux ou de pierres précieuses, sont, dans la très grande majorité des cas, à relier à la présence d'un fluide. Participant à la fois au transport et au dépôt des éléments par dissolution-reprécipitation, les fluides géologiques sont partie intégrante de la géologie de surface et de faible profondeur. Lors de la croissance d'un cristal, celui-ci peut piéger une infime partie du fluide environnant, produisant ainsi des inclusions fluides. Ces dernières sont des témoins directs de la présence de fluide dans la zone de croissance, et leur étude revient en somme à réfléchir sur les caractéristiques du paléofluide (minéralisateur ou non). Un même cristal peut piéger une succession de fluides ayant affecté la même zone à des temps différents, formant ainsi plusieurs générations d'inclusions aux caractéristiques pouvant varier énormément (compositions, volumes), d'où l'importance d'être capable de produire des analyses ponctuelles, s'intéressant à chaque inclusion en particulier, et non pas à des ensembles, potentiellement hétérogènes.

Depuis maintenant plus de 25 ans, l'ablation – laser couplée à la spectrométrie de masse à plasma induit (ou LA-ICP-MS) est une méthode analytique destructive de choix pour déterminer *in situ* la composition chimique des inclusions fluides (Shepherd et Chenery, 1995). Cette méthode offre une mesure sur 7 ordres de grandeur de la concentration d'un grand nombre d'éléments chimiques présents dans les inclusions (de la dizaine de pourcent au dixième de microgramme par gramme). L'instrumentation laser couramment utilisée pour l'étude des inclusions fluide (et pour la plupart des analyses en Sciences de la Terre par ailleurs) consiste en un laser produisant des impulsions dont la durée est de l'ordre de la nanoseconde ( $10^{-9}$  seconde), avec une radiation située dans l'ultraviolet (266, 213 ou 193 nanomètre en fonction du type de laser utilisé). Pour l'analyse des inclusions, cette méthode possède toujours des défauts majeurs, comme par exemple une forte interaction laser/matière, dû à la production d'un plasma d'une durée de vie relativement longue (par rapport à la durée d'impulsion) au point d'ablation. Ceci peut se traduire par des effets de fractionnement qui peuvent être importants (variation des rapports d'éléments au cours de l'analyse), ou par une accumulation d'énergie sous forme de chaleur dans la zone de focalisation du laser suivi par l'arrachage d'une quantité parfois importante d'échantillon (ablation catastrophique). Enfin, Même si de nombreuses optimisations ont eu pour but de limiter ces interactions



plasma/laser/matière lors d'ablations laser nanoseconde, les analystes sont toujours confrontés à ces problèmes inhérents à la méthode par ablation laser nanoseconde elle-même.

Pendant ce temps, la technologie laser a évolué, notamment grâce à la découverte de nouvelles sources lasers, produisant des impulsions un million de fois plus brèves que la nanoseconde, de l'ordre de la femtoseconde ( $10^{-15}$  seconde). Ces lasers ont pour caractéristique notable une interaction laser/matière principalement sous forme d'énergie cinétique, et non pas d'énergie thermique comme dans le cas des lasers nanoseconde. Cette caractéristique réduit drastiquement le fractionnement, ou diminue les chocs thermiques et les accumulations de chaleur au niveau de l'échantillon ablaté, limitant ainsi les ablations catastrophiques. Depuis quelques années, les lasers femtoseconde trouvent des applications sans cesse grandissantes dans les Sciences de la Terre, par exemple pour l'analyse isotopique *in situ*, ou bien encore l'analyse des inclusions vitreuses, mais jamais encore ils n'ont été utilisés pour l'analyse des inclusions fluides.

### ***But et plan de la thèse***

Cette thèse a pour but de vérifier la capacité d'un laser femtoseconde à procéder à des ablations contrôlées et reproductibles d'inclusions fluides naturelles ou synthétiques piégées dans des matériaux géologiques et à valider son utilisation comme alternative à un laser nanoseconde pour des analyses par ablation laser - ICP-MS.

La thèse est présentée comme suit :

Le chapitre I est une introduction aux notions qui seront abordées durant la thèse. Après une brève présentation des fluides géologiques terrestres, nous nous intéresserons aux inclusions fluides proprement dites. Comment se forment-elles ? Sous quelle forme se présentent-elles ? Que nous apprennent-elles ? Puis nous passons en revue les différentes méthodes d'études globales et ponctuelles couramment utilisées pour l'analyse des inclusions fluides.

Le chapitre II porte sur l'analyse par ablation laser des inclusions fluides synthétiques. Nous présenterons l'état de l'art, et discuterons les différentes caractéristiques de telles analyses. Suivra une présentation des méthodes qui ont été utilisés au cours de cette thèse

(préparation des échantillons, études microscopiques et microthermométriques, analyses par ablation laser), ainsi que de l'instrumentation qui y est associée.

Le chapitre III, présenté sous la forme d'un article soumis à *European Journal of Mineralogy* a pour but d'étudier les performances d'ablation d'un laser femtoseconde produisant des impulsions laser de longueur d'onde 800 nm (lumière infrarouge) sur un matériel extrêmement transparent, le quartz. Pour cela, nous avons préparé divers échantillons de quartz naturels et synthétiques, découpés dans des axes optiques différents, et soumis à une ablation à énergie ou à nombre de tir constant. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux énergies minimum à appliquer à l'échantillon afin de provoquer une ablation, ainsi qu'aux vitesses d'ablation en fonction du temps.

Le chapitre IV s'intéresse à un des facteurs limitant de l'ablation laser des inclusions fluides qui est la forte interaction laser/plasma/matière au point d'ablation, pouvant provoquer des effets de matrices (fractionnement chimique des éléments en fonction de la nature de l'échantillon ablaté). Les caractéristiques athermiques et cinétiques des ablations femtosecondes permettent théoriquement de s'affranchir de ces effets lors de l'ablation. Cette théorie a donc été vérifiée pour les inclusions fluides, qui possèdent une matrice très particulière (une microquantité de liquide piégée dans une matrice cristalline). Nous avons donc ablaté trois types d'échantillons, un verre standard amorphe (de type NIST), qui est un standard couramment utilisé dans les études par LA-ICP-MS des inclusions fluides synthétiques contenant une solution standard, et des capillaires remplis de cette même solution. Ces trois échantillons correspondant à des matrices différentes ont été étudiés, et nous avons comparés les résultats pour vérifier les effets de matrice et déterminer quel était le standard le plus adapté pour le traitement de données des analyses d'inclusions fluides par ablation laser.

Le chapitre V s'intéresse à la validation de l'utilisation d'un laser femtoseconde en lieu et place d'un laser nanoseconde pour les analyses par ablation laser – ICP-MS des inclusions fluides naturelles. La première partie du chapitre est un article soumis à *Geostandard and Geoanalytical Research* où est appliquée la méthode d'analyse typique des inclusions fluides par LA-ICP-MS (Heinrich *et al.*, 2003) en utilisant le laser femtoseconde. Des échantillons naturels de Trimouns (Ariège, France) contenant des inclusions de forte salinité ont été ablatés, et la mesure des concentrations d'élément a pu être effectuée sur l'ensemble des ordres de grandeurs supportés par la méthode (100000 ppm pour certains majeurs jusqu'à 0,1 ppm pour les terres rares). Les limites de détection mesurées pour ces éléments sont en parfait accord avec la littérature. Dans une seconde partie, ces résultats ont

été confrontés à d'autres méthodes destructives d'analyse des inclusions fluides, le LIBS, qui utilise l'émission optique provoquée par l'excitation des atomes lors d'un tir laser, et l'ablation laser - ICP-MS appliquée avec un laser nanoseconde. La comparaison des concentrations mesurées par les trois méthodes nous a permis de conclure à la faisabilité du système laser femtoseconde comme alternative à un laser nanoseconde pour l'étude des inclusions fluides par ablation laser.

En conclusion, nous reviendrons sur les principales avancées décrites dans la thèse, et nous proposerons des perspectives à ce travail.

## **Chapitre I : Les inclusions fluides : définitions et analyse**



Ce chapitre a pour but une présentation des notions de base qui seront indispensables pour la compréhension de la thèse. Nous allons donc faire quelques rappels sur les fluides terrestres, et donner des généralités et définitions sur les inclusions fluides. Seront ensuite présentées succinctement les principales méthodes d'analyse des inclusions, qu'elles soient globales (étude d'une famille ou de la totalité des inclusions) ou ponctuelles (étude individuelle de chaque inclusion), avec un intérêt tout particulier porté sur la microthermométrie.

## ***1.1 Généralités sur les fluides terrestres***

Chaque couche (externe ou interne) de la Terre possède son mécanisme principal pour procéder à l'évacuation de la chaleur. Dans les couches plus profondes, comme le manteau terrestre, la plupart des transferts de chaleur sont liés au phénomène de convection. Ces mouvements favorisent les échanges « verticaux », c'est-à-dire entre la Terre très profonde (manteau inférieur, noyau) et couches plus superficielles. Dans les couches les plus superficielles (croûte continentale supérieure) les fluides aqueux sont aussi soumis à de tels mouvements, et facilitent fortement le transport des éléments chimiques. L'eau apparaît sous diverses formes dans les différentes couches de la Terre : près de la surface, l'eau est liquide ou solide, elle se décline sous forme de mers, océans, rivières, lacs, et même précipitations. La composition chimique de cette eau peut varier, même si l'on retrouve souvent des éléments et gaz dissous (en grande partie, des sels), dans des concentrations pouvant atteindre les 3% de masse totale dans le cas de l'eau de mer. Plus en profondeur, l'eau se retrouve plutôt sous forme supercritique. L'eau n'est alors plus désignée par le terme « liquide » mais plutôt par « fluide », terme qui par définition n'est plus lié à sa forme, étant donné qu'un fluide peut être liquide, gazeux ou même supercritique. La température de fluides profonds est bien supérieure par rapport aux fluides de surface. Ceci implique, en général, une augmentation importante de la solubilité des éléments chimiques, il n'est pas rare de trouver des fluides profonds contenant plus de 30% de leur poids en sels (et autres éléments), et leur température peut dépasser les 700°C (Bodnar, 2005).

Ces fluides peuvent avoir diverses provenances. On peut distinguer deux grands types de fluides dans la croûte, ceux qui viennent de la surface, et les fluides d'origine profonde. A la surface, on peut noter les fluides provenant d'eau météorique, et percolant au travers des

couches superficielles. Ce sont typiquement les fluides initialement les moins chargés en éléments chimiques. Nous avons déjà mentionné les fluides provenant d'eau de mer, qui peuvent s'infiltrer dans les couches supérieures de la croûte océanique, et descendre en profondeur. Leur composition est de l'ordre de quelques pourcents-poids d'éléments chimiques. On citera enfin les saumures, eau piégée avec le dépôt de sédiments, dont la concentration est variable. Dans les fluides plus profonds, les plus notables sont les fluides d'exsolution provenant de la déshydratation des plaques en subduction. En effet, en plongeant en profondeur, les minéraux hydratés (par exemple les amphiboles ou les micas) perdent leur eau (sous forme vapeur ou supercritique). De même lors de la cristallisation des magmas, les fluides pegmatitiques sont les derniers fluides à quitter le magma, contenant alors une quantité non négligeable d'éléments incompatibles, par exemple les terres rares lourdes. C'est sous cette forme supercritique que l'eau est le moyen le plus efficace de procéder au transport ou à l'échange d'éléments chimiques ou d'énergie thermique (Kesler, 2005).

Lorsque ces fluides arrivent dans des zones où les conditions de température et de pression ne sont plus les mêmes, la solubilité de tous les éléments contenus dans le fluide peut être fortement modifiée, ce qui peut provoquer la précipitation d'une partie des éléments chimiques contenue dans le fluide sous forme de minéraux : on parle alors de phénomène hydrothermal, c'est-à-dire produisant le dépôt d'élément lié à un fluide, en d'autres termes, un dépôt de minerais. Les gisements métallogéniques sont aussi étudiés parce qu'ils renseignent à la fois sur l'histoire géologique mais aussi sur le cheminement des événements qui ont conduits à leurs formations. Etudier un gisement revient à écrire l'histoire d'une région sur parfois plusieurs centaines de millions d'années. Mais souvent tout a commencé avec un ou des fluides.

Il nous faut donc un moyen pour étudier directement ces fluides minéralisateurs...

## ***1.2 Les inclusions fluides***

### **1.2.1 Définition et généralités**

Une inclusion fluide est une quantité de fluide qui a été piégée sous forme liquide, gazeuse ou supercritique pendant ou après la croissance du minéral hôte (Bodnar, 2003b). Les

inclusions peuvent présenter une grande variété de tailles, de forme ou de composition, et contenir différentes phases (solides, liquides ou gazeuses). Toutes ces variables sont fonction des conditions de pression-température-composition du fluide (ou PTX) lors du piégeage. On peut parfois rencontrer diverses appellations plus précises sur ces fluides piégés, comme par exemple « inclusion liquide » ou « inclusion gazeuse », suivant le contenu de l'inclusion à température ambiante (Roedder, 1984).

Etant donné que la plupart des minéraux se sont développés au sein d'un fluide minéralisateur (dans les exceptions, on notera par exemple certains minéraux métamorphiques, dont la croissance se fait à l'état solide exclusivement), il est fréquent de retrouver des inclusions fluides dans la plupart des formations géologiques. On peut donc étudier ces inclusions dans des minéraux aussi communs que le quartz, la fluorite ou bien la calcite. Elles se trouvent aussi dans les plus précieux, comme le diamant (Klein-BenDavid *et al.*, 2007), les émeraudes (Marshall *et al.*, 2003) ou même encore dans certaines roches extra-terrestres (Zolensky *et al.*, 1999). Malheureusement, l'étude des inclusions fluides est difficile dans des minéraux peu ou pas transparents. L'utilisation de lames minces (30 microns d'épaisseur) ou plus épaisses (80 $\mu$ m) est souvent nécessaire mais limite la taille des inclusions présentes. Afin de procéder à une étude pétrographique des inclusions à l'aide d'un microscope optique, l'utilisation de lames doublement polies est souvent la meilleure solution, c'est pourquoi on considère que les meilleurs minéraux hôtes pour des inclusions fluides restent les plus transparents, comme le quartz ou la fluorite.

La classification la plus commune pour les inclusions fluides est un classement reposant sur le moment de piégeage du fluide dans le minéral hôte (figure I.1) On peut alors discerner trois grandes familles d'inclusions fluides, présentées de façon schématique dans la figure I.2.

Les inclusions primaires. Ce sont les inclusions qui ont été piégées tout au long de la croissance du minéral hôte. Tout événement qui interfère avec une croissance « parfaite » d'un minéral peut être l'élément déclencheur d'un piégeage d'inclusions. Une craquelure à la surface du cristal ou un apport non uniforme d'éléments nécessaires à la croissance peut entraîner la formation d'imperfection à la surface du cristal hôte, imperfections qui seront les réceptacles des fluides environnants et qui deviendront les cavités contenant les fluides.



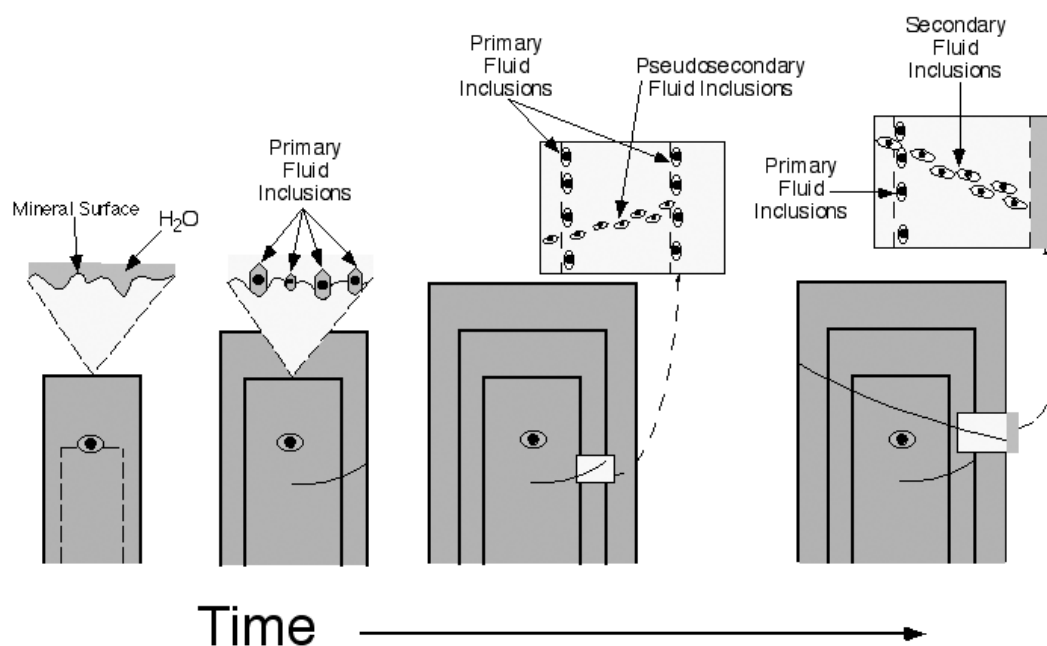


Figure I.1 : Schéma de piégeage d'inclusions primaires, pseudosecondaires et secondaires au court de la croissance du cristal hôte. (Bodnar, 2003a)

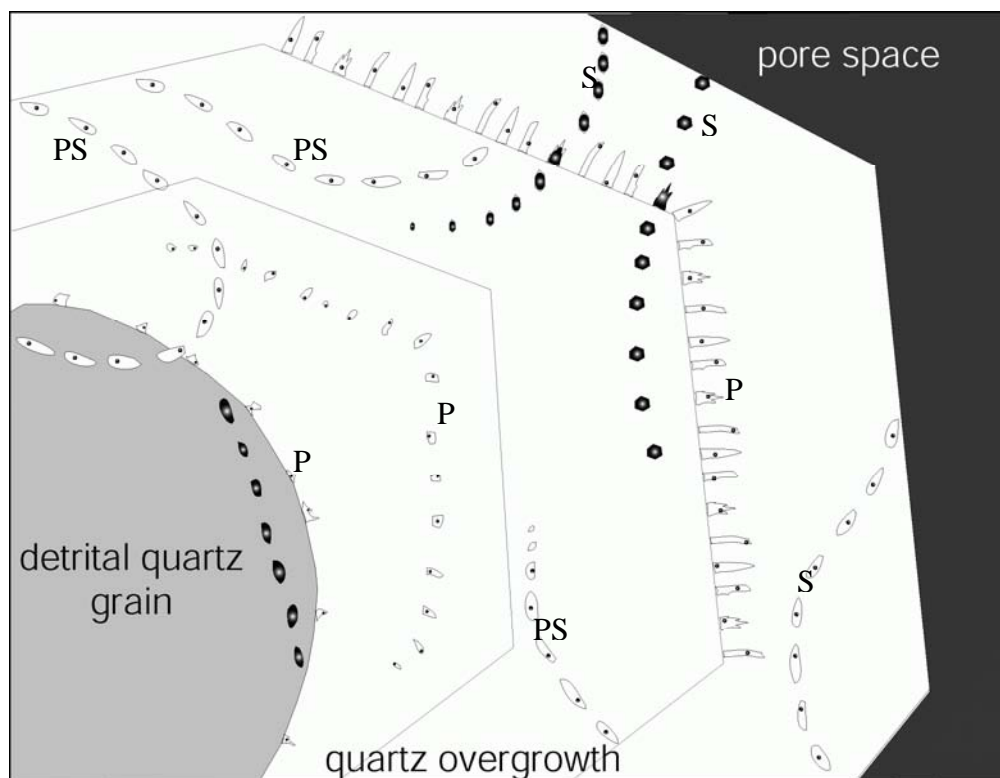


Figure I.2 : schéma représentant les 3 types d'inclusions (modifié d'après Goldstein, 2003)

- P trois séries d'inclusions primaires
- PS trois séries d'inclusions pseudosecondaires
- S trois séries d'inclusions secondaires

En définitive, toutes les inclusions primaires peuvent être considérées comme des accidents aléatoires dans la croissance parfaite du minéral hôte. Leur distribution au sein du cristal peut être aléatoire ou suivre les différentes phases de croissances. On classe aussi dans inclusions primaires les inclusions intergranulaires, qui se situent donc à l'interface de deux cristaux dans une même roche (Roedder, 84).

- Les inclusions secondaires. Ce sont des inclusions qui sont piégées après la phase de croissance du minéral hôte. Si le minéral se fracture, par exemple à cause de contraintes tectoniques affectant une région, en présence d'un fluide, ce dernier va pénétrer dans les fractures et être piégé lors de la recristallisation (et donc la fermeture des fractures) de l'hôte. Contrairement aux inclusions primaires, les inclusions secondaires peuvent donc recouper les couches de croissance du cristal. La figure 1.2 montre des inclusions secondaires, légendées par la lettre S.
- Les inclusions pseudosecondaires. Ces inclusions sont piégées si le cristal hôte est fracturé pendant sa croissance. Nous avons donc un piégeage semblable au piégeage des inclusions secondaires, mais le cristal va continuer à grossir après le piégeage de ces inclusions. Tout comme les inclusions secondaires, elles sont en contact avec des limites de croissances du cristal, à la différence près que ces limites ne sont pas les limites finales. Pour résumer, ce sont des inclusions secondaires, jusqu'à ce que le cristal recommence sa croissance. En figure 1.2, elles sont légendées par les lettres PS.

Lorsque les indices ne sont pas suffisants ou trop ambigus pour déterminer avec précision l'origine de l'inclusion par rapport aux phases de croissances du cristal hôte, on parle d'inclusions indéterminables (Goldstein, 2003).

Lorsque l'étude pétrographique des inclusions prouve qu'une série d'inclusions définit sans équivoque le même événement de piégeage, on parle de FIA pour Fluid Inclusions Assemblage, ou bien encore de famille d'inclusions. Chaque famille est la signature unique d'un fluide particulier ayant été en contact avec le minéral hôte au moment du piégeage. Elles sont ensuite rangées par chronologie relative en utilisant la classification décrite ci-dessus, afin d'élaborer une chronologie relative de piégeage. Les inclusions primaires et pseudosecondaires apportent diverses informations sur la nature des fluides et les conditions

de piégeage pendant la croissance du cristal hôte, alors que les inclusions secondaires renseignent sur les évènements postérieurs à la croissance du cristal.

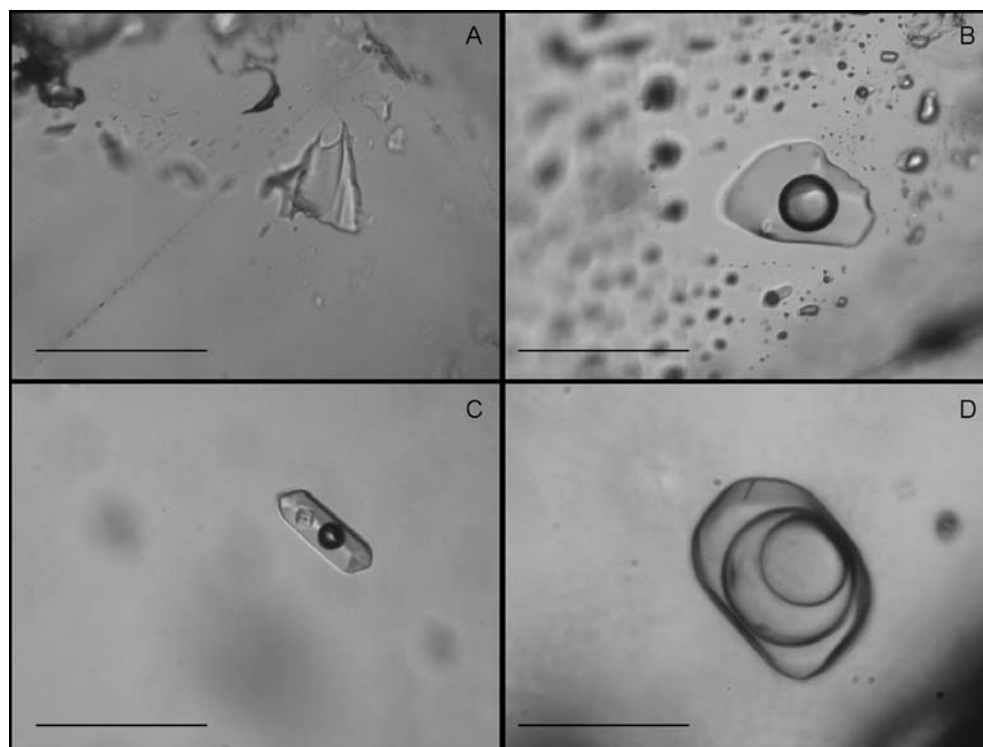


Figure I.3 : Différents types d'inclusions (échelle = 50 $\mu$ m) communément rencontrées.  
 A : inclusion monophasée (liquide seul). B : Inclusion biphasée (liquide + gaz). C ; inclusions triphasée (liquide + solide + gaz) D : inclusions à CO<sub>2</sub> triphasée (H<sub>2</sub>O liquide + CO<sub>2</sub> liquide + gaz)

A température ambiante, les inclusions peuvent contenir un nombre variable de phases piégées. La plupart du temps, dans le cas de fluides peu salés (infiltration d'eau de mer, fluides de surface peu concentrés), on trouvera des inclusions biphasées, c'est-à-dire contenant deux phases, le plus souvent une phase vapeur et une phase liquide (figure I.3B). Lorsque le fluide homogène piégé possède une salinité très importante, les conditions de température et pression de la surface impliquent souvent une sursaturation de la solution en certains éléments. Il y a donc précipitation de solides (dits minéraux-fils), les inclusions sont alors triphasées (vapeur, liquide, solide) (figure I.3C). S'il y a plusieurs minéraux-fils, on parle d'inclusions polyphasées sans véritable discernement. Enfin, certains fluides très peu salés (infiltrations météoriques) et piégés à une profondeur et une température faible, peuvent rester homogènes à température ambiante. La modification de température-pression n'est alors pas suffisante pour vaincre la métastabilité du système et provoquer la nucléation de la phase

vapeur, on a dans ce cas des inclusions monophasées (figure I.3A). Un autre cas particulier est le cas des inclusions à hydrocarbures, comme les inclusions à H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>. L'eau reste sous sa forme liquide à température ambiante, mais le CO<sub>2</sub>, s'il est assez concentré peut se trouver sous les formes de vapeur et liquide. On a donc deux phases liquides et une phase vapeur, on est encore dans le cas d'une inclusion triphasée, même sans la présence de solide (figure I.3.D).

La taille des inclusions peut énormément varier d'un échantillon à l'autre. Elle est liée au type de piégeage, aux conditions de température et de pression, à la chimie du fluide ou même à la nature cristal hôte. La limite communément admise pour la taille minimum des inclusions pour qu'elles soient qualifiées d'analysable est d'un ou deux microns. Toutefois, les études autres que strictement pétrographiques sont difficiles voire impossibles sur des inclusions si petites : difficultés de reconnaissance des inclusions par les optiques, ou bien encore sensibilité trop faible de la méthode. Il n'existe théoriquement pas de taille maximum même si les inclusions dépassant le millimètre sont extrêmement rares. Le nombre d'inclusions dans un échantillon est une fois de plus lié fortement aux conditions PVTX et au minéral hôte, Roedder (1984) rapporte des échantillons contenant 10<sup>9</sup> inclusions par cm<sup>3</sup> dans certains quartz ou calcites laiteux.

## I.2.2 Etude des inclusions fluides

Les inclusions fluides sont les seuls véritables témoins directs des fluides géologiques (minéralisateurs ou non). On peut déduire de leur étude les conditions PVTX qui prévalaient au cours du processus de piégeage. Toutefois, on considère qu'une inclusion reflète le fluide parent qui a été piégé seulement si elle répond à certaines conditions, les « critères de Roedder » :

- L'inclusion doit avoir piégé une seule phase homogène.
- L'inclusion se présente absolument dans un système isochore (de volume constant), en d'autres termes, il est impératif qu'elle n'ait pas changé de volume depuis sa formation. C'est particulièrement important étant donné que les variations de volume dues à la recristallisation du minéral hôte peuvent être fréquentes. Le phénomène de

*necking down* (recristallisation du minéral hôte qui divise l'inclusion en plusieurs inclusions de taille plus réduite, ou qui isole certaines phases piégées, gazeuses ou solides) par exemple conduit à des propriétés de volume et de composition différentes, d'autant plus si le fluide est bi- ou polyphasé. D'autres phénomènes liés à la température, comme la décrépitation partielle de l'inclusion peuvent modifier le volume de l'inclusion.

- Après le piégeage, la composition du fluide n'a pas été modifiée. Par exemple par pollution par le cristal hôte, perte de matière par diffusion ( $H_2$  ou  $H_2O$ ), ou mélange partiel avec un fluide plus récent.

Depuis plus d'un demi-siècle, un grand nombre d'analyses ont été conduites sur les inclusions fluides. On y trouve des analyses globales, c'est-à-dire s'intéressant au contenu de toutes les inclusions présentes dans l'échantillon, des analyses d'inclusions fluides individuelles, qui portent sur chaque inclusion indépendamment des autres, des analyses destructives ou non. Cette partie passe en revue les principales analyses courantes des inclusions. Certaines (qui vont être utilisées dans cette thèse) seront développées plus avant.

Shepherd & Rankin (1998) font une synthèse complète de ces méthodes, avec leurs avantages et inconvénients respectifs..

### **I.2.2.1 Méthodes d'analyses globales**

Comme indiqué précédemment, ces analyses se basent sur l'étude de toutes les inclusions qui sont présentes dans l'échantillon étudié. Ces techniques sont destructives, elles interviennent donc après les méthodes non destructives.

#### L'écrasement-lessivage ou *crush-leach*

Le *crush-leach* est utilisé depuis plus de 100 ans dans l'étude de la composition chimique des inclusions fluides (Roedder, 1958 et références incluses). Cette technique est par ailleurs très efficace même maintenant étant donné la précision sans cesse grandissante

des spectromètres de masses spécialisés dans l'analyse d'échantillons liquides (ICP-MS ou ICP-AES).

Le principe est simple, il consiste à ouvrir les inclusions en écrasant l'échantillon, par exemple avec un simple couple pilon/mortier propre. Après le broyage de l'échantillon, le minéral hôte est séparé du liquide libéré par les inclusions par une combinaison de centrifugation, filtration millipore et lessivage. Le lessivage s'effectue avec une quantité connue d'eau distillée, afin de connaître la dilution du *leachate* original. Il peut ensuite être analysé par spectrométrie de masse ou chromatographie ionique par exemple. Un grand nombre d'éléments peut ainsi être étudié, les principaux étant : Na, K, Li, Rb, Ca, Mg, Fe, Mn, Zn, Cu, Pb, Al, Ba, Sr, Cl, Br, F, B, I et les ions sulfates. Les limites de détection peuvent atteindre environ 2 ppm pour le plomb par ICP-AES (Yardley *et al.*, 1993). Si l'on procède à l'écrasement de l'échantillon dans une machine à atmosphère contrôlée, il est aussi possible de procéder à une analyse directe des gaz contenus dans les inclusions, par chromatographie gazeuse par exemple (Channer *et al.*, 1999).

Cette méthode demande par contre une analyse poussée de l'échantillon à écraser. En effet, il est nécessaire d'avoir un monocristal, vierge de toute impureté solide, et ne contenant qu'une seule et même famille d'inclusions. Sans quoi, l'analyse est faussée, car non représentative du contenu réel des inclusions de l'échantillon.

### Décrépitation-ICP ou D-ICP

Le principe de cette méthode est basé sur la décrépitation des inclusions. Lorsque l'on chauffe une inclusion, celle-ci subit une augmentation de pression due à la dilatation du fluide piégé. Lorsque les contraintes infligées au minéral hôte sont plus élevées que la résistance de celui-ci, se forme une fracture qui mène à la surface et il y a perte du fluide contenu dans l'inclusion. La technique de D-ICP couple donc un système de chauffage intense à la spectrométrie de masse. Les hautes températures appliquées à l'échantillon provoquent la décrépitation et le vidage des inclusions, et le fluide qui s'échappe est directement transporté et analysé par la spectrométrie de masse ou spectroscopie optique à l'aide d'un gaz porteur (Thompson *et al.*, 1980). Cette méthode permet l'étude directe du fluide contenu dans les inclusions, sans passer par une dilution comme dans le cas du *crush-leach*. Toutefois, il peut y avoir des problèmes de fuite seulement partielle du contenu des inclusions, par exemple dans le cas de minéraux-fils ne pouvant s'échapper par la fracture de décrépitation. La pollution due à la présence d'éléments analysés dans le minéral hôte est moins importante que dans le

cas du *crush-leach*, mais la nécessité d'une seule famille d'inclusions présente limite une fois encore les échantillons éligibles à l'analyse par cette méthode.

Ces deux méthodes analytiques destructives ne doivent être utilisées que lorsque toutes les autres analyses ont été effectuées. De plus, la condition *sine qua non* pour avoir des analyses représentatives des inclusions présentes dans les échantillons est qu'il est impératif d'avoir une seule famille d'inclusions piégée ou une famille dominante. Les deux méthodes présentent aussi des risques élevés d'échantillonnage incomplet pendant l'ouverture des inclusions (par décrépitation ou écrasement), notamment dans le cas de fluides très salés. Même si elles offrent de très bonnes limites de détection (grâce à la grande quantité d'analyte mesurée par le spectromètre), il n'est pas possible d'être sûr de l'homogénéité chimique des inclusions analysées, surtout s'il y a des variations au niveau des éléments mineurs ou même en trace ou encore de la présence d'une seule population d'inclusions. En résumé, beaucoup d'échantillons ne peuvent être étudiés par de telles méthodes, simplement parce qu'il est très difficile (ou très coûteux en temps) d'être certain de l'homogénéité chimique des inclusions au sein de l'échantillon.

### **I.2.2.2 Méthodes d'analyse ponctuelles**

Afin de tenir compte de la variabilité de la chimie des fluides piégés dans des échantillons naturels, il convient de se tourner vers d'autres méthodes d'analyse, comme les analyses ponctuelles. Ces analyses s'appliquent à une inclusion unique et sont opposées aux études globales. On trouve une fois encore des analyses destructives et non destructives, analysant différentes caractéristiques de l'inclusion (composition, saturation de vapeur, température de piégeage, spéciation des éléments...). Ce sont les analyses les plus pratiquées dans l'étude des inclusions fluides, étant donné les prérequis beaucoup moins contraignants que ceux concernés par les analyses globales décrites précédemment.

#### Microspectrométrie Raman

Le principe du Raman est de mesurer les modifications de fréquence que subit une lumière monochromatique lors de l'interaction avec la matière. Lorsqu'un échantillon (gaz, liquide ou solide) est illuminé avec une lumière monochromatique (une seule fréquence et une

seule longueur d'onde), une petite partie (estimée à  $10^{-6}$ ) des photons incidents va modifier la fréquence de vibration de la molécule illuminée par production (*Stokes*) ou absorption (*Anti-Stokes*) d'un phonon. Cette variation de fréquence est caractéristique de l'espèce moléculaire qui est à l'origine de l'effet Raman. Les ions monoatomiques ne produisent pas ce genre de vibrations, et ils ne sont pas identifiables par cette méthode. Toutefois, si ces ions sont sous forme hydratée (lié à des molécules -OH par exemple), il devient possible de les repérer grâce aux spectres Raman (Dubessy *et al.*, 1982).

Cette méthode possède une résolution spatiale de l'ordre de quelques microns, ce qui la rend bien adaptés à l'analyse des inclusions fluides. Elle est particulièrement importante pour l'étude des gaz, en particulier ceux dérivant du système C-H-O-N-S (CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S...). Les limites de détection sont mesurées aux alentours de 1000 ppm. La spectrométrie Raman permet aussi de quantifier la concentration de chlorure dans une inclusion en étudiant les perturbations des liaisons hydrogènes du spectre Raman de l'eau (Dubessy *et al.*, 1997). La méthode est toutefois limitée par certaines matrices dont les spectres Raman intenses peuvent masquer les bandes les moins intenses (par exemple dans les carbonates).

### FTIR : Etude par Infra-Rouge à Transformée de Fourier

L'analyse par spectroscopie Infra-Rouge (IR) repose également sur les vibrations intermoléculaires qui causent une absorption de lumière incidente à certaines longueurs d'ondes. Ces longueurs d'ondes sont caractéristiques de la liaison chimique étudiée. Contrairement au Raman, cette technique permet d'analyser des inclusions à hydrocarbures (Pironon, 2001). Elle est aussi très adaptée à l'analyse de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O grâce à une bonne sensibilité. La résolution spatiale de cette méthode est de l'ordre de la dizaine de microns.

### Analyses par excitation X

Plusieurs techniques analytiques reposent sur l'utilisation des rayons X. On peut noter par exemple le SXFMA (Microanalyse par Synchrotron à fluorescence X), qui permet de faire une analyse non destructive, multi-élémentaire et quantitative de la composition des inclusions fluides (Vanko *et al.*, 1993). Sur le papier, cette technique semble la plus adaptée pour l'étude des compositions chimiques des inclusions, mais elle souffre d'un problème d'accessibilité, notamment à cause du faible nombre de synchrotrons en activité, et de la forte



demande sur ces machines (beaucoup d'autres spécialités en dehors des Sciences de la Terre utilisent cette méthode). De plus, le SXFMA est très sensible à la forme de l'échantillon, et les rendements peuvent être faibles sur des inclusions dont la forme est irrégulière, ou celles qui sont trop profondes. La technique est plus sensible sur les éléments légers,  $Z < 20$ . Le synchrotron à rayons X est aussi la seule méthode pour tracer des cartes de zonation de différents éléments au sein même des inclusions (Philippot *et al.*, 2001).

Les rayons X sont aussi utilisés en mesures d'absorption (par XANES ou SXAFS), notamment pour étudier la spéciation des éléments (métaux ou non) au sein des fluides piégés dans les inclusions (Berry *et al.*, 2009; Evans *et al.*, 2009).

### Le LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Le LIBS est une méthode destructive basée sur l'analyse des photons émis par le plasma créé lors d'une ablation laser. Lors du refroidissement de celui-ci, les ions et atomes présents dans le plasma perdent de l'énergie (retour d'un état électronique excité à l'état fondamental), ce qui résulte (entre autres) en une émission de photons. L'analyse de l'émission optique est réalisée à l'aide d'un spectrographe qui donne l'intensité en fonction de la longueur d'onde (typiquement entre 200 et 800 nm). Les longueurs d'onde d'émission sont caractéristiques des éléments à l'origine de l'émission de photons (Boiron *et al.*, 1991). Cette technique possède une résolution spatiale dépendant du système optique utilisé pour la focalisation du laser, mais elle reste de l'ordre de quelques dizaines de microns. Elle est particulièrement adaptée à l'étude des éléments majeurs dans les inclusions, notamment du Ca, qui est l'élément bénéficiant des meilleures limites de détection. Cette méthode est très sensible pour Na, Li, Mg, Sr. Le signal de K étant proche des limites des longueurs d'ondes détectables par le détecteur du spectrographe, le rapport signal/bruit de K est relativement faible, et la sensibilité globalement moins bonne. En utilisant des standards de concentrations différentes, il est possible d'obtenir une courbe de calibrage qui permet de faire des analyses quantitatives de ces éléments dans les inclusions fluides.

### La microthermométrie

C'est une technique non destructive très utilisée pour l'étude des inclusions fluides. Elle consiste à observer des changements de phases au sein des inclusions fluides lors de

cycles de chauffage et de refroidissement, permettant de quantifier la proportion de sels majeurs dans les fluides. En se basant sur l'hypothèse que les propriétés V-X restent constantes lors de l'étude des changements de phases (repérés par la température), on peut déduire des analyses microthermométriques la nature des sels majeurs présents dans l'inclusion, leur concentration (réelle ou apparente suivant la complexité du système), la température de piégeage minimum du fluide ainsi que la pression de piégeage. Le lecteur est renvoyé au chapitre IV et V pour plus d'informations sur le calcul de concentrations d'éléments grâce aux données microthermométriques. La Figure I.4 présente les différentes étapes d'une analyse en microthermométrie complète (-100 à +200°C)

#### *Microthermométrie en basse température (ou microcryométrie)*

La microcryométrie consiste à obtenir la composition chimique des fluides en étudiant les températures de fin de fusion des glaces formées lorsque les inclusions sont soumises à des températures inférieures à 0°C. Ces valeurs permettent de déduire la nature des sels présents en solution ainsi que leur concentration dans le fluide.

Les inclusions sont placées une platine couplée à un microscope optique. Elles sont initialement à température ambiante (figure I.4.A) et sont refroidies très rapidement (de -50 à -80°C/min) grâce à de l'azote liquide afin de solidifier le contenu de l'inclusion très rapidement. Cela se traduit visuellement par un changement de forme de la bulle de gaz, comprimée par le solide nouvellement formé. On remarque parfois dans les inclusions à salinité moyenne (>12% poids de sels) un changement net de couleur, les liquides passant de quasiment translucides à un aspect brun plus ou moins vermiculé (figure I.4.B).

Lorsque plusieurs phases immiscibles sont présentes dans l'inclusion, on observe des prises en glace successives. Par exemple la figure I.5 montre une inclusion à H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> purs. Durant la diminution de température, H<sub>2</sub>O va se solidifier entre -20°C et -40°C alors que le point triple de l'eau pure est à 0,0°C (figure I.4.B) et CO<sub>2</sub> se solidifie vers -90°C (point triple à -56,6°C) (fig. I.4.C). Ceci montre la métastabilité de la phase fluide lors de la variation de température: l'inertie de réaction du système à une variation de température rapide produit un changement de phase à des températures inférieures à celles prévues par les diagrammes de phase.

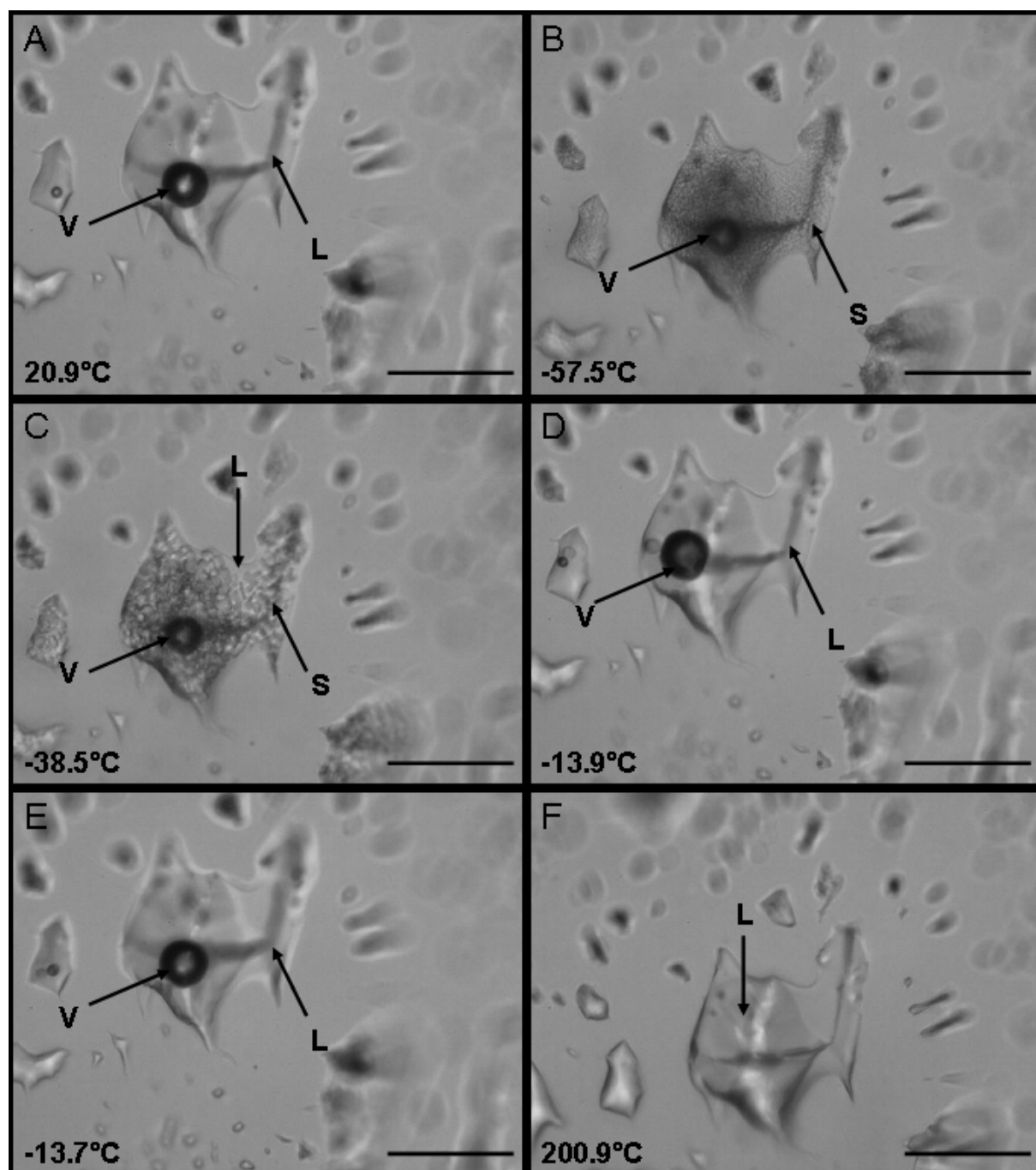


Figure I.4 : Principales étapes d'une étude de microthermométrie ( barre d'échelle = 50  $\mu\text{m}$ )

L : Phase Liquide, V : Phase Vapeur, S : Phase Solide

A : inclusion à température ambiante

C : Apparition de la première goutte de liquide

E : température de fin de fusion de glace

B : transformation du liquide en glace

D : température proche de la fin de fusion de glace

F : température d'homogénéisation (phase liquide)

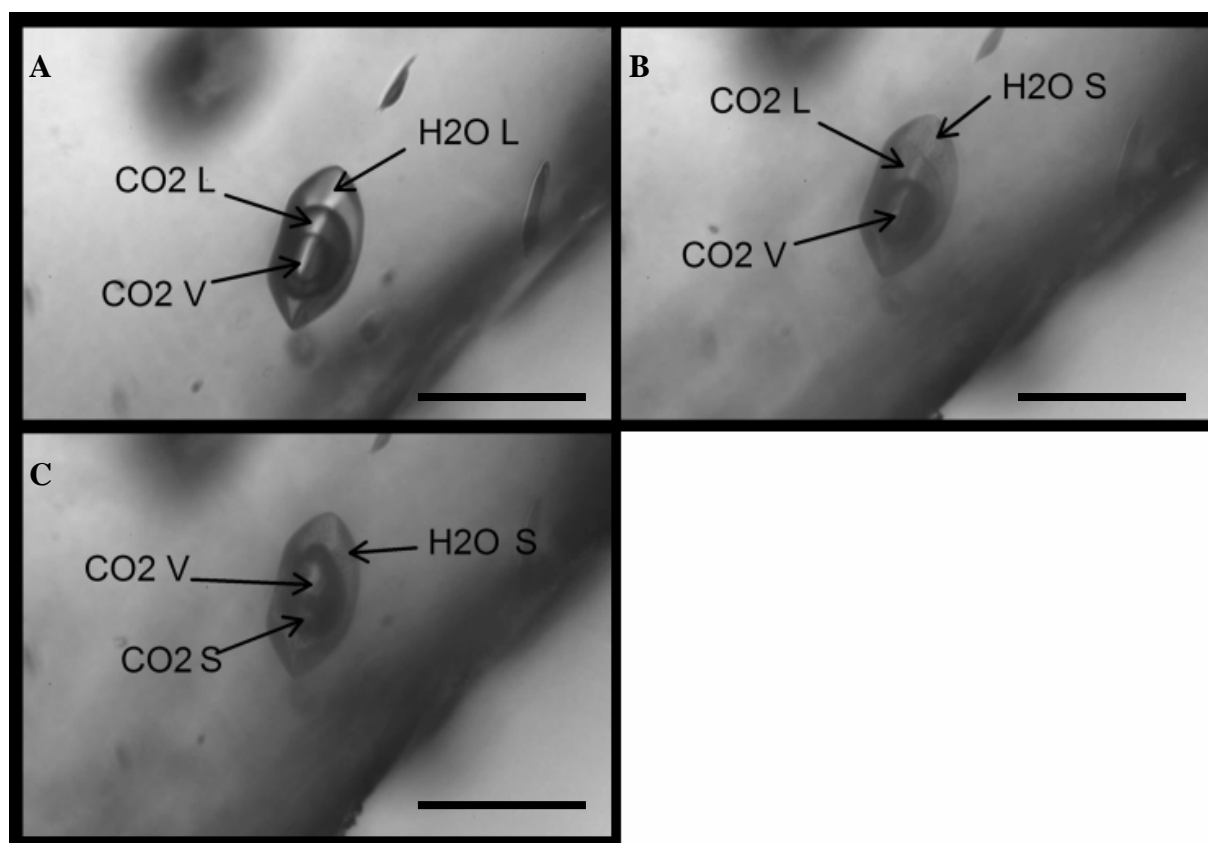


Figure I.5 : Double solidification dans une inclusion triphasée (barre d'échelle = 50 $\mu$ m)

L : Phase Liquide, V : Phase Vapeur, S : Phase Solide

A : Température ambiante, B : Solidification de l'eau liquide seulement, C : Solidification du CO<sub>2</sub> liquide

Lorsque le liquide étudié est sous forme solide dans l'inclusion, on augmente lentement la température. On note la température à laquelle interviennent les différents changements de phase, la température eutectique est caractéristique de la nature des sels en présence, et la température de fusion du dernier solide permet d'estimer la concentration des sels.

*Nota Bene* : Les températures de solidification du contenu de l'inclusion peuvent varier en fonction de la vitesse de refroidissement appliquées lors de l'analyse. Les températures présentées ici sont les températures mesurées pendant un refroidissement de l'échantillon à une vitesse de  $-80^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . La température eutectique est souvent difficile à voir car la nucléation de la phase liquide se produit la plupart du temps sur les bords de l'inclusion et le relief ne permet pas de discerner cette première goutte de fluide. Elle ne peut, la plupart du temps, être mesurée qu'approximativement. La température de fin de fusion de glace peut être mesurée très précisément en utilisant des allers-retours successifs de températures : lorsque le solide commence à fondre (dès la température eutectique), des zones de liquide apparaissent à divers endroits. Puis la quantité de solide diminue progressivement jusqu'à

disparaître totalement à la température de fin de fusion. Souvent il ne reste qu'un unique cristal à 0,1 ou 0,2°C de la fin de fusion (figure I.4.D). En refroidissant rapidement l'inclusion, on peut faire grossir ce solide jusqu'à la température eutectique où, théoriquement, il occupe tout le volume de l'inclusion. En augmentant la température, il est plus aisé de surveiller un seul cristal, et l'on peut ainsi améliorer la précision de la mesure de la fin de fusion de glace. On considère que cette température est atteinte lorsque une diminution de température ne fait plus apparaître de nouveaux cristaux de solides, car ceux-ci ont totalement disparus (figure I.4.E). Ce type de mesure est applicable même aux inclusions de très petite taille. Une telle méthode donne des résultats très précis (au dixième de degré près) et est, de plus, très reproductible.

### *Microthermométrie en haute température*

La microthermométrie en à température supérieure à la température ambiante permet de mesurer la température d'homogénéisation de l'inclusion, c'est à dire la température où deux phases de l'inclusion donnent une seule et même phase fluide. Elle est caractéristique de la température minimum de piégeage de l'inclusion : le fluide piégé était homogène lors de son piégeage (voir les critères de Roedder, *cf.* I.2.2) donc sa température était supérieure ou égale à la température d'homogénéisation de l'inclusion. L'homogénéisation de l'inclusion peut se faire en phase liquide, c'est à dire que le volume de la phase vapeur diminue avec l'augmentation de température jusqu'à sa disparition (c'est le cas présenté en figure 1.4.F, la phase vapeur disparaît). L'homogénéisation peut aussi s'effectuer en phase gazeuse (disparition du liquide) ou en phase critique (disparition d'un cube de sel).

Partant de la température de la pièce, on applique à l'échantillon une montée en température à des vitesses moyennes (20 ou 30°C/minute). Lors d'une homogénéisation en phase liquide, une telle montée en température se traduit à la fois par une augmentation de la mobilité de la bulle de gaz et une diminution de son diamètre. On adapte la vitesse de montée de la température pour avoir une meilleure précision sur la température d'homogénéisation du solide et/ou du gaz, se traduisant par sa totale disparition (figure I.4.F).

Toutefois, ce type de mesure peut conduire à la destruction de l'inclusion, par décrépitation. Si la température appliquée à l'échantillon devient trop élevée, la pression interne de l'inclusion peut devenir supérieure à la pression résistance mécanique de l'hôte et l'inclusion éclate, libérant potentiellement tout, ou une partie de son contenu.

## L'ablation laser ICP-MS

L'ablation laser ICP-MS appliquée à l'étude des inclusions fluides est une méthode d'analyse destructive consistant à procéder à l'échantillonnage en profondeur des inclusions fluides grâce à un laser focalisé sur l'échantillon. Cette méthode possède une résolution spatiale qui dépend de l'optique utilisée pour procéder à la focalisation, comprise communément entre 10 et 80  $\mu\text{m}$ . Grâce au couplage avec l'ICP-MS, il est possible de procéder à des analyses *in situ* sur 6 ordres de grandeurs (0,1 ppm à la dizaine de pourcentage poids) de la composition chimique des inclusions, sur un grand nombre d'éléments, majeurs ou traces. Le lecteur est renvoyé au chapitre II pour une description plus complète de cette méthode analytique.

### **1.3 Conclusion**

Les inclusions fluides sont les témoins directs des fluides qui étaient présents dans la zone de croissance d'un échantillon géologique. L'étude de ces inclusions permet d'obtenir des renseignements sur les conditions de pression/température lors du piégeage, mais aussi sur la composition de ces fluides. De nombreuses techniques analytiques, ponctuelle ou globales, destructives ou non, ont été développées dans le but d'analyser les informations contenues dans ces inclusions.



**Chapitre II : Méthodes de préparation des échantillons,  
d'ablation laser et instrumentation**





## **II.1 L'ablation laser ICP-MS appliquée à l'étude des inclusions fluides**

Point central de cette thèse, l'ablation laser couplée à un spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ou LA-ICP-MS) est une méthode d'analyse destructive utilisée depuis 1985 (Gray, 1985). L'application de cette méthode d'analyse aux Sciences de la Terre a réellement débuté dans les années 1990. Elle est alors surtout utilisée pour l'analyse ponctuelle d'échantillons afin de déterminer des compositions élémentaires (majeurs et traces) (Jackson *et al.*, 1992), et mesurer des rapports isotopiques *in situ* (Hirata et Nesbitt, 1995). C'est en 1995, que paraît la première évaluation de l'ablation laser ICP-MS appliquée aux inclusions fluides (Shepherd et Chenery, 1995). Depuis, la technique a été améliorée, optimisée sous bien des aspects : (i) l'instrumentation (Günther *et al.*, 2001; Günther et Heinrich, 1999a), (ii) la technique d'ablation de l'échantillon (Günther *et al.*, 1998), (iii) la standardisation (Allan *et al.*, 2005; Ghazi *et al.*, 1996; Moissette *et al.*, 1996) ou encore (iv) le traitement des données (Longerich *et al.*, 1996). La méthode est résumée dans des articles de revue (Gagnon *et al.*, 2003; Heinrich *et al.*, 2003; Pettke, 2008). Dans ce paragraphe, nous allons nous intéresser à tous les aspects de l'ablation laser-ICP-MS, depuis l'instrumentation jusqu'au traitement des données en passant par le processus d'ablation, la standardisation et enfin le traitement des données.

### **II.1.1 Principe de l'ablation laser**

Cette technique consiste à focaliser un rayon laser de longueur d'onde fixe et déterminée, sur un échantillon. Un plasma se forme dans la zone d'interaction laser - matière. Un plasma est un fluide de très haute température (>6000 K) qui contient un grand nombre d'ions et d'électrons et a une durée de vie limitée (de l'ordre de la microseconde) (Longerich, 2008). Les éléments qu'il contient sont transformés en aérosol et sont transportés par l'intermédiaire d'un gaz porteur à un spectromètre de masse à torche à plasma (ICP). Ce plasma vaporise, atomise puis ionise les éléments (théoriquement, sous forme  $1^+$ , par arrachage d'un électron de la couche électronique externe). Les ions sont ensuite envoyés vers le spectromètre, qui fonctionne sous vide ( $10^{-4}$  hPa). Ils sont triés en fonction du rapport charge/masse. Dans le cas de spectromètres à collecteur unique, il y a un balayage sur différentes masses, afin d'analyser plusieurs éléments chimiques, ou bien plusieurs isotopes

d'un même élément. On notera aussi l'existence de spectromètres de masse à plusieurs collecteurs, analysant plusieurs masses simultanément. Ces spectromètres, dits à multi-collecteurs sont particulièrement efficaces pour l'étude isotopique des échantillons.

La technique n'est pas très différente pour l'analyse des inclusions fluides. La seule réelle différence se trouve au niveau de l'échantillonnage. En effet, les inclusions sont par définition des impuretés piégées dans une matrice, il faut donc en premier lieu ablater le minéral avant d'atteindre le contour de l'inclusion.

La figure II.1 schématise une instrumentation typique d'ablation laser-ICP-MS.

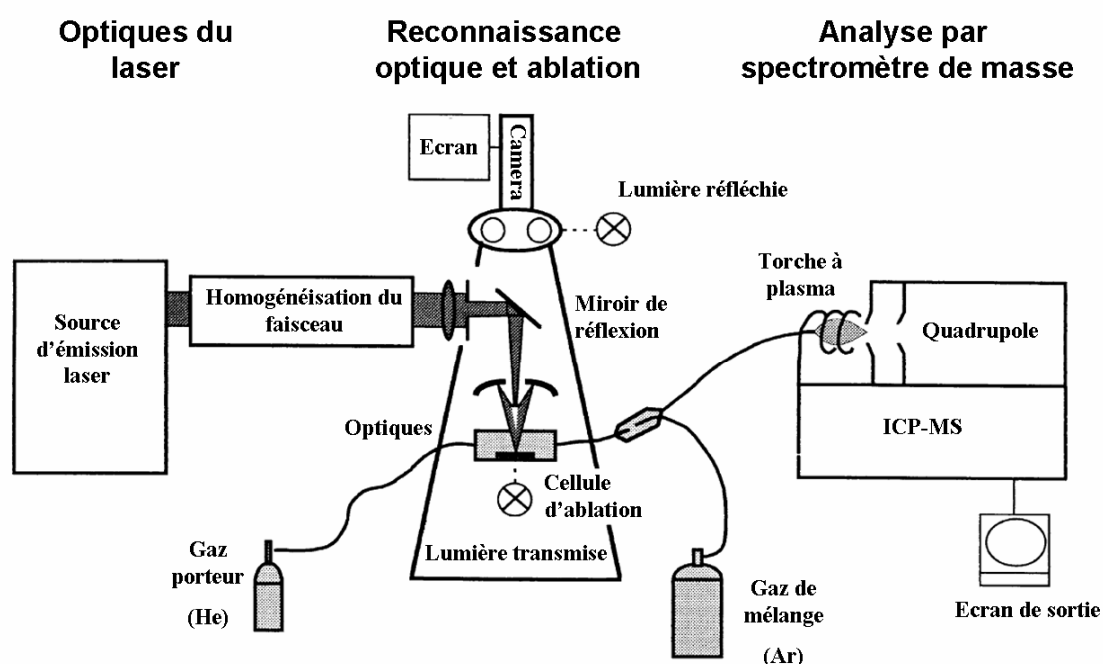


Figure II.1 : Schéma d'une installation d'ablation-laser-ICP-MS. (modifié d'après Heinrich *et al.* (2003))

## II.1.2 Les différents types de laser utilisés en ablation laser couplée à l'ICP-MS

Dans cette partie, nous allons présenter les types de lasers les plus communément utilisés en Sciences de la Terre, et en particulier pour l'étude des inclusions fluides. Il est évident que l'instrumentation est très similaire entre l'étude des inclusions et celle d'autres

types d'échantillon géologique. Les subtiles variations qui peuvent toutefois exister ne seront pas développées ici.

Il existe deux grands types de lasers utilisés dans les sciences de la Terre, les lasers nanosecondes, donc produisant des impulsions laser de l'ordre la nanoseconde ( $10^{-9}$  secondes), et les lasers femtosecondes, qui permettent d'atteindre des durées d'impulsion de l'ordre de la femtosecondes ( $10^{-15}$  seconde).

### **II.1.2.1 Les lasers nanosecondes**

#### ***II.1.2.1.1 Les lasers Nd:YAG***

Les lasers nanosecondes sont les lasers les plus communément utilisés dans les sciences de la Terre, en particulier pour l'ablation des inclusions fluides. Le premier laser utilisé était un laser Nd:YAG (pour Neodymium doped Yttrium-Aluminium-Garnet), par Shepherd et Chenery en 1995. Il fonctionnait à sa longueur d'onde fondamentale, à savoir 1064 nm, dans l'infrarouge. Les auteurs ont montré que ce laser ne convenait pas à l'ablation d'inclusions fluides dans le quartz: en effet, les radiations à 1064 nm (infrarouge) sont pas ou peu absorbées par des matrices très transparentes comme le quartz. Cela pouvait se traduire par des ablations incontrôlées, que l'on a désignées comme étant des « ablations catastrophiques » qui se traduisaient par un arrachage important du minéral hôte dans la zone d'ablation, pouvant conduire à la perte du contenu de l'inclusion. C'est pourquoi ils ont utilisé la 4<sup>ème</sup> harmonique (c'est-à-dire en divisant la longueur d'onde par 4 : 266 nm, dans l'ultra-violet) au prix d'une diminution de l'irradiance de l'échantillon (80% à 90% de perte d'énergie suivant l'instrumentation). Toutefois, les longueurs d'ondes ultra-violettes étant capables d'interagir mêmes avec des matrices très transparentes, le 266 nm est devenu une norme pour le laser de type Nd:YAG. De nombreuses études par ablation laser appliquées aux inclusions fluides utilisent un laser YAG et sa 4<sup>ème</sup> harmonique (Appold *et al.*, 2004; Gagnon *et al.*, 2004; Ghazi *et al.*, 1996; Graupner *et al.*, 2005; McCandess *et al.*, 1997; Moissette *et al.*, 1996; Shepherd et Rankin, 1998). La 5<sup>ème</sup> harmonique a aussi été utilisée ( $\lambda = 213$  nm) (Stoffel *et al.*, 2004). Peu utilisée toutefois, cette nouvelle longueur d'onde dans l'ultra-violet n'apporte pas d'améliorations suffisantes pour l'ablation de matériaux transparents qui

compenserait la diminution encore plus forte de l'irradiance disponible du laser. Pour résumer, dans les sciences de la Terre, la plupart des analyses se font à la quatrième harmonique du YAG dans l'UV, c'est-à-dire 266 nm.

### ***II.1.2.1.2 Les lasers Excimer Ar:F***

D'autres lasers fournissent des longueurs d'onde directement dans l'UV, c'est le cas, par exemple, des lasers à gaz de type Excimer Ar:F. Cette fois ce n'est plus un solide qui est à l'origine de l'impulsion laser comme dans le cas du YAG, mais bien un milieu gazeux (argon dopé au fluor) excité qui répond en émettant un rayonnement laser. La longueur d'onde fondamentale de ces lasers est de 193 nm (UV) et l'irradiance à l'échantillon est plus élevée que celle YAG à cette longueur d'onde. La diminution de la longueur d'onde diminue aussi le fractionnement chimique lors de l'ablation (Günther & Heinrich, 1999a). La plupart des études utilisant ce genre d'ablation laser nanoseconde ultra-violet ont été effectués par des équipes de l'ETH (Audétat *et al.*, 1998; Audétat *et al.*, 2000; Audétat et Pettke, 2003; Günther, 2001; Günther *et al.*, 2001; Hanley *et al.*, 2005; Heinrich *et al.*, 1999; Pettke, 2008; Rusk *et al.*, 2004; Schafer *et al.*, 1999; Ulrich *et al.*, 2002b).

### ***II.1.2.1.3 Energies développées et fréquences***

Les lasers de type Nd:YAG et Ar:F utilisent plutôt des systèmes d'ablation se basant sur une énergie relativement faible (0,1 mJ par tir), et donc une fluence (énergie délivrée par unité de surface lors de l'ablation) peu élevée, mais qui est compensée par des fréquences de tirs qui peuvent parfois dépasser le kilohertz. Toutefois, la fréquence étant créée à l'origine par un *shutter* mécanique à fréquence réglable, il est rare que la fréquence d'ablation dépasse les 20 ou 50 Hz maximum, pour des raisons d'échauffement (Günther, 2008, communication personnelle). Les analyses de routine s'effectuent donc le plus souvent avec une fréquence d'impulsion laser comprise entre 10 et 20 Hz.

### II.1.2.2 Les lasers femtosecondes

Pourtant développés depuis plus de 20 ans, les lasers femtosecondes n'ont trouvé application dans les Sciences de la Terre que très récemment. En 2002, on trouve les premiers travaux faisant mention du laser femtoseconde comme une alternative aux systèmes d'ablation pour les géosciences (Russo *et al.*, 2002). Ces lasers bénéficient d'une durée d'impulsion un million de fois plus courte que celle du laser nanoseconde. Cela se traduit, lors de l'ablation par une diminution forte, voire une suppression totale des effets de température (Poitrasson *et al.*, 2003). En effet, lors d'une ablation nanoseconde, les atomes en surface de l'échantillon affectés par l'ablation laser sont arrachés de l'échantillon par libération d'énergie sous forme de chaleur. Cette énergie vient de l'excitation/désexcitation des électrons, qui libèrent de l'énergie en changeant d'orbitale. Dans le cas d'un laser femtoseconde, la décharge est si rapide que l'énergie n'est pas restituée sous forme de chaleur mais en énergie cinétique qui arrache le matériel ablaté, parce que le temps de relâche de l'énergie par les atomes est de l'ordre de  $10^{-9}$  seconde. Lors de la production du plasma, le laser n'est déjà plus en action, et les particules sont déjà détachées de l'échantillon. Les effets de matrice et de fractionnement, principalement liée à l'interaction laser (ou plutôt plasma) /matière sont donc très limités voire, idéalement, totalement supprimés.

Les lasers femtosecondes se basent pour la plupart sur l'excitation par un laser Nd:YAG (longueur d'onde = 532 nm, couleur verte) d'un cristal de saphir dopé au titane, qui répond en émettant une radiation laser femtoseconde de très faible énergie. Cette radiation femtoseconde est ensuite « étirée », c'est-à-dire que la durée d'impulsion va être allongée, afin de correspondre à celle d'un autre laser qu'on appelle « laser de pompe ». Ce dernier peut se présenter sous la forme d'un laser Nd:YAG 532 nm (lumière visible, vert) (Freydier *et al.*, 2008) ou bien d'une diode (Horn et von Blanckenburg, 2007). Ce « laser de pompe » possède une forte énergie ( $> 10$  mJ). Le signal laser qui résulte de l'addition de ces deux faisceaux est ensuite recompressé pour délivrer un signal laser femtoseconde de très haute énergie. La longueur d'onde des lasers utilisant ce système est généralement mesurée autour de 800nm, donc située dans le très proche infrarouge. Il existe des coupleurs similaires à ceux des lasers nanosecondes pour obtenir des longueurs d'onde correspondant aux 3<sup>ème</sup> ou 4<sup>ème</sup> harmonique, respectivement 266 et 200 nm. Comme dans le cas des harmoniques du laser Nd:YAG, la perte d'énergie qui en résulte est d'environ 90%. Le laser femtoseconde permet aussi

d'explorer (avec plus de souplesse que les lasers nanosecondes) des valeurs extrêmes d'énergie ou de fréquences. On note donc l'existence de systèmes de basse énergie/ très haute fréquence, par exemple 30 $\mu$ J, 1 à 1000 Hz (Horn et von Blanckenburg, 2007), voire même 0,1-100  $\mu$ J / 1-10000 Hz (Claverie *et al.*, 2009).

Jusqu'à cette thèse, les lasers femtoseconde n'étaient pas utilisés comme laser d'ablation pour l'étude ponctuelle des inclusions fluides. Toutefois, on remarque deux applications tout à fait intéressantes concernant les inclusions fluides. La première est la nucléation de phases métastables dans des inclusions fluides (Krüger *et al.*, 2007). Il n'est pas rare dans les matériaux sédimentaires de trouver des inclusions aux températures de piégeages très faibles (~100°C). Le choc thermique que subissent les inclusions lors du passage à température/pression de la surface n'est parfois pas suffisant pour vaincre la métastabilité du fluide piégé (contrairement aux inclusions piégées à plus hautes températures). Les inclusions demeurent donc monophasées. En appliquant un tir de laser femtoseconde unique, et de très faible énergie (de l'ordre de la nanojoule) directement au fluide piégé, on peut nucléer la phase gazeuse métastable dans ces inclusions. Une autre application est la modélisation 3D *in situ* des volumes des inclusions, grâce à l'imagerie femtoseconde (Stoller *et al.*, 2007).

### II.1.3 Le microscope et la cellule d'ablation

Les équipements laser sont généralement couplés à un système de microscopie optique. Différentes optiques sont utilisées dans deux aspects très différents de l'analyse par LA-ICP-MS. La reconnaissance de l'échantillon avant l'ablation peut s'effectuer avec des optiques courantes, à lentille et sans traitement particulier. Les différents grossissements des optiques permettent d'ajuster la résolution spatiale désirée de la zone d'ablation. Une fois la zone repérée, on bascule sur des objectifs spéciaux, à lentilles ou à miroirs (objectifs Cassegrain), ayant subi un traitement anti-reflets à la longueur d'onde du faisceau laser incident. Le laser traversant physiquement l'optique, un tel traitement (et donc l'utilisation des optiques dédiées) est une condition *sine qua non* pour l'ablation. Le microscope est souvent à une caméra vidéo type CCD, avec un écran (de télévision ou d'ordinateur) afin de suivre la reconnaissance ou l'ablation en direct, même quand l'échantillon est isolé (pour raisons de sécurité).

Afin de pratiquer une ablation contrôlée, l'échantillon est placé dans une cellule d'ablation. Les cellules d'ablations sont de taille et de forme variables, elles sont également équipées de fenêtres d'ablation ayant subi un traitement anti-reflets (comme les optiques). Les cellules d'ablations qui sont utilisées exclusivement pour l'ablation des inclusions fluides ont tendance à avoir un volume interne relativement réduit (de l'ordre du  $\text{cm}^3$ ). Le signal enregistré à l'ICP-MS des inclusions ablatées étant parfois très rapide, les cellules à fort volume interne ne mènent qu'à une dispersion du signal et donc à une diminution significative du rapport signal/bruit. Une cellule avec un volume interne réduit permet par ailleurs un fractionnement chimique réduit lors de l'ablation (Heinrich *et al.*, 2003).

#### II.1.4 L'ablation des inclusions fluides

Le processus d'ablation est la phase critique de l'analyse des inclusions fluides par ablation laser couplée à l'ICP-MS. Le faisceau est focalisé en lumière polarisée (blanche) à la surface de l'échantillon. Le laser délivre une énergie de l'ordre du nanojoule au millijoule au niveau du spot laser durant un temps très court (de l'ordre de  $10^{-9}$  à  $10^{-15}$  seconde suivant le laser). L'énergie délivrée à l'échantillon est mesurée en terme de fluence (énergie (J) / unité de surface ( $\text{cm}^2$ ), *cf.* Chapitre 3). La puissance (énergie par unité de surface et de temps) se chiffre en gigawatts au point de focalisation, étant donné la faible durée de l'impulsion laser.

Depuis les premières applications de l'étude par ablation des inclusions, plusieurs méthodes d'ouvertures des inclusions fluides ont été développées. Elles sont décrites de façon exhaustive dans Gagnon *et al.* (2003).

L'ouverture directe. Le faisceau laser, d'un diamètre approximativement égal au diamètre de l'inclusion est placé à la verticale de l'inclusion. La succession des tirs laser ablate le minéral hôte et creuse celui-ci jusqu'à arriver aux contours de l'inclusion. Celle-ci est ensuite percée, et le contenu est ablaté par le laser. Une telle ouverture implique une contrainte thermique et mécanique très élevée au niveau de l'ablation. Si la température devient trop élevée (par exemple à cause d'un temps de refroidissement du plasma trop important et donc interaction avec le tir laser suivant), l'échantillon peut subir une ablation « catastrophique », pouvant mener à la perte de l'inclusion.



Le Stepwise Opening (ou ouverture pas à pas). Cette technique d'ouverture a été mise au point afin de s'affranchir (ou de diminuer au maximum) les accumulations de contraintes et de températures au niveau de l'ablation, principales raisons des ablations catastrophiques. L'échantillon est ablaté avec plusieurs spots laser d'énergie constante, mais le diamètre du laser est modifié au court du temps. L'ablation commence avec un spot de petite taille (4  $\mu\text{m}$ ), après quelques secondes, la taille du spot est augmentée à 10  $\mu\text{m}$ , et ainsi de suite en augmentant progressivement la taille jusqu'à arriver à la taille de l'inclusion (Günther *et al.*, 1998). Ce type d'ablation diminue fortement les chances d'avoir une ablation incontrôlée. Dans les faits, une telle ablation permet d'amorphiser le minéral hôte avec les premiers tirs de laser à faible fluence. Dans un milieu amorphe, la diffusion de température et de contrainte est facilitée, réduisant ainsi les risques d'accumulation de chaleur. Une variante de cette technique est de percer l'inclusion avec un spot inférieur au diamètre de celle-ci afin de vider seulement le contenu liquide de l'inclusion, puis d'augmenter ensuite le diamètre du spot afin d'ablater le reste de l'inclusion (Günther, 2001). Cette variation est particulièrement efficace lorsque l'inclusion possède des phases solides, et permet d'avoir une ablation séquentielle théoriquement complète du contenu de l'inclusion.

Le Traverse Opening. D'un principe proche ce celui *stepwise drilling*, le *traverse opening* consiste à ablater l'échantillon non pas à la verticale de l'inclusion, mais dans une zone proche. On déplace ensuite lentement le faisceau laser vers l'inclusion. Ceci impliquerait une diminution importante des contraintes mécaniques au niveau de l'inclusion, mais cette méthode n'a pas vraiment trouvé écho dans la littérature comparativement à l'ouverture directe ou pas à pas.

On considère que la profondeur optimale des inclusions propices à l'ablation se situe entre 0,5 et 2 fois le diamètre en surface du cratère d'ablation. Par exemple, un laser de diamètre 30  $\mu\text{m}$  permettra une ablation correcte d'une inclusion entre 15  $\mu\text{m}$  et 60  $\mu\text{m}$  sous la surface de l'échantillon. Si l'inclusion est moins profonde, le risque d'une ablation catastrophique (arrachage d'une écaille à la surface de l'échantillon) est important. A l'inverse, une inclusion plus profonde que 2 fois le diamètre du cratère en surface impliquera une perte de matériel ablaté.

### II.1.5 Les gaz porteurs

Suite à l'ablation, les particules sont transportées vers l'ICP-MS par intermédiaire d'un gaz porteur. Les premières études LA-ICP-MS utilisaient l'argon (Shepherd et Chenery, 1995). Des études plus récentes ont montré que l'hélium utilisé comme gaz porteur permettait de réduire drastiquement les dépôts en surface lors de l'ablation (Günther et Heinrich, 1999b). De plus, grâce à une conductivité thermique plus élevée et une viscosité plus faible, l'hélium permet d'optimiser au mieux l'arrivée des éléments dans la torche à plasma, et donc d'améliorer le rendement de celle-ci. Ceci induit une amélioration d'un facteur 2 à 5 de la sensibilité de l'analyse par ICP-MS. Très récemment, certains laboratoires testent l'addition d'H<sub>2</sub> au gaz porteur. Cela a pour effet une diminution très importante des bruits de fond sur les éléments légers, et donc une forte augmentation du rapport signal/bruit. Toutefois, l'utilisation de gaz non conventionnels peut augmenter les différentes interférences de masses, en rajoutant de nouveaux complexes (hydrures, ici) qui peuvent se former pendant le transport.

### II.1.6 L'ICP-MS

La matière transportée par le gaz porteur est envoyée dans la torche à plasma d'argon. Soumise à des conditions extrêmes ( $T > 6000$  K), les particules sont vaporisées, atomisées puis ionisées. Les ions sont accélérés dans un vide moyen ( $10^{-4}$  hPa), et conduits dans un quadripôle (c'est-à-dire un champ magnétique quadripolaire ou octopolaire délivré par des barreaux aimantés, typiquement 4 ou 6), où ils sont discriminés en fonction de leurs charges et de leurs masses. Le détecteur balaye alors les couples charge/masse et mesure l'intensité (en coups, coups par seconde ou voltage suivant le détecteur) des éléments chimiques à analyser. Ce système est particulièrement adapté à l'étude d'un échantillon très homogène dont le signal est suffisamment long. Dans l'étude des inclusions fluides, où les signaux ICP-MS très intenses ont une durée de l'ordre de quelques secondes, il faut optimiser le nombre de répliquats qui contiennent des informations sur tous les éléments présents dans l'échantillon. Pour cela, il faut utiliser un temps d'enregistrement court (de l'ordre de 10 à 15 ms par masse), et un nombre de masses étudiées peu élevé (une vingtaine au maximum). Cela permet d'avoir une quantité importante de répliquats contenant des informations sur toutes les masses

étudiées, même sur des signaux courts. Une analyse typique par LA-ICP-MS dure environ 90 à 120 secondes, enregistrement du bruit de l'ICP-MS compris.

### II.1.7 Fractionnement et interférences

Le fractionnement élémentaire est la différence entre le rapport entre deux éléments dans l'échantillon et ce même rapport enregistré par le spectromètre de masse. Ce fractionnement peut varier au cours d'une analyse. On peut quantifier cette variation en vérifiant les rapports entre deux éléments en début (30 premières secondes) et en fin d'analyse (30 dernières). Ce fractionnement peut être dû, par exemple à une ablation incomplète de l'échantillon, un rendement faible au niveau du gaz porteur ou encore à des effets de matrice lors de l'ablation. Problème inhérent à l'analyse par spectrométrie de masse, l'utilisation d'un laser femtoseconde permet toutefois de diminuer fortement cet effet (Poitrasson *et al.*, 2003). Les variations de fractionnement demeurent toutefois une limitation particulièrement difficile à estimer, le seul moyen de s'en affranchir est l'utilisation périodique d'un standard externe parfaitement homogène, afin de vérifier la dérive des rapports d'éléments au cours du temps.

Les interférences proviennent de la formation de complexes au niveau de la torche à plasma de l'ICP, c'est-à-dire la production de molécules de 2 ions ou plus. Elles interfèrent donc avec un élément qui a la même masse. Par exemple, une molécule de  $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$  va interférer l'élément  $^{56}\text{Fe}^+$ . Les principaux éléments responsables des interférences sont  $^1\text{H}$ ,  $^{16}\text{O}$  et  $^{40}\text{Ar}$ . On peut noter des interférences dues à  $^{14}\text{N}$ , mais dans une moindre mesure. D'autres types d'interférences proviennent de l'isotope d'un autre élément qui a la même masse ( $^{204}\text{Hg}$  et  $^{204}\text{Pb}$ ). Il existe plusieurs moyens de limiter l'impact des interférences.

#### Mesure des oxydes en début de journée

Mesure routinière des analyses par ICP-MS, la vérification du taux d'oxydes permet de faire une correction sur les masses soumises à une interférence dues à l'oxygène ( $^{24}\text{Mg}^{16}\text{O}^+$  sur  $^{40}\text{Ca}^+$  par exemple). Elle s'effectue en mesurant une masse qui ne peut être due qu'à une interférence d'oxygène (par exemple la masse 254 due uniquement à  $^{16}\text{O}^{238}\text{U}^+$ ).

### La cellule de collision

Dans cette « cellule » sont envoyés des éléments de faible masse ( $^1\text{H}$  ou  $^2\text{He}$ ) en sens inverse des ions. Le but est de percuter les ions qui proviennent de la torche à plasma, et de ralentir leur course. Les complexes ayant une taille plus importante que les ions de même masse seront, statistiquement, plus soumis au ralentissement. On a donc une discrimination en faveur des ions par rapport aux molécules. Malheureusement, le rendement n'est pas parfait, on perd donc aussi dans le processus une grande quantité d'analyte. Si la diminution des interférences (et donc du bruit de fond) est supérieure à la perte de signal brut, alors il peut être intéressant d'utiliser la cellule de collision.

### La cellule de réaction ou *Dynamic Reaction Cell* (DRC)

Elle fonctionne un peu sur le même principe mais s'intéresse uniquement aux interférences venant d'autres isotopes de même masse.  $^{40}\text{Ar}^+$  (présent en grande quantité, étant donné que la torche contient un plasma d'argon) pose problème sur la quantification de  $^{40}\text{Ca}^+$  et  $^{40}\text{K}^+$ . La cellule de réaction fait passer le matériel provenant de la torche dans un milieu saturé en gaz très réactifs avec l'argon ( $^1\text{H}$  ou  $^{10}\text{Ne}$ ), favorisant la production de complexes, et donc le décalage de la masse 40 vers 41 ( $^{40}\text{Ar}^1\text{H}^+$ ) ou 50 ( $^{40}\text{Ar}^{10}\text{Ne}^+$ ). La sensibilité sur Ca et K est donc bien meilleure, sans toutefois affecter de façon trop importante les autres éléments (Günther *et al.*, 2001).

## **II.1.8 Etalonnage de l'ICP-MS**

Les lois de l'étalonnage et du traitement des données pour l'ablation laser – ICP-MS sont résumés dans Longerich *et al.* (1996). L'étalonnage nécessite l'utilisation couplée de deux standards afin de transformer les coups par seconde (ou CPS) mesurés par la machine en concentrations réelles des éléments présents dans l'échantillon.

### **II.1.8.1 Les standards externes**

Véritable point de repère des analyses LA-ICP-MS, le standard externe est un échantillon dont la composition chimique est connue et mesurée tout au long d'une session d'analyse. Ceci permet de vérifier à la fois la sensibilité de la machine (en comparant la

réponse de l'ICP-MS d'une journée à l'autre), la stabilité de la mesure au cours de la série d'ablation (problème du fractionnement), de faire des analyses quantitatives et, si l'on a accès à plusieurs standards externes de concentrations différentes, de calculer des courbes de calibrage (c'est-à-dire de réponse du spectromètre en fonction de la concentration).

Nous avons déjà mentionné que les ablations pratiquées avec des lasers nanoseconde entraînent des effets de matrice, effets particulièrement critiques pour l'analyse d'échantillons aussi complexes que les inclusions fluides. Plusieurs standards, analogues ou non aux inclusions ont donc été testés depuis plus de 15 ans.

#### Les verres synthétiques de type NIST ou USGC

Ils sont utilisés depuis longtemps comme standards externes pour LA-ICP-MS dans de nombreuses applications. Leur principal avantage est leur composition chimique parfaitement connue et une très bonne homogénéité à l'échelle spatiale de l'ablation laser (c'est-à-dire quelques microns). Toutefois, ces verres n'ont pas une matrice comparable à celle des inclusions fluides naturelles. Il faut donc rester prudent sur leur utilisation pour le calibrage d'une analyse d'inclusion fluide par ablation laser. Néanmoins il a été démontré que ces verres offraient une bonne précision pour des inclusions de composition relativement simple dans des hôtes de quartz (Günther *et al.*, 1998). Les plus couramment utilisés sont les verres NIST 610 (éléments chimiques hors matrice concentrés de 400 à 500 ppm) et dans une moindre mesure, 612 (40 à 50 ppm) (Pearce *et al.* 1997)

#### Les inclusions fluides synthétiques

C'est le standard qui s'affranchit le mieux des variations de calibrage dues aux effets de matrice (Allan *et al.*, 2005). Elles peuvent contenir une quantité de solution de volume similaire aux inclusions naturelles et de compositions variées. La principale limitation de cette méthode est la préparation, relativement longue et demandant un matériel spécialisé. Pour plus d'informations sur les inclusions synthétiques, voir le chapitre V.

#### Les solutions standards désolvatées

Une solution standard est envoyée continuellement dans l'ICPMS et fait office de standard externe. Une telle méthode peut provoquer un changement de comportement du plasma due à une trop grande addition d'eau. Un nébuliseur à ultrason permet donc d'enlever l'eau de la solution avant l'aspiration (Pickhardt *et al.*, 2000). Grâce à un tel

système, on peut connaître en temps réel les variations de la réponse de l'appareil pendant toute la durée de l'analyse. Par contre, l'addition d'eau à l'analyse augmente considérablement les interférences dues à l'oxygène.

### Les capillaires

Ce sont des tubes de quelques centaines de microns de diamètre intérieurs constitués de silice amorphe. Ils sont facilement préparés et peuvent être remplis de toute sorte de solutions et forment un hôte au comportement très proche de celui d'un quartz contenant des inclusions. Le principal défaut de ces standards est le volume de fluide très important qu'ils contiennent par rapport à des inclusions fluides naturelles. De plus, comme pour les solutions standards vaporisées, l'incorporation d'une grande quantité de fluide dans le plasma de l'ICP-MS peut conduire à un changement de comportement de celui-ci.

### Les micropuits

On les prépare en creusant des trous de très petite taille dans des plaques de plastique ou de verre à l'aide d'un laser par exemple. Ils ont des diamètres comparables à des inclusions fluides mais il est très difficile de les remplir d'une solution standard à cause de la tension de surface. Il faut être très prudent lors de la production des puits, car un diamètre trop grand impliquerait un trop grand volume de liquide. Ils ne simuleraient alors plus efficacement des inclusions fluides naturelles.

### Les analogues aux inclusions fluides

En lieu et place d'un échantillon géologique qui ferait office d'hôte à des inclusions synthétiques, on a parfois utilisé de la résine époxy (Shepherd et Chenery, 1995). Les résines ainsi utilisées doivent être très hydrophobes afin de limiter au maximum les interactions que la résine peut avoir avec les fluides. Ce genre de standard est facile à préparer et peut contenir une multitude de solutions. Néanmoins le piégeage est assez difficile justement à cause de l'hydrophobie des résines. De plus, quel que soit le niveau d'hydrophobie, il y aura toujours une absorption plus ou moins importante du fluide, modifiant ainsi la composition initiale de la solution standard piégée.

### II.1.8.2 Les standards internes

Ces standards sont indispensables pour calculer les concentrations des éléments présents dans la solution. En effet, l'ICP-MS permet de calculer un rapport entre les différents éléments. En connaissant la concentration d'un seul élément, et en utilisant les rapports des signaux ICP-MS, il est possible de recalculer les concentrations de tous les autres éléments.

L'élément le plus utilisé est le Na, que l'on considère comme le cation le plus commun dans les fluides naturels. De plus, la concentration en sodium est mesurable en utilisant des analyses courantes et non destructives des inclusions fluides, la plus utilisée restant la microthermométrie. La plupart du temps, la concentration en Na mesurée n'est qu'une concentration apparente, parce qu'il faut prendre en compte le rôle des autres cations majeurs (Mg, K, Ca) présents en plus faible quantité dans la solution et qui modifient la salinité du fluide. Il faut donc procéder à une correction des valeurs apparentes de Na, par exemple en procédant à une balance de masse ou de charge (Allan *et al.*, 2005). Le Sr ou le Cl peuvent aussi être utilisés comme standards internes mais l'immense majorité des études par LA-ICP-MS des inclusions fluides se cantonne à l'utilisation de Na comme standard externe.

### II.1.8.3 Les limites de détection

La limite de détection (ou LOD) d'une méthode analytique définit la valeur minimale détectable d'un élément lors d'une analyse par cette méthode. Elle se calcule en effectuant une analyse statistique sur la stabilité du bruit de fond. En calculant un écart-type sur toute la durée d'enregistrement du blanc machine, on peut déduire une valeur (en coups par secondes ou en volts, suivant le détecteur) minimale au dessus de laquelle un signal sera considéré comme étant différent du bruit de fond. La convention veut que la limite de détection se calcule comme étant trois fois la valeur de cet écart-type. Un traitement de données faisant intervenir le calibrage par standard interne et externe est nécessaire pour transformer les unités mesurées par le spectromètre en concentrations (ppm ou % poids). Les limites de détection sont donc fonction de la stabilité du bruit de fond, mais aussi de l'intensité relative des standards utilisés, notamment l'intensité du signal du standard interne pendant l'analyse. Les inclusions de petite taille ont des signaux moins intenses, et donc des limites de détections plus élevées que les plus grosses. On considère aussi que les limites de détection diminuent

avec l'augmentation du nombre d'éléments analysés. Les limites de détection que l'on peut espérer obtenir en analysant des inclusions fluides sont données dans la figure 12 de l'article de C.A. Heinrich et ses collaborateurs, en 2003 et est reprise ici sans modification (figure II.2).

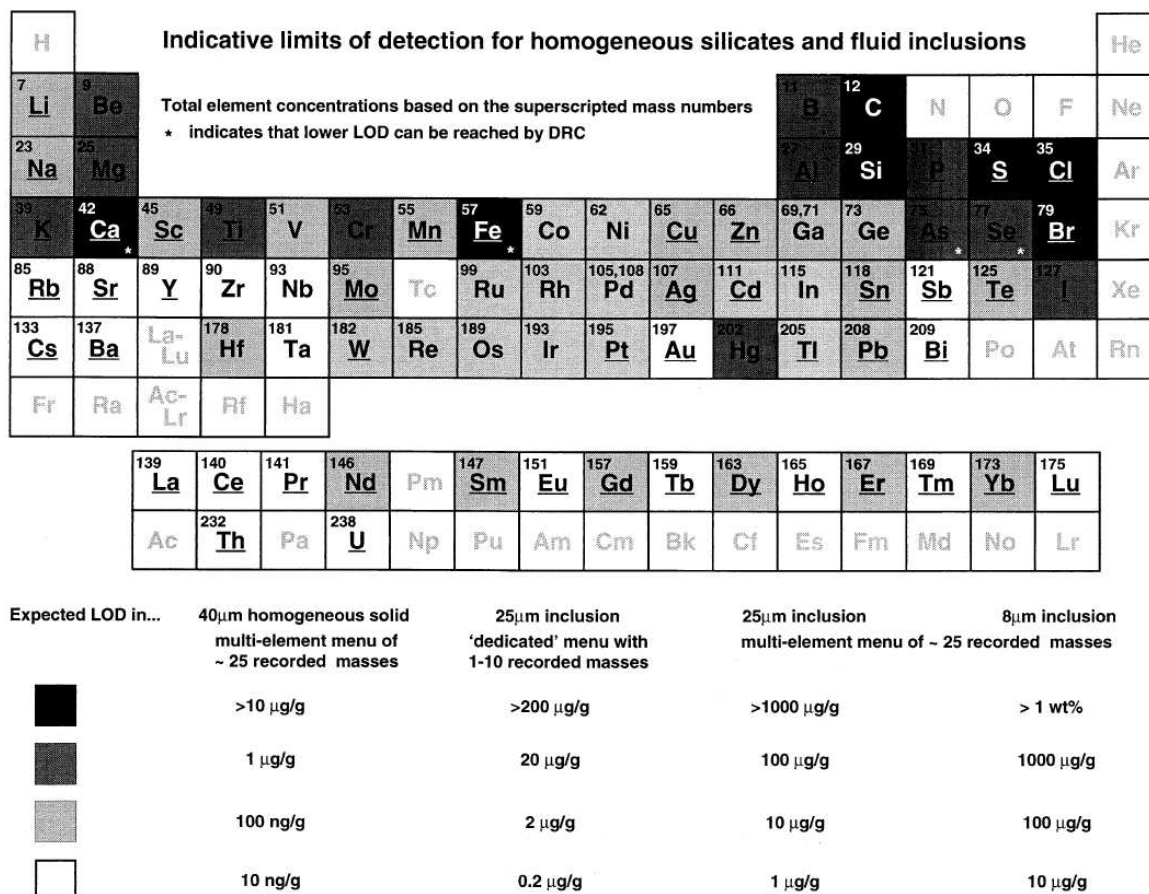


Figure II.2 : Tableau périodique des éléments présentant les limites de détections obtenues lors de l'analyse des inclusions fluides par un ICPMS de type Elan (Perkins-Elmer). Les valeurs sont données en fonction de la taille de l'inclusion et du nombre d'élément enregistrés par l'ICP-MS durant l'ablation (Heinrich *et al.*, 2003).



Un autre facteur, toutefois rarement utilisé, voire même évité dans le cas de l'analyse des inclusions fluides par LA-ICP-MS est la limite de quantification. Elle représente la valeur minimale qu'un signal doit dépasser pour qu'il puisse être utilisé comme base de calcul visant à faire de la quantification. Elle se définit de la même façon que la limite de détection, mais avec un facteur multiplicateur de 10. Ce facteur s'applique toutefois mal aux analyses par ablation laser en général, souvent à cause d'une intensité de signal faible par rapport aux analyses de routine pour lesquelles ce facteur a été défini (c'est-à-dire l'analyse ICP-MS de solutions).

### II.1.9 La théorie derrière les calculs

Cette partie présente une compilation des différentes équations mathématiques et techniques de calculs qui ont été utilisées pour traiter les données d'ablation laser ICP-MS des inclusions fluides, capillaires et standards de verre NIST610. L'utilisation de logiciels de traitement automatiques est délicat pour le traitement des données d'ablation laser ICP-MS des inclusions fluides. Des logiciels comme GLITTER© (Macquarie University, Australie), optimisés pour le traitement des données de LA-ICP-MS d'échantillons solides, ne s'appliquent pas de façon efficace au traitement des données d'ablation laser ICP-MS des inclusions fluides, notamment à cause de l'impossibilité de tenir compte du signal de la matrice, présent systématiquement dans le cas des inclusions. L'utilisation de programmes de calculs automatiques soulève la question des logiciels de type « *Black Box* », programmes ayant des routines de calculs préétablies et non modifiables durant le traitement.

Afin de procéder au traitement de données d'ablation laser ICP-MS des inclusions fluides, nous avons programmé nos propres tableaux de calcul, en se basant sur la publication de Longerich *et al.* (1996). Cet article a pour but d'uniformiser les traitements de données d'ablation laser. Il se base sur des analyses LA-ICP-MS que l'on peut qualifier de classiques, c'est-à-dire :

- enregistrement du bruit de l'ICP-MS pendant un temps donné
- enregistrement de la matrice le cas échéant
- enregistrement du signal de l'échantillon

L'intégration des données se fait sur un intervalle ne comprenant pas les premières secondes d'ablation, afin d'éviter les signaux parasites dus aux éventuelles pollutions de surface. C'est le protocole utilisé ici.

### II.1.9.1 Calcul de concentration et erreur associée

Les calculs de concentration par LA-ICP-MS présentés dans cette thèse sont donc basés sur l'utilisation d'un élément dont la concentration est connue au préalable, qui fait office de standard interne. Un autre standard contenant l'intégralité des éléments étudiés lors de l'ablation est aussi nécessaire au calcul, c'est le standard externe (*cf.* chapitre II.1.8.1). A partir des signaux bruts (en coups ou coups par secondes) enregistrés à l'ICP-MS, on peut déduire :

$$[C]_{ech} = \left( \frac{C}{Int} \right)_{ech} / \left( \frac{C}{Int} \right)_{std} * \left( \frac{[C]}{[Int]} \right)_{std} * [Int]_{ech} \quad \text{Eq II.1}$$

Avec :

[C] : concentration de l'élément étudié.

C : nombre de coups (ou coups par seconde) de l'élément étudié.

[Int] : concentration du standard interne

Int : nombre de coups (ou coups par seconde) du standard interne

ech : annotation indiquant « dans l'échantillon étudié »

std : annotation indiquant « dans le standard externe »

Cette équation est une application simple de la règle de trois. En effet, elle compare les variations de rapport entre le standard externe et l'élément étudié dans l'échantillon, et le compare avec les rapports dans le standard externe. Connaissant la concentration du standard interne dans l'échantillon, on peut donc en déduire la concentration de tous les autres éléments étudiés.

*Nota Bene:* Les coups et coups par seconde sont liés par un coefficient multiplicateur constant. On peut donc utiliser indifféremment des signaux exprimés en coups ou bien en coups par seconde, le résultat n'en sera pas modifié.

Les erreurs sont définies par plusieurs critères, tantôt fixes, tantôt fonctions du signal étudié. L'erreur sur les nombres de coups est calculée par une statistique de comptage de Poisson, telle que :

$$(Err)_C = \frac{\sqrt{\sum C}}{\sum C} \quad \text{Eq II.2}$$

Avec  $(Err)_C$  l'erreur sur le signal de l'élément C (en coups par seconde). Cette erreur augmente lorsque l'intensité du signal diminue (et que  $\sqrt{\sum C}$  se rapproche de  $\sum C$ ). Les signaux très intenses ou à fort rapport signal / bruit auront une erreur systématique très faible, alors que les éléments peu concentrés ou avec un faible rapport / bruit auront une erreur comparativement plus élevée. Ici, la distinction entre coups et coups par seconde est importante. En effet, les coups par seconde reflètent mieux la véritable quantité d'échantillon mesuré par l'ICP-MS, alors que les coups sont un enregistrement à un instant donné. Les calculs d'erreur portant sur l'intégralité du signal, l'utilisation des coups par seconde est nécessaire dans ce cas.

Les concentrations des éléments dans le standard externe (dans notre cas, NIST 610) sont reportées dans Pearce *et al.* (1997). Une erreur systématique de 5% est appliquée pour chacun des éléments.

Enfin, l'erreur sur la concentration du standard interne est à relier aux incertitudes des analyses de microthermométrie. Elle dépend à la fois de la précision interne de la platine (estimée à 2%), et de la reproductibilité des mesures de température. Toutes ces erreurs se propagent.

### II.1.9.2 Calcul des Limites de Détection (LOD)

Comme indiqué en introduction, le calcul des limites de détection est basé sur les équations de Longerich *et al.* (1996). Elles sont liées à l'écart-type de l'intensité (en coups ou coups par seconde) bruit de fond de l'ICP-MS, mesuré avant toute ablation. L'équation de base pour le calcul des limites de détection est la suivante :

$$LOD = 3 * \sigma_{bruit} * \sqrt{\frac{1}{N_a} + \frac{1}{N_b}} \quad \text{Eq II.3}$$

$\sigma_{bruit}$  l'écart-type de l'intensité du bruit de fond de l'ICP-MS

$N_a$  le nombre de répliqués du signal.

$N_b$  le nombre de répliqués du bruit de fond

Cette équation donne une valeur des limites de détection en coups ou coups par seconde. Il faut ensuite appliquer l'équation I.1 pour transformer ces coups / coups par seconde en concentration. Toutefois, l'équation la plus communément rencontrée pour calculer les limites de détection est une simplification de l'équation II.3, considérant  $N_a \approx N_b \approx N$  :

$$LOD = 3 * \frac{\sigma(bruit)}{\sqrt{N}} \quad \text{Eq II.4}$$

Il a toutefois été stipulé que cela ne s'applique pas forcément correctement à l'étude des inclusions fluides pour laquelle la durée du signal peut énormément varier d'un échantillon à l'autre, c'est pourquoi l'équation II.3 a été préférée, celle-ci tenant compte à la fois du bruit de l'ICP-MS et de la durée du signal de l'échantillon. Les limites de quantification, quant à elles, se calculent de la même façon, mais en appliquant un facteur 10 au lieu d'un facteur 3 à l'écart-type du bruit de fond du spectromètre.

### II.1.10 Protocole d'analyse LA-ICP-MS utilisé dans cette étude

La méthode d'analyse des inclusions fluides qui a été développée durant cette thèse est une variation de la méthode décrite dans Heinrich *et al.* (2003). La figure II. 3 schématise les différentes étapes à suivre afin d'arriver à une analyse quantitative des compositions des inclusions fluides.

Cette méthode se base sur l'analyse des inclusions en associant la microthermométrie et l'ablation laser. La microthermométrie permet de mesurer une concentration apparente de NaCl, de laquelle on déduit la concentration théorique de Na. Cette valeur est utilisée comme

standard interne pour le traitement des données ICP-MS. Préalablement à l'ablation, sont préparés les standards externes (capillaires, inclusions synthétiques si nécessaire) à partir d'une solution standard dont la composition est connue.

L'étape suivante est l'analyse par ablation laser –ICP-MS des différents standards et échantillons. Les standards externes sont ablatés et analysés au minimum trois fois avant tout échantillon (typiquement 3 NIST 610 suivis de 3 ablations de capillaires et/ou inclusions synthétiques). On pratique alors 10 à 15 ablations d'échantillons, suivies par une nouvelle série de standards externes. Les analyses se succèdent donc en séries de 16 à 21 ablations (10 à 15 échantillons + 6 standards), jusqu'à épuisement de l'échantillon.

Les signaux bruts sont corrigés du bruit de fond de l'ICP-MS et de la contribution de la matrice. Le signal de l'inclusion est intégré, par addition des répliqués corrigés mesurés par l'ICP-MS. L'aire de chaque élément est comparée à l'aire du Na. Ce rapport est ensuite transformé en concentration grâce à l'équation II.1. La valeur théorique de Na est modifiée, corrigée pour tenir compte de la concentration des autres cations majeurs dans le fluide (K par exemple). Un nouveau calibrage est alors effectué avec la concentration de Na corrigée. De cette nouvelle valeur de Na, on peut déduire les erreurs systématiques sur chaque valeur, ainsi que les limites de détection.

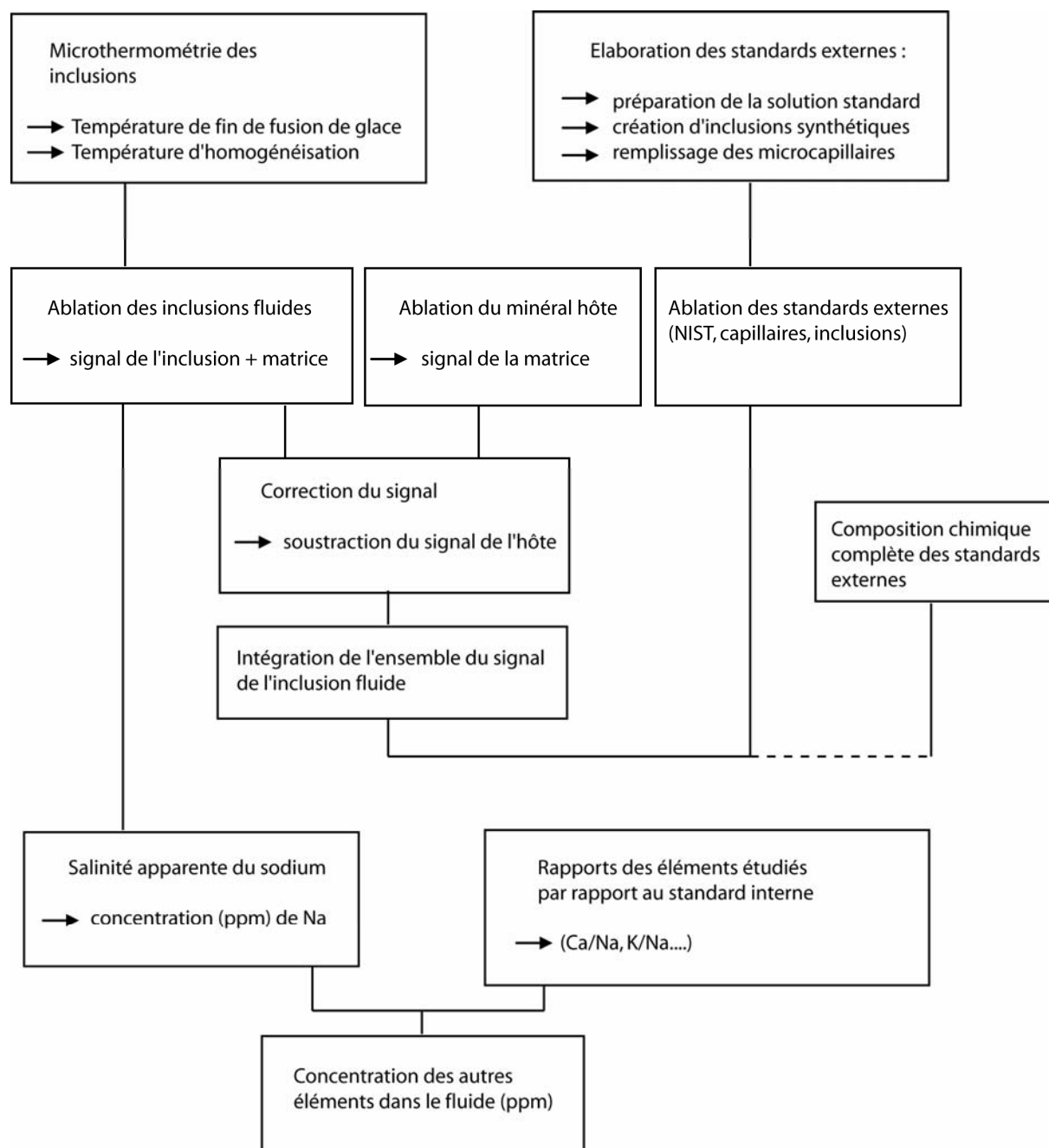


Figure II. 3 : Protocole expérimental d'analyse des inclusions fluides par ablation laser ICP-MS femtoseconde, modifié d'après Heinrich *et al.* (2003).

## II.2 Préparation des échantillons

Avant toute analyse globale ou ponctuelle des inclusions fluides, il convient d'avoir une matrice (dans notre cas, du quartz) qui permette à la fois à l'étude pétrologique au microscope mais aussi à l'étude géochimique par LA-ICP-MS. Ceci implique des conditions limites pour la préparation de l'échantillon, notamment une épaisseur totale ne dépassant pas 700  $\mu\text{m}$ , limite de hauteur de la platine de microthermométrie ou bien encore un polissage suffisant pour voir à travers l'échantillon. La préparation manuelle reste souvent la méthode de choix pour avoir les meilleurs échantillons pour les analyses.

### II.2.1 Découpe et polissage des quartz

Bien que les échantillons étudiés soient des minéraux silicatés tout à fait communs (quartz naturels et synthétiques), la découpe n'est pas à négliger afin d'avoir un échantillon se prêtant parfaitement à l'analyse pétrologique et géochimique. Une scie à faible vitesse a été utilisée pour procéder à la découpe des échantillons de quartz, aussi bien naturels que synthétiques. La figure II.4 montre à la fois la scie faible vitesse, le porte échantillon et la lame diamantée utilisée pour la découpe. Différents poids sont posés sur une tige surplombant l'échantillon, afin que celui-ci soit en contact permanent avec la lame.

Contrairement à une idée reçue, une vitesse de découpe élevée peut être contre-productive. En effet, plus la vitesse de rotation de la lame est élevée, plus l'échantillon a tendance à subir des « sauts », diminuant la durée de contact entre l'échantillon et la lame. Pour prévenir cet effet, il faut rajouter des poids sur l'échantillon, mais cela implique des contraintes plus importantes sur la lame de scie diamantée, pouvant mener à une cassure. Une vitesse de rotation comprise entre 0,5 et 1 tour de scie par seconde est un bon compromis entre vitesse de découpe et contrainte sur la lame.

Lors de la découpe, la lame trempe dans un liquide afin de diminuer les risques de cassure. Plusieurs liquides peuvent être utilisés, selon la sensibilité à la pollution de l'échantillon :

- L'eau courante de ville est dans la très grande majorité des cas largement suffisante pour une utilisation classique. La plupart des échantillons géologiques étant peu enclins à

subir de fortes modifications structurales ou chimiques en présence d'eau. La plupart des échantillon étudiés ont été découpés en utilisant l'eau courante.

- Un lubrifiant de découpe peut être utilisé pour des échantillons très fragiles, réduisant fortement le frottement de la lame contre l'échantillon.
- De l'eau distillée, ou de l'alcool très pur peuvent aussi s'avérer nécessaires pour des échantillons rares et sensibles à la pollution (par exemple des météorites ou des échantillons étant prévus pour des analyses isotopiques très précises).

Une fois la découpe effectuée, l'échantillon possède deux faces quasiment parallèles entre elles, mais un état de surface ne permettant pas une étude au microscope, intervient alors le polissage de l'échantillon, étape indispensable pour des futures analyses pétrologiques.

Le polissage de l'échantillon est effectué avec deux types d'agents de polissage, des disques de carbure de silicium (SiC), utilisé pour le polissage grossier, et de la poudre de corindon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour le polissage fin.

Chaque échantillon est fixé à un support métallique cylindrique par l'intermédiaire de colle Cyanoacrylate et subit un polissage d'abord grossier puis fin. On considère que les grains dont la taille est supérieure à 10  $\mu\text{m}$  servent à réduire l'épaisseur de l'échantillon et à aplanir la surface, alors que les grains dont la taille est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  servent à polir « optiquement » l'échantillon.

La première étape consiste à utiliser une poudre de SiC de taille  $\sim 13 \mu\text{m}$  sur un plaque de verre et à polir l'échantillon directement dessus. Comme mentionné précédemment, cela a pour effet de réduire très rapidement l'épaisseur de l'échantillon. Arrivé à une épaisseur d'environ 1 mm, on utilise un disque de polissage SiC de type 800 dont la taille de grain est  $\sim 6,5 \mu\text{m}$  afin d'aplanir la surface. Suivent des polissages avec des disques 1200 et 4000 avec des plus petites tailles de grain. Lorsque les dernières rayures ont disparu, le véritable poli s'effectue sur un tapis tournant avec de l'alumine à 0,3  $\mu\text{m}$  pendant une vingtaine de minutes. On peut tabler sur une perte d'environ 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur entre la phase de polissage à 800 et 4000, celle avec le 0,3  $\mu\text{m}$  étant négligeable. L'échantillon est ensuite décollé en plongeant le cylindre de métal dans de l'acétone pendant quelques heures, puis collé sur l'autre face. Cela permet de produire des échantillons doublement polis, ayant un parallélisme inférieur à 10  $\mu\text{m}$ . De tels échantillons se prêtent alors parfaitement aux analyses des inclusions fluides.



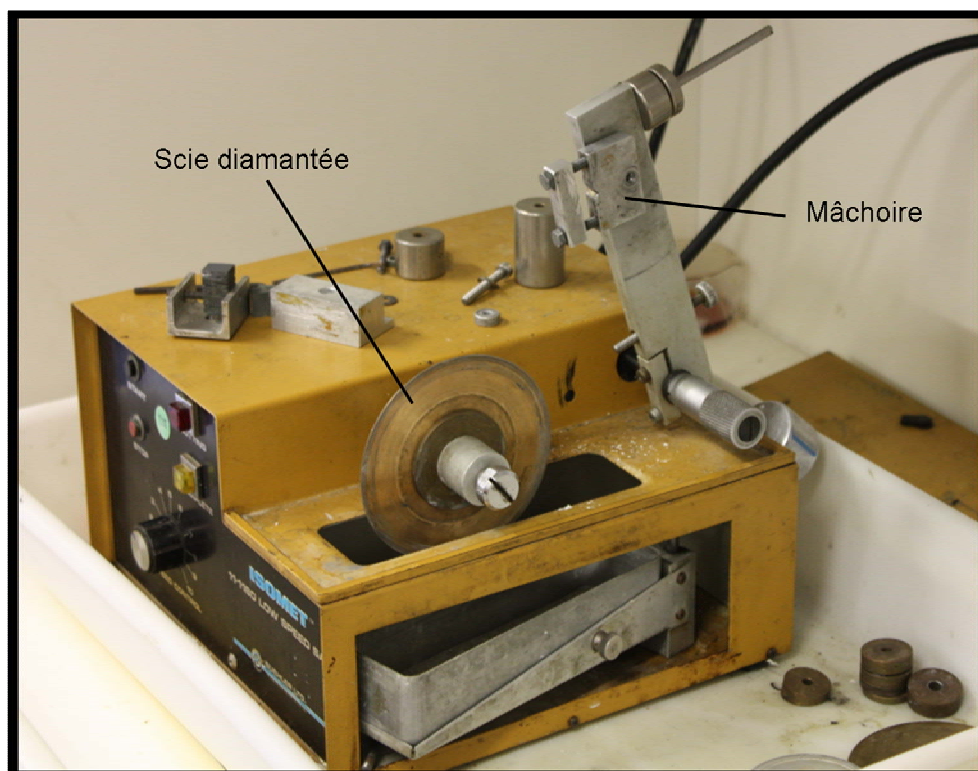


Figure II.4 : Instrumentation de découpe des échantillons géologiques. Scie faible vitesse (0.5 à 10 tours / seconde). Est visible la scie diamantée utilisée pour la découpe, ainsi que la mâchoire faisant office de porte-échantillon

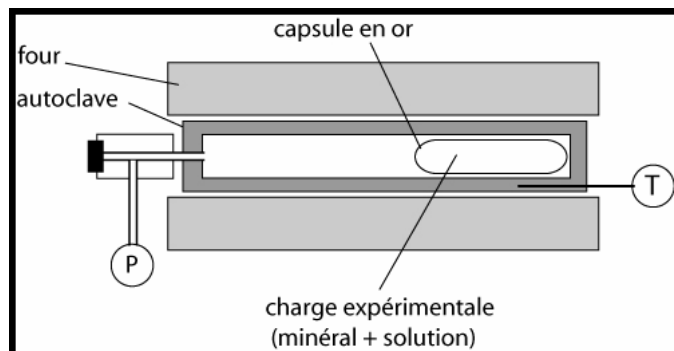


Figure II.5 : schéma en coupe du système de piégeage des inclusions synthétiques.  
 P : Manomètre, mesure de la pression.  
 T : Thermocouple, mesure de la température.



Figure II.6 : Platine de microthermométrie Linkam THMS 600.  
 (crédit photo : <https://engineering.purdue.edu>)

## II.2.2 Synthèse des inclusions fluides pour la préparation de standards externes

La synthèse d'inclusions fluides repose sur un mécanisme de dissolution – reprécipitation du quartz favorisé à haute pression et haute température. Plusieurs types de quartz peuvent convenir pour piéger des inclusions synthétiques. Nous avons utilisé un quartz synthétique hydrothermal (Crystal Laser ®), découpé dans l'axe c [001] et débité en parallélépipèdes de dimensions variables, mais d'épaisseur toujours inférieure à 1 mm. Ces quartz ont ensuite été placés dans un four haute température, à 700°C pendant 20 minutes. Ils sont ensuite directement plongés dans de l'eau MilliQ à température ambiante (semblable à une trempe pour un métal) ce qui provoque un choc thermique très important. Ceci a pour effet de fracturer le quartz sur toute sa longueur, sans pour autant perdre sa cohésion, ni sa forme initiale. Ces fractures sont très allongées, parfois sur plusieurs centaines de microns, mais elles ont une ouverture faible, généralement de l'ordre du micron.

Des quartz naturels (Camperio, Alpes Suisses et Trimouns, Ariège) contenant des inclusions fluides de grande taille (parfois > 200 µm) ont aussi été utilisés comme hôte pour contenir les inclusions fluides synthétiques. Ces quartz ont été placés dans un four (à pression ambiante) à haute température (700°C) pendant une dizaine de minutes. Ceci produit une augmentation de la pression interne des inclusions, et leur explosion accompagnée de la perte des fluides qu'elles contiennent, c'est la décrépitation. L'échantillon est ensuite nettoyé à l'eau MilliQ et placé à l'étuve (~100°C) afin de le sécher. Plusieurs cycles nettoyages à l'eau MilliQ – séchage sont nécessaires, tout particulièrement si les inclusions naturelles avaient une forte salinité ou bien si elles possédaient des phases solides coprécipitées.

Ces quartz offrent diverses zones propices au piégeage des inclusions fluides. Les quartz synthétiques fracturés permettent à des fluides de mouiller les fractures, qui peuvent ensuite être cicatrisées par dissolution-reprécipitation du quartz, formant des inclusions tout au long des fractures. Les inclusions décrépitées dans les quartz naturels peuvent être remplies par l'intermédiaire de fractures qui ont servies à vider les inclusions originelles. La dissolution-reprécipitation du quartz permet de refermer les fractures, et de piéger le fluide dans le vide laissé par les anciennes inclusions.

Les échantillons de quartz sont ensuite piégés dans une capsule d'or d'environ 2 cm de longueur avec une microquantité (dépendante du volume de la capsule) de solution standard

(décrite au chapitre IV.1.1). La capsule est scellée par une soudure à l'arc aux deux extrémités et pesée. Elle est placée quelques heures au four 1 atmosphère, à 110°C, afin de vérifier les éventuelles fuites de liquide. Si la capsule est bien hermétique, elle est placée dans un autoclave composé d'un alliage de PER5 (base de nickel + 19% Cr, 18% Co, 4% Mo, 3% Ti, 3% Al) selon le schéma présenté en figure II.5. Les autoclaves sont fermées et placées dans des fours de haute température ( $T = 700^{\circ}\text{C}$ ,  $T_{\text{max}} = 800^{\circ}\text{C}$ ) et maintenus sous une pression saturante d'eau ( $P = 0,2 \text{ GPa}$ ,  $P_{\text{max}} = 0,4 \text{ GPa}$ ), en isolement du circuit principal (ouvert). Le circuit de pression est équipé d'un manomètre global, les fours sont dotés d'un capteur de pression dédié pour mesurer en temps réel la pression dans l'autoclave. Des thermocouples permettent de vérifier la température à l'intérieur des autoclaves pendant le piégeage.

La montée en température se fait par paliers successifs afin de pouvoir ajuster la pression qui augmente avec la température. Après 10 à 13 jours la capsule d'or est sortie de l'autoclave à chauffage externe et pesée une nouvelle fois, toujours pour vérifier l'absence de fuite du contenu. La dernière étape est la découpe de la capsule d'or pour en sortir les quartz qui ont piégé la solution standard. Ils sont ensuite doublement polis, suivant le protocole décrit dans le paragraphe II.2.1 et prêts pour analyse.

### II.2.3 Préparation des capillaires

Les capillaires qui ont été utilisés pour le piégeage de la solution standard sont ceux qui sont généralement utilisés pour les analyses par spectrométrie de masse à chromatographie en phase gazeuse (GC-MS). Ils sont composés de silice amorphe, recouverte d'une couche de protection colorée en polyimide permettant la manipulation du capillaire sans risque de cassure. On les trouve sous la forme de rouleaux de 20 m. Nos capillaires (Polymicro Technologies, L.L.C. ®) sont cylindriques, et ont un diamètre intérieur de 325  $\mu\text{m}$  et extérieur de 433  $\mu\text{m}$ . A l'aide d'une paire de ciseaux, nous découpons des capillaires d'environ 1 cm de longueur. Ils sont trempés dans une goutte de la solution standard, et se remplissent immédiatement, par effet de capillarité. Ils sont ensuite placés directement dans la cellule d'ablation, sur un morceau de ruban adhésif double face pour éviter que le capillaire bouge sous l'impulsion laser ou à cause du flux de gaz porteur. Nous ne les fermons pas pour diverses raisons :

- Le temps de vidage d'un capillaire est relativement long comparativement à une analyse LA-ICP-MS.
- Cela permet d'éviter toute pollution ou modification du fluide standard lié à un quelconque moyen de fermeture du capillaire. Par exemple pas de contact entre la solution et une colle, ou pas d'évaporation de solution à cause d'une flamme.

## **II.3 Instrumentation**

Ce chapitre décrit les différents outils analytiques utilisés dans le cadre de cette étude et détaille leur conditions d'utilisation. Nous allons alors passer en revue l'instrumentation du LMTG en premier lieu, puis du G2R et enfin de l'ETH Zürich.

### **II.3.1 Microscopie et microthermométrie (LMTG, Toulouse)**

Les reconnaissances optiques, analyses pétrographiques et microthermométries des inclusions fluides ont été effectuées sur un microscope pétrologique Olympus BX51. Il est équipé d'une platine X-Y-Z manuelle, de plusieurs objectifs Olympus (grossissement x4, x10, x40, x100) ainsi que d'une loupe intégrée permettant un multiplicateur x1, x1,25, x1,6 et x2. Des inclusions de taille très faible (<5 µm) peuvent donc être étudiées. L'objectif x40 est de plus un objectif à longue focale permettant l'utilisation couplée à la platine de microthermométrie sur des petites inclusions. Le microscope est aussi équipé d'une caméra numérique Paxcam permettant le suivi sur l'ordinateur et la prise de photographies ou l'enregistrement de films pendant les phases de chauffe ou de refroidissement.

La platine de microthermométrie utilisée durant cette thèse est une platine THMSG 600 fabriquée par Linkam (figure II.6). Alimentée par de l'azote liquide, cette platine peut atteindre des températures limites de -196°C en refroidissement et de +600°C en phase de chauffe. Les descentes en températures sont contrôlées par un flux d'azote gazeux à -196°C. Le porte-échantillon contrôle les montées en températures (tempérées par l'azote jusqu'à une limite de 30°C). Un couvercle d'argent permet de confiner l'échantillon dans une atmosphère à température homogène. L'utilisation de ce couvercle est indispensable pour des analyses à des températures extrêmes (inférieures à -100°C ou supérieures à +150°C). Il permet aussi de

réduire l'inertie de température, source de potentiels gradients de température au sein de la platine.

Le calibrage de la machine a été effectué avec des standards d'inclusions fluides naturelles et synthétiques :

- des inclusions fluides synthétiques contenant de l'eau pure piégée aux conditions critiques permettent de calibrer la platine à 0°C (transition glace -> eau) et à +374°C (température critique de l'eau pure).
- des inclusions naturelles de Camperio (Alpes Suisses) (Mullis *et al.*, 1994; Poty et Stalder, 1974) contenant du H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> pur sont utilisées pour calibrer à -56,6°C (transition CO<sub>2</sub> solide vers CO<sub>2</sub> liquide) et 31,1°C (température critique du CO<sub>2</sub> pur).

La platine a une erreur systématique de 0,2°C entre -196°C et +120°C et de 1,0°C à plus de +120°C.

### **II.3.2 Laser femtoseconde et cellules d'ablation (LMTG, Toulouse)**

Le laser femtoseconde est le matériel analytique le plus important de cette thèse, étant donné qu'il est au cœur même du développement de notre méthode d'analyse des inclusions fluides (figure II.7). C'est un laser de type Pulsar 10, fabriqué par Amplitude Technologies. Il est équipé d'un cristal de saphir dopé au titane (Ti:sapphire) qui produit des impulsions lasers dont la durée a été estimée à 60 femtosecondes (Freydier *et al.*, 2008). Il fonctionne à une longueur d'onde fondamentale de 800 nm (dans le proche infrarouge), ce qui lui permet de délivrer la pleine puissance du laser, c'est-à-dire 12 mJ, à une fréquence de 10 Hz. Un système de *shutter* permet de modifier la fréquence originelle du laser en occultant une partie des impulsions laser, ce qui lui permet de balayer des fréquences allant de 10 à 1 Hz.

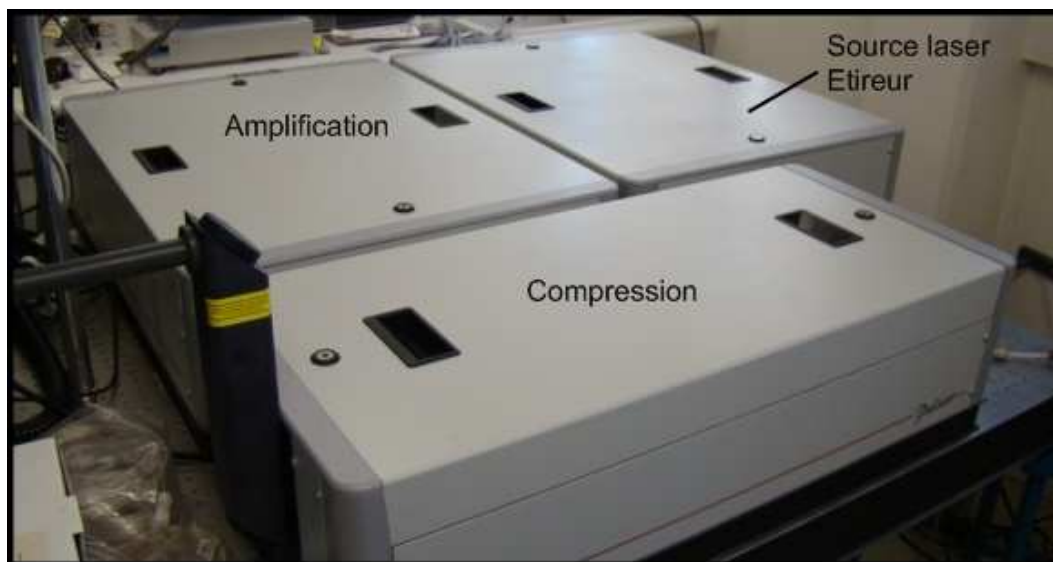


Figure II.7 : Installation du laser femtoseconde Pulsar 10 (Amplitude Technologie)



Figure II.8 : photographie des objectifs d'ablation.  
A gauche, l'objectif de type « Cassegrain » (x15). A droite, la lentille d'ablation (x4)



Figure II.9 : photographie des deux cellules d'ablation optimisées pour l'étude des inclusions fluides.  
A gauche, cellule à volume interne =  $1,6 \text{ cm}^3$ . A droite, volume interne =  $2,3 \text{ cm}^3$

L'impulsion laser est projetée dans un microscope pétrologique Olympus BX 51, qui focalise le faisceau sur l'échantillon. Deux optiques distinctes sont utilisées pour l'ablation laser (figure II.8):

- Une lentille de focale 5 cm, avec un grossissement x4. Traitée pour être parfaitement transparente à la longueur d'onde du laser femtoseconde (800 nm), cette lentille délivre 100% de l'énergie du laser. Les cratères produits ont une taille variant de 80 à 120 microns, en fonction de l'énergie et de la durée d'ablation.
- Un objectif Ealing de type « cassegrain » avec un grossissement x15 et une focale de 2,5 cm. Lui aussi transparent à la longueur d'onde du laser, il ne délivre que 17% de l'énergie. Il produit des cratères de taille plus faible, de 25 à 30  $\mu\text{m}$  environ.

Deux objectifs Olympus de grossissement x4 et x10, sont utilisés exclusivement pour la reconnaissance optique de l'échantillon. Ceux-ci n'étant pas traités pour être transparents au proche infrarouge, ils ne peuvent être utilisés pour procéder à l'ablation laser. Lors de l'ablation, l'échantillon est placé dans une cellule d'ablation qui confine l'échantillon dans une atmosphère balayée par un gaz porteur (l'Hélium), qui transporte le matériel ablaté vers le spectromètre de masse. Deux cellules ont été construites pour optimiser l'analyse des inclusions fluides par ablation laser (figure II.9). Elles ont toutes deux été construites sur une même base, afin que l'échantillon soit confiné dans un volume le plus réduit possible, dans le but d'augmenter le rapport signal sur bruit lors de la mesure par l'ICP-MS. (Heinrich *et al.*, 2003). En effet, plus le volume interne de la cellule d'ablation est élevé, plus le signal est « dilué » dans une quantité importante de gaz porteur. Le signal enregistré sera certes plus long, mais moins intense. En réduisant le volume interne de la cellule, la quantité de gaz porteur est plus faible, le signal est donc plus court, mais plus intense.

La première cellule que nous avons construite avait une très grande distance séparant l'échantillon de la fenêtre d'ablation et un volume de 2,3  $\text{cm}^3$ . Elle est utilisable sans distinction avec les deux optiques du laser (lentille et objectif). La seconde cellule a par contre une distance de quelques millimètres entre l'échantillon et la fenêtre, réduisant le volume interne à 1,6  $\text{cm}^3$ . Cette cellule se prête très bien à l'utilisation avec l'objectif, qui a une focale relativement courte, mais elle n'est pas du tout adaptée à une ablation utilisant la lentille. En effet, la courte distance entre l'échantillon et la fenêtre implique qu'avec des optiques à longue focale, la densité d'énergie (ou fluence) appliquée par le laser à la fenêtre d'ablation est très élevée, ce qui peut l'endommager.

### II.3.2 Le spectromètre de masse couplé à un plasma inductif (ICP-MS) (LMTG, Toulouse)

Le spectromètre de masse de l'ICP-MS mesure la composition chimique du matériel arraché à l'échantillon lors de l'ablation laser. Deux ICP-MS distincts ont été utilisés durant cette thèse. Le premier est un Elan 6000, fabriqué par Perkin-Elmer (figure II.10A). Basé sur un champ quadripolaire induit par les quatre barreaux magnétiques, cette machine permet l'analyse d'une vingtaine d'éléments lors de la même analyse (10 ms d'enregistrement par masse). Même si elle montre ses limites dans le cas d'analyses d'inclusions fluides lorsque l'on mesurait les éléments lourds (Terres Rares, plomb, uranium) à cause de bruit de fond parfois très élevés, elle a d'excellentes limites de détection pour les éléments majeurs légers (Mg, Na, Li). Elle n'est pas équipée de cellule de réaction, ce qui limite la précision des analyses sur des éléments importants comme le calcium ou le potassium, très sensibles aux interférences de masse (Günther *et al.*, 2001). Dans un second temps, nous avons utilisé un ICP-MS de type Agilent 7500c (figure II.10B). Contrairement à l'Elan 6000, cette machine possède une cellule de collision permettant la mesure de Ca et K avec de bien meilleures précisions. Malheureusement, la cellule de collision n'a pas pu être utilisée pour l'analyse des inclusions fluides, car elle réduit trop le signal arrivant au détecteur. L'Agilent bénéficie par contre de meilleurs bruits de fonds sur les éléments lourds, et d'une intensité accrue sur les légers. La durée d'enregistrement de 15 ms par masse, mais le nombre de masse étudiées n'a, lui, pas changé, afin d'optimiser au mieux l'enregistrement du signal. Les valeurs des paramètres analytiques des ablations lasers ICP-MS effectuées au LMTG sont regroupées dans le tableau II.1.

<b>Laser</b>		Ti:sapphire Pulsar 10
Longueur d'onde		800 nm (IR)
Durée d'impulsion		60 fs
Fréquence d'ablation		1 à 10 Hz
Energie maximum		10 mJ
Taille de cratère	Objectif	25-35 $\mu\text{m}$
	Lentille	80-120 $\mu\text{m}$
<b>ICP-MS</b>		
Durée d'analyse	90s (20s blanc, 70s ablation)	
Temps d'enregistrement des isotopes	Elan 6000	10 ms
	Agilent 7500c	15 ms
Gaz porteur	Helium 0,42 L/min	
Gaz de mélange	Argon 1,14 L/min	
Nombre d'éléments étudiés	15 à 20	
Volumes cellules	cellule 1	2,3 $\text{cm}^3$
	cellule 2	1,6 $\text{cm}^3$

Tableau II.1 : Caractéristiques des ablations laser ICP-MS femtoseconde.





Figure II.10 : ICP-MS

A : Elan 6000 (Perkins-Elmer) (crédits photo : <http://www.ohio.edu/>)B : Agilent 7500c (Agilent Technologies) (crédits photo : <http://www.agilent.com>)

### II.3.3 LIBS (G2R, Nancy)

Les résultats présentés dans le chapitre V font appel à l'utilisation de la méthode de *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* ou LIBS (cf. chapitre I) et ont été obtenus au laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources minérales et énergétiques (G2R) à Nancy. La figure II.11 montre le système d'enregistrement LIBS au complet ainsi que le chemin optique du laser (photo par C.Fabre).

Le laser utilisé pour l'ablation des échantillons est un laser nanoseconde de type Nd:YAG, utilisant la 4<sup>ème</sup> harmonique de longueur d'onde, 266 nm. Le microscope est un Olympus BX 51, avec une platine manuelle X-Y-Z. L'objectif utilisé pour procéder aux ablations est un Ealing de type « cassegrain », semblable à celui décrit au chapitre II.2.2.

La lumière émise par l'échantillon au moment de l'ablation est enregistrée par une fibre optique reliée à un Spectromètre à échelle SE200 (Catalina Scientific) équipé d'une caméra CCD. L'ablation laser se fait sous un flux constant d'argon, ce dernier ayant pour propriété de baisser le bruit de fond de l'analyse et d'augmenter sensiblement l'intensité du signal enregistré par la fibre.

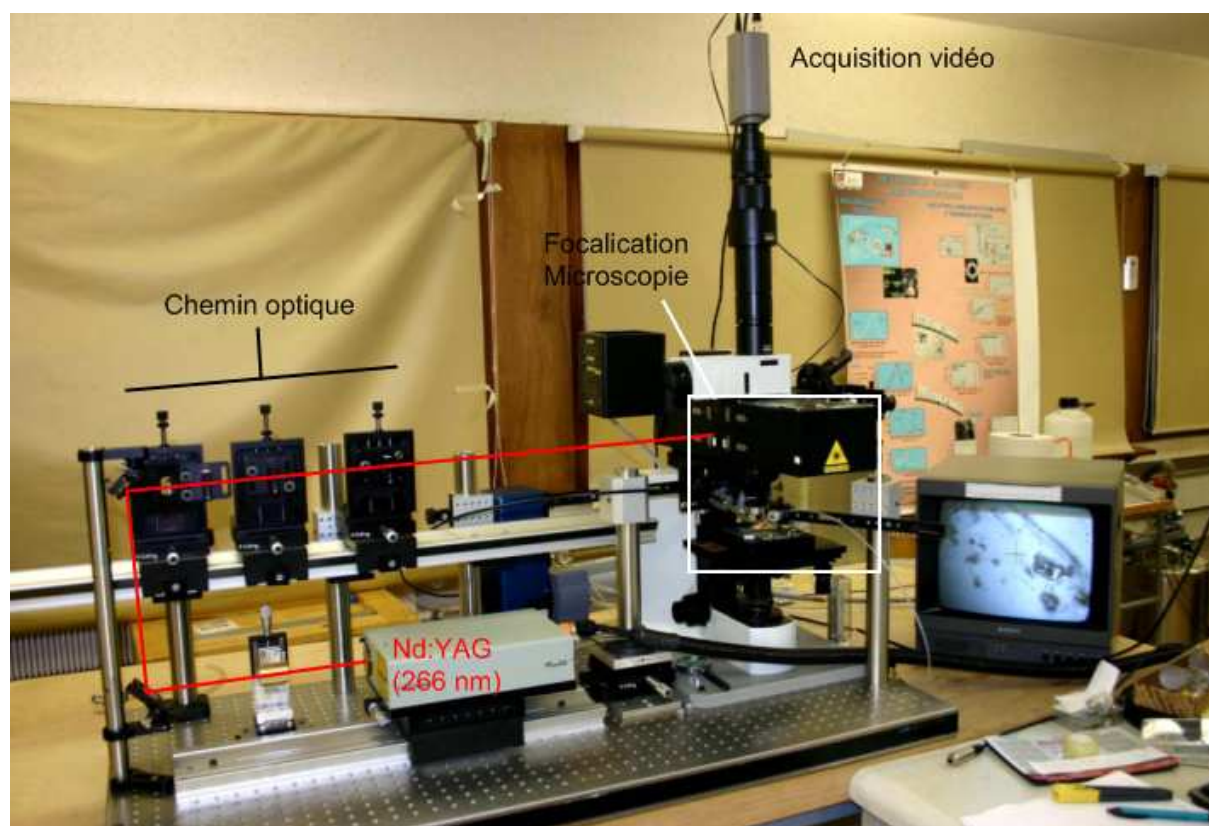


Figure II.11 : Instrumentation LIBS au laboratoire G2R (Nancy). (crédits photo : Cécile Fabre, G2R)

### II.3.4 LA-ICP-MS (ETH, Zürich)

Deux types d'analyses ont été pratiqués à l'ETH. L'ablation laser des inclusions fluides, dont les résultats sont présentés au chapitre IV, a été effectué avec un laser nanoseconde de type COMPLEX (par Lambda Physics), 193 nm (ultraviolet natif) couplé à un ICP-MS Elan 6100c, équipé d'une cellule de réaction (figures II.12 et II.13). Le laser produit des tirs de 200 mJ maximum avec une cadence d'ablation comprise entre 1 et 100 Hz (Günther et Heinrich, 1999a). Les échantillons sont dans une cellule d'ablation dont le volume interne est estimé à 12 cm<sup>3</sup>, le gaz porteur utilisé est l'hélium. La taille de spot du laser peut varier au cours de l'ablation grâce à l'utilisation d'une plaque en bronze, percée de trous de diamètre connu, et limitant le passage de la lumière laser (figure II.14). Ainsi, la taille du spot varie de 80 à 4 microns, avec des paliers respectivement à 10, 20, 30, 40 et 60 microns. D'autres lasers du laboratoire sont équipés d'un diaphragme. En l'ouvrant ou en le fermant, il est possible de modifier en temps réel de la taille de spot. Ils servent à ablater les inclusions en utilisant la technique du « *stepwise drilling* » (cf. II.1.4)

Le tableau II.2 résume les principales valeurs des paramètres analytiques utilisés pour l'ablation des inclusions fluide (Günther *et al.*, 1998).

<b>Laser</b>	Excimer Ar :F type Complex 110I (Lambda Physics)
Longueur d'onde	193 nm (UV)
Durée d'impulsion	6 ns
Fréquence d'ablation	10 à 100 Hz
Energie maximum	100 mJ
Taille de spot laser	4-10-20-40-60-80 μm
<b>ICP-MS</b>	Elan 6100
Durée d'analyse	120s (30s blanc, 90s ablation)
Temps d'enregistrement des masses	10 ms
Gaz porteur	Helium 1,21 L/min
Gaz de mélange	Argon 1,2 L/min
Nombre d'éléments étudiés	15 à 20
Volumes cellule ablation	12 cm <sup>3</sup>

Tableau II.2 : Caractéristiques des ablations laser ICP-MS UV nanosecondes



Figure II.12 : Laser Excimer type Complex (Lambda Physics).



Figure II.13 : ICP-MS Elan 6100 DRC (Perkin-Elmer)

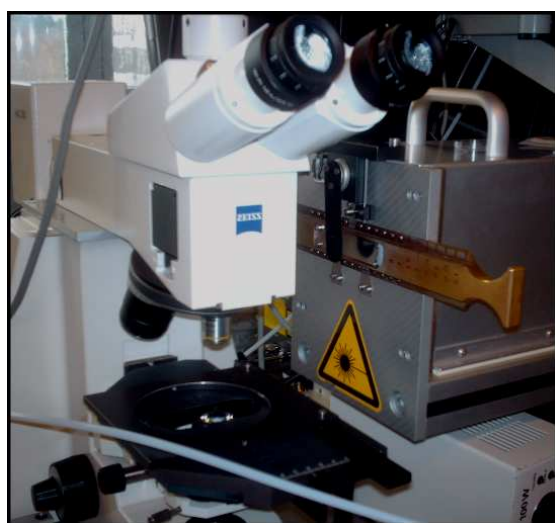


Figure II.14 : Instrumentation de visualisation et système de visée. La plaque de bronze est située à l'extrémité de la chaîne laser.



Figure II.15 : Laser Femtoseconde IR/UV de type Legend (Coherent).

Des tests d'ablation de quartz (à l'origine de l'étude présentée au chapitre III) ont été effectués sur un laser femtoseconde infrarouge / ultra-violet. C'est un laser type Legend (Coherent Technologies) produisant des impulsions infrarouges (798 nm) d'une durée estimée à 100 fs (figure II.15). C'est un laser de type basse énergie - haute cadence. L'énergie est de 2 mJ, mais la fréquence maximum peut dépasser le kilohertz. L'échantillon est monté à l'air libre sur une platine motorisée X-Y-Z permettant de programmer des mouvements avec des paliers de 100 microns. Cette installation permet entre autre une défocalisation du faisceau laser parfaitement contrôlée. Le laser est envoyé sur l'échantillon par l'intermédiaire d'une lentille. Il est de plus possible d'ajouter un boîtier transformant le faisceau fondamental infrarouge en ultraviolet en utilisant la 4<sup>ème</sup> harmonique de la longueur d'onde (200 nm). Toutefois, comme toute transformation du laser, elle implique une perte d'énergie avoisinant les 90%. On estime donc l'énergie maximum en ultraviolet plus proche de 0,2 mJ.

## **II.4 Conclusion**

L'ablation laser ICP-MS est une des seules méthodes permettant de faire une analyse ponctuelle *in situ* de la composition chimique des inclusions fluides, sur 6 ordres de grandeurs, à la fois sur des éléments majeurs et traces. Les protocoles décrits dans ce chapitre sont des applications des protocoles existants et validés pour la préparation d'échantillons et l'analyse des inclusions fluides (Heinrich *et al.*, 2003). En les adaptant à l'instrumentation à laquelle nous avons eu accès (laser femtoseconde), nous espérons démontrer la faisabilité des infrastructures pour l'analyse de routine d'inclusions fluides, tant au niveau de la préparation des échantillons, que de l'étude (par microthermométrie ou ablation laser) ou encore du traitement des données.

**Chapitre III : Evaluation des performances d'ablation d'un  
laser femtoseconde infrarouge sur le quartz**



## III.1 Résumé étendu de l'article

### III.1.1 Introduction

Historiquement, les lasers infrarouges ne sont pas connus pour être efficace pour l'ablation de matériaux très transparents, comme le quartz. Ceci est dû à une forte transmission des longueurs d'onde infrarouge dans de tels matériaux (Figure III.1). Certaines analyses par ablation laser – ICP-MS en Sciences de la Terre, notamment pour l'étude des inclusions fluides s'effectuent cependant par ablation de matrices très transparentes (le quartz restant la plus courante). Les lasers infrarouges nanosecondes ont donc rapidement été remplacés par des lasers émetteurs d'ultraviolets (Nd:YAG 213 ou 266 nm, Ar:F 193nm).

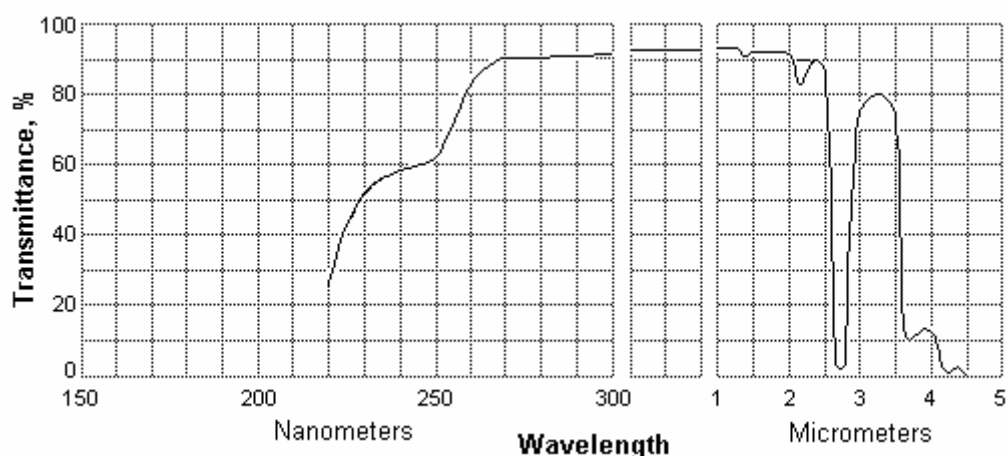


Figure III.1 : Transmittance de la silice amorphe (10 mm d'épaisseur) en fonction de la longueur d'onde (source : [www.alkor.net](http://www.alkor.net))

Dans le même temps, les lasers femtoseconde ont été développés, et permettent des ablations se basant sur des processus photomécaniques plutôt que thermiques. Ils sont théoriquement capables d'ablater des matériaux quelle que soit leur transparence aux longueurs d'onde. Nous avons donc testé les capacités d'ablation d'un laser femtoseconde haute énergie et basse cadence émettant des tirs lasers dans le proche infrarouge (800 nm) sur des échantillons de quartz synthétiques et naturels. Des estimations de la vitesse d'ablation du



quartz ont été calculées en fonction du type d'échantillon (naturel ou synthétique), du type d'optique (objectif de focale 25 mm ou lentille de focale 50 mm) et de l'axe optique dans lequel était pratiquée l'ablation. Nous avons de plus mesuré des seuils d'ablation (fluence minimum à appliquer aux échantillons pour produire une ablation), en fonction de l'axe optique et de l'état de surface de l'échantillon. Les quartz utilisés pour le calcul du seuil d'ablation ont par ailleurs été observés par microscopie électronique à transmission sur une coupe FIB afin d'observer la structure interne de l'échantillon soumis à l'ablation femtoseconde infrarouge.

L'instrumentation laser utilisée est présentée dans le chapitre 2. Les échantillons naturels qui ont été utilisés sont des quartz de la carrière de talc-chlorite de Trimouns (Ariège, France), et de Camperio (Alpes suisses). Les échantillons synthétiques ont, eux, été découpé dans un quartz synthétisé dans un réacteur hydrothermal (Crystal Laser ®).

### III.1.2 Résultats et discussion

Les taux d'ablations ( $r_a$ ) ont été mesurés à énergie fixe (1 mJ par impulsion) en faisant varier le nombre de tirs lasers de 10 à 8000. Lorsque la focalisation du laser était effectuée par la lentille, nous avons remarqué que la profondeur des cratères augmente linéairement avec le nombre de tirs successifs, indiquant un taux d'ablation fixe de  $0,57 \mu\text{m}/\text{tir}$  durant les 1000 premiers tirs d'ablation, indépendamment de l'axe optique. Ce taux baisse ensuite progressivement jusqu'à 3000 tirs (figure 3 et 4), où l'on ne remarque plus d'augmentation de profondeur du cratère en fonction du nombre de tirs. La profondeur maximum atteinte par une ablation en utilisant la lentille à longue focale est d'environ  $1300 \mu\text{m}$  pour 8000 tirs. Avec l'objectif, le taux d'ablation diminue au cours du temps, comme défini par l'équation 6 (figure 5, carrés noirs). La profondeur maximum mesurée avec une ablation en utilisant l'objectif est de  $350 \mu\text{m}$  (pour 1500 tir). Ni la nature de l'échantillon (naturel ou synthétique), ni l'axe optique le long duquel est pratiquée l'ablation ne semble avoir une réelle influence sur les profondeurs atteintes ou les taux d'ablation. Les différences viennent surtout de l'optique utilisée pour l'ablation, une focale courte perdant de la fluence plus vite (par défocalisation et augmentation de la surface effective du laser) par rapport à une optique à focale plus longue.

Les seuils d'ablations ( $F_{th}$ ) ont été mesurés en fixant le nombre de tirs (1 ou 10 tirs) et en faisant varier l'énergie de 2 mJ à 0,1 mJ, sur des échantillons présentant des états de surface différents (doublement polis et dépolis). Les résultats sont reportés en table 3. On remarque que les seuils sont liés à la fois à l'état de surface et au nombre de tirs, ainsi le cas le plus favorable est l'ablation d'une surface dépolie avec 10 tirs ( $F_{th} = 0,06 \text{ J.cm}^{-2}$ ) et le moins favorable sur une surface polie avec un unique tir ( $F_{th} = 2,9 \text{ J.cm}^{-2}$ ).

Les observations MET prouvent que l'échantillon a été irradié sur une épaisseur importante, impliquant que l'énergie n'est pas absorbée dans un volume réduit au niveau de l'ablation, mais se propage à l'intérieur du cristal. Toutefois, malgré la transmission d'une partie de l'énergie, la fluence délivrée au point focus du laser reste suffisante pour amorcer le mécanisme d'ablation.

### **III.1.3 Conclusion**

Cet article démontre l'efficacité du laser femtoseconde infrarouge pour l'ablation de matériaux géologiques très transparents (quartz naturels et synthétiques). Des valeurs de seuils d'ablations ont pu être mesurées, témoignant de la fluence nécessaire pour produire une ablation en fonction de l'état de surface de l'échantillon. Des taux d'ablations ont aussi été calculés dans la zone comprise entre 1 et 1000 tirs (ce qui correspond à des analyses de 3 minutes environ, durée courante des analyses par LA-ICP-MS dans les sciences de la Terre).

### **III.2: Article 1**



## Performances of Infra Red femtosecond laser ablation on natural and synthetic quartz

Courtieu Clément<sup>1</sup>, d'Abzac François-Xavier<sup>1</sup>, Chmeleff Jérôme<sup>1</sup>, Guillaume Damien<sup>1</sup>, Seydoux-Guillaume Anne-Magali<sup>1</sup>

(Submitted to European Journal of Mineralogy)

<sup>1</sup>Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, LTMG, Université de Toulouse III-CNRS-IRD-OMP, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

([clement.courtieu@lmtg.obs-mip.fr](mailto:clement.courtieu@lmtg.obs-mip.fr), [dabzac@lmtg.obs-mip.fr](mailto:dabzac@lmtg.obs-mip.fr), [chmeleff@lmtg.obs-mip.fr](mailto:chmeleff@lmtg.obs-mip.fr), [damien.guillaume@lmtg.obs-mip.fr](mailto:damien.guillaume@lmtg.obs-mip.fr), [seydoux@lmtg.obs-mip.fr](mailto:seydoux@lmtg.obs-mip.fr))

Corresponding author: E-mail: [clement.courtieu@lmtg.obs-mip.fr](mailto:clement.courtieu@lmtg.obs-mip.fr)

**Keywords:** Femtosecond laser ablation, infra-red, quartz, ablation rates, ablation thresholds

**Abstract:** We used a commercial femtosecond system operating at its fundamental wavelength ( $\lambda = 800$  nm, near Infra-Red) to ablate both synthetic and natural quartz on polished and unpolished surfaces. Ablation rates and maximum depths were determined using two distinct optical setups, a 25 mm focal length - Cassegrain objective, and a 50 mm length - convergent coated lens. All samples were ablated with the same laser beam at  $E_0 = 1$  mJ,  $\tau = 60$  fs,  $f = 5$  Hz and  $N = 10$  to 8000 shots. Lens created - craters depth showed a linear increase until  $N = 2000$  shots followed by a rapid decrease until crater stopped developing after  $N = 3000$  shots. Ablation rates were close to  $0.57 \mu\text{m} / \text{shot}$  during the first 1000 shots. Maximum depth was close to  $1300 \mu\text{m}$  for  $N = 3000$  shots. Using the Cassegrain objective, ablation rate

starts from  $0.42 \mu\text{m}$  / shot and decreases rapidly to  $0.02 \mu\text{m}/\text{shot}$  at a maximum depth of  $350 \mu\text{m}$  for  $N = 1500$  shots. Ablation thresholds ( $F_{th}$ ) were calculated for 1 and 10 consecutive shots with energy increasing from  $E_0 = 0.1$  to  $2 \text{ mJ}/\text{pulse}$ . Threshold values varies from  $F_{th} = 0.1 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (unpolished, 10 shots) to  $F_{th} = 2.9 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$  (polished, single shot). The energy penetration of IR-femtosecond laser pulses in quartz has been calculated at  $l = 271 \text{ nm}$ . The low absorption of IR wavelengths in quartz affects the ablation efficiency in the first shots. The associated non-linear effects are visible on a crater FIB foil observed with TEM as progressive high pressure photomechanical damage developing under the ablation pit. The present study emphasizes the potential of IR-femtosecond laser for ablation of highly transparent material, and provides reliable data for LA-ICP-MS applications in Earth Sciences for example *in-situ* studies of fluid inclusions compositions.

## 1. Introduction

Laser ablation has become a very versatile technique for direct *in-situ* solid sampling since the first tests in 1985 (Gray, 1985). It is nowadays widely used in different industrial and scientific fields associated with Material Science and more recently with Earth Sciences. In that case, the laser ablation system is often coupled to a mass spectrometer in order to directly measure chemical or isotope composition of natural geological samples. The first systems used infrared (IR) laser beam ( $\lambda = 1064 \text{ nm}$ ), providing nanosecond pulses, but they had outcomes ablating highly transparent, IR transmitting, material such as quartz, mostly because of catastrophic ablation (Shepherd and Chenery, 1995). Unfortunately, a lot of common geological studies use transparent materials like quartz, fluorite or calcite (Shepherd *et al.*, 1985). For fluid inclusions studies, the ablation problem has been solved by using the 4<sup>th</sup> harmonic of the fundamental wavelength of the Nd:YAG creating ultraviolet (UV) light ( $\lambda =$

266 nm). Nowadays, laser sources directly producing fundamental wavelength (Ar:F, 193 nm) are commonly used in the Earth Science for LA-ICP-MS studies of geological materials (Heinrich *et al.*, 2003).

In the same time, lasers devices producing femtosecond pulses have been developed. They greatly reduce thermal effects (Le Harzic *et al.*, 2002) and fractionation during ablation compared to nanosecond lasers in LA-ICP-MS (Poitrasson *et al.*, 2003). This is mainly due to ablation mechanism in the femtosecond regime which is deeply different from nanosecond regime. Photomechanical rather than thermal processes are involved (Lorazo *et al.*, 2003), which are potentially able to ablate any kind of geological material, independently from the transmittivity of the laser wavelength. Very few papers report studies using infrared femtosecond systems for ablation of transparent sample (Ben-Yakar and Byer, 2004; Jia *et al.*, 2003; Xu *et al.*, 2007). We propose to evaluate the efficiency of a commercial IR Ti:sapphire (800 nm) for ablation of quartz. This work aims at providing analytical results on basic ablation characteristic of the material, such as ablation rates and ablation thresholds. They can be useful for the optimisation of LA-ICP-MS protocols using quartz matrices as a base for Earth Sciences.

## **2. Experimental setup**

### **2.1. Laser**

Laser ablation has been performed using an IR femtosecond system (Pulsar 10, Amplitude Technologies, Evry sur Seine, France) for which a more complete and detailed description can be found in Freydier *et al.* (2008). Femtosecond scale pulses are produced by a Ti:Sapphire

---

crystal and amplified by the chirped pulse amplification (CPA) technique (ref Strickland, 1985). The laser is operated at its fundamental wavelength ( $\lambda=800\text{nm}$ ) and provides ultra short pulses ( $\tau\leq 100\text{fs}$ ) at a maximum energy of  $E_0=12\text{mJ/pulse}$  and a maximum repetition rate of  $f=10\text{Hz}$ . The latter has been set at  $f=5\text{Hz}$  throughout the whole study, using a mechanical shutter.  $E_0$  is controlled *via* an optical attenuation device, composed of a rotative half-wave plate followed by two successive polarizers.

The beam goes through a modified optical microscope (BX51, Olympus, Hamburg, Germany) and can be focused on the sample by various optical equipments. Two different optics were used during this study:

- a 50 mm focal length IR-coated convergent lens with an aperture large enough for the laser beam (9mm in diameter) to travel without any energy loss.
- a 25 mm focal length wave front corrected Cassegrain objective. The aperture is much smaller and 17% of the initial energy is transferred by the mirrors (Freydier *et al.*, 2008). This loss of energy is taken into account in all calculations.

The aiming is achieved optically through the microscope or via a CCD video camera, by moving a XYZ motorized sample stage. Samples are placed in a home made cylindrical ablation cell ( $25\text{ cm}^3$ ) mounted with a transparent quartz window. Helium is used to wash the cell off from laser induced aerosols during ablation, with a constant flow of  $0.46\text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$  and is then mixed with an Ar flow for aerosols transportation onto the plasma. All specifications are reported in Table 1.

## 2.2. Calculation of the threshold fluence ( $F_{th}$ ) and the effective fluence ( $F_0$ )

The calculation of the threshold fluence ( $F_{th}$ ) has been made experimentally by measuring the laser induced crater surface ( $S$ ) as a function of the pulse energy ( $E_0$ ) (ref Liu *et al.*, 1982). According to the calculations of Bonse *et al.* (2001), the fluence ( $F_0$ ) has a linear dependence to the pulse energy  $E_0$  (Eq.1):

$$F_0 = \frac{2E_0}{\pi\omega_0^2} \quad (1)$$

wherein ( $\omega_0$ ) represents the radial distribution ( $1/e^2$ ) of the Gaussian beam energy. In consequence, and according to the established law (Eq.2):

$$S = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{F_0}{F_{th}}\right) \quad (2)$$

According to Eq.1, the crater surface can be described by (Eq.3):

$$S = 2\omega_0^2 \ln\left(\frac{E_0}{E_{th}}\right) \quad (3)$$

where  $E_{th}$  refers to the threshold pulse energy, determined by extrapolation of the experimental data. Eq.3 allows a calculation of  $\omega_0$ , itself allowing a calculation of the effective ( $F_0$ ) and threshold ( $F_{th}$ ) fluences when back to Eq.1.

## 2.3. Calculation of the thermal penetration ( $\Gamma^1$ )

Nolte *et al.* (1997) has showed that the irradiated surface ( $S$ ) and the ablated depth per pulse ( $z$ ) are related to  $F_0$  and  $F_{th}$  and the laser thermal penetration ( $l^1$  (nm)):



$$z = l^{-1} \ln\left(\frac{F_0}{F_{th}}\right) \quad (4)$$

The experimental determination of the ablation rate ( $z$ ) gives access to  $l^{-1}$  and thus to the thermal absorption coefficient  $l$  for quartz in IR-femtosecond regime (Nolte *et al.* 1997).

In this study, values of fluences will be used as described above and also as:

$$F'_0 = E_0/S \quad (5)$$

Values of  $F'_0$  will logically be lower than  $F_0$ , because of the surface of reference ( $\omega_0 \ll S$ ).

#### **2.4. Sample preparation and microscopy**

An Olympus BX 51 mineralogical microscope has been used for optical recognition, sample surface checking and crater diameter and depth measurements. It is equipped with a X-Y-Z manual stage and 3 optics (magnification x4, x10 and x40). Pictures were taken with a Pax-Cam camera mounted on the microscope, using the Pax-it! software. All three directions were calibrated in relation to the optics magnification.

X and Y directions were calibrated using a stage micrometer. Z direction was calibrated by comparing the thickness of a thin section measured with a palmer and the micrometer divisions on the focusing block of the microscope. A systematic error of 5% has been found and carried throughout the equations.

Both natural and synthetic samples were used in this study. Slices were cut perpendicularly and parallel to the c-axis in quartz from Camperio, Swiss Alps (Poty and Stalder, 1974) and from the Talc-Chlorine deposit of Trimouns (Ariège, France) (De Parseval *et al.*, 1993). A

standard diamond sawing blade has been used for cutting. A synthetic, hydrothermal quartz (Crystal Laser ®) was also cut using the same setup. Samples were polished using silicon carbide powder to primary abrade the sample. Fine polishing was then performed using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders until a grain size of 0.3 micrometers. Unpolished samples were directly used after the diamond-saw cutting.

## **2.5. FIB / TEM**

Transmission Electron Microscope (TEM) samples were prepared using the Focused Ion Beam (FIB) technique that allows cutting site-specific TEM foils, ~ 15–20 µm by 10–15 µm, and ~ 100 nm thick (for technical details, see Wirth (2004; 2009)) perpendicular to the surface of the sample and across the laser ablation craters (Fig. 1). Samples were coated with a protective Pt layer, and then milled using gallium ions accelerated to 30 keV. After milling, foils were cut free, lifted out and placed on a holey carbon coated grid for TEM observations. The site-specific specimens were prepared with the FEI FIB200 instrument at the CP2M in Marseille (France). The choice of the sampling site has been made in order to observe the in-depth laser induced damage directly under the crater surface, following the same protocol as Seydoux-Guillaume *et al.* (2010). As the crater diameter (~ 40µm) is much larger than the maximum achievable foil length (~ 15µm), the sampling has been performed inside the crater, in a relative flat part of the crater bottom.

Transmission Electron Microscope (TEM) studies were carried out with a JEOL 2100F, operating at 200 keV, equipped with a field emission gun (FEG) as electron source, a high annular dark field (HAADF) detector, a STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) mode, an Energy Dispersive X-Ray analyzer (EDX) system from PGT, and a CCD camera Gatan (1Kx1K) and installed at the TEMSCAN service of the University of Toulouse.

## 2.6. Ablation protocols

Ablation rates were calculated for both natural and synthetic quartz samples. Energy was set to 1.0 mJ and samples were ablated with different  $N$  values ranging from 10 to 8000 shots, with increasing steps (see table 1). Analyses were carried out with both optical setups (lens and Cassegrain objective), on the two different doubly polished samples (synthetic and natural quartz) (fig 2), and in two different crystalline axis (c-axis [001] and perpendicularly to the c-axis [100]). Each ablation has been performed twice, with a total number of 16 series. Crater depths and surface diameters were measured with the calibrated optical microscope.

Ablation threshold have been determined for  $N = 1$  and  $N = 10$  shots. Polished and unpolished samples have been ablated with different laser energies  $E_0$  ranging from 0.1 to 2 mJ (see table 1). Energy stability was controlled by a calorimeter with a constant  $15 \mu\text{J}$  / pulse uncertainty. Three series were performed for each energy step. Crater diameters were used to calculate the thresholds.

## 3. Results

### 3.1. Ablation efficiency and rates

Figure 3 shows crater depth as a function of the number of laser shots ( $N$ ) for all experiments using the 5cm focal length lens optical setup. In the first 2000 shots, a rapid increase of depth is observed until  $1050 \pm 50 \mu\text{m}$ . In the remaining shots (from 2000 to 8000), the deepening stabilizes and the maximum depth reached was  $1800 \mu\text{m}$ , whereas the average maximum

depth was 1300  $\mu\text{m}$  for most conditions. Scattering of the depth data increases critically after 1000 shots. No difference is noticed when comparing data from natural or synthetic quartz samples or ablating along [100] and [001] crystalline axes.

Figure 4 reports data obtained with the similar protocol using the Cassegrain 25 mm focal length objective. The increase in depth follows a smoother trend and reaches the maximum depth of  $\sim 350$   $\mu\text{m}$  after only 1500 shots. Once again, no clear difference can be observed between natural and synthetic quartz or different crystalline axes.

Figure 5 is a zoom in the 1 - 1000 shots area of figure 3 and 4 which is the common maximum range of use in Laser-Ablation – ICP-MS (200 seconds analyses with  $f = 5$  Hz) . Both results for the objective and the lens are reported in table 2. The average value and the standard deviation have been calculated from the whole data set (16 ablation series covering all different settings). The data obtained with lens fit to a linear trend within 99 % of correlation. The data obtained with the objective fit to a 2<sup>nd</sup> degree polynomial function with 99% correlation also. On this range, we report maximum ablation depths of 250  $\mu\text{m}$  and 600  $\mu\text{m}$  for objective and lens respectively. Good correlation coefficients for both optical devices enable to directly determine an ablation rate by establishing the derivative functions of the two trends. Hence, the ablation using the lens is characterized by a constant ablation rate of 0.58  $\mu\text{m}/\text{pulse}$ . The ablation rate of the objective setup varies as a function of  $N$  following:

$$\frac{d(z)}{d(N)} = r_a = -4.10^{-4} N + 0.4204 \quad (6)$$

In this case, the ablation rate decreases from a maximum value of  $r_a = 0.4204$   $\mu\text{m}/\text{pulse}$  ( $N = 1$  pulse) to  $r_a = 0.0204$   $\mu\text{m}/\text{pulse}$  for  $N = 1000$  pulses.

### 3.2. Ablation threshold ( $F_{th}$ and $F'_{th}$ )

Figure 6 shows crater surface ( $\mu\text{m}^2$ ) as a function of fluence ( $\text{J}\cdot\text{cm}^{-2}$ ) as calculated with Eq.1. Data are fitted following logarithmic trends and numerical values of ablation thresholds for 1 and 10 shots are reported in table 3. Due to the high roughness of the unpolished sample surface, some craters could not be properly measured. Nevertheless, enough data points remain to determine  $F_{th}$  following the protocol established by Liu *et al.* (1982). As a result, the low amount of data on unpolished quartz ( $N = 1$ ) are sufficient to calculate the associated threshold as long as the fitting trend remains parallel to the 10 shots trend (Bonse *et al.*, 2002). Table 3 also reports ablation threshold ( $F'_{th}$ ) when calculated using the simple calculation of:  $F'_0 = E_0/S$ . Based on  $F'_{th}$  and  $F'_0$ , we have determined the energy penetration ( $l$ ) for  $N=10$  shots on polished quartz. In this case,  $E_0 = 1$  mJ/pulse and  $z = 8,6$   $\mu\text{m}$ . Calculations lead to a result as follow :  $l = 0.271$   $\mu\text{m}$ .

### 3.3. FIB/TEM

Fig 7 shows part of the FIB-foil cut across a 10 pulses crater. Just under the surface of the sample, delimited by a platinum (Pt) layer (Fig 7-A) deposited during the milling process to protect the FIB foil (Wirth, 2004; Wirth, 2009). The sample is composed of crystalline (presence of Bragg diffraction contrasts, labelled 3 in Fig 7-B) and amorphous (no diffraction contrasts; homogeneous grey colour) parts; the latter are clearly visible in Fig 7-B (labelled 1). The entire foil is composed of remnants of crystalline quartz embedded in amorphous  $\text{SiO}_2$ . Gradation within the entire sample (10  $\mu\text{m}$  long) was not observed, as in previous studies on other minerals (D'Abzac *et al.*, in prep; Seydoux-Guillaume *et al.*, 2010). In

contrast, voids (2 in fig 7-A) as well as Planar Deformation Features (PDF; arrow in fig 7-B) were pointed out.

## **4. Discussion**

### **4.1. Ablation efficiency, ablation rates**

This study shows that neither the nature of the sample (synthetic or natural) nor the ablation axis [100] or [001] have a clear influence on the maximum depth achieved, and thus, the ablation rate of the quartz with this infra-red ablation setup. But it appears that the optical setups have a strong impact on the maximum depth of the crater. Ablating with a long focal length lens leads to a deeper crater compared to the short focal length objective. This can be explained by a rapid fluence decrease due to the fast defocusing of short focal length optics, combined with the increase of the effective irradiated surface of the developing crater. Maximum depths reached ( $>1000 \mu\text{m}$  with the lens and  $\sim 350 \mu\text{m}$  with the objective) are far above the need for LA-ICP-MS studies in the Earth Sciences. Uncertainties related to the depth increase with each optical setup can be explained by non-linear effects, associated with the beam transmission in the sample, such as filamentation which is defined by a punctual variation of the refractive index of the material (Yamada *et al.*, 2001). Calculations were limited to the 1 to 1000 shots range to fit with needs in most of applications related to laser ablation. Ablation rates allow predicting the crater depth as a function of the number of shots, for the two optical setups. However, these trends do not fit results for a small number of shots ( $< 60$  shots). There is an obvious gap between the ablation rates measured directly from the crater depth as a function of  $N$  and those deduced from the equation. This can be explained by incubation mechanism (Bonse *et al.*, 2002; Seydoux-Guillaume *et al.*, 2010). The sample

undergoes an ablation increase during the first shots ( $R_a \sim 1\mu\text{m}/\text{shot}$ ). The ablation rate is stabilized in any case after 60 shots and follows the trends described by equation (6).

## 4.2. Ablation thresholds

Ablation thresholds obtained with the IR-fs system on natural quartz are lower than those previously measured using UV-ns laser system in amorphous fused silica (Awazu, 2004), according to the simplest calculation of fluence ( $F'_0$ ). The minimum value is found using the roughest surface with the largest number of shots (unpolished sample, 10 shots). The highest value corresponds to the polished sample when performing a single shot. This result is in clear agreement with incubation mechanisms (Bonse *et al.*, 2002; Liu, 1982) and experiments showing that surface defects greatly favour the cascade ionization (von der Linde *et al.*, 1997). The poor correlation for the fits (fig 6) can be explained by the high transparency of quartz, especially for infra-red wavelengths. The non-linear effects mentioned induce fluctuation in the energy absorption and affect the ablation mechanism efficiency (Perez and Lewis, 2003). Nevertheless, the calculation of ablation thresholds ( $F'_{th}$ ) and energy penetration ( $l$ ) can be compared to those found by Nolte *et al.* (1997) for copper samples. In fact, the value given for copper is  $0.46 \text{ J.cm}^{-2}$ , which is twice lower than our single shot polished quartz threshold of  $0.86 \text{ J.cm}^{-2}$  and related to the fact that quartz is much more transparent than copper. This is confirmed by comparing  $l$  for copper (80 nm) and for quartz (this study, 271 nm). The low absorbance of infrared wavelengths in quartz has visible effects on ablation performances even in femtosecond regime (this effect is hard to evaluate precisely because of the fluctuant non-linear effects within samples, as observed with the scatter around the trends in Figure 6). Moreover, it has little influence on the ablation rate and efficiencies reported above.

### **4.3. IR - femtosecond – laser induced damages**

Structures revealed by Transmission Electron Microscopy (voids, PDF) are in agreement with known femtosecond laser ablation mechanisms (Perez and Lewis, 2003). Those features were previously described in quartz experimentally shocked at 26 GPa (Langenhorst, 1994). In contrast to numerous previous studies (Borowiec *et al.*, 2004; Couillard *et al.*, 2007; Seydoux-Guillaume *et al.*, 2010) no sharp limit was observed between irradiated and unaffected sample. Damage intensity is constant in the observed range of depth, suggesting that the pulse energy is not absorbed within a small volume, but rather propagates deeper in the crystal.

Hence, the transmission of infra-red wavelength may play a visible role in matter removal for transparent materials. The above evocated non-linear processes (filamentation) probably incubate the irradiated material in depth before it is ablated by the cumulated shots.

### **4.4. Implications**

Reported results combine good ablation efficiency with the other advantages of femtosecond laser ablation, such as minimal thermal effects (Le Harzic *et al.*, 2002) and reduced chemical fractionation (Poitrasson *et al.*, 2003). This study emphasizes on the reliability of infrared femtosecond laser ablation of transparent materials for LA-ICP-MS purposes. The 1 to 1000 shots range is precisely constrained when most of LA-ICP-MS analyses in Earth Sciences correspond to an average 3 minutes long analysis. For instance, fluid inclusions studies are often limited to the first 100 microns (300 shots, i.e. 1 minute with  $f=5$  Hz) below the sample surface (in order to maximize the signal-to-noise ratio (Courtieu *et al.*, 2010)). Knowing the ablation rate and the inclusion depth enables to predict the number of shots needed to reach



the inclusion. As a result, an optimization of the ICP-MS signal can, for instance, be performed during the analysis.

## **5. Conclusion**

Reproducible ablations on quartz have been performed using an infra-red femtosecond laser device. Accurate values for ablation rates and ablation threshold of the quartz can be deciphered from this study. Ablation thresholds are in good agreement with existing studies on fused silica. Threshold values are mainly controlled by the sample surface conditions, as well as previously described non-linear phenomena can also occur, as highlighted by TEM observations. Using our experimental setup ( $E_0 = 1$  mJ,  $f = 5$  Hz), we could create ablation craters until an average maximum value of 1300  $\mu\text{m}$ . Quartz sample characteristics such as crystalline orientation or nature (synthetic or natural) show no influence on the ablation rate. These results demonstrate the validity of the method and provide clear setups of parameters for ablation that encompass the needs for typical LA-ICP-MS studies. When focusing on the 1 to 1000 shots range, depth can be predicted as a function of the number of shots depending on the optical setup, thanks to calculated ablation rates from established equations. LA-ICP-MS applications such as fluid inclusions analyses can use those data to establish more accurate ablation protocols and, consequently, more precise and reliable data.

## **6. Acknowledgements**

The Authors would like to thank Lucien Datas for his help with TEM analyses and Christian Dominici at the CP2M, University Paul Cézanne in Marseille for providing the FIB foil. We are very grateful to Amplitude technologies for developing the femtosecond ablation setup we

are using. Special thanks go to Jannick Ingrin and Franck Poitrasson for fruitful discussions. Parts of the analyses were possible thanks to a PPF French Ministry of Research.

## References

- Awazu, K., 2004. Ablation and compaction of amorphous SiO<sub>2</sub> irradiated with ArF excimer laser. *Journal of Non-Crystalline Solids* **337**, 247-253.
- Ben-Yakar, A. and Byer, R. L., 2004. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics* **96**, 5316-5323.
- Bonse, J., Baudach, S., Krüger, J., Kautek, W., and Lenzner, M., 2002. Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **74**, 19-25.
- Borowiec, A., Couillard, M., Botton, G. A., and Haugen, H. K., 2004. Sub-surface damage in indium phosphide caused by micromachining of grooves with femtosecond and nanosecond laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **79**, 1887-1890.
- Couillard, M., Borowiec, A., Haugen, H. K., Preston, J. S., Griswold, E. M., and Botton, G. A., 2007. Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: A study on the formation of periodic ripples. *Journal of Applied Physics* **101**, 033519-8.
- Courtieu, C., Guillaume, D., Salvi, S., Poitrasson, F., Freydier, R., and Chmeleff, J., 2010. Infrared femtosecond analysis of fluid inclusions : method evaluation. *Geostandards and Geoanalytical Research* **submitted**.
- D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L., and Poitrasson, F., in prep. Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation.
- De Parseval, P., Moine, B., Fortuné, J. P., and Ferret, J., 1993. Fluid-mineral interactions and the origin of the Trimouns talc and chlorite deposit (Pyrénées France). In:(Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J., and Gervilla, F. Eds.), *Current research in geology applied to ore deposits*, Granada.
- Freydier, R., Candaudap, F., Poitrasson, F., Arbouet, A., Chatel, B., and Dupré, B., 2008. Evaluation of infrared femtosecond laser ablation for the analysis of geomaterials by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 702-710.
- Gray, A. L., 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst* **110**, 551-556.

- Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter, W. E., Aigner-Torres, M., Audetat, A., Gunther, 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3473-3497.
- Jia, T. Q., Xu, Z. Z., Li, X. X., Li, R. X., Shuai, B., and Zhao, F. L., 2003. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Applied Physics Letters* **82**, 4382-4384.
- Langenhorst, F., 1994. Shock experiments on pre-heated  $\alpha$ - and  $\beta$ -quartz: II. X-ray and TEM investigations. *Earth and Planetary Science Letters* **128**, 683-698.
- Le Harzic, R., Huot, N., Audouard, E., Jonin, C., Laporte, P., Valette, S., Fraczkiewicz, A., and Fortunier, R., 2002. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physics Letters* **80**, 3886-3888.
- Liu, J. M., 1982. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters* **7**, 3.
- Lorazo, P., Lewis, L. J., and Meunier, M., 2003. Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation. *Physical Review Letters* **91**, 225502.
- Perez, D. and Lewis, L. J., 2003. Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Physical Review B* **67**, 184102.
- Poitrasson, F., Mao, X., Mao, S. S., Freydier, R., and Russo, R. E., 2003. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Analytical Chemistry* **75**, 6184-6190.
- Poty, B. and Stalder, H. A., 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **54**, 717-752.
- Seydoux-Guillaume, A. M., Freydier, R., Poitrasson, F., D'Abzac, F. X., Wirth, R., and Datas, L., 2010. Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*.
- Shepherd, T. J. and Chenery, S. R., 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3997-4007.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., and Alderton, D. H. M., 1985. *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*.
- von der Linde, D., Sokolowski-Tinten, K., and Bialkowski, J., 1997. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science* **109-110**, 1-10.

- 
- Wirth, R., 2004. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy* **16**, 863-876.
- Wirth, R., 2009. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology* **261**, 217-229.
- Xu, S., Qiu, J., Jia, T., Li, C., Sun, H., and Xu, Z., 2007. Femtosecond laser ablation of crystals SiO<sub>2</sub> and YAG. *Optics Communications* **274**, 163-166.
- Yamada, K., Watanabe, W., Toma, T., Itoh, K., and Nishii, J., 2001. In situ observation of photoinduced refractive-index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses. *Optics Letters* **26**, 19-21.

## Tables

Laser	Pulsar 10, Amplitude Technologies
Wavelength	800 nm
Repetition Rate	5 Hz
Pre-ablation Laser warm up	45 min
Pulse duration	60 fs
Apertured beam diameter/Iris setting	10 mm
Focusing lens	3,5X, focal length = 50mm
Focusing objective	15X, focal length = 25mm
Crater diameter	90 $\mu\text{m}$ (lens), 25 $\mu\text{m}$ (objective)
Ablation cell	25 $\text{cm}^3$ , cylindrical
Carrier gas	Helium 0.46 L/min
<i>Ablation rates</i>	
Pulse energy	1 mJ/pulse
Number of shots	10 20 40 60 80 100 200 300 400 600 800 1000 1300 1600 2000 3000 4000 6000 8000
<i>Ablation thresholds</i>	
Pulse energy	0.1 0.2 0.3 0.4 0.5 0.6 0.7 0.8 0.9 1.0 2.0 mJ/pulse
Number of shots	1 10

Table 1: laser ablation operating conditions

N	Objective		Lens	
	Depth (μm)	RSD	Depth (μm)	RSD
10	10.8	23.2%	8.7	34.3%
20	17.9	13.8%	17.6	37.7%
40	29.1	18.4%	31.7	34.1%
60	38.6	17.4%	42.0	27.1%
80	44.5	15.9%	52.6	24.2%
100	51.4	10.8%	63.10	24.6%
200	77.4	13.8%	104.5	30.3%
300	109.4	13.0%	145.4	26.8%
400	134.3	10.2%	206.6	27.7%
600	181.6	12.5%	343.5	29.2%
800	215.0	11.2%	450.5	24.8%
1000	245.8	13.0%	605.9	15.6%

Table 2: Average depth values as a function of N, with both optical setups (Cassegrain objective and lens)

	Fth mJ/pulse		F'th mJ/pulse	
	1 shot	10 shots	1 shot	10 shots
Polished	2.90	1.76	0.86	0.63
Unpolished	1.09	0.10	0.44	0.06

Table 3: Ablation thresholds (Fth and F'th) for different experiment conditions (see text for explanations)

## Figures

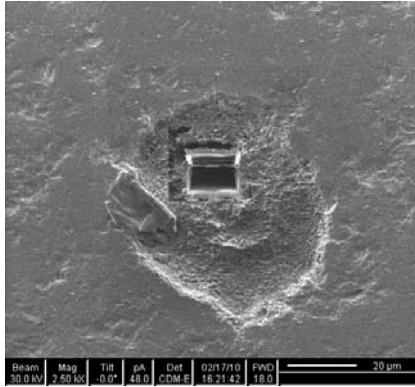


Figure 1: Image provided during FIB-milling process from trace left by FIB-cut within a  $N = 10$  pulses crater and  $E_0 = 0.8$  mJ/pulse.



Figure 2: A. side view of an ablation serie from  $N=100$  to  $N=3000$  using the long focal lens. B. Side view from an ablation serie produced by the short focal objective ( $N=100$  to  $N=3000$ )

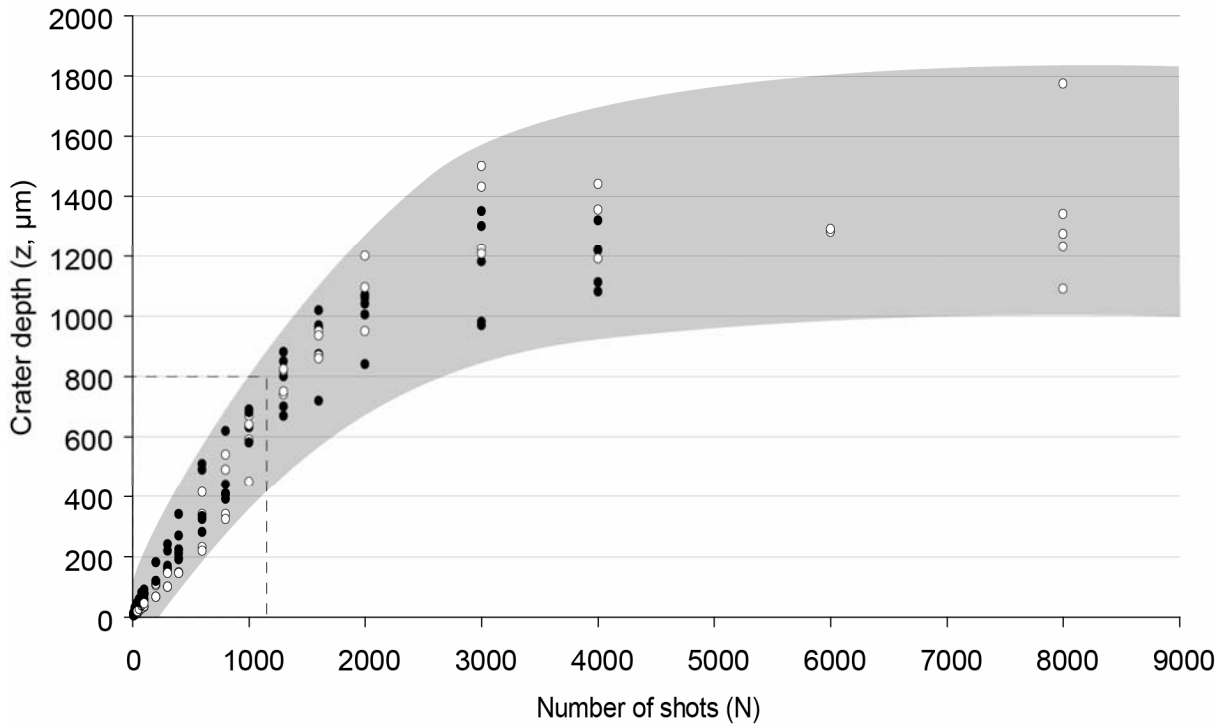


Figure 3: Crater depth ( $\mu\text{m}$ ) as a function of N using the lens. Black dots are craters in the [001] axis and white dots, in the [100] axis.

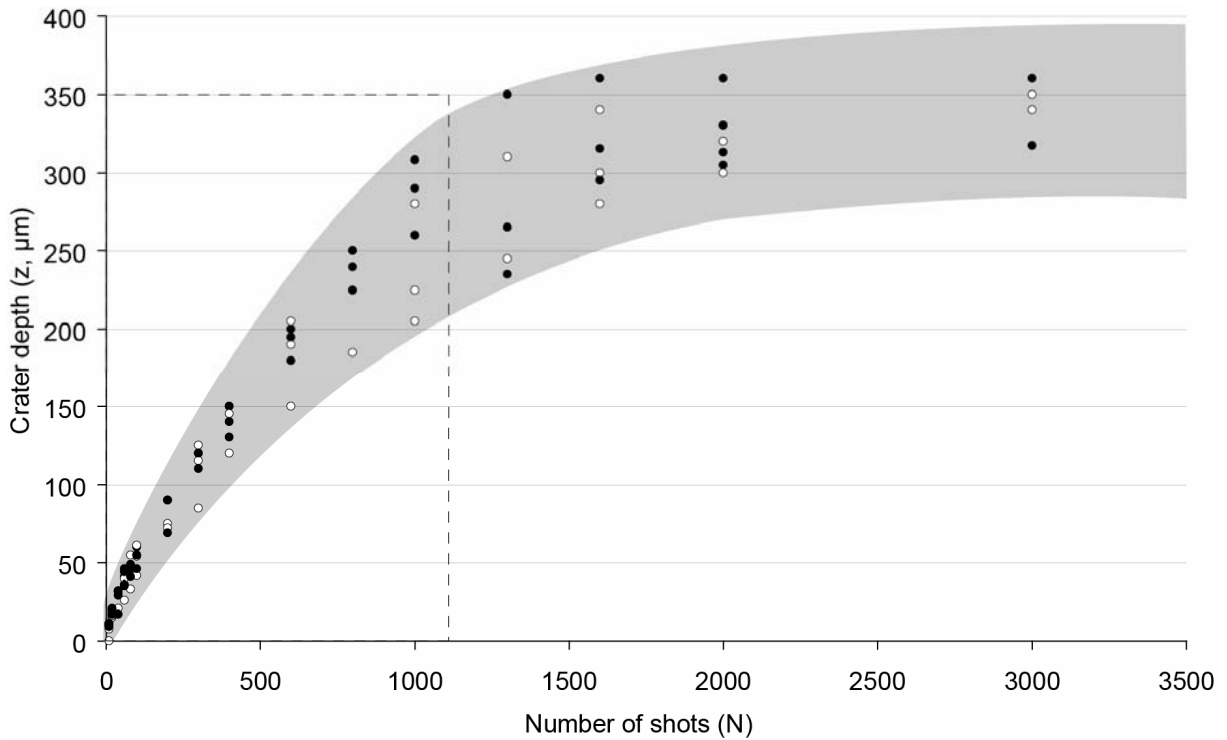


Figure 4: Crater depth ( $\mu\text{m}$ ) as a function of N using the objective. Black dots are craters in the [001] axis and white dots, in the [100] axis.



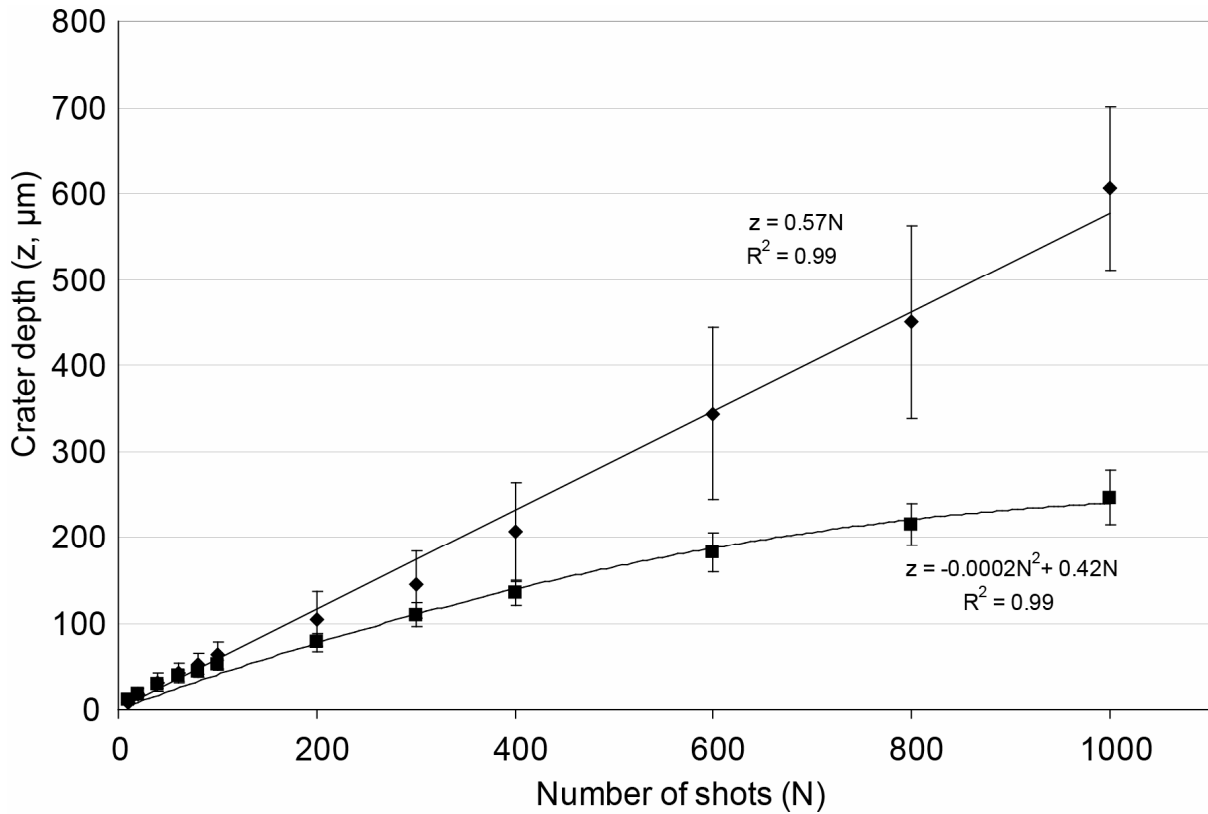


Figure 5: Close up on the 0-1000 area for figure 3 and 4. Average values of crater depth as a function of N. Squares: objective; diamonds: lens.

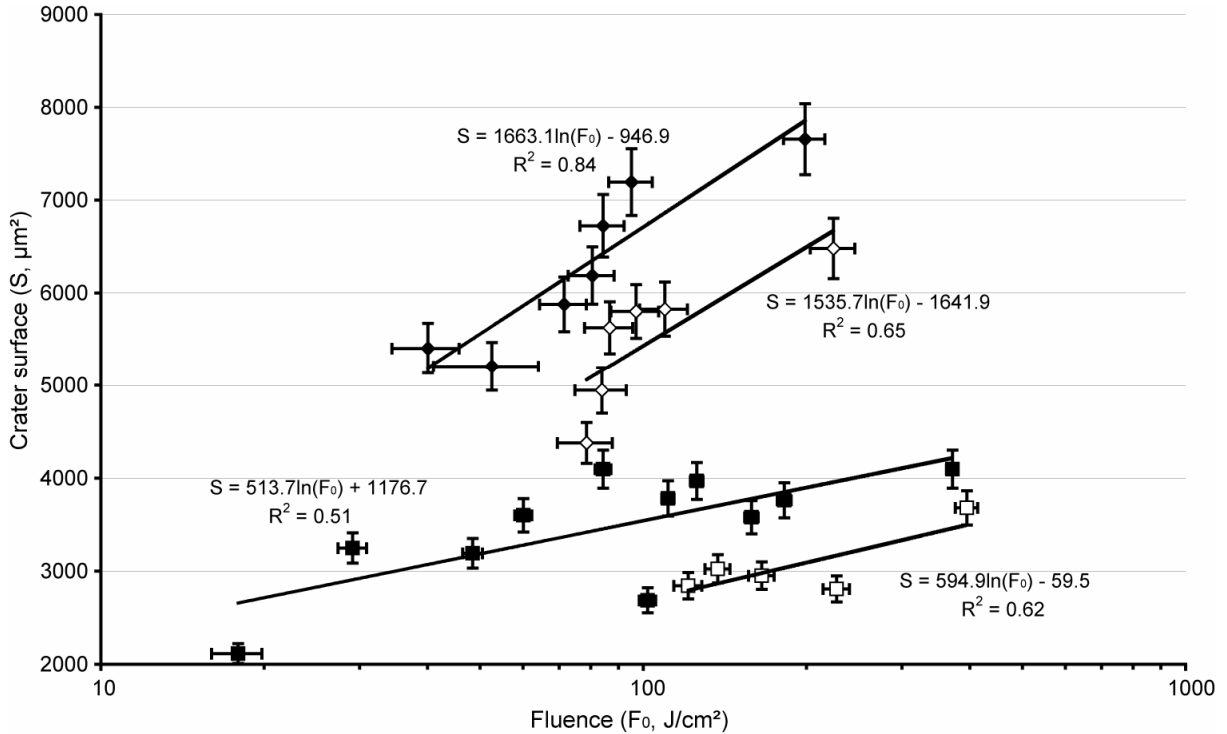


Figure 6: Craters surface (μm²) as a function of fluence (J/cm²). Black diamonds: polished sample, 10 shots. White diamonds: polished 1 shot. Black squares: Unpolished, 10 shots. White squares: unpolished, 1 shot.

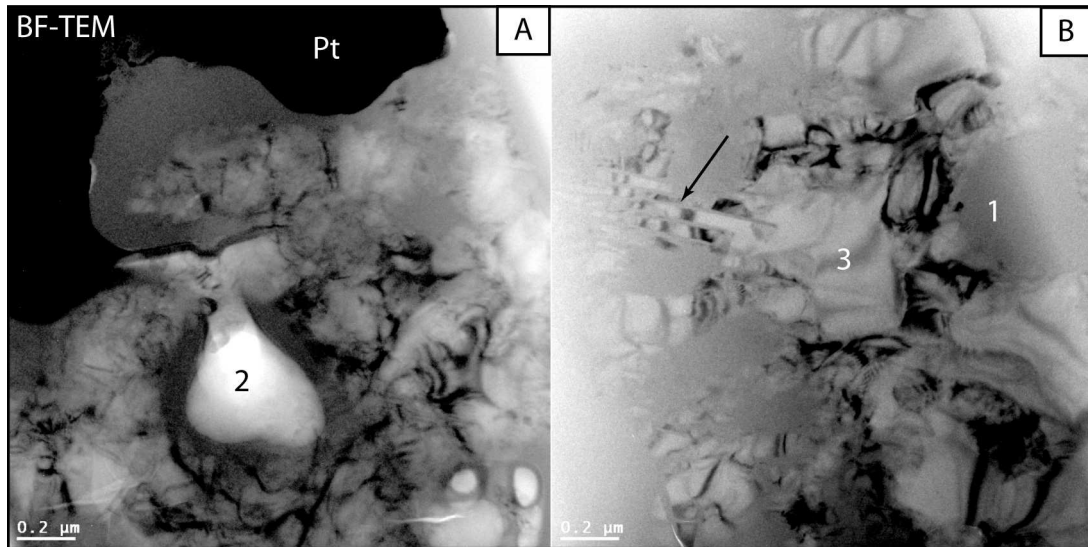


Figure 7: Bright Field Transmission Electron Microscope (TEM-BF) images from part of FIB foil cut across a 10 pulses crater.

TEM observation show presence of voids (e.g. 2 in image A) within the sample, and remnants of crystalline pieces of quartz (3 in image B) mixed in amorphous areas (1 in image B) visible thanks to absence of Bragg diffraction contrasts in BF mode (image B). Furthermore, note the presence of Planar Deformation Features (PDF) of quartz (arrow) that demonstrates high mechanical effect due to fs-laser ablation.

Pt: platinum layer deposited on the sample surface during the FIB-milling process, in order to protect the foil.



**Chapitre IV : Inter-calibrage inclusions fluides synthétiques**  
**- capillaires – verres silicatés standards**



Comme nous l'avons mentionné dans le chapitre II, il existe différents standards externes qui sont utilisés pour le calibrage de l'analyse par ablation laser – ICP-MS des inclusions fluides naturelles. Certains d'entre eux permettent l'analyse d'un grand nombre d'éléments, grâce à leur composition chimique connue et certifiée (c'est le cas des verres standards USGC et NIST). D'autres proposent un nombre plus réduit d'éléments, mais ont une matrice comparable aux inclusions fluides. Parmi eux, les inclusions fluides synthétiques sont, par définition, les seuls standards ayant une matrice parfaitement comparable à une inclusion naturelle. Des alternatives aux inclusions synthétiques ont aussi été testées, comme les résines hydrophobes, les micropuits ou bien encore les capillaires.

La question des standards externes pour l'ablation des inclusions fluides n'a été abordée que dans un nombre réduit de publications, et il faut attendre 2005, soit dix ans après la publication fondatrice de la méthode d'analyse (Shepherd et Chenery, 1995) pour que soit publiée la première étude qui ait porté sur la validation de l'utilisation des inclusions fluides synthétiques comme standard efficace (Allan *et al.*, 2005). Cette étude porte sur l'analyse d'inclusions fluides synthétiques, et compare les résultats obtenus par ablation laser-ICP-MS aux solutions standards utilisées pour le piégeage des inclusions synthétiques. Les auteurs rapportent des reproductibilités entre 15 et 30 % en fonction des éléments. Toutefois, cette étude utilisait une instrumentation basée sur une ablation laser nanoseconde (Excimer 197 nm, UV). L'étude des différents standards externes n'avait jamais été effectuée avec un laser femtoseconde. Ce dernier permettant, théoriquement, une diminution du fractionnement dû aux effets de matrice lors de l'ablation (*cf* Chapitre II), d'autres standards n'ayant pas une matrice équivalente à des inclusions fluides peuvent donner des résultats probants dans le cadre d'une standardisation externe. C'est pourquoi dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au comportement de trois standards externes à matrices différentes, à savoir des inclusions fluides synthétiques contenant une solution standard et piégée dans une matrice de quartz, des capillaires de silice remplis d'une solution standard et un verre silicaté NIST.

Les inclusions fluides synthétiques sont particulièrement recherchées pour leurs similitudes évidentes avec les inclusions fluides naturelles. La matrice (le quartz dans notre étude) est similaire aux matrices naturelles, la concentration des sels piégés peut être contrôlée et ajustée aux échantillons étudiés et la quantité de fluide reflète très bien le contenu d'une inclusion naturelle. Toutefois, les inclusions synthétiques sont parfois difficiles à produire pour une utilisation de routine.

Les capillaires offrent une alternative intéressante. On les considère, en effet, comme des analogues aux inclusions fluides, c'est-à-dire qu'ils offrent une matrice de silice contenant

une solution standard de composition contrôlée et ajustée à l'échantillon étudié. Le piégeage est direct, et donc beaucoup plus rapide que la synthèse hydrothermale. La quantité de fluide ablatée lors de l'étude de capillaires est par contre très supérieure à celle d'une inclusion fluide normale, on s'éloigne donc du concept de standard équivalent sur ce point.

Enfin, le verre standard NIST 610 offre une autre alternative confortable. Synthétisé et certifié par ailleurs, il contient un grand nombre d'éléments dans des concentrations connues, 400 à 500 ppm pour chaque élément, excepté ceux présents dans la matrice silicaté (Si = 33700 ppm, Na = 10240 ppm, Ca = 8450 ppm, Al = 4470 ppm (Pearce *et al.*, 1997). Ce standard est utilisé dans la plupart des études centrées sur l'analyse par ablation laser des inclusions fluides. Il reste cependant le standard externe le moins proche des échantillons analysés : la matrice est différente, et les concentrations ne sont pas ajustables et éventuellement très éloignées de la composition de fluides géologiques naturels.

Le calibrage des inclusions fluides synthétiques par verre standard NIST 610 a été comparé au calibrage utilisant les capillaires. Les concentrations des éléments présents dans les inclusions synthétiques calculées par les deux méthodes ont ensuite été comparées à la composition chimique de la solution standard.

L'analyse de ces trois standards à matrices différentes nous permettra donc :

- de quantifier les effets de matrice pouvant intervenir lors d'une ablation laser femtoseconde.
- de vérifier les biais de calibrage pouvant être liés à l'utilisation d'un standard ayant une composition élémentaire très différente de celle de l'échantillon étudié.

## **IV.1 Etude préliminaire des échantillons**

Cette partie couvre seulement les études préliminaires des inclusions fluides synthétiques et des capillaires de silice. En effet, les verres silicatés NIST sont vendus prêts à l'emploi, ils nécessitent seulement un polissage léger lorsqu'ils sont criblés de trop de cratères d'ablation. Nous nous intéresserons donc en premier lieu à la préparation de la solution standard qui va être utilisée pour le piégeage d'inclusions fluides synthétiques dans un quartz et pour remplir les capillaires.

### IV.1.1 Préparation de la solution standard

La condition *sine qua non* pour avoir une solution que l'on peut considérer comme standard est de connaître a priori sa composition chimique, et cela pour tous les éléments qui la composent. Pour fabriquer une telle solution, il faut distinguer les éléments que l'on peut facilement dissoudre dans l'eau, tels que les sels, et ceux que l'on trouve dans d'autres solutions standards calibrées. La plupart des éléments majeurs trouvés dans les inclusions fluides naturelles ont évidemment leur équivalent en sel pur. On notera donc l'utilisation quasiment obligatoire de NaCl ultra pur (>99 %), mais aussi d'autres sels comme KCl, MgCl<sub>2</sub> ou bien CaCl<sub>2</sub>. Toutefois, ces sels sont typiquement observés sous formes de sels hydratés, c'est-à-dire contenant une ou plusieurs molécules de H<sub>2</sub>O liées au sel. Ainsi, MgCl<sub>2</sub> sera le plus souvent utilisé sous la forme MgCl<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O ou MgCl<sub>2</sub> + 4H<sub>2</sub>O. Les molécules d'H<sub>2</sub>O sont prises en compte pour l'ensemble des calculs.

Il n'est pas possible d'avoir accès à toute la classification périodique des éléments sous forme solide (que ça soit sous forme de chlorure ou sulfate par exemple). Certains éléments peuvent être ajoutés sous la forme d'une solution standard à concentration certifiée. Ces solutions sont utilisées pour produire des standards pour des analyses de spectrométrie de masse, comme l'ICP-AES ou l'ICP-MS. Elles sont le plus souvent sous la forme d'une solution en milieu acide, contenant 1000 ou 10000 ppm d'un élément donné. La dilution doit être limitée pour s'assurer d'avoir un rapport signal sur bruit satisfaisant lors des analyses laser des inclusions ou des capillaires contenant ces solutions. De plus, lorsque la dilution de ces solutions est faible, la quantité d'acide ajoutée n'est pas négligeable, et augmente d'autant plus en fonction du nombre d'éléments ayant été ajoutés de cette manière. Une fois que les sels et les autres éléments ont été choisis, ils sont dissous dans de l'eau MilliQ afin de limiter la pollution des éléments chimiques contenus dans le fluide.

Une analyse par spectrométrie de masse, dans notre cas, par ICP-MS permet de connaître la concentration élémentaire de notre solution standard. Le tableau IV.1 résume la composition chimique de la solution (NaCu) que nous avons utilisée lors de cette étude, ainsi que les résultats des mesures ICP-MS associées. Dans la première colonne est indiquée la composition théorique de la solution standard (en pourcentage poids de sels); dans la deuxième et troisième colonne la concentration théorique du cation majeur (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>) et du chlorure (Cl<sup>-</sup>) respectivement. Enfin la dernière colonne présente les valeurs des cations majeurs mesurés à l'ICP-MS.



**Composition Solution NaCu**

Sels	Données théoriques			Données ICP-MS (ppm)
	[XCl] (%poids)	[X <sup>+</sup> ] (ppm)	[Cl <sup>-</sup> ] (ppm)	[X <sup>+</sup> ] (ppm)
<b>NaCl</b>	10 %	39655 ± 2 %	60345	37860 ± 1,3 %
<b>KCl</b>	2 %	10469 ± 2 %	9531	10220 ± 1,5 %
<b>MgCl<sub>2</sub>+2H<sub>2</sub>O</b>	1 %	1832 ± 2 %	2730	1850 ± 1,7 %
<b>LiCl</b>	0,50 %	823 ± 2 %	4177	704 ± 1,8 %
<b>CuCl<sub>2</sub></b>	0,50 %	2350 ± 2 %	2650	2410 ± 2 %

Tableau IV.1 : composition chimique théorique et mesurée par l'ICP-MS de la solution NaCu  
[XCl] = concentration du chlorure, [X<sup>+</sup>] = concentration du cation majeur, [Cl<sup>-</sup>] = concentration du chlorure

**IV.1.2 Etude pétrographique des inclusions fluides synthétiques**

La synthèse d'inclusions fluide dans des quartz est une technique utilisée depuis plus de vingt ans. Elle présente l'avantage immense d'offrir une gamme de fluides à concentration contrôlée, afin de s'approcher au mieux la composition des échantillons naturels. Les inclusions synthétiques servent notamment à calibrer les équipements analytiques, mais aussi à étudier les équilibres de phase et les conditions de Pression-Volume-Température-Composition (PVTX) d'une grande quantité de systèmes chimiques. R.J. Bodnar, S.M. Sterner et leurs collaborateurs publient toujours régulièrement des études se basant sur l'utilisation d'inclusions fluides synthétiques (Becker *et al.*, 2008; Bodnar, 1994; Bodnar *et al.*, 1989; Bodnar *et al.*, 1985; Bodnar et Sterner, 1985; Haynes *et al.*, 1988; Knight et Bodnar, 1989; Lin et Bodnar, 2010; Schmidt et Bodnar, 2000; Schmidt *et al.*, 1995; Sterner, 1992; Sterner et Bodnar, 1984; Sterner et Bodnar, 1989; Sterner et Bodnar, 1991; Sterner *et al.*, 1988; Student et Bodnar, 1999; Vanko *et al.*, 1988; Vityk *et al.*, 2000).

La synthèse des inclusions a été effectuée en suivant le protocole analytique développé au chapitre II.2.2. Il existe trois grandes familles d'inclusion qui peuvent être formées par ce type de synthèse, comme on peut le voir dans la figure IV.1.

- Les inclusions type A : Ce sont les inclusions créées dans les fractures des quartz synthétiques. Elles ont une forme très allongée, un diamètre faible, et contiennent peu de fluide. Elles sont assemblées en plans d'inclusions que l'on peut suivre dans tout l'échantillon. Ce sont les fractures du quartz qui sont directement responsables de cette

forme, et impliquent donc une taille d'inclusion limitée. Elles se prêtent par ailleurs peu à l'analyse par ablation laser, étant donné qu'un faisceau laser de forme arrondie ablatera une très grande quantité de matrice avoisinante. Cela peut s'avérer critique si la matrice a été polluée par un des constituants de la solution standard piégée. On peut comparer de telles inclusions synthétiques à des inclusions secondaires.

- Les inclusions type B : Ce sont les inclusions qui sont piégées dans les croissances du cristal qui apparaissent lors de la dissolution – précipitation du quartz. On remarque qu'elles ont tendance à avoir une forme en cristal négatif. La taille de ces inclusions avoisine généralement les 30  $\mu\text{m}$ . Elles peuvent être comparées à des inclusions naturelles primaires, qui ont été piégées durant la cristallisation de l'hôte.
- Les inclusions type C : Ce sont les inclusions qui sont piégées par remplissage d'anciennes inclusions décrépitées. Elles ont des tailles et des volumes divers, directement reliés à celle des inclusions naturelles qui étaient présentes dans le quartz avant la décrépitation. Comparativement aux autres inclusions synthétiques, ce sont elles qui contiennent la plus grande quantité de fluide piégé, si la taille des inclusions initiales le permet.

### IV.1.3 Etude microthermométrie des inclusions synthétiques

63 inclusions, majoritairement de type C du système  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  ont été analysées par microcryométrie, afin de déterminer leur salinité des inclusions avant toute analyse destructive (c'est-à-dire, avant l'ablation laser). Les inclusions ont été refroidies jusqu'à  $-80^\circ\text{C}$  (à  $-80^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Le fluide se solidifie entre  $-55$  et  $-60^\circ\text{C}$ . Lors de la montée en température, la première goutte de liquide apparaît vers  $-35,2^\circ\text{C}$ . Les températures de fin de fusion de glace sont reportées dans la figure IV.2.

La température de première fusion de glace ( $-35,2^\circ\text{C}$ ) est proche de la température de l'eutectique du mélange  $\text{NaCl} - \text{MgCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (Shepherd *et al.*, 1985). Cette température témoigne en partie de la présence d'analytes dans le fluide (Mg, Na).

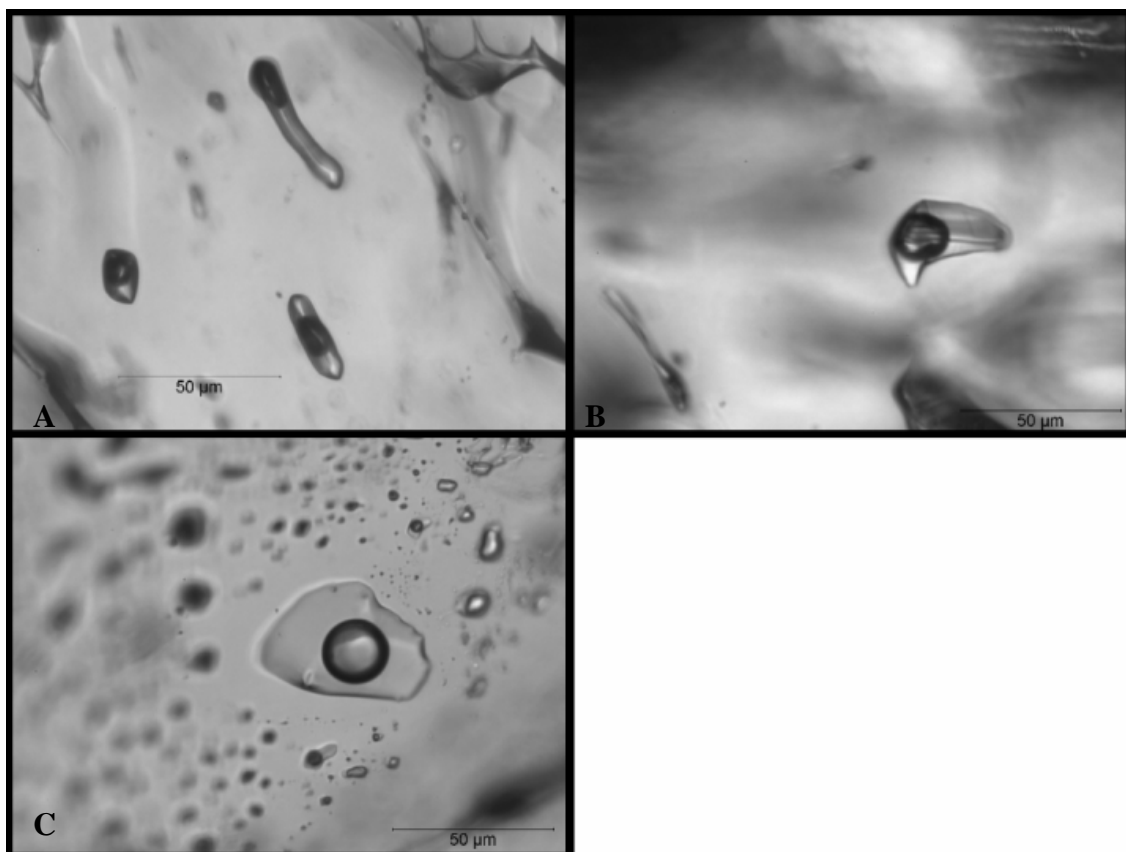


Figure IV.1 : photographie des trois grands types d'inclusions créées lors de la synthèse hydrothermale des quartz.

1-A : Inclusions créées par remplissages des microfractures

1-B : Inclusions créées dans les recristalisations du quartz

1-C : Inclusions créées dans les anciennes inclusions naturelles décrépitées.

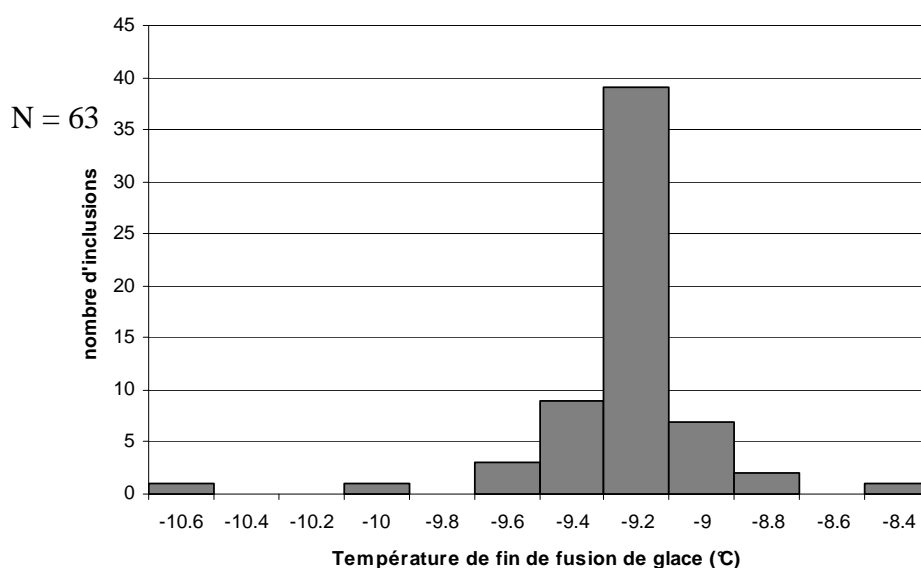


Figure IV.2 : Données microthermométriques (températures de fin de fusion de glace) des inclusions fluides synthétiques créées à partir de la solution NaCu. Nombre total d'inclusions = 63.

D'après les données présentées en figure IV.2, la distribution gaussienne des valeurs de fin de fusion de glace nous permet de calculer une température moyenne de  $-9,2^{\circ}\text{C}$ . Cette température permet de calculer la salinité apparente dans le système NaCl-H<sub>2</sub>O en utilisant l'équation de Bodnar (2003b) :

$$\text{Salinité}(\% \text{ poids}) = 1,78 * \theta - 0,0442 * \theta^2 + 0,000557 * \theta^3 \quad \text{équ IV.1}$$

Avec  $\theta$  : la valeur absolue de la température de fin de fusion de glace (en  $^{\circ}\text{C}$ ).

La salinité est égale à 13 % poids de NaCl équivalent. Cette valeur est en accord avec la composition initiale de la solution standard, en considérant une balance des charges pour assimiler les autres cations majeurs à Na<sup>+</sup>. Une fois la microthermométrie effectuée, nous pouvons procéder à l'ablation, en suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre II.

#### IV.1.4 Ablation des capillaires

L'ablation d'un capillaire est différente de l'ablation d'une inclusion. L'utilisateur peut en effet faire face à des problèmes qu'il ne rencontre pas pendant des ablations lasers de routine. L'ablation doit impérativement s'effectuer avec le spot laser placé au plus proche du sommet de la courbure. Une technique très simple pour viser au mieux le centre est de défocaliser le microscope afin de voir l'intérieur du capillaire. Un placement optimisé améliore la répétabilité des tirs lasers. Lorsque l'on est dans une position d'ablation que l'on considère satisfaisante, on peut procéder aux tirs laser. Au moment du perçage de la silice, il y a libération d'une grande quantité de fluide, et ablation de ce fluide au niveau du cratère. Tout le fluide ablaté est envoyé vers le spectromètre et immédiatement remplacé par la poussée du fluide environnant (figure IV.3). Cet apport de fluide implique nécessairement la formation de bulles plus ou moins éloignées de la zone d'ablation. Au fur et à mesure du vidage du capillaire à cause de l'ablation, les bulles augmentent de volume et parviennent parfois sous le point d'ablation, bloquant ainsi l'arrivée du fluide. L'intensité du signal ICP-MS subit alors une très forte baisse, qui peut parfois s'accompagner d'une augmentation du signal de Si (figure V.5). Dans ce cas, la bulle d'air est située au niveau de la focalisation du laser.

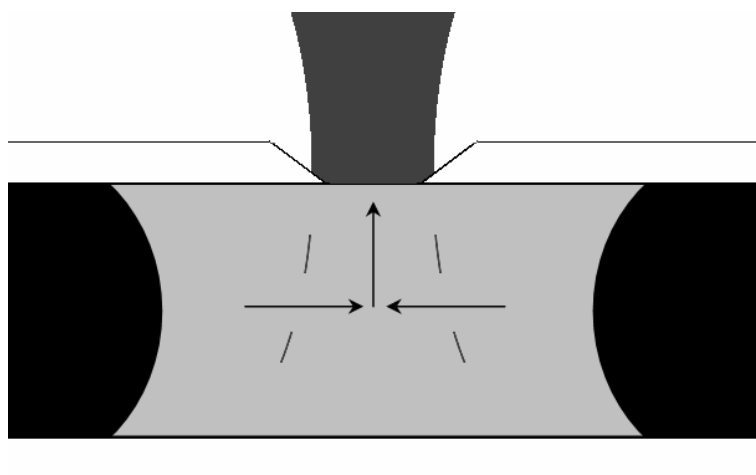


Figure IV.3 : Schéma d'une ablation de capillaire. Le fluide ablaté est immédiatement remplacé par poussée du fluide environnant (flèches). Le vidage du capillaire est à relier à l'avancée des bulles d'air.  
 □ Capillaire ■ Faisceau laser ■ solution piégée ■ Bulles d'air (ménisques)

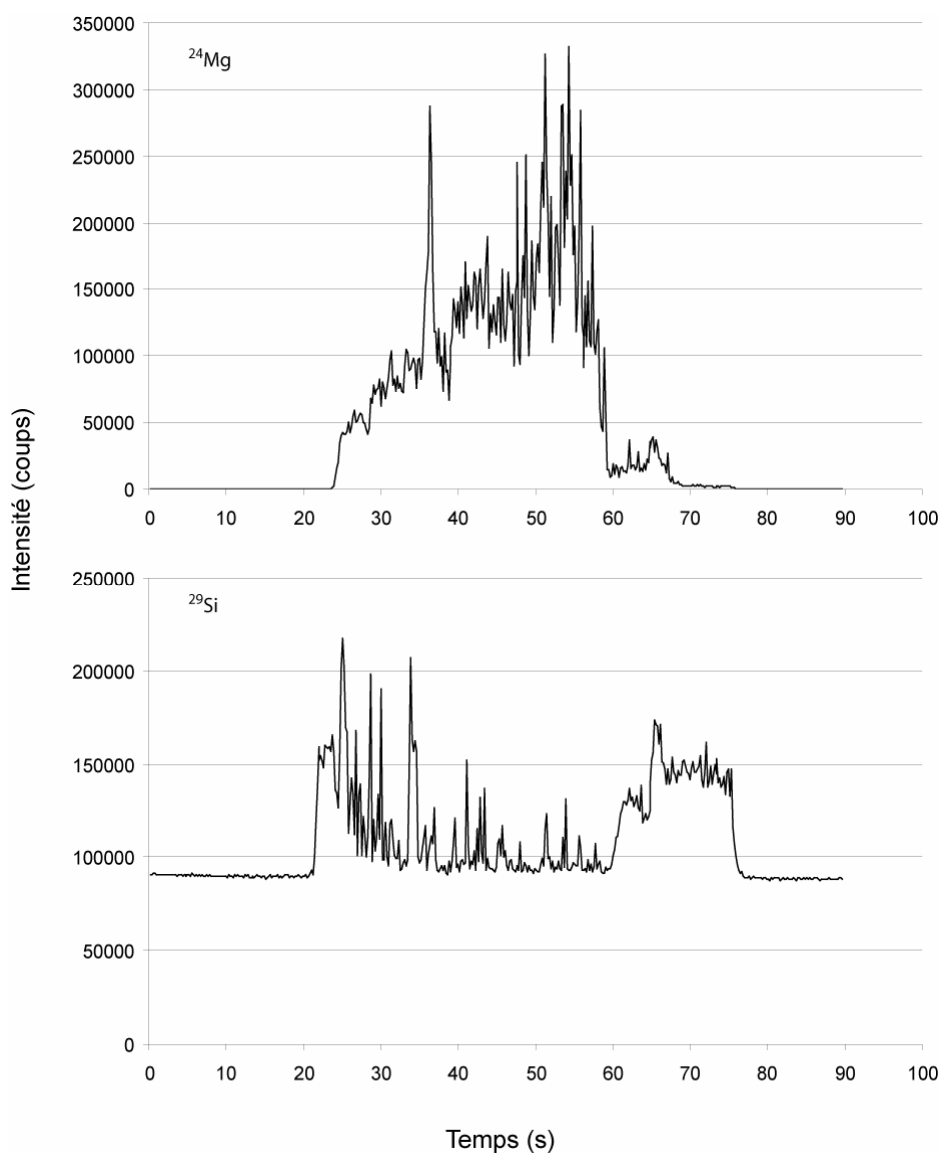


Figure IV.4 : Signaux ICP-MS démontrant la fin prématurée d'une ablation due à la présence d'une bulle d'air.

Le laser traverse la bulle, puis ablate l'autre côté du capillaire de silice. Les intensités des signaux correspondant aux masses des éléments présents dans le fluide sont alors proches des niveaux de blanc en l'absence d'ablation. Malheureusement, il n'y a pas vraiment de méthode permettant d'éviter la formation de ces bulles. Toutefois, une augmentation du diamètre intérieur du capillaire tend à diminuer la vitesse d'avancée des bulles. C'est tout à fait logique, étant donné que le rapport entre le volume de solution ablatée et le volume de solution présent dans la zone est plus faible, donc l'avancée des bulles est plus lente. L'autre problème que l'on peut rencontrer lors de l'ablation de capillaires est une augmentation soudaine de l'intensité du signal de fluide enregistré à l'ICP-MS (figure IV.5). Ceci est provoqué par une grande quantité de fluide qui s'échappe du capillaire par le cratère d'ablation. Le laser ablate donc une quantité de fluide plus importante, ce qui implique une augmentation de l'intensité du signal. Même si cela peut être considéré comme une bonne chose (le rapport signal/bruit augmente), cet apport soudain d'analytes supplémentaires peut saturer le détecteur et arrêter l'enregistrement de certains éléments dont le signal est très intense, notamment Na ou K. Encore une fois, difficile de se prévenir d'un tel problème sans diminuer les limites de détections. Si c'est un problème récurrent, une réduction de la taille du cratère d'ablation (par exemple en diminuant légèrement l'énergie) peut être suffisante pour que la mouillabilité du fluide confine le liquide à l'intérieur du capillaire. Une diminution d'énergie de 1,0 à 0,8 mJ est souvent suffisante.

Malgré ces deux artéfacts d'ablation pouvant modifier la stabilité du signal ICP-MS des masses des éléments présents dans le fluide lors de l'ablation, les capillaires offrent souvent un signal d'ablation très intense et relativement homogène du fluide piégé au cours du temps. Les problèmes peuvent être contournés (ou tout du moins fortement diminués) avec des ajustements simples du faisceau laser (positionnement, énergie). Les tirs sont par ailleurs assez facilement réitérables sur le même capillaire, si l'on considère qu'une des ablations effectuées était trop soumise aux limitations décrites ci-dessus.

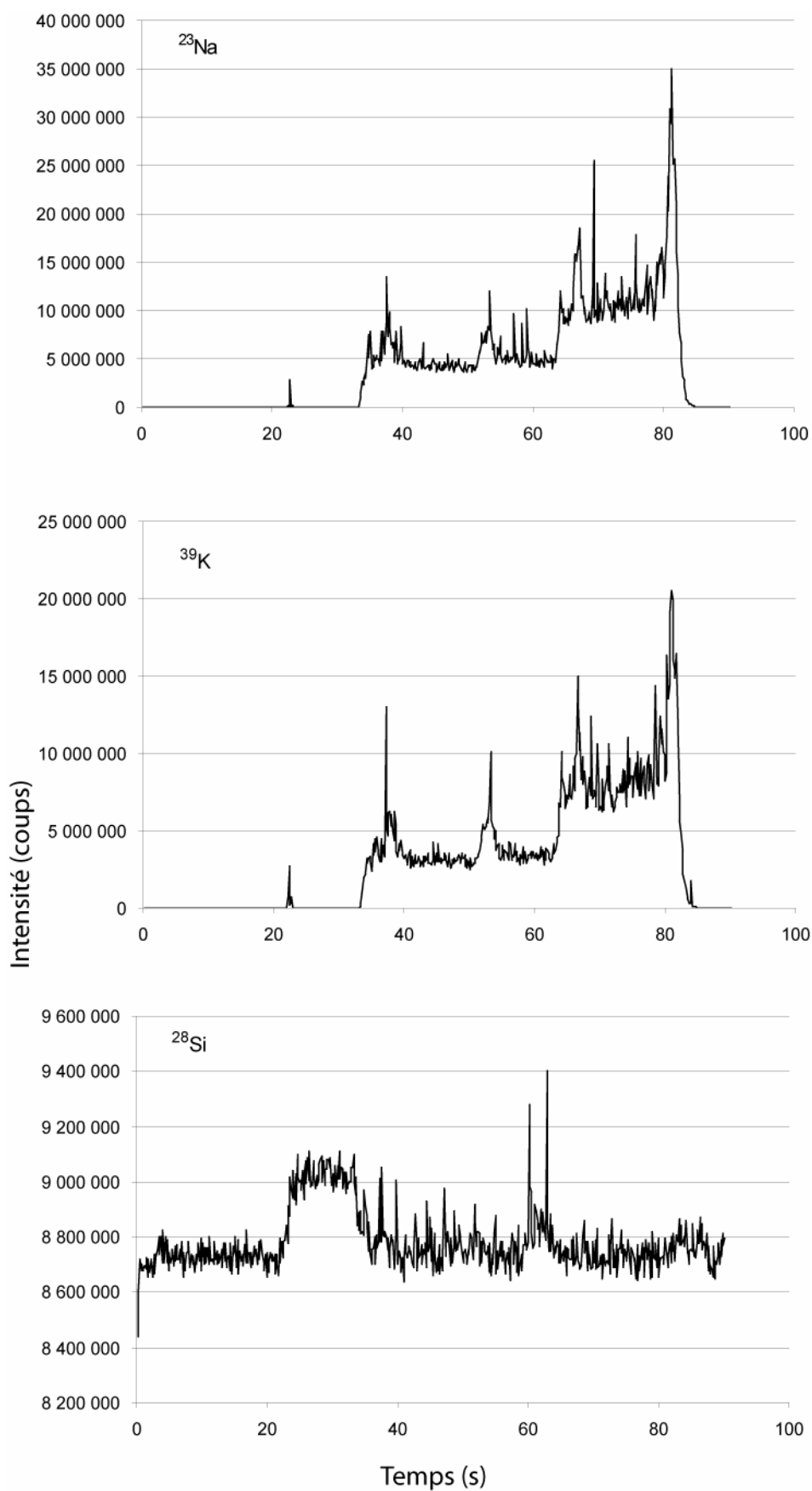


Figure IV.5 : Signaux d'enregistrement ICP-MS de l'ablation d'une sortie de fluide incontrôlée du capillaire

## IV.2 Résultats

Les trois types d'échantillons ont été ablatés suivant le protocole expérimental et les caractéristiques lasers énoncées au chapitre II. L'ICP-MS a analysé les éléments suivants :  ${}^7\text{Li}$ ,  ${}^{23}\text{Na}$ ,  ${}^{24}\text{Mg}$ ,  ${}^{28}\text{Si}$ ,  ${}^{35}\text{Cl}$ ,  ${}^{42}\text{Ca}$ ,  ${}^{44}\text{Ca}$ ,  ${}^{63}\text{Cu}$  (15 ms par masse, cycles de 120 ms). Li, Na, Mg, Cl, Cu sont présents dans la solution standard, les deux isotopes de Ca servent à vérifier les interférences de masse éventuelles des autres éléments sur les masses calcium, enfin Si n'est enregistré que pour des raisons de confort et de surveillance en temps réel du matériel ablaté. Ces résultats regroupent trois séries d'analyses. Deux d'entre-elles ont été consacrées à l'ablation des verres NIST 610 et des capillaires, la dernière à l'ablation des trois standards, NIST, capillaires et inclusions fluides synthétiques, les deux derniers contenant la même solution standard.

### IV.2.1 Etude des signaux bruts ICP-MS des 3 standards

La figure IV.6 présente un signal brut d'ablation laser – ICP-MS caractéristique de chacun des trois standards, le verre silicaté NIST 610, le capillaire de silice amorphe rempli d'une solution standard, et l'inclusion fluide synthétique. Ce chapitre met donc en exergue les principales caractéristiques des 3 standards, les différences et les similitudes, et s'intéresse particulièrement à la sensibilité du spectromètre sur les éléments étudiés en fonction du standard.

#### IV.2.1.1 Signal ICP-MS du verre standard NIST 610

La figure IV.6 présente le signal ICP-MS enregistré lors de l'ablation laser d'un verre standard NIST 610. Les 20 à 30 premières secondes correspondent à l'enregistrement du bruit de fond de l'ICP-MS avant le début de l'ablation. Ce bruit de fond est ensuite soustrait du signal du NIST (ou de tout autre échantillon). Les premières secondes d'enregistrement qui suivent le début de l'ablation sont très sensibles à l'état de surface (rugosité) et à la pollution de l'échantillon.



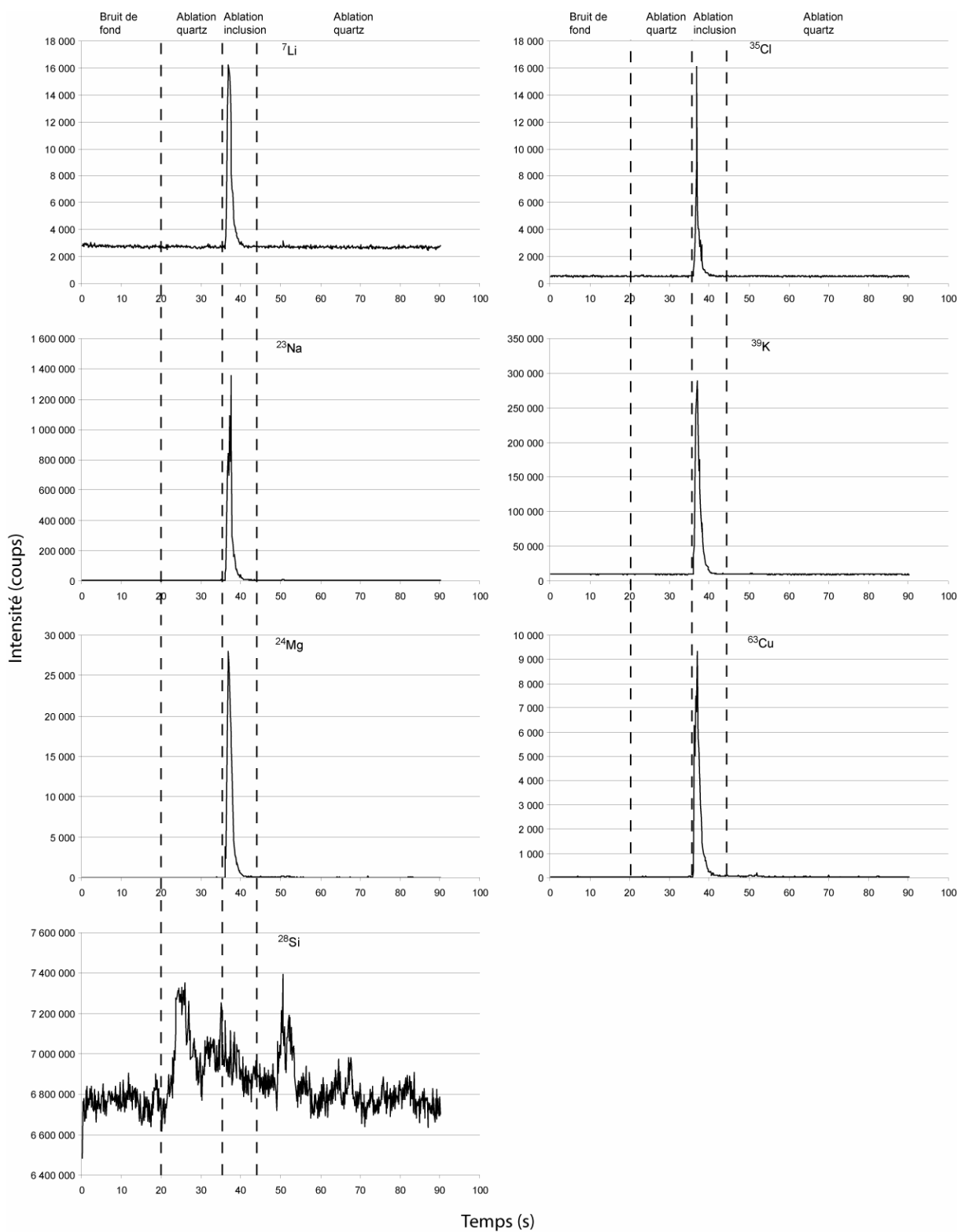


Figure IV.6 : Signal ICP-MS lors de l'ablation laser d'un verre standard NIST 610.

---

Cela se traduit par un signal parfois instable pendant les premières secondes de l'ablation. Lorsque le cratère est bien formé, nous suivons un signal transitoire (c'est-à-dire qui tend vers 0 à un temps d'analyse infini) jusqu'à l'arrêt de l'ablation. L'ablation est arrêtée quelques secondes avant la fin de l'enregistrement, pour avoir un visuel sur le temps de rinçage des éléments à l'ICP-MS.

Le rapport signal/bruit des éléments étudiés varie énormément :

- En raison d'un très fort bruit de fond sur la silice dû à une pollution de l'appareil sur cette masse, le signal de cet élément peine à sortir du bruit de fond. Etant donné que nous ne nous servons pas de ces données pour le calcul, ce n'est pas notre principal intérêt.
- Les bruits de fond sur Li, K et Cl sont également très élevés. De plus, ces trois éléments ont des concentrations d'environ 500 ppm dans le NIST. Ceci implique un rapport signal/bruit relativement faible, surtout pour le chlorure qui ne parvient pas à sortir du bruit de fond. Le signal de K est suffisamment intense (~1100 coups au-dessus du bruit de fond) pour être utilisé comme standard. Le signal du lithium indique une intensité moins élevée (~450 coups au-dessus du bruit de fond), ce qui peut limiter la précision pour le calibrage de l'analyse quantitative de cet élément.
- Na, Mg, et Cu sortent très bien de leurs bruits de fond respectifs. Leurs signaux sont assez intenses pour permettre un calibrage efficace.

### IV.2.1.2 Signal ICP-MS d'un capillaire

La figure IV.7 montre le signal d'enregistrement LA-ICP-MS de l'analyse d'un capillaire. La première partie du signal est l'enregistrement du bruit de fond de l'ICP-MS. Au moment de l'ablation, la couche protectrice en polyimide du capillaire est la première à être ablatée. Le signal montre des éléments parasites pendant les premières secondes, à relier à l'ablation du polyimide parfois accompagnée d'une légère pollution de surface (d'autant plus importante si le capillaire a déjà été ablaté précédemment). Une fois la couche percée (ce qui est extrêmement rapide, une dizaine de tirs tout au plus), le signal du Si commence à augmenter, témoignant du début de l'ablation du capillaire en lui-même. Juste avant le perçage du capillaire, on note une légère augmentation de l'intensité des masses des éléments présents dans le fluide. Ceci peut être expliqué par la formation de microfractures sous le cratère d'ablation qui laissent échapper de très faibles quantités de fluide. Lorsque le capillaire est percé, on note une disparition du signal de Si, couplée à l'augmentation importante de l'intensité des signaux de tous les éléments présents dans notre fluide. Etant donné l'arrivée ininterrompue de fluide au niveau de l'ablation (comme montré dans la figure IV.3), le signal du fluide reste relativement constant tout au long de l'analyse. Afin de ne pas saturer les détecteurs du spectromètre, l'ablation est arrêtée après environ 30 secondes d'analyse du fluide. Tous les éléments sont parfaitement identifiables sur le spectre de masse. Le rapport signal/bruit de chacun des analytes est au minimum 80 (pour Li), jusqu'à presque 20000 pour Mg. Le chlorure étant très concentré dans la solution standard, il sort lui aussi parfaitement à l'analyse.

Il est intéressant de s'attarder sur la comparaison des signaux du Na dans le NIST 610 et dans le capillaire. D'après Pearce *et al.* (1997), la concentration du Na dans la matrice de NIST 610 est d'environ 100000 ppm. Dans notre solution standard, il y a 5% de NaCl, donc environ 20000 ppm de Na. Il existe un rapport 5 en faveur de NIST en terme de concentration. Pourtant, lorsque l'on compare les rapports signal/bruit du NIST et du capillaire, on remarque qu'ils sont d'environ 60 et 1200 respectivement. Ceci implique, à concentration égale, un rapport 100 entre la sensibilité de l'ICP-MS qui analyse un solide et un liquide. Tout ceci est à pondérer par rapport à la quantité de solide et de fluide ablaté au cours d'un tir laser, ce qui n'est pas quantifiable pour le moment avec notre couplage laser/microscope.

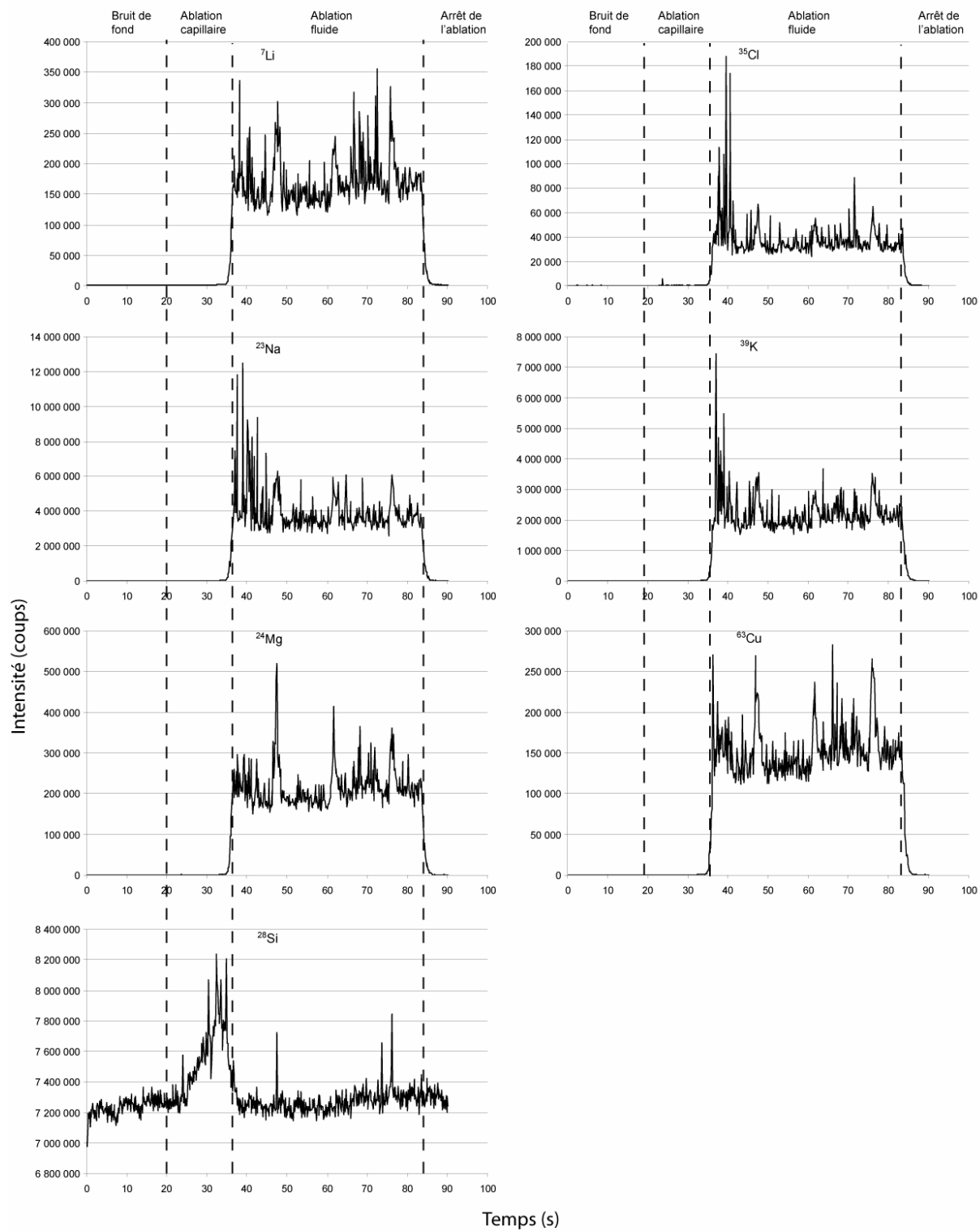


Figure IV.7 : Signal ICP-MS lors de l'ablation d'un capillaire

Toujours est-il qu'il faut toujours garder à l'esprit qu'il faut limiter la concentration des solutions standards, surtout pour des éléments très sensibles comme Na ou K, afin de prévenir toute saturation des détecteurs. L'ablation d'un capillaire contenant une solution dont la concentration de sodium est de l'ordre de 5% poids est déjà proche de l'intensité maximum limite mesurable par le détecteur). La meilleure solution est de conserver une solution concentrée pour produire des inclusions synthétiques avec les concentrations voulues, et utiliser cette même solution légèrement diluée pour l'étudier *via* les capillaires. Etant donné les rapports signal/bruit très élevés dans le cas des capillaires, une dilution x10 permet à la fois de ne pas saturer les détecteurs, même dans le cas d'une sortie incontrôlée du fluide, mais aussi de conserver un rapport signal/bruit suffisant.

#### **IV.2.1.3 Signal ICP-MS d'une inclusion fluide synthétique**

La figure IV.8 montre le signal obtenu pendant l'ablation laser d'une inclusion fluide synthétique. La première partie du signal est l'enregistrement du bruit de fond de l'ICP-MS. Au moment de l'ablation, il y a une augmentation du signal de la silice, témoignant de l'ablation de la matrice. Ce signal diminue en fonction du temps, jusqu'à l'ablation de l'inclusion fluide. On peut parfois remarquer une légère augmentation du signal des éléments présents dans le fluide, suivie par le perçage complet de la cavité, libérant ainsi le fluide. La durée du signal de l'inclusion est fonction de sa profondeur, de la concentration des éléments présents, et surtout de sa taille. Un premier pic très intense dure quelques secondes, et est suivi par une descente qui peut durer plus de 30 secondes dans le cas de grosses inclusions (> 100  $\mu\text{m}$ ). Une fois complètement vidée, le signal des analytes présents dans le fluide retombe au niveau de celui des différents bruits de fond. Les rapports signal/bruit sont en grande partie fonction de la taille de l'inclusion. Il est difficile de comparer directement ces rapports à ceux de NIST ou des capillaires. Par contre, lors du pic principal d'ablation de l'inclusion, chaque élément possède des rapports signal/bruit supérieurs à 6, donc largement suffisants pour quantifier les valeurs des concentrations élémentaires dans le fluide.

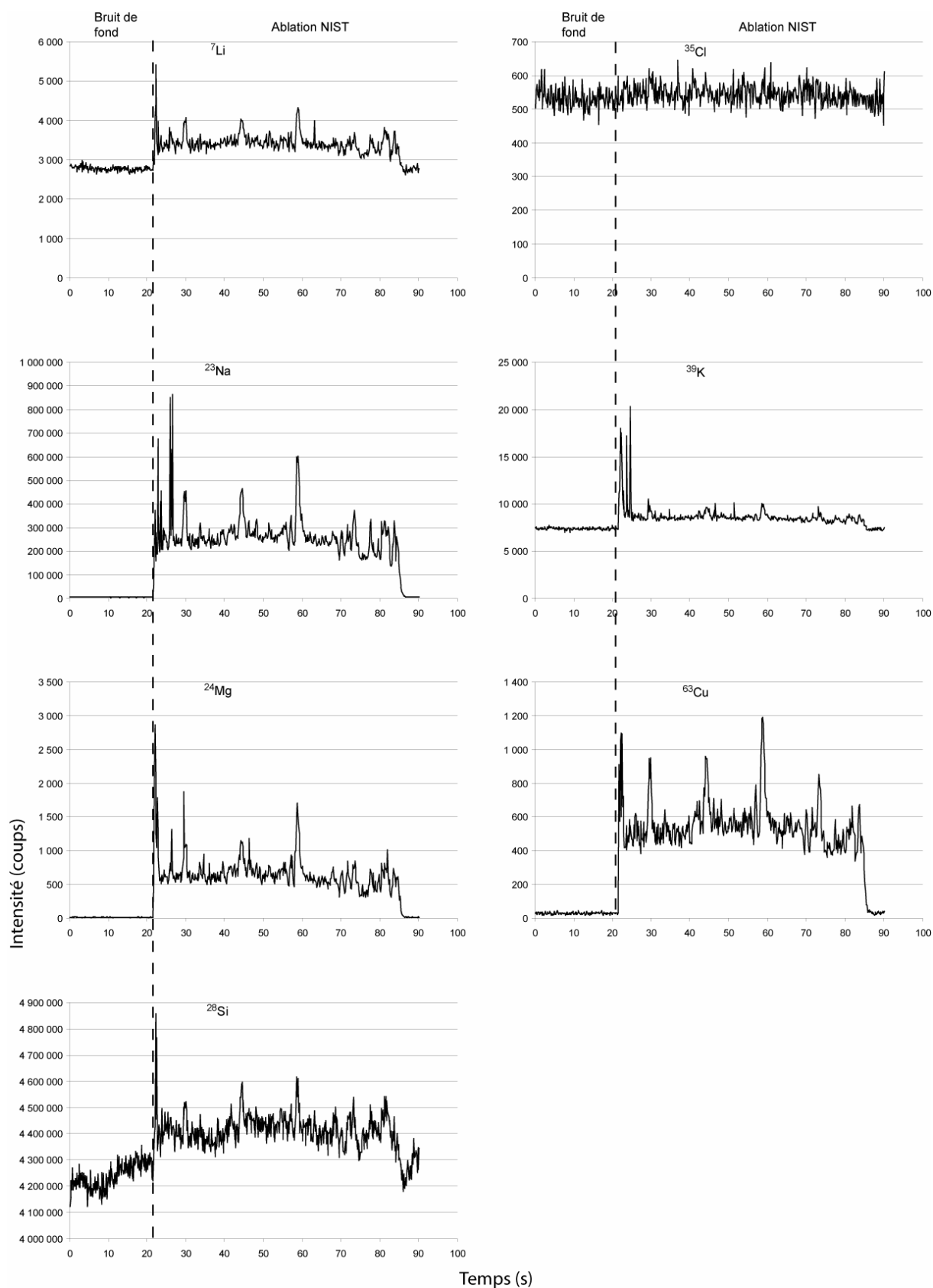


Figure IV.8 : Signal ICP-MS lors de l'ablation laser d'une inclusion fluide synthétique.

## IV.2.2 Calibrage des concentrations élémentaires dans les capillaires et inclusions synthétiques par verre standard NIST 610

Les données des capillaires et des inclusions fluides synthétiques ont été calibrées en utilisant le verre standard NIST 610 comme standard externe pour vérifier le piégeage de la solution standard dans les inclusions synthétiques et dans les capillaires. De plus, nous avons vu que le NIST 610 possède de nombreuses caractéristiques très différentes des inclusions ou des capillaires : matrice solide, concentrations dans des gammes parfois très éloignées, quantité de matériel ablaté différente... Mesurer les compositions des capillaires et inclusions en utilisant le verre le NIST 610 comme standard externe permet donc aussi tester la faisabilité d'un calibrage par le NIST 610, même pour des échantillons à matrice différente.

Le tableau IV.2 et la figure IV.9 présentent les concentrations élémentaires qui ont été mesurées par ablation laser ICP-MS dans les capillaires contenant la solution standard.

- Les capillaires montrent une stabilité tout à fait satisfaisante d'une série d'analyses à l'autre. En effet, la dispersion des données sur les éléments Li, Mg, K, Cu est de l'ordre de 10%.
- Même si le signal du chlorure dans les capillaires est très intense, les résultats sont très peu reproductibles, et très différents de la concentration de la solution standard. Ceci est dû en particulier au standard NIST 610, peu adapté au calibrage d'éléments à forte énergie d'ionisation, comme le chlorure ou le fluor. Comme présenté en figure IV.6, la sensibilité de l'ICP-MS est insuffisante pour obtenir un signal utilisable du Cl. Le calibrage des données par NIST est donc impossible pour cet élément.
- Les erreurs systématiques sur chaque donnée ne sont pas indiquées. De plus, l'erreur de poisson (*cf* chapitre II.1.9.1) sur chacune des données est extrêmement faible (aux alentours de 0,01% pour tous les éléments). Ceci implique une erreur constante sur toute les valeurs, seulement fonction de l'incertitude sur la concentration du standard interne mesuré par microthermométrie (9.3%) et de l'incertitude sur les concentrations des éléments dans NIST 610 (5%). Les erreurs sont donc constantes à 10,6%.

	Li	LOD	Na	LOD	Mg	LOD	Cl	LOD	K	LOD	Cu	LOD
CAP1-1	1011	3,3E-04	19660	2,8E-04	1928	2,0E-05	3644	1,1E-03	11151	4,3E-04	3023	4,1E-05
CAP1-2	1028	2,6E-04	19660	2,1E-04	1989	1,4E-05	3707	8,3E-04	11569	2,3E-04	2723	3,3E-05
CAP1-3	1011	3,3E-04	19660	2,4E-04	1966	1,9E-05	3715	1,1E-03	11726	2,4E-04	2302	3,7E-05
CAP1-4	1008	4,1E-04	19660	2,8E-04	2014	2,6E-05	3692	1,3E-03	11275	3,1E-04	2263	5,6E-05
CAP1-5	1018	3,0E-04	19660	2,5E-04	1999	1,8E-05	3637	1,0E-03	11508	2,1E-04	2121	3,6E-05
CAP1-6	1044	3,8E-04	19660	2,6E-04	1993	2,0E-05	3689	1,3E-03	11313	2,8E-04	2002	4,3E-05
CAP1-7	1020	4,7E-04	19660	4,4E-04	1985	2,8E-05	3736	1,4E-03	11203	3,9E-04	2144	5,3E-05
CAP1-8	1022	3,8E-04	19660	2,9E-04	1971	1,8E-05	3653	1,1E-03	11108	2,6E-04	2187	4,3E-05
CAP1-9	1083	4,3E-04	19660	3,1E-04	2079	2,2E-05	3742	1,3E-03	11384	3,7E-04	2191	4,6E-05
CAP1-10	1020	4,6E-04	19660	3,4E-04	1983	2,9E-05	3737	1,6E-03	11178	4,3E-04	2165	5,4E-05
CAP1-11	928	3,5E-04	19660	3,4E-04	1900	1,8E-05	1484	5,1E-04	10174	2,3E-04	2164	4,2E-05
CAP1-12	998	3,3E-04	19660	2,3E-04	1930	1,7E-05	1530	4,0E-04	10510	2,3E-04	2306	4,3E-05
CAP1-13	1167	1,8E-04	19660	1,3E-04	2204	1,0E-05	1577	2,8E-04	11728	1,4E-04	2618	2,5E-05
CAP1-14	1012	2,2E-04	19660	2,1E-04	2057	1,1E-05	1580	3,3E-04	10953	1,6E-04	2227	2,9E-05
CAP1-15	1116	1,1E-04	19660	8,2E-05	2008	5,1E-06	1543	1,3E-04	10833	6,8E-05	2147	1,3E-05
CAP1-16	970	3,8E-04	19660	2,8E-04	1920	2,3E-05	1502	5,4E-04	10409	3,2E-04	2321	4,8E-05
CAP1-17	967	4,4E-04	19660	3,8E-04	1895	2,4E-05	1494	6,6E-04	10549	3,4E-04	2195	6,4E-05
CAP1-18	1005	4,0E-04	19660	2,9E-04	1891	2,3E-05	1501	4,7E-04	10313	3,1E-04	2066	5,3E-05
CAP1-19	1050	3,4E-04	19660	2,4E-04	2017	1,8E-05	1479	5,4E-04	10432	2,7E-04	2089	4,6E-05
CAP1-20	994	4,5E-04	19660	3,6E-04	1949	2,7E-05	1534	7,2E-04	10589	4,0E-04	2094	6,6E-05
CAP1-21	1014	3,1E-04	19660	2,1E-04	1902	1,7E-05	1498	4,7E-04	10500	2,4E-04	2028	3,9E-05
CAP1-22	1013	3,6E-04	19660	3,2E-04	1894	2,2E-05	1429	5,4E-04	10196	2,9E-04	2101	5,1E-05
CAP1-23	1023	4,5E-04	19660	3,4E-04	1866	2,7E-05	1491	6,2E-04	10014	3,5E-04	1962	6,6E-05
CAP1-24	1064	2,6E-04	19660	2,2E-04	2003	1,7E-05	1459	4,0E-04	10151	1,9E-04	2028	3,1E-05
CAP1-25	1026	5,3E-04	19660	4,1E-04	1930	2,7E-05	1489	7,1E-04	10177	4,0E-04	2074	7,0E-05
CAP1-26	975	4,7E-04	19660	3,5E-04	1814	2,5E-05	1449	6,8E-04	9853	3,5E-04	1870	5,9E-05
CAP2-1	1099	7,7E-05	19660	9,8E-05	2035	7,6E-06	2008	2,1E-04	11988	1,0E-04	2259	1,8E-05
CAP2-2	897	2,5E-04	19660	3,8E-04	1931	2,9E-05	1904	7,5E-04	11986	3,8E-04	2105	6,3E-05
CAP2-3	910	1,9E-04	19660	2,7E-04	1902	2,1E-05	1901	6,9E-04	11863	3,5E-04	2099	5,7E-05
CAP2-4	824	1,4E-04	19660	1,7E-04	1718	1,4E-05	1825	4,5E-04	10780	2,2E-04	1911	3,5E-05
CAP2-5	954	1,3E-04	19660	2,0E-04	2074	1,6E-05	1967	5,0E-04	11311	2,7E-04	2219	4,7E-05
CAP2-6	974	8,6E-05	19660	1,2E-04	1887	1,0E-05	1973	2,9E-04	11777	1,6E-04	2044	2,4E-05
CAP2-7	875	3,0E-04	19660	4,1E-04	1930	3,0E-05	1856	8,7E-04	11506	5,0E-04	2088	8,9E-05
CAP2-8	905	9,4E-05	19660	1,5E-04	1735	9,0E-06	1927	2,9E-04	11745	1,9E-04	1904	2,8E-05
CAP2-9	911	1,6E-04	19660	2,2E-04	1948	1,7E-05	1841	5,0E-04	11453	2,6E-04	2021	4,3E-05
CAP2-10	918	1,2E-04	19660	1,4E-04	1950	9,6E-06	1931	3,3E-04	11330	2,1E-04	2043	2,6E-05
CAP2-11	906	2,0E-04	19660	3,4E-04	1902	2,1E-05	1885	6,8E-04	11751	3,2E-04	2129	5,1E-05
CAP2-12	1018	1,9E-04	19660	2,6E-04	2040	1,9E-05	1919	6,4E-04	11568	3,2E-04	2289	5,3E-05
CAP2-13	907	2,4E-04	19660	3,1E-04	1894	3,2E-05	1841	8,2E-04	11449	4,4E-04	2081	7,3E-05
CAP2-14	885	2,5E-04	19660	3,3E-04	1877	2,9E-05	1549	7,2E-04	10063	3,5E-04	2127	6,6E-05
CAP2-15	898	2,6E-04	19660	3,6E-04	1863	3,3E-05	1537	7,6E-04	10099	4,4E-04	2087	6,9E-05
CAP2-16	904	2,3E-04	19660	3,0E-04	1917	2,4E-05	1538	5,7E-04	10317	3,3E-04	2095	6,5E-05
CAP2-17	885	2,8E-04	19660	3,6E-04	1885	3,0E-05	1534	7,1E-04	10243	4,7E-04	2113	7,5E-05
CAP2-18	889	2,9E-04	19660	4,7E-04	1942	3,1E-05	1515	7,8E-04	10001	4,8E-04	2129	7,8E-05
CAP2-19	1038	1,7E-04	19660	2,1E-04	2119	1,7E-05	1708	4,5E-04	10609	2,3E-04	2325	4,3E-05
CAP2-20	1005	1,9E-04	19660	2,9E-04	2122	2,1E-05	1642	4,8E-04	10481	2,9E-04	2319	5,8E-05
CAP2-21	907	2,8E-04	19660	4,0E-04	1840	3,5E-05	1564	7,5E-04	10245	4,6E-04	2063	7,7E-05
CAP2-22	959	2,4E-04	19660	2,7E-04	2017	2,6E-05	1569	6,3E-04	10464	3,5E-04	2189	6,6E-05
CAP2-23	898	1,7E-04	19660	2,3E-04	1872	2,0E-05	1582	4,3E-04	10715	2,6E-04	2040	4,9E-05
CAP2-24	895	2,1E-04	19660	2,8E-04	1866	2,3E-05	1555	6,0E-04	9826	3,5E-04	2099	7,0E-05
CAP2-25	813	1,9E-04	19660	2,7E-04	1727	2,4E-05	1492	5,7E-04	9501	3,8E-04	1901	6,3E-05
CAP2-26	844	3,7E-04	19660	5,1E-04	1858	4,0E-05	1708	1,1E-03	8579	4,1E-04	2245	1,0E-04
CAP2-27	819	3,1E-04	19660	3,8E-04	1758	2,8E-05	1807	9,3E-04	8365	3,4E-04	2118	9,3E-05
CAP2-28	809	3,3E-04	19660	4,4E-04	1804	4,2E-05	1702	1,0E-03	8202	4,1E-04	2004	1,1E-04
CAP2-29	1010	6,6E-05	19660	9,4E-05	2065	7,4E-06	1838	2,1E-04	8927	8,9E-05	2389	2,0E-05
CAP2-30	799	2,0E-04	19660	4,0E-04	1808	2,2E-05	1690	7,0E-04	8497	3,5E-04	1963	5,6E-05
CAP2-31	826	4,6E-04	19660	7,4E-04	1732	7,9E-05	1784	1,8E-03	8467	7,9E-04	2035	1,6E-04
CAP2-32	1079	1,2E-04	19660	1,6E-04	2034	1,4E-05	1892	3,7E-04	9203	1,5E-04	2384	3,4E-05
CAP2-33	864	1,5E-04	19660	2,1E-04	1893	2,1E-05	1735	4,6E-04	8531	2,0E-04	2170	5,0E-05
CAP2-34	847	1,7E-04	19660	2,1E-04	1815	2,1E-05	1734	5,6E-04	8619	2,2E-04	2158	5,1E-05
CAP2-35	877	3,4E-04	19660	4,6E-04	1878	3,5E-05	1769	9,8E-04	8703	4,2E-04	2240	9,4E-05
CAP2-36	838	6,2E-04	19660	8,1E-04	1732	6,1E-05	1767	2,2E-03	8555	8,5E-04	2052	1,9E-04
CAP2-37	765	3,6E-04	19660	4,1E-04	1719	4,1E-05	1728	1,2E-03	7973	5,2E-04	1938	1,1E-04
CAP2-38	843	6,8E-04	19660	8,4E-04	1697	7,1E-05	1746	1,8E-03	8653	7,5E-04	1955	1,8E-04
CAP2-39	812	1,9E-04	19660	2,9E-04	1813	2,4E-05	1715	6,5E-04	7922	2,8E-04	2033	6,4E-05
CAP3-1	1061	2,5E-04	19660	2,2E-04	2015	2,1E-05	15866	6,7E-03	8785	4,6E-04	1939	4,5E-05
CAP3-2	1137	3,0E-04	19660	2,7E-04	2269	2,2E-05	16722	7,2E-03	9038	3,9E-04	2178	4,4E-05
CAP3-3	1181	2,0E-04	19660	2,0E-04	2329	1,7E-05	17196	5,7E-03	9338	5,4E-04	2177	3,2E-05
CAP3-4	915	1,6E-04	19660	1,7E-04	1802	1,3E-05	10457	2,9E-03	9002	2,4E-04	1879	4,0E-05
CAP3-5	986	1,5E-04	19660	1,5E-04	1978	1,0E-05	10611	2,7E-03	8847	1,9E-04	2114	2,6E-05
CAP3-6	970	1,9E-04	19660	1,8E-04	1941	1,2E-05	10491	2,9E-03	8807	2,1E-04	2293	3,3E-05
CAP3-7	996	1,1E-04	19660	1,4E-04	1913	8,9E-06	4467	9,2E-04	10673	2,0E-04	1997	2,2E-05
CAP3-8	934	1,0E-04	19660	1,5E-04	1817	1,2E-05	4459	1,0E-03	10790	2,0E-04	1919	2,3E-05
CAP3-9	1040	1,8E-04	19660	1,7E-04	1896	1,1E-05	4378	1,2E-03	10720	2,2E-04	1986	2,6E-05
CAP3-10	1015	2,0E-04	19660	2,0E-04	1829	1,4E-05	4145	1,3E-03	10374	2,4E-04	1878	3,2E-05
CAP3-11	975	1,3E-04	19660	1,5E-04	1718	8,9E-06	4210	9,4E-04	10337	1,7E-04	1834	2,4E-05
CAP3-12	987	1,2E-04	19660	1,4E-04	1783	8,8E-06	4488	9,9E-04	10599	2,0E-04	1801	2,2E-05
CAP3-13	1193	8,9E-05	19660	9,0E-05	2166	1,2E-05	4469	6,4E-04	10742	1,2E-04	2051	1,6E-05
ICP-MS	704		19660		1850		-		10220		2410	

Tableau IV.2 : Concentrations (ppm) et limites de détection des éléments présents dans les capillaires (CAP), calibrées avec le NIST. Erreur constante = 10,6%.



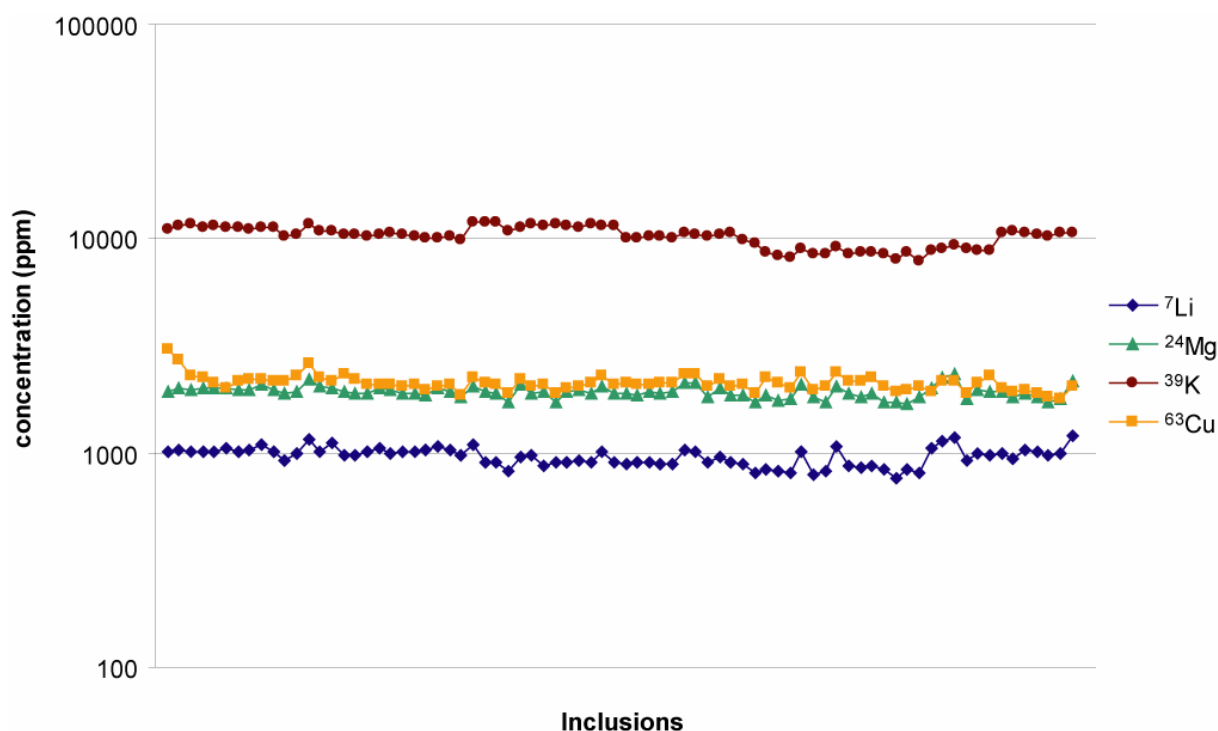


Figure IV.9: Concentrations (ppm) mesurées dans les capillaires contenant la solution standard.

- Les limites de détection sont extrêmement basses, entre de 1 ppb et 0,001 ppb pour tous les éléments. Les deux principaux facteurs les contrôlant sont la stabilité du bruit de fond de l'ICP-MS et l'intensité du standard interne. Les figures IV.6, IV.7 et IV.8 montrent des bruits de fond très stables durant les 20 à 30 secondes d'enregistrement. Le signal du standard interne (Na) est par ailleurs très élevé lors de l'étude d'un capillaire (quasiment à la limite de saturation de l'ICP-MS). Ceci implique de très bonnes limites de détection sur tous les éléments, voire même les meilleures limites de détection possibles pour des études en ablation laser – ICP-MS sur Agilent 7500c.

Le tableau IV.3 et la figure IV.10 présentent une compilation des concentrations élémentaires mesurées par ablation laser – ICP-MS à la fois sur les capillaires et les inclusions fluides synthétiques.

- Les inclusions montrent une reproductibilité excellente pour K, et la concentration mesurée est comparable à la concentration des capillaires et de la solution standard.

- Par contre, Li, Mg et Cu varient énormément. On remarque une disparité forte sur ces éléments (RSD = 50% sur Mg et Cu), et leur concentration est en moyenne inférieure à celle des capillaires et de la solution standard. Les variations de concentration en lithium peuvent être imputés en partie à un bruit machine élevé, impliquant une perte de signal sur les plus petites inclusions. Mg et Cu auraient tendance à co-précipiter avec le quartz lors de la croissance du cristal. La figure IV.11 montre un signal d'ablation de quartz, fortement perturbé par la présence de Mg et Cu dans la matrice, alors que l'analyse microscopique n'avait pas montré de phases solides en inclusions dans le quartz. Ceci implique peut-être un piégeage du fluide qui ne serait pas conforme à la composition originale de la solution standard pour ces deux éléments.

	Li	LOD	Na	LOD	Mg	LOD	Cl	LOD	K	LOD	Cu	LOD
CAP3-1	1061	2,5E-04	19660	2,2E-04	2015	2,1E-05	15866	6,7E-03	8785	4,6E-04	1939	4,5E-05
CAP3-2	1137	3,0E-04	19660	2,7E-04	2269	2,2E-05	16722	7,2E-03	9038	3,9E-04	2178	4,4E-05
CAP3-3	1181	1,3E-04	19660	1,2E-04	2329	8,6E-06	17196	3,2E-03	9338	1,8E-04	2177	1,7E-05
CAP3-4	915	2,0E-04	19660	2,0E-04	1802	1,7E-05	10457	5,7E-03	9002	5,4E-04	1879	3,2E-05
CAP3-5	986	1,6E-04	19660	1,7E-04	1978	1,3E-05	10611	2,9E-03	8847	2,4E-04	2114	4,0E-05
CAP3-6	970	1,5E-04	19660	1,5E-04	1941	1,0E-05	10491	2,7E-03	8807	1,9E-04	2293	2,6E-05
CAP3-7	996	1,9E-04	19660	1,8E-04	1913	1,2E-05	4467	2,9E-03	10673	2,1E-04	1997	3,3E-05
CAP3-8	934	1,1E-04	19660	1,4E-04	1817	8,9E-06	4459	9,2E-04	10790	2,0E-04	1919	2,2E-05
CAP3-9	1040	1,0E-04	19660	1,5E-04	1896	1,2E-05	4378	1,0E-03	10720	2,0E-04	1986	2,3E-05
CAP3-10	1015	1,8E-04	19660	1,7E-04	1829	1,1E-05	4145	1,2E-03	10374	2,2E-04	1878	2,6E-05
CAP3-11	975	2,0E-04	19660	2,0E-04	1718	1,4E-05	4210	1,3E-03	10337	2,4E-04	1834	3,2E-05
CAP3-12	987	1,3E-04	19660	1,5E-04	1783	8,9E-06	4488	9,4E-04	10599	1,7E-04	1801	2,4E-05
CAP3-13	1193	1,2E-04	19660	1,4E-04	2166	8,8E-06	4469	9,9E-04	10742	2,0E-04	2051	2,2E-05
FI01	411	4,9E-02	39320	5,2E-02	609	4,0E-03	17336	1,3E+00	8647	8,1E-02	831	8,8E-03
FI02	510	1,1E-01	39320	1,3E-01	515	9,6E-03	18019	3,1E+00	9886	1,5E-01	592	1,8E-02
FI03	462	1,7E-01	39320	2,0E-01	1488	1,4E-02	16036	4,7E+00	11665	2,5E-01	622	3,1E-02
FI04	588	1,5E-01	39320	9,0E-01	457	2,7E-02	29310	4,3E+00	11234	2,8E-01	1320	3,6E-02
FI05	771	5,8E-02	39320	6,5E-02	502	6,1E-03	25596	1,6E+00	8152	6,9E-02	820	9,6E-03
FI06	463	9,7E-02	39320	9,1E-02	1461	8,1E-03	14738	2,7E+00	9440	1,2E-01	515	1,4E-02
FI07	500	5,8E-02	39320	5,0E-02	1080	3,9E-03	19372	1,4E+00	10950	5,0E-02	1146	7,8E-03
FI08	665	2,7E-02	39320	2,1E-02	1904	1,9E-03	24379	5,9E-01	8381	2,7E-02	811	3,7E-03
FI09	504	6,6E-02	39320	6,6E-02	532	5,8E-03	18403	2,0E+00	10604	7,2E-02	1037	1,1E-02
FI10	541	1,9E-02	39320	1,5E-02	1265	1,4E-03	15813	3,7E-01	8412	1,9E-02	449	2,5E-03
FI11	780	4,4E-02	39320	4,5E-02	1651	8,7E-03	10157	5,7E-01	11893	5,9E-02	1563	8,2E-03
FI12	563	4,6E-02	39320	4,8E-02	888	2,8E-03	8959	5,7E-01	9197	5,1E-02	1013	6,8E-03
FI13	476	1,8E-01	39320	1,7E-01	319	1,0E-02	8377	1,9E+00	7711	1,7E-01	427	2,3E-02
FI14	774	1,9E-03	39320	2,2E-03	1178	1,4E-04	11762	3,1E-02	10662	4,6E-03	1951	4,8E-04
FI15	682	1,4E-02	39320	2,0E-02	597	9,9E-04	10163	1,6E-01	10001	1,3E-02	1942	2,2E-03
FI16	515	1,6E-02	39320	1,0E-01	1362	1,1E-03	10692	2,3E-01	10500	2,1E-02	1170	2,9E-03
FI17	473	9,5E-02	39320	9,0E-02	689	5,3E-03	5445	5,6E-01	12920	1,1E-01	582	1,4E-02
FI18	442	5,7E-02	39320	6,3E-02	783	3,6E-03	6054	3,7E-01	11363	6,7E-02	967	9,7E-03
FI19	633	6,0E-03	39320	6,7E-03	1268	3,8E-04	5290	4,0E-02	10630	7,1E-03	681	1,0E-03
FI20	560	2,3E-02	39320	4,3E-02	1142	4,9E-03	7363	1,8E-01	11583	3,6E-02	911	4,8E-03
FI21	647	1,6E-02	39320	1,8E-02	1335	1,2E-03	5933	1,1E-01	10924	1,9E-02	893	3,1E-03
FI22	442	1,1E-01	39320	1,2E-01	2449	7,4E-03	5541	8,8E-01	10003	1,6E-01	569	1,9E-02

Tableau IV.3 : Concentrations et limites de détection des éléments présents dans les inclusions fluides synthétiques (FI) et les capillaires (CAP), calibrées par NIST (ppm).

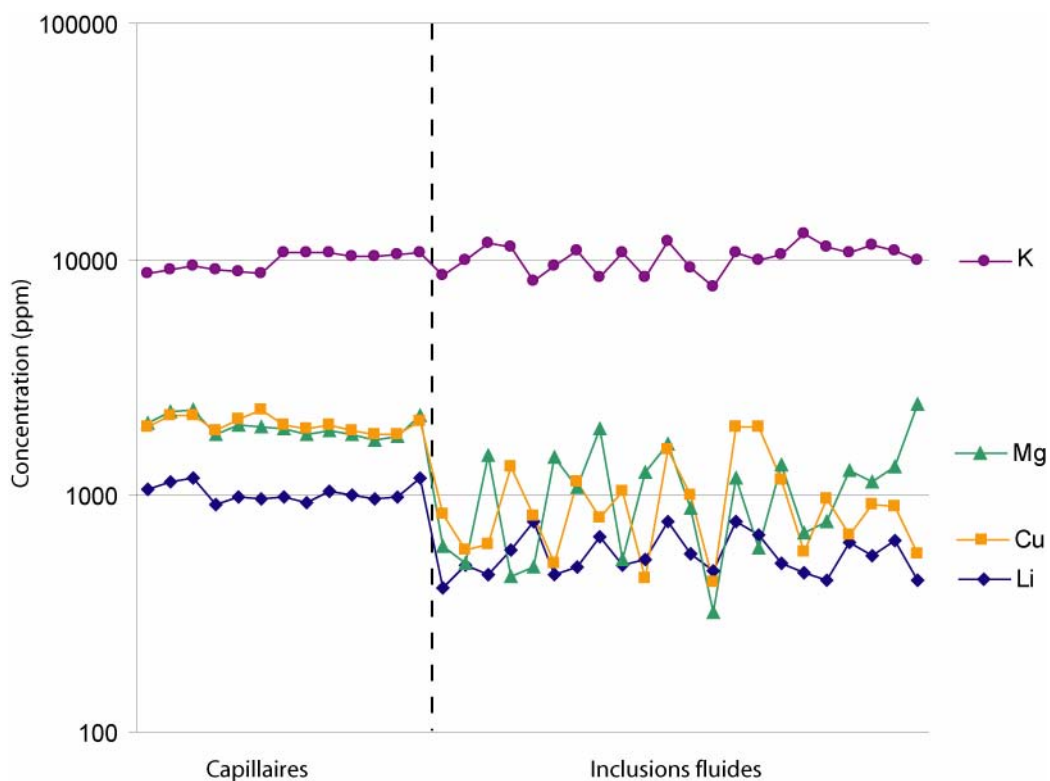


Figure IV.10 : Concentrations (ppm) mesurées dans les capillaires et inclusions fluides synthétiques.

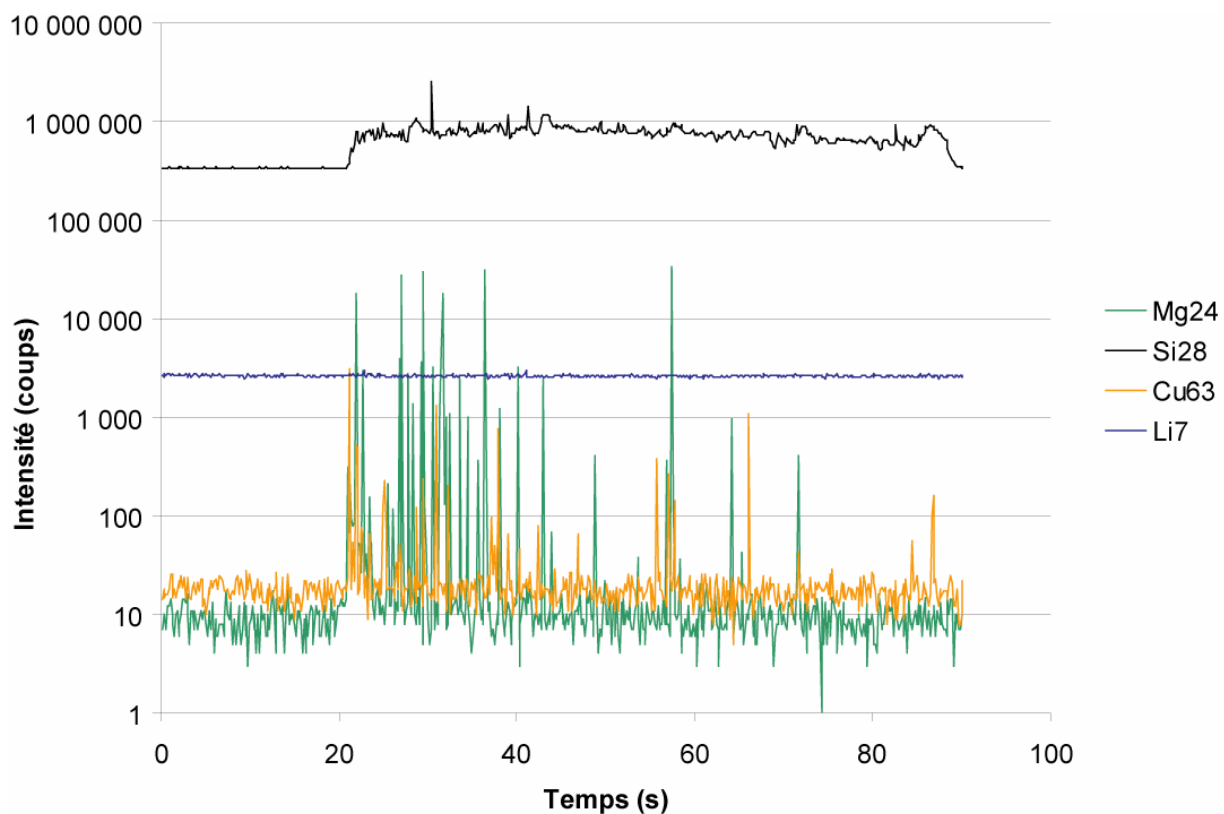


Figure IV.11 : Signal ICP-MS obtenu lors de d'ablation laser d'une matrice fortement perturbé par la présence de Mg et Cu.

### IV.2.3 Calibrage des inclusions synthétiques par capillaire

Le calibrage des inclusions fluides synthétiques par les capillaires permet de comparer la validité des résultats calibrés en utilisant le NIST 610 dans le cas des inclusions fluides. Nous utilisons cette fois un standard externe dont la matrice se rapproche d'une inclusion fluide (liquide piégé dans une matrice de Si), et les concentrations des éléments étudiés sont comparables entre le standard et l'échantillon. Les résultats sont reportées dans le tableau IV.4 et la figure IV.12.

- Les concentrations élémentaires calibrées par les capillaires restent proches de celles calculées en utilisant NIST 610 pour Li, Mg et Cu, même si les valeurs sont moins élevées en moyenne. Elles montrent de plus une dispersion tout à fait comparable aux données traitées seulement avec les verres standards NIST (RSD = 50%). On remarque donc une fois encore la même différence notable entre la solution standard et la mesure de ces éléments dans les inclusions.
- La concentration du Cl mesurée en moyenne dans les inclusions est égale à  $96000 \pm 18\%$  ppm, ce qui est une excellente approximation des 80000 ppm théoriques dans la solution mère. Ce résultat est particulièrement important, surtout en le comparant avec les valeurs totalement erronées trouvées en calibrant seulement avec NIST 610. Les capillaires offriraient donc une alternative efficace pour estimer la concentration du chlorure dans une inclusion inconnue.

	Li	LOD	Na	LOD	Mg	LOD	Cl	LOD	K	LOD	Cu	LOD
FI01	303	7,2E-02	39650	1,0E-01	523	6,8E-03	81538	1,3E+01	9765	1,8E-01	901	1,9E-02
FI02	377	1,6E-01	39650	2,6E-01	442	1,6E-02	84748	3,0E+01	11163	3,5E-01	642	3,8E-02
FI03	341	2,6E-01	39650	3,9E-01	1277	2,4E-02	75426	4,4E+01	13172	5,7E-01	675	6,6E-02
FI04	434	2,2E-01	39650	1,8E+00	392	4,6E-02	137857	4,1E+01	12685	6,3E-01	1431	7,8E-02
FI05	569	8,6E-02	39650	1,3E-01	431	1,0E-02	120387	1,5E+01	9206	1,6E-01	889	2,1E-02
FI06	342	1,4E-01	39650	1,8E-01	1253	1,4E-02	69320	2,5E+01	10660	2,7E-01	558	3,0E-02
FI07	369	8,5E-02	39650	1,0E-01	927	6,8E-03	91115	1,3E+01	12364	1,1E-01	1243	1,7E-02
FI08	491	4,0E-02	39650	4,2E-02	1634	3,3E-03	114662	5,6E+00	9464	6,1E-02	879	8,0E-03
FI09	372	9,8E-02	39650	1,3E-01	457	1,0E-02	86557	1,9E+01	11974	1,6E-01	1125	2,5E-02
FI10	399	2,8E-02	39650	3,1E-02	1086	2,4E-03	74377	3,5E+00	9499	4,2E-02	487	5,5E-03
FI11	589	3,3E-02	39650	4,6E-02	1470	7,7E-03	93075	5,3E+00	11980	5,9E-02	1674	8,7E-03
FI12	425	3,5E-02	39650	4,8E-02	791	2,5E-03	82098	5,2E+00	9265	5,1E-02	1085	7,3E-03
FI13	360	1,4E-01	39650	1,7E-01	284	8,9E-03	76764	1,7E+01	7768	1,7E-01	457	2,5E-02
FI14	585	1,4E-03	39650	2,2E-03	1048	1,2E-04	107778	2,8E-01	10740	4,6E-03	2089	5,2E-04
FI15	515	1,1E-02	39650	2,0E-02	531	8,8E-04	93131	1,5E+00	10074	1,3E-02	2079	2,3E-03
FI16	389	1,2E-02	39650	1,0E-01	1212	1,0E-03	97975	2,1E+00	10577	2,1E-02	1253	3,2E-03
FI17	352	1,4E-01	39650	1,8E-01	613	9,4E-03	95674	2,0E+01	12167	2,0E-01	647	3,0E-02
FI18	329	8,5E-02	39650	1,3E-01	696	6,3E-03	106358	1,3E+01	10701	1,3E-01	1076	2,2E-02
FI19	471	9,0E-03	39650	1,4E-02	1128	6,7E-04	92945	1,4E+00	10010	1,3E-02	758	2,3E-03
FI20	417	3,5E-02	39650	8,7E-02	1016	8,8E-03	129372	6,3E+00	10908	6,7E-02	1013	1,1E-02
FI21	481	2,4E-02	39650	3,7E-02	1187	2,1E-03	104233	3,7E+00	10287	3,7E-02	993	6,9E-03
FI22	329	1,6E-01	39650	2,4E-01	2178	1,3E-02	97346	3,1E+01	9420	3,1E-01	633	4,2E-02
moyenne	420		39650		935		96034		10629		1027	
écart type	87				474		17954		1342		461	
RSD	20,64%		9,30%		50,67%		18,70%		12,62%		44,94%	

Tableau IV.4 : concentration des éléments dans les inclusions fluides synthétiques (FI) calibrées par capillaires. RSD : erreur relative. LOD : limites de détection.

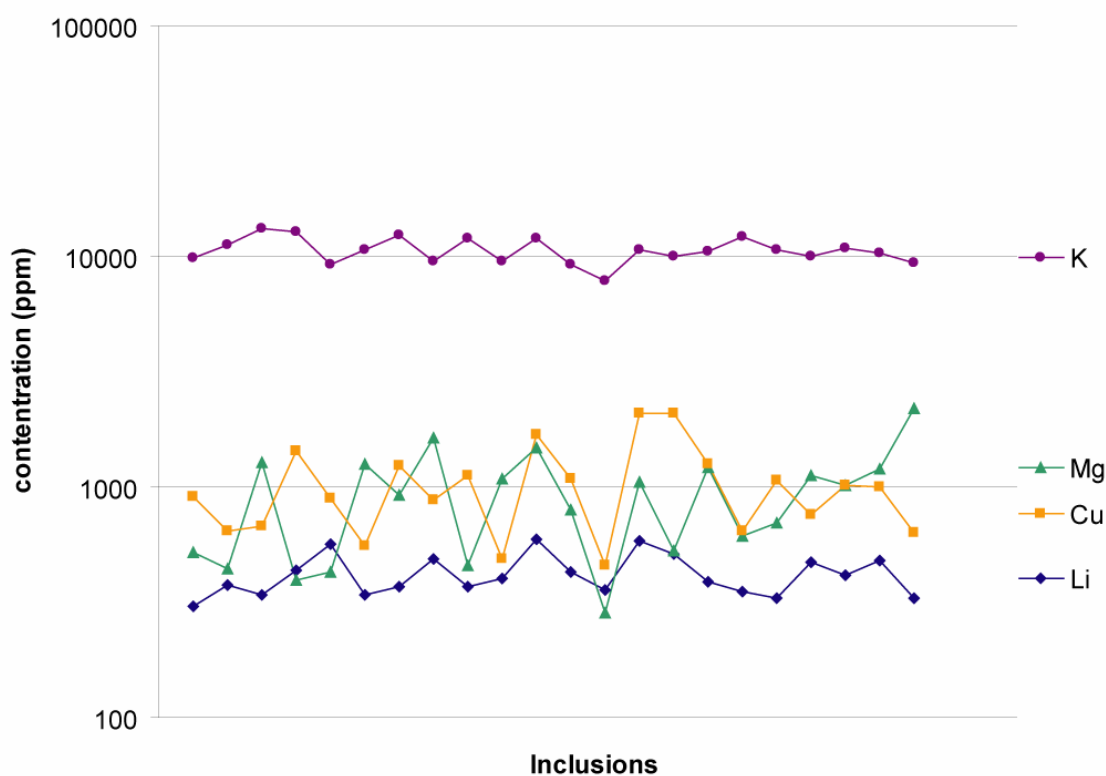


Figure IV.12 : Concentrations mesurées dans les inclusions fluides synthétiques contenant la solution NaCu, calibrées par capillaires.

### **IV.3 Discussion**

Toutes les données présentées dans ce travail débouchent sur de nombreuses questions qui se doivent d'être approfondies. Ce paragraphe met en exergue les aspects de l'étude qui méritent discussion. De la production de la solution standard au calcul des concentrations, certains éléments-clé de l'étude vont être passés au crible, et nous tenterons de donner des arguments pouvant permettre de répondre à la question primordiale de ce chapitre : « Quel est le standard externe le plus adapté à l'analyse LA-ICP-MS femtoseconde des inclusions fluides ? »

#### **IV.3.1 Préparation de la solution standard**

Le choix des éléments est un des aspects les plus importants lors de la fabrication d'une solution standard. Nous avons déjà mentionné le fait que les éléments choisis doivent être au maximum utilisés sous forme solide (chlorure ou sulfate principalement), pour faciliter la dissolution du solide dans l'eau. Les éléments provenant de solutions standards en milieu acide doivent être utilisés avec précaution, étant donné que le milieu acide semble être un facteur très limitant dans le processus de dissolution - re-précipitation du quartz lors du piégeage des inclusions à haute température – haute pression. Si le piégeage est partiel voire dans le pire des cas impossible, cela peut réduire drastiquement le nombre d'inclusions fluides synthétiques utilisables pour l'analyse (c'est-à-dire dépassant une taille minimale définie par le système d'ablation et d'enregistrement et assez proche de la surface pour être accessible par le laser). Or, un standard externe doit être utilisable de manière routinière, donc les inclusions synthétiques doivent être nombreuses, homogènes et facilement accessibles. Choisir trop d'éléments pour constituer la solution standard, ou bien utiliser trop d'éléments en milieu acide peut limiter la formation des inclusions. Le choix des éléments est donc primordial afin d'avoir des standards utilisables de façon routinière.

Les limitations décrites ici ont un impact très important pour la formation d'inclusions synthétiques qui doivent servir de standard pour l'ablation laser - ICP-MS. Les premières solutions que nous avons testées contenaient des terres rares dans de très faibles concentrations (20 à 100 ppm), qui ont été ajoutés grâce aux solutions standards de

spectrométrie décrites au-dessus. La solution standard présentait alors un milieu acide de pH  $\sim 1$ , et le piégeage par dissolution-reprécipitation du quartz s'en trouvait affecté. Les inclusions étaient trop petites et trop peu nombreuses pour être utilisables comme standards.

D'autres solutions ont été piégées dans des quartz avec des microfractures (inclusions de type A et B).

- Les inclusions de type A, même si elles sont produites en masse dans les échantillons de quartz microfracturés ont une taille trop réduite pour donner un signal satisfaisant à l'ablation laser (souvent inférieure à 10  $\mu\text{m}$  d'épaisseur).
- Les inclusions de type B (formées dans les zones de recristallisation des quartz à la surface) font face à deux limitations. L'épaisseur de ces recristallisations est relativement faible (une centaine de microns tout au plus), ce qui limite la taille des inclusions. De plus, nous avons vu que ces zones de recristallisation peuvent être polluées parfois très fortement par des éléments présents dans la solution standard et co-précipitant avec la silice formant le quartz.

Nous avons donc présenté ici les résultats des inclusions fluides synthétiques provenant d'une solution qui n'est pas acide, et dont les inclusions sont formées à partir d'anciennes inclusions naturelles décrépitées et ayant piégé la solution NaCu (inclusions de type C).

### IV.3.2 Comparaison des concentrations du potassium

Une des principales interrogations qui a motivé cette étude était de quantifier l'impact que pouvaient avoir les effets de matrice sur le traitement des données. Nous avons donc calibré les inclusions fluides synthétiques de composition connue en utilisant le verre standard NIST 610, qui n'a pas une matrice comparable, et des concentrations en éléments parfois très éloignées.

La figure IV.13 résume les valeurs des concentrations élémentaires dans les inclusions fluides synthétiques calibrées de cette manière en fonction de ces mêmes valeurs mesurées avec les capillaires. Lorsque l'on s'intéresse aux concentrations de l'élément potassium dans cette figure, on remarque un nuage de points relativement serré autour de la valeur réelle (mesurée à l'ICP-MS) du K dans la solution-mère. Lorsque l'on calibre avec le verre NIST 610 (480 ppm de K, milieu solide) ou avec les capillaires (10400 ppm de K, milieu liquide), la concentration de potassium dans les inclusions synthétique est mesurée à 10200 ppm  $\pm 13\%$

et  $10600 \text{ ppm} \pm 12\%$  respectivement. Ces deux valeurs sont extrêmement proches des valeurs originales de K dans la solution-mère, soit  $10220 \text{ ppm}$ .

Le fait de calibrer avec un standard n'ayant pas une matrice ou une composition élémentaire comparable à celle d'une inclusion fluide n'a aucun impact sur le calcul de la concentration du potassium. Nous pouvons donc déduire qu'avec notre installation actuelle, il est possible de procéder à des ablations femtoseconde ne mettant en œuvre ni effet de matrice, ni de concentration.

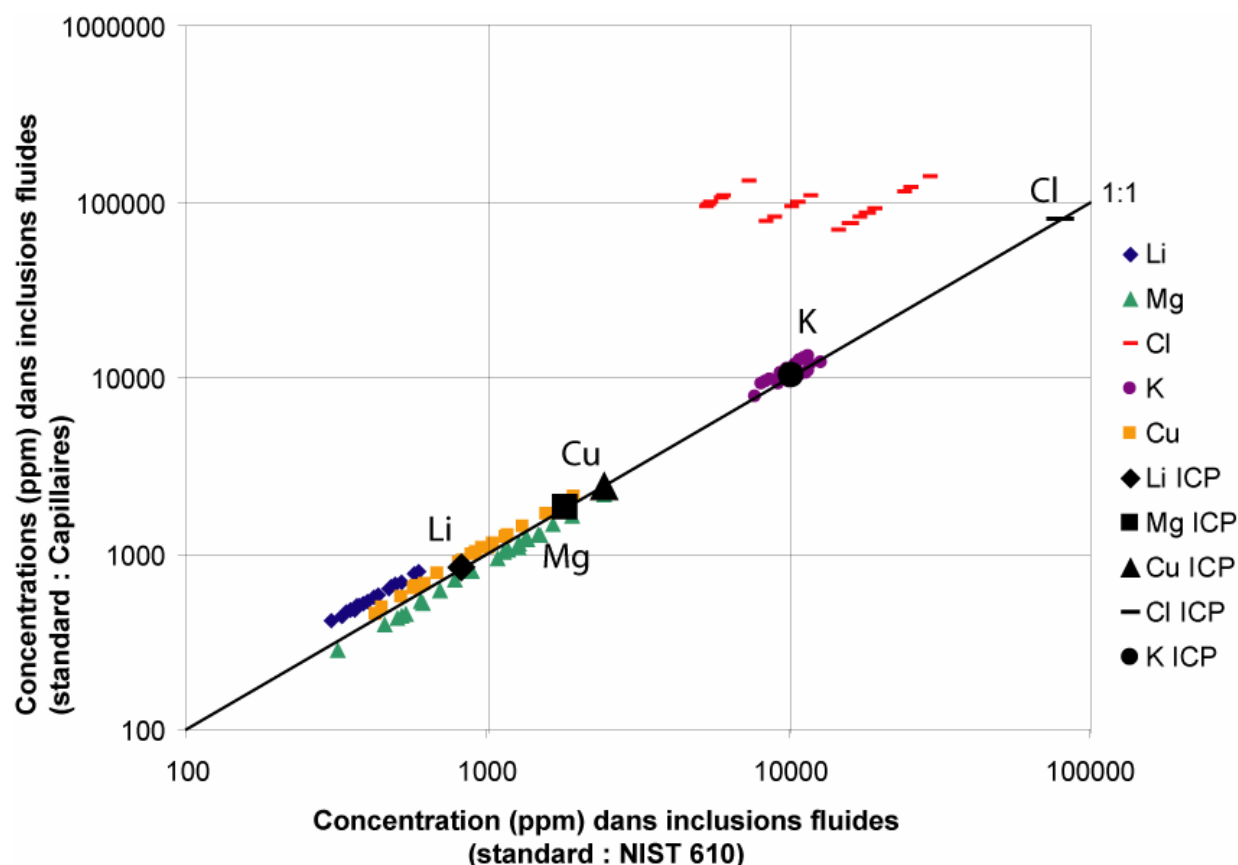


Figure IV.13 : Comparaison entre les concentrations mesurées dans les inclusions en calibrant avec les capillaires (ordonnées, ppm) en fonction de celles obtenus en calibrant avec le NIST 610 (abscisse, ppm). Les valeurs représentées par un signe noir sont les valeurs des concentrations mesurées sur la solution à l'ICP-MS.

### IV.3.3 Comparaison des concentrations des chlorures

Le chlorure est un des dont la concentration est la plus difficile à déterminer dans un échantillon naturel. Il existe des méthodes indirectes pour estimer sa concentration, par exemple à partir de celle de données microthermométriques : utiliser des diagrammes binaires



ou ternaires de composition dans le cas de systèmes simples, balance de masse ou de charge des cations majeurs (Allan *et al.*, 2005), ou bien encore résolution géométrique dans les systèmes ternaires (Heinrich *et al.*, 2003; Heinrich *et al.*, 1992). Toutes ces méthodes sont des déductions indirectes de la concentration de chlorure à partir d'autres éléments. L'analyse par spectrométrie de masse pourrait offrir un moyen efficace de mesurer la concentration absolue de cet élément dans un échantillon. Malheureusement, nous avons déjà mentionné que, dû à sa forte énergie de première ionisation, le rendement des mesures sur Cl est faible avec des détecteurs de type ICP-MS.

Dans la figure IV.13, la concentration du Cl montre un comportement tout à fait particulier. Les valeurs s'alignent sur trois droites parallèles, et la totalité des données est fortement décalé vers les faibles concentrations (par rapport à la concentration initiale). Ceci est dû au très faible rendement sur cet élément à l'ICP-MS. En utilisant des standards comme le NIST 610 qui ont une faible concentration de Cl (~500 ppm), le signal de cet élément n'est pas assez intense pour sortir du bruit de fond enregistré par l'ICP-MS. Ceci implique aussi que les concentrations de chlorure mesurées par l'ICP-MS varient au cours du temps, c'est-à-dire à chaque nouvelle série d'ablation du standards NIST 610 (3 tirs de standards toutes les heures environ). Il n'est donc pas possible en l'état d'utiliser ce genre de standard pour mesurer la concentration en chlorure dans des échantillons naturels, comme les inclusions fluides. C'est d'autant plus regrettable que le chlorure reste un des éléments les plus présents dans les fluides naturels.

Par contre, les capillaires ont la particularité d'avoir une concentration en chlorure pouvant être très élevée, ce qui permet d'avoir des valeurs reproductibles lors du calibrage, même en considérant les limitations de l'ICP-MS sur l'analyse de cet élément en particulier. La figure IV.13 montre que toutes les valeurs de Cl déduite à partir du calibrage par capillaires des inclusions synthétiques sont comparables à la concentration initiale du Cl dans la solution standard (les valeurs en ordonnée sont correctes, contrairement aux valeurs en abscisse). Ceci rend les capillaires particulièrement intéressants pour une analyse quantitative directe de la concentration en chlorure d'un échantillon.

### IV.3.4 Comparaison des concentrations de Li, Mg et Cu

La figure IV.13 nous renseigne aussi sur le comportement du lithium, du magnésium et du cuivre. Ces trois éléments ont des concentrations qui s'alignent sur une droite, et qui sont toutes inférieures à la concentration initiale de la solution. Cet alignement particulier montre qu'il n'existe pas de biais de calcul entre les capillaires et le NIST 610. C'est-à-dire que chaque valeur mesurée par les deux standards externes est proportionnelle.

Mg et Cu montrent un comportement tout à fait similaire dans ces inclusions. Les variations de composition sont peut-être dues à la coprécipitation de ces deux éléments avec la silice lors de la croissance du quartz au moment du piégeage à haute température / haute pression ou à la précipitation d'une autre phase. Lorsque l'on procède à des modélisations de précipitation à partir de la composition de la solution standard dans un milieu saturé en silice, on remarque que Mg peut précipiter sous forme de talc dès 300°C. Ceci expliquerait donc la présence non négligeable de Mg dans la matrice.

Le lithium reste assez proche des deux éléments précédents, mais montre un léger décalage vers les plus faibles concentrations lorsque l'on utilise le NIST 610 comme outil de calibrage. Nous avons vu dans la figure IV.6 que le signal de lithium est faible, et possède de plus un très fort bruit de fond. Cela pourrait donc affecter la valeur de lithium mesurée dans le NIST, et donc affecter le calibrage. Les capillaires, possédant une concentration plus élevée en lithium, permettent de s'affranchir de ce biais.

## IV.4 Conclusion

Avec les résultats présentés dans ce chapitre, il est possible de discerner les échantillons les plus adaptés à la standardisation externe pour l'analyse d'inclusions fluides par ablation laser – ICP-MS femtoseconde. L'utilisation du verre NIST 610 a déjà prouvé son efficacité dans les analyses d'inclusions par laser nanoseconde, et l'on peut confirmer sans équivoque la même chose pour l'ablation femtoseconde. Les verres standards sont homogènes à notre échelle de mesure ( $>10 \mu\text{m}$ ), possèdent une matrice particulièrement adaptée à l'ablation, et offrent une large gamme d'éléments chimiques dans une concentration certifiée. C'est un standard qui s'avère indispensable pour l'étude d'un échantillon naturel sans connaître au préalable la composition chimique de manière qualitative. Ceci implique la

possibilité de tirer « à l'aveugle » sur un échantillon et de garantir la possibilité de pouvoir traiter les données de tous les éléments qui y sont présents.

Le seul point négatif du calibrage par le NIST 610 est relatif au calibrage de la concentration du chlorure contenu en solution, qui est pourtant un des éléments les plus abondant dans les fluides terrestres, qu'ils soient minéralisateurs, marins ou météoriques, ne donne pas des résultats satisfaisants en se contentant du calibrage avec le NIST 610. Ainsi, l'utilisation d'un autre standard externe tel que les capillaires peut palier à ce manque. Il est possible d'obtenir très rapidement une solution standard contenant les éléments majeurs les plus communs, et de l'ablater presque immédiatement sans préparation fastidieuse et coûteuse en temps. Ils assurent aussi un signal de bonne qualité (c'est-à-dire un bon rapport signal/bruit des éléments mesurés), même sur des éléments non optimisés sur l'ICP-MS, dont le chlorure. Malheureusement, les inclusions fluides synthétiques sont les échantillons qui semblent les moins adaptés à une standardisation de routine. En effet, nous avons vu que les effets de matrice sont très limités voire inexistantes au cours de l'utilisation de l'ablation laser femtoseconde, le principal intérêt des inclusions synthétiques n'est donc plus aussi critique que l'on pouvait le penser. Les inclusions synthétiques demandent par ailleurs un très fort investissement temps pour la préparation des échantillons, le piégeage et l'étude microthermométrique, sans toutefois garantir une parfaite similarité entre fluide piégé et solution standard. Tout cela nous éloigne fortement d'une utilisation routinière de ce genre de matériel. En résumé, le couple verre standard NIST 610 – capillaires remplis d'une solution de sels majeurs semble être le meilleur système de standards possible afin d'étudier la composition complète d'une inclusion naturelle inconnue.

**Chapitre V : Le laser femtoseconde infrarouge appliqué à  
l'étude des inclusions fluides**



## V.1 Résumé étendu de l'article

### V.1.1 Introduction

Ce chapitre vise à estimer la faisabilité de l'utilisation d'un laser femtoseconde infrarouge peut servir d'alternative à un laser nanoseconde ultraviolet dans le cadre d'analyses par ablation laser ICP-MS des inclusions fluides. Nous avons appliqué une méthode analytique validée par la littérature (Heinrich *et al.*, 2003), en utilisant le laser femtoseconde infrarouge haute énergie / basse fréquence décrit au chapitre 2. Les échantillons étudiés sont des quartz naturels associés à des allanites (minéraux riches en terres rares) provenant de la carrière de talc-chlorite de Trimouns (Ariège, France).

### V.1.2 Résultats et discussion

L'étude pétrographique et microthermométrie des inclusions met en exergue l'homogénéité des sels majeurs présents dans le fluide piégé. Les inclusions se présentent sous une forme triphasée pour la plupart (liquide, gaz et un cube d'halite). Une température eutectique mesurée à environ  $-70^{\circ}\text{C}$  indique la présence d'hydrates métastables de calcium. La disparition d'un hydrate à  $-52^{\circ}\text{C}$  indique la présence d'une quantité importante de calcium et de sodium dans la solution. Une température de fin de fusion de glace à  $-40,5^{\circ}\text{C}$  et une température d'homogénéisation de l'halite à  $130^{\circ}\text{C}$  permettent de déduire les concentrations de Na et Ca par résolution graphique (figure 3). La concentration de NaCl (11,1% poids) a été utilisée comme standard interne pour le calibrage des données LA-ICP-MS.

L'ablation laser des inclusions n'a pas montré d'ablations catastrophiques, pourtant fréquentes lors de l'ablation d'inclusions effectuées en utilisant la méthode d'ouverture directe. Les concentrations élémentaires qui ont pu être mesurées s'étalent sur 6 ordres de grandeur (100000 ppm pour des éléments comme le calcium, 0,15 ppm pour le Néodyme). Les limites de détections sont très basses, notamment sur les terres rares (La et Nd), descendant jusqu'à 0,01 ppm sur une inclusion de grande taille.

L'analyse par ablation laser ICP-MS a montré qu'il existe une hétérogénéité dans ces inclusions au niveau de la composition en terres rares. Cette hétérogénéité n'a pas été détectée par des méthodes d'analyses traditionnelles (pétrographie ou microthermométrie).

### **V.1.3 Conclusion**

Cet article est une première approche visant à évaluer l'efficacité d'un laser infrarouge femtoseconde pour l'analyse d'inclusions fluides par ablation laser ICP-MS. En appliquant une méthode d'analyse validée par la littérature, nous avons été en mesure de calculer des concentrations élémentaires *in situ* sur 6 ordres de grandeur. Ces résultats sont conformes aux données microthermométriques, et les limites de détections obtenues sont tout à fait comparables à des analyses effectuées avec des lasers nanoseconde traditionnels. Le laser femtoseconde a pu produire des analyses reproductibles d'ablations laser sur des inclusions naturelles, en limitant les ablations catastrophiques, fréquentes lors d'analyses avec des lasers nanoseconde.

### **V.2: Article 2**

## **Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (LA-ICP-MS) of Fluid Inclusions: Method Evaluation.**

Courtieu Clément<sup>1,2</sup>, Guillaume Damien<sup>1,2\*</sup>, Salvi Stefano<sup>1,2</sup>, Poitrasson Franck<sup>1,2</sup>, Freydier Rémi<sup>3</sup>, Chmeleff Jérôme<sup>1,2</sup>.

**(Submitted to Geostandard and Geoanalytical Research)**

<sup>1</sup> Université de Toulouse; UPS (OMP) LMTG; 14 Av Edouard Belin, F-31400 Toulouse, France.

<sup>2</sup> CNRS ; LMTG ; F-31400 Toulouse, France.

<sup>3</sup> Laboratoire HydroSciences Montpellier - Université Montpellier 2 - Case MSE, Place Eugene Bataillon, F - 34095 MONTPELLIER CEDEX 5 France

**\*Corresponding author: damien.guillaume@lmtg.obs-mip.fr**

**phone: 0033 5 61 33 26 60**

**fax: 0033 5 61 33 25 60**

### **Key word**

**Femtosecond laser ablation, LA-ICP-MS, fluid inclusions, trace elements, REE**

### **Abstract**

This study aims to evaluate the use of an infrared femtosecond laser instead of regular Nd:YAG or Ar:F nanosecond lasers for laser ablation measure of fluid inclusions. A femtosecond Ti:Sapphire 800 nm laser ablation system (Amplitude Technology Pulsar 10) coupled to an ICP-MS (Perkins-Elmer Elan 6000) was used to analyse the solutions contained in fluid inclusions present in a quartz crystal from the Trimouns (Ariège, France) talc-chlorite deposit. Before ablating the inclusions, we performed petrographic and microthermometric studies and calculated Na concentrations to be used as internal standard. NIST 610 was used as external standard. With this protocol, we could measure the concentration of a wide range of elements in the fluid, including major cations and anions (e.g., Na, Ca, K, Cl), minor elements (e.g., Li, Mg) and REE (La, Nd). We were able to measure a very large range of concentration within a single analysis: from 10% m/m for major elements to about 0.5  $\mu\text{g.g}^{-1}$



for the Rare-Earth Elements (La). Compared to typical laser ablation of fluid inclusions using a nanosecond laser, we did not witness catastrophic ablation that could have led to the loss of the content of the inclusion.

## **Introduction**

Fluids are known to be one of the most effective ways to transport chemical elements in the upper and lower part of the earth crust. Fluid inclusions trapped in minerals are actual samples of these paleofluids (Roedder, 1984). Fluid inclusions are small cavities inside which fluids (in their liquid, vapour or supercritical form) have been trapped, either during growth of a mineral, creating primary and/or pseudosecondary fluid inclusions, or after its growth, creating secondary fluid inclusions (Bodnar, 2003b). A single crystal can trap different fluids that were present during or after crystal growth, leading to the formation of many different fluid inclusions assemblages (FIA), each one recording a single fluid-trapping event. Assuming that fluid inclusions preserve the physical and chemical characteristics of the trapped fluid (Roedder, 1984), it is therefore important to make punctual studies of fluid inclusions rather than global analyses, in order to discriminate among fluids trapped during different events.

Laser-ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry (LA-ICP-MS) is now an available and cost-efficient technique for in situ analysis of diverse geological samples, and since the first LA-ICP-MS analysis performed on fluid inclusions (Shepherd and Chenery, 1995), many studies have used this technique coupled with microthermometric measures to quantify the concentration of both major and minor elements in paleofluids (Appold *et al.*, 2004; Audetat and Pettke, 2003; Gagnon *et al.*, 2004; Graupner *et al.*, 2005; Hanley *et al.*, 2005; Rusk *et al.*, 2004; Stoffel *et al.*, 2004; Ulrich *et al.*, 2002a). The analytical method and issues have been recently summarised in comprehensive reviews (Gagnon *et al.*, 2003; Heinrich *et al.*, 2003). The great majority of these studies used a commercial nanosecond laser emitting in the UV frequency, e.g., the neodymium-doped yttrium-aluminium garnet laser (Nd-YAG) that emits at 266 nm (Appold *et al.*, 2004; Gagnon *et al.*, 2004; Graupner *et al.*, 2005) and at 213 nm (Stoffel *et al.*, 2004), or the argon-fluor laser (Ar:F) that emits at 193 nm (Audetat and Pettke, 2003). The method has had several improvements since 1995, for instance, more effective ablation procedures aimed at preventing cracking of the host crystal during the ablation, such as stepwise drilling, consisting in ablating the sample with an increasing laser spot size (Heinrich *et al.*, 2003), and

traverse opening (Gagnon *et al.*, 2003). Other changes include the use of helium as a carrier gas, and development of dynamic reaction cells to improve signal-to-noise ratio on elements such as potassium and calcium (Günther *et al.*, 2001). Likewise, laser technologies have greatly improved in the past decade. Most notably, femtosecond laser systems are becoming widely used in metallurgic or medical sciences. One of the main characteristics of ultra-fast lasers is their quasi-athermal ablation behaviour, as most of the laser energy is converted to kinetic energy rather than heat (Russo *et al.*, 2002). This prevents fluid inclusions to experience a thermal shock during the opening procedure. Conversely, nanosecond pulses can cause substantial plasma-sample interactions, inducing greater fractionation effects at the ablation spot (Poitrasson *et al.*, 2003). In the past years, femtosecond laser ablation systems are finding applications in the earth sciences. Recent usages include 3D modelling of fluid inclusions (Stoller *et al.*, 2007) and laser ablation ICP-MS of melt inclusions (Borisova *et al.*, 2006).

This study aims to test the analytical method of coupled microthermometry - LA-ICP-MS detailed in (Heinrich *et al.*, 2003) using a commercial femtosecond titanium-doped sapphire (Ti:sapphire) 800 nm (near-infrared) laser ablation system (Amplitude Technology).

## **Instrumentation**

Microthermometric studies were conducted using a Linkam THMSG 600 Stage, effective between -192°C and +600°C, linked to an Olympus BX51 microscope with 4 optical objectives (x4, x10, x40 and x100) and a spinning x2 magnifying lens. The microscope is equipped with a digital camera linked to a PC computer. The microthermometric stage was calibrated using synthetic H<sub>2</sub>O fluid inclusions of critical density and natural H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> inclusions from Camperio, Central Alps (Mullis *et al.*, 1994; Poty and Stalder, 1974). Calibration has been performed using -56.6°C, 0.0°C, 31.0°C and +374.0°C. The analytical error was 0.2°C near or below room temperature, and 1.0°C for high-temperature phase transitions.

Laser ablations were performed using a commercial femtosecond Ti:sapphire laser (Amplitude Technologies Pulsar 10) producing a 800 nm (IR) 50 fs pulse with a gaussian energy distribution. The ablation cell was built in our laboratory, and has an internal volume of 2.3 cm<sup>3</sup> (sample holder diameter: 15 mm, height: 13 mm). This volume was kept to a minimum in order to improve the signal-to-noise ratio, as indicated by Heinrich *et al.* (2003).

The ablation cell is mounted on the X-Y-Z mechanical stage of an Olympus BX51 microscope, which is equipped with x4, x10, x50 lens for optical viewing and an x15 Ealing objective for the ablation procedure. The latter objective delivers 17% of the original laser energy. During the analyses, the cell is flushed with a constant 1.0L/min helium gas flow which mixes with Argon upon exiting the cell. The carrier gas transports the ablated material to a Perkins-Elmer Elan 6000 quadrupole ICP-MS. Differently from the setup described in Günther *et al.* (2001), our machine is not equipped with a Dynamic Reaction Cell.

## ***Experimental and analytical protocol***

In the following paragraphs, we indicate our experimental protocol adapted from the one described by Heinrich *et al.* (2003) for the nanosecond system. This protocol is divided into three main parts: 1) petrologic and microthermometric study of fluid inclusions, 2) laser ablation ICP-MS of both samples and standards and 3) data reduction, leading to determination of the chemical composition of the fluid inclusion.

The first step consisted in carrying out detailed petrography of all samples and fluid inclusion assemblages (FIA). We then performed microthermometric analyses on a large number of fluid inclusions. We collected temperature data on final ice melting ( $T_{m_{ice}}$ ) and halite homogenization ( $T_h$ ), in order to quantify the weight percentage of major salts in solution. The concentration of Na obtained by microthermometry was used as internal standard for data reduction.

Because LA-ICP-MS analyses are destructive, they were performed last. We analysed thirty-one fluid inclusions, using NIST 610 as external standard. We selected a limited number of elements to analyse, to maximize trace-elements detection: twelve inclusions (inclusions FI01 to FI12) were analysed for  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{K}$ ,  $^{42}\text{Ca}$ ,  $^{44}\text{Ca}$  and  $^{139}\text{La}$ .  $^{142}\text{Nd}$  was added to the analysis of the second batch of nineteen inclusions (inclusions FI13 to FI31). Each mass was measured by the Elan 6000 ICP-MS. Due to the lack of reaction cell in the machine we could not use the most abundant isotope of calcium ( $^{40}\text{Ca}$ ). Therefore, we selected two less abundant isotopes (42 and 44) to quantify calcium concentrations. Values for both isotopes were compared to validate the result. Each mass was measured for a dwell time of 10 ms, and the complete analysis lasted about a hundred seconds (more than 800 replicates). The fluid inclusions were opened by direct ablation with a constant spot size

of about 15  $\mu\text{m}$  width. A typical ablation run consisted on ablating three times the external standard, one or two times the host mineral, then eight to ten fluid inclusions and then again three times the external standard. Ablation procedures and conditions are summarized in Table 1.

The inclusion's signal was integrated and corrected by subtracting both the ICP-MS noise and the host mineral signal, leading to a matrix-corrected signal of every element studied in the fluid (major: Cl, Na, Mg, Ca, K; minor: Li, Mg; trace: La, Nd). With this matrix-corrected signal, we performed area integration for every element measured by the ICP-MS by summing the counts during the entire signal produced by the fluid inclusion. Every element is then compared to the internal standard, Na. Knowing the concentration of the studied elements in the external standard we were able to calculate the concentration of every element using equation 1.

$$[C]_{FI} = \left( \frac{C}{Na} \right)_{FI} / \left( \frac{C}{Na} \right)_{std} \times \left( \frac{[C]}{[Na]} \right)_{std} \times [Na]_{FI} \quad \text{eq. 1}$$

where [C] stands for concentration ( $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) of element C; C/Na is the area ratio of element C to Na; [C]/[Na] refers to concentration ratio of element C over Na. *FI* and *std* stand for “in the fluid inclusion” and “in the external standard” (*i.e.* NIST SRM 610), respectively.

We assumed that the analytical error on every signal is equal to  $\sqrt{N}$ , where N is the sum of matrix-corrected replicates during the entire signal (*i.e.* the total-background and matrix-corrected area covered by the fluid inclusion signal). We also assumed a 1% relative error on the certified value of NIST 610 SRM (Pearce *et al.*, 1997), and an 11% error on the concentration of Na obtained from microthermometry. Every error has been propagated through eq. 1 for data reduction. Limits of detection were defined as three time the standard deviation of the background signal divided by the sensibility of the signal, as stated in (Longerich *et al.* (1996).

### **Sample description and fluid inclusions petrography**

For this study, we chose a single pure-quartz crystal from the Trimouns talc-chlorite deposit (Ariège, France) (figure 1). This quartz is associated with a large allanite crystal

(Ca<sub>1.11</sub> Ce<sub>0.43</sub> Nd<sub>0.24</sub> La<sub>0.19</sub> Pr<sub>0.05</sub> Sm<sub>0.03</sub> Gd<sub>0.02</sub>)(Al<sub>2.04</sub> Fe<sub>0.74</sub> Mg<sub>0.14</sub>) Si<sub>3.02</sub>O<sub>12</sub>(OH) (De Parseval *et al.*, 1997). It was cut into doubly polished slices, 400 to 500  $\mu\text{m}$  thick.

At room temperature, all fluid inclusions contain liquid H<sub>2</sub>O and a vapour, plus a single cube of halite (figure 2). Few fluid inclusions also contain a calcite crystal. Halite is interpreted to have crystallised after the inclusions were trapped, i.e. to be a daughter mineral, whereas calcite is most likely a trapped phase. Fluid inclusions are randomly distributed inside the sample *i.e.* no visible plan or fracture could be observed. Most fluid inclusions ranged in size from 40 to 200  $\mu\text{m}$ , with an average size of 60  $\mu\text{m}$ . They show very similar solid-liquid-gas volume ratios, suggesting that they form a single fluid inclusion assemblage. Based on the above observations, we suggest that the primary fluid inclusions in our sample represent a single fluid event.

## **Results and discussion**

### **Microthermometric data**

Low-temperature phase relations were investigated before heating the inclusions to maximize the amount of information obtained because of the risk of decrepitation. During freezing runs, fluid inclusions were initially cooled to at least -100°C. Nucleation of ice and hydrates occurred at about -95°C, or soon after the beginning of reheating. On warming up, first melting was observed around -70°C. Upon further heating, we could see the melting of a hydrate at about -52°C. Analysed light enabled us to witness melting of two different phases (a birefringent and a non birefringent one) near -40°C. When heating above room temperature, halite dissolved near 130°C. Upon further heating, the inclusions decrepitated. As a result, we could not measure the final liquid-vapour homogenisation temperature.

Based on the above observations, we estimate the eutectic temperature of the system to be -70°C. The phase that melted at -52°C was probably antarticite (CaCl<sub>2</sub>+6H<sub>2</sub>O), whereas ice and an uncharacterized hydrate (maybe a magnesium hydrate) melted nearly simultaneously at -40.5±0.8°C. Homogenization temperature of halite is 130±5°C.

The eutectic temperature (-70°C), the melting temperature of antarticite (-52°C) and the very low ice melting temperature (-40°C) lead us to approximate the salt system trapped in the inclusions to CaCl<sub>2</sub>-NaCl-H<sub>2</sub>O. The phase diagram of this system was used graphically as described by William-Jones and Samson (1990) to estimate NaCl concentration. Since the

hydrohalite dissociation is a very metastable reaction, this method only uses the ice and halite melting temperatures. Figure 3 shows the temperature and composition path followed by the inclusion during heating. Complete dissolution of antarticite occurs at the ternary eutectic ( $-52^{\circ}\text{C}$ ). Upon further heating, the fluid composition follows the  $\text{H}_2\text{O}$ -hydrohalite cotectic and ice keeps melting until reaching point A, the final ice melting temperature ( $-40.5\pm 0.8^{\circ}\text{C}$ ). Here the fluid composition leaves the cotectic across the stability field of hydrohalite, heading towards the composition of hydrohalite (60% NaCl) until reaching the final halite melting ( $130^{\circ}\text{C}$ ). Point B represents the composition of the trapped fluid. From this composition point we calculated a NaCl concentration of  $11.1\pm 1.2$  % m/m (C), corresponding to a Na concentration of  $4.36\pm 0.48$  % m/m. This value was used as the internal standard for LA-ICP-MS data reduction. This technique can also provide the concentration of  $\text{CaCl}_2$  in the fluid, which was calculated at  $25\pm 3\%$ . However, we did not choose to use calcium as an internal standard because of the presence of calcite crystals found in some inclusions, which could add a significant amount of Ca to the laser ablation signal of these fluid inclusions.

## LA-ICP-MS

Typical LA-ICP-MS studies of fluid inclusions use the stepwise opening technique (starting the ablation with a very little ablation spot, usually below  $10\ \mu\text{m}$ , and increasing it during the ablation to match the size of the inclusion) to prevent thermal and mechanical shock that could lead to the loss of the inclusion content. One of the main characteristics of femtosecond laser is to greatly diminish the thermal effects experienced by the sample during the ablation procedure. This prevents boiling and overpressure, which are the causes for sample explosion. Thus, we could use a direct opening technique with a constant-diameter laser beam. Laser power was set at  $0.7\ \text{mJ}$  per pulse, and repetition rate was  $10/3\ \text{Hz}$ . The Ealing objective delivers only 17% of the energy, reducing it to about  $0.120\ \text{mJ}$  per pulse. Due to the Gaussian energy distribution, the  $15\ \mu\text{m}$  laser beam produced ablation craters with diameters from  $20$  to  $25\ \mu\text{m}$  (fig. 4). The craters showed the typical shape of a femtosecond laser ablation crater, *i.e.* no rim at the edge of the crater nor walls covered with ripples (Poitrasson *et al.*, 2003). No quartz explosion was witnessed during our ablation tests in synthetic quartz, nor during ablation of fluid inclusions (about two hundred measures of about ninety seconds each). As a result, we accepted infrared femtosecond laser-ablation systems as a proper ablation method, even for IR-absorbing materials such as quartz.

The NIST 610 reference glass showed a very linear behaviour during the analysis (fig 5a). Table 2 summarize the element ratios in the NIST, normalized to Na as internal standard, and the fractionation coefficient, also normalized to Na. Fractionation indexes were relatively constant during the analysis, typically from 0.9 to 1.1 for almost every studied element, except for K and Cl. The latter element had a fractionation index of 0.79 for the analyses of inclusions FI01 to FI12, and of 1.69 for those of inclusions FI13 to FI31. The fractionation indexes for K were 0.80 and 1.04, respectively, for these two inclusion groups. Even if 1.04 is a good index, it has an error of 16.94%, unlike the other elements which are closest to 2 to 3%. The element ratios for those two elements were also clearly not as good as those for the other elements. The Cl signal is barely visible on the LA-ICP-MS analysis, and most of it is perturbed by the ICP-MS background signal. That leads to a negative concentration of Cl. Hence, chlorine concentrations were not reported in table 3. K signal is above ICP-MS background but K/Na ratios in the NIST SRM 610 is very variable, leading to great errors on this element too. This can be explained by 1) the relatively low concentration of K and Cl in the NIST SRM 610: respectively 490 and 470  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , according to (Pearce *et al.*, 1997). 2) Cl is very difficult to analyse using an ICP-MS, because of a high ionization potential (Günther *et al.*, 1998).  $^{39}\text{K}$  is perturbed by the  $^{38}\text{Ar} - \text{H}$  mass, which can be negligible in the case of a very concentrated sample, but far more critical with a low K-concentration sample like NIST SRM 610. By the way, signal-to-noise ratio of K is very high, so perturbation of  $^{39}\text{K}$  mass is not really an issue. The other elements show a very stable fractionation index and elemental ratio during the two analyses.

To check the matrix pollution on the analyses, we ablated the host quartz, in areas devoided of inclusions. By performing a background-correction of the signal, we were able to verify that every studied element is in non-measurable concentration within the crystal. Figure 5b shows that only the  $^{29}\text{Si}$  signal arises from the background signal. Some  $^{139}\text{La}$  or  $^{143}\text{Nd}$  spikes are visible, which turn out to be ICP-MS noise after subtracting the ICP-MS background from the raw matrix signal. The quartz showed a non polluted signal on each studied element during all matrix ablations; therefore, we assumed that the matrix was homogeneous in every ablation zone.

Figures 5c, 5d are typical time-resolved LA-ICP-MS spectra of fluid inclusions. The three main parts of the signal are clearly visible:

- 1. ICP-MS background which is only the total count per mass recorded by the ICP-MS when no ablated material is brought by the gas. Signal is about 80 to 100 replicates.

- 2. matrix signal, marked by an abrupt increase in the Si signal, which slightly diminishes during time, followed by the breach of the inclusion.
- 3. fluid inclusion signal. When the fluid is released from the inclusion, the ICP-MS record an strong signals for a range of elements (e.g., Na, K or Ca) which are the major salts presents in the inclusion, as well as smaller spikes, corresponding to minor elements (e.g., Li or Mg), and traces (e.g., La or Nd). Signal length is mainly controlled by the size and the chemical composition of the inclusion. As a result, it varies from 60 to more than 160 replicates for the biggest inclusions.
- 4. fluid inclusion signal is then followed by another transient signal of the matrix.

The concentration of each element measured in the inclusion with the associated error is summarized in table 3 and plotted in figure 6. As stated before, Na has been used as an internal standard for data reduction, explaining why the concentration and the associated error of 11% for this element (calculated from the microthermometric data) are constant in every inclusion. Errors for other elements vary from 11.7% for major elements to 35% for the REE. Those errors are mainly controlled by two different factors. Errors on major elements like Ca or K are dictated by the systematic error on microthermometric measurements, and therefore the errors on sodium concentration. Whereas errors on low-concentration elements like La or Nd are controlled by the Poisson counting statistic ( $\sqrt{N}$ ).

Limits of detection for major and minor cations and the two REEs are summarised in table 3. Those data are in good agreement with the data published by Heinrich *et al.* (2003), for example LOD of La has been measured between 0.06 to 1.3  $\mu\text{g/g}$ , compared to the 0.2  $\mu\text{g/g}$  outlined by Heinrich *et al.* (2003).

We used a simplified salt system to estimate the concentration of the internal standard. ICP-MS data (table 3) are consistent with sodium and calcium being the two main salts in the fluid. We also detect about 1% m/m K, and lower concentration of two minor cations, magnesium and lithium. Absolute values may not be entirely accurate due to the approximation of the salt system, but relative abundance between elements can be carried out of the data. Calcium shows a high variability between the studied inclusions, probably due to the presence of calcite crystals heterogeneously trapped in some inclusions. Although we measured 42 and 44 Ca (isotopes with very low abundances), signals were well above limits of detection and the calculations of Ca concentration using both 42 and 44 isotopes lead to very close results in each single inclusion. K, Mg and Li also show a large scatter in their concentrations, and no correlation between major and minor brines is observed. Rare Earth



Elements were detected in some inclusions as low as 0.5 ppm, but some inclusions (i.e. FI 13) did not have any REE signal, despite very low LOD. Once again, there is no correlation between the REE, nor the REE and the other elements.

We assume that fluid inclusions have recorded at least two highly concentrated brines, one with La and Nd, and another without any. Also, those fluids show an internal variation of the major salts, although the microthermometric data could not lead us to such an interpretation.

## **Conclusions**

We used a valid analytical method of laser ablation-ICP-MS study of fluid inclusions, using a commercial IR femtosecond Ti:sapphire laser. We measured major, minor and trace elements in a natural sample, in a concentration range from about 10% m/m to 0.25  $\mu\text{g.g}^{-1}$  with errors and limits of detection comparable to previous studies using Nd:YAG or Ar:F lasers. Furthermore, we witnessed no catastrophic opening of inclusion using an infrared light emitting laser. We are able to distinguish two types of inclusions, which was not possible using only microthermometry: some inclusions, for example FI13 showing no REE in the fluid, and some other inclusions (FI04 and FI25) which have a REE concentration of 0.5 to 8  $\mu\text{g.g}^{-1}$  of La and Nd. But those two types of inclusions do not have a different composition of major brines, the only clear difference is the presence of REE or not. The significant variation of Ca or any other element content is not correlated to the presence or not of REE.

Femtosecond laser ablation systems are designed for LA-ICP-MS of fluid inclusions, and can be applied to the study of ore deposits. Limits of detection as low as 1  $\mu\text{g.g}^{-1}$  can be very useful to trace the mobility of mineralizing fluids, trapped in fluid inclusions.

## **Acknowledgements**

The authors would like to thank Ph. de Parseval for providing the Quartz-Allanite sample, and J.-C. Harrichoury and A. Castillo for the creation of the ablation cell. T. Pettke and an anonymous reviewer are greatly thanked for their very insightful comments which greatly improved the quality of the paper.

## References

- Appold, M. S., Numelin, T. J., Shepherd, T. J., and Chenery, S. R., 2004. Limits on the Metal Content of Fluid Inclusions in Gangue Minerals from the Viburnum Trend, Southeast Missouri, Determined by Laser Ablation ICP-MS. *Economic Geology* **99**, 185-198.
- Audetat, A. and 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). *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 97-121.
- Bodnar, R. J., 2003a. Interpretation of Data from Aqueous-Electrolyte Fluid Inclusion. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), *Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada.
- Bodnar, R. J., 2003b. Introduction to Fluid Inclusions. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), *Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada.
- Borisova, A. Y., Pichavant, M., Polve, M., Wiedenbeck, M., Freydier, R., and Candaudap, F., 2006. Trace element geochemistry of the 1991 Mt. Pinatubo silicic melts, Philippines: Implications for ore-forming potential of adakitic magmatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**, 3702-3716.
- De Parseval, P., Fontan, F., and Aigouy, T., 1997. Composition chimique des minéraux de terres rares de Trimouns (Ariège, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* **324, série II a**, 625-630.
- Gagnon, J. E., Samson, I. M., and Fryer, B. J., 2003. LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), *Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada.
- Gagnon, J. E., Samson, I. M., Fryer, B. J., and Williams-Jones, A. E., 2004. The composition and origin of hydrothermal fluids in a NYF-type granitic pegmatite, South Platte district, Colorado: evidence from LA-ICP-MS analysis of fluorite- and quartz-hosted fluid inclusions. *Canadian Mineralogist* **42**, 1331-1355.
- Graupner, T., Brätz, H., and Klemd, R., 2005. LA-ICP-MS micro-analysis of fluid inclusions in quartz using a commercial Merchantek 266 nm Nd:YAG laser: a pilot study. *European Journal of Mineralogy* **17**, 93-102.
- Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R., and Heinrich, C. A., 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation-inductively coupled plasmamass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**, 263-270.
- 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 *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **16**, 1085-1090.
- Hanley, J. J., Pettke, T., Mungall, J. E., and Spooner, E. T. C., 2005. The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800[deg]C: A laser ablation ICP-MS pilot study of synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**, 2593-2611.
- Heinrich, C. A., Pettke, T., Halter, W. E., Aigner-Torres, M., Audetat, A., Gunther, 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**, 3473-3497.

- Longerich, H. P., Jackson, S. E., and Gunther, 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.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**, 2239-2267.
- Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R., and Chenery, S. R., 1997. A compilation of news and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter* **21**, 115-144.
- Poitrasson, F., Mao, X., Mao, S. S., Freydier, R., and Russo, R. E., 2003. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Analytical chemistry* **75**, 6184-6190.
- Poty, B. and Stalder, H. A., 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* **54**, 717-752.
- Roedder, E., 1984. *Fluid Inclusions*. Mineralogical Society of America.
- Rusk, B. G., Reed, M. H., Dilles, J. H., Klemm, L. M., and 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. *Chemical Geology* **210**, 173-199.
- Russo, R. E., Mao, X., Gonzalez, J. J., and Mao, S. S., 2002. Femtosecond laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **17**, 1072-1075.
- Shepherd, T. J. and Chenery, S. R., 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **59**, 3997-4007.
- Stoffel, B., Wilkinson, J. J., and Jeffries, T. E., 2004. Metal Transport and Deposition in Hydrothermal Veins Revealed by 213nm UV Laser Ablation Microanalysis of single Fluid Inclusions. *American Journal of Science* **304**, 533-557.
- Stoller, P., Kruger, Y., Ricka, J., and Frenz, M., 2007. Femtosecond lasers in fluid inclusion analysis: Three-dimensional imaging and determination of inclusion volume in quartz using second harmonic generation microscopy. *Earth and Planetary Science Letters* **253**, 359-368.
- Ulrich, T., Golding, S. D., B.S., K., Zaw, K., and Taube, A., 2002. Different mineralization styles in a volcanic-hosted ore deposit: the fluid and isotopic signatures of the Mt Morgan Au-Cu deposit, Australia. *Ore Geology Reviews* **22**, 61-90.

## Tables

Laser	Ti:sapphire Pulsar 10
Wavelength	800 nm (IR)
Pulse duration	50 fs
Ablation rate	3.333 Hz
Output energy	10 mJ
Effective energy	~ 0.12 mJ
Spot size	15 $\mu\text{m}$
Crater Size	~25 $\mu\text{m}$
Energy to sample	24.4 J/cm <sup>2</sup>
Carrier gaz flow	1.0 L/min He
dwelt time	10 ms per mass
Ablation cell volume	2.3 cm <sup>3</sup>

Table 1: Analytical parameters of the Elan 6000 ICP-MS, carrier gas and laser-ablation devices.

Elements	<sup>7</sup> Li	<sup>24</sup> Mg	<sup>29</sup> Si	<sup>35</sup> Cl	<sup>39</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>139</sup> La	<sup>142</sup> Nd
NIST 610-1	1.00	0.94	0.99	0.97	0.74	0.98	1.00	1.02	n/a
NIST 610-2	1.00	0.79	0.90	0.75	0.81	0.89	0.88	0.90	n/a
NIST 610-3	1.01	0.99	0.96	0.80	1.01	0.92	0.92	0.96	n/a
NIST 610-4	0.98	0.89	0.92	0.64	0.66	0.85	0.84	0.91	n/a
NIST 610-5	0.90	0.91	1.09	1.40	1.09	1.03	1.13	0.97	0.97
NIST 610-6	0.96	0.89	1.08	1.42	0.94	1.01	1.12	0.98	1.00
NIST 610-7	0.95	0.91	1.12	1.54	1.12	1.04	1.16	0.96	0.95
NIST 610-8	0.92	0.94	0.99	1.41	1.04	0.99	1.04	0.98	0.97
NIST 610-9	0.96	0.89	1.13	2.03	1.16	1.02	1.18	0.95	0.95
NIST 610-10	0.92	0.85	1.13	1.83	1.16	1.03	1.23	0.96	0.95
NIST 610-11	0.94	0.93	1.12	1.87	1.25	1.03	1.23	0.94	0.96
NIST 610-12	0.99	0.93	1.12	1.77	0.75	1.04	1.13	0.98	0.97
NIST 610-13	0.97	0.89	1.13	1.90	1.17	1.04	1.16	0.97	1.00
NIST 610-14	0.99	0.93	1.12	1.77	0.75	1.04	1.13	0.98	0.97
Average	<b>0.96</b>	<b>0.91</b>	<b>1.06</b>	<b>1.44</b>	<b>0.97</b>	<b>0.99</b>	<b>1.08</b>	<b>0.96</b>	<b>0.97</b>
RSD	3.61%	5.23%	8.09%	32.84%	20.27%	6.28%	11.65%	3.11%	2.04%

Table 2: Fractionation indexes of every studied element in the NIST SRM 610 compared to Na. n/a means the element has not been analysed for the given sample.

Sample	L17	LOD	Na23	LOD	Mg24	LOD	K39	LOD	Cs42	LOD	Cs44	LOD	La139	LOD	Nd143	LOD
F1-01	196 ± 13.5%	7.58	43600 ± 11.1%	106.1	600 ± 11.93%	3.17	16700 ± 11.8%	40.9	67000 ± 13.3%	2780	62500 ± 16.6%	1400	0.83 ± 16.64%	0.44	<LOD	<LOD
F1-02	263 ± 14.4%	37.9	43600 ± 11.1%	98.1	550 ± 11.93%	16.5	17800 ± 11.9%	177	81700 ± 13.0%	9770	72600 ± 20.4%	5850	1.46 ± 20.40%	1.09	<LOD	<LOD
F1-03	188 ± 14.0%	20.5	43600 ± 11.1%	98.2	390 ± 11.86%	6.65	10300 ± 11.9%	91	50600 ± 13.3%	5570	43500 ± 17.9%	3080	2.09 ± 16.15%	0.87	<LOD	<LOD
F1-04	171 ± 14.1%	16.8	43600 ± 11.1%	101.7	370 ± 11.88%	8.03	10800 ± 11.9%	85.8	50600 ± 13.3%	4550	43400 ± 16.2%	2920	2.09 ± 16.15%	0.87	<LOD	<LOD
F1-05	239 ± 13.4%	7.13	43600 ± 11.1%	101.1	580 ± 11.72%	2.98	14800 ± 11.8%	31.3	88500 ± 13.3%	1920	72300 ± 17.4%	1440	0.59 ± 17.36%	0.39	<LOD	<LOD
F1-06	375 ± 15.0%	108	43600 ± 11.1%	100.3	720 ± 12.15%	22.8	23900 ± 12.0%	308.7	98500 ± 14.0%	18950	124300 ± 21.5%	11500	<LOD	3.65	<LOD	<LOD
F1-07	192 ± 14.5%	26.2	43600 ± 11.1%	107.7	510 ± 11.91%	8.76	13800 ± 11.9%	116.3	60900 ± 13.6%	7010	52000 ± 23.2%	4220	0.84 ± 23.17%	1.88	<LOD	<LOD
F1-08	151 ± 15.5%	28.5	43600 ± 11.1%	104.3	620 ± 11.95%	21.0	10800 ± 12.0%	160.7	63800 ± 13.8%	11500	56700 ± 16.9%	6100	3.83 ± 16.88%	2.48	<LOD	<LOD
F1-09	177 ± 13.4%	3.65	43600 ± 11.1%	95.8	930 ± 11.68%	1.47	14600 ± 11.8%	15.3	60600 ± 13.3%	1090	58400 ± 14.0%	5270	1.70 ± 13.96%	0.22	<LOD	<LOD
F1-10	205 ± 14.7%	41.9	43600 ± 11.1%	96.0	460 ± 12.01%	24.7	12000 ± 12.0%	140	47500 ± 13.3%	8760	45700 ± 19.0%	5270	2.06 ± 19.00%	1.75	<LOD	<LOD
F1-11	211 ± 13.7%	10.8	43600 ± 11.1%	94.5	710 ± 11.74%	4.34	17800 ± 11.8%	33.8	72800 ± 13.3%	2900	68000 ± 21.9%	1615	<LOD	0.73	<LOD	<LOD
F1-12	260 ± 14.6%	48.4	43600 ± 11.1%	95.5	780 ± 11.91%	30.3	14500 ± 11.9%	188	85100 ± 13.3%	10000	77000 ± 18.5%	6179	2.67 ± 18.51%	1.68	<LOD	<LOD
F1-13	205 ± 11.7%	1.27	43600 ± 11.1%	178.6	1760 ± 11.55%	0.44	12800 ± 14.2%	3.98	87900 ± 11.3%	218	85400 ± 11.3%	253	<LOD	0.06	<LOD	<LOD
F1-14	260 ± 12.0%	4.74	43600 ± 11.1%	165.2	820 ± 11.59%	4.31	17300 ± 14.2%	14.2	100400 ± 11.3%	907	98900 ± 11.3%	817	2.31 ± 13.8%	0.2	1.90 ± 17.3%	0.3
F1-15	150 ± 12.4%	5.49	43600 ± 11.1%	165.2	610 ± 11.62%	3.25	8600 ± 14.2%	24.1	63700 ± 11.3%	1120	51300 ± 11.3%	1070	2.01 ± 14.5%	0.25	1.94 ± 18.1%	0.45
F1-16	253 ± 13.7%	21.8	43600 ± 11.1%	156.7	830 ± 11.81%	8.91	17700 ± 14.2%	91.2	87300 ± 11.3%	4132	92100 ± 11.3%	4680	<LOD	1.18	<LOD	<LOD
F1-17	105 ± 12.4%	2.94	43600 ± 11.1%	168.5	690 ± 11.59%	1.65	13400 ± 14.2%	12.5	67700 ± 11.3%	742	67600 ± 11.3%	653	<LOD	0.17	<LOD	0.2
F1-18	223 ± 12.1%	5.73	43600 ± 11.1%	168.5	1830 ± 11.57%	5.98	17700 ± 14.2%	30.8	81600 ± 11.3%	1180	80700 ± 11.3%	1024	0.53 ± 21.0%	0.25	0.78 ± 25.0%	0.59
F1-19	214 ± 12.2%	4.94	43600 ± 11.1%	160.0	690 ± 11.62%	1.65	12700 ± 14.2%	17.3	59700 ± 11.3%	1020	64600 ± 11.3%	1050	2.24 ± 14.2%	0.27	2.37 ± 17.0%	0.54
F1-20	233 ± 13.0%	15.9	43600 ± 11.1%	155.7	670 ± 11.73%	10.2	11900 ± 14.2%	110.5	71100 ± 11.3%	2160	63800 ± 11.3%	2990	<LOD	0.74	<LOD	1.6
F1-21	208 ± 12.0%	6.57	43600 ± 11.1%	152.6	630 ± 11.60%	3.55	10300 ± 14.2%	21.7	56700 ± 11.3%	728	54400 ± 11.3%	814	0.72 ± 17.7%	0.14	<LOD	0.35
F1-22	222 ± 11.9%	2.72	43600 ± 11.1%	168.6	690 ± 11.58%	0.92	11800 ± 14.2%	9.87	65600 ± 11.3%	578	68600 ± 11.3%	592	0.46 ± 18.4%	0.17	0.16 ± 38.4%	0.32
F1-23	116 ± 13.5%	6.82	43600 ± 11.1%	167.4	370 ± 11.78%	2.72	7600 ± 14.2%	38.6	51800 ± 11.3%	1650	40600 ± 11.3%	1800	8.05 ± 13.9%	0.42	8.04 ± 14.7%	0.85
F1-24	284 ± 13.2%	24.9	43600 ± 11.1%	162.1	1430 ± 11.67%	7.65	19300 ± 14.2%	97.5	111100 ± 11.4%	3560	103200 ± 11.3%	3300	2.39 ± 15.7%	1.07	2.32 ± 27.1%	1.84
F1-25	122 ± 14.3%	19.2	43600 ± 11.1%	161.1	760 ± 11.72%	4.94	21700 ± 14.2%	47.7	52400 ± 11.4%	2650	48500 ± 11.3%	2380	1.10 ± 23.3%	0.76	<LOD	1.57
F1-26	129 ± 13.0%	12.2	43600 ± 11.1%	165.5	550 ± 11.60%	12.4	8800 ± 14.2%	35.5	35400 ± 11.4%	1170	31200 ± 11.3%	1500	<LOD	0.34	<LOD	0.63
F1-27	239 ± 12.1%	4.52	43600 ± 11.1%	165.0	550 ± 11.60%	2.71	12400 ± 14.2%	19.6	73700 ± 11.3%	965	64500 ± 11.3%	879	3.37 ± 13.2%	0.29	2.38 ± 16.7%	0.59
F1-28	205 ± 12.7%	10.8	43600 ± 11.1%	148.3	590 ± 11.70%	6.37	8800 ± 14.2%	33.8	55500 ± 11.4%	1970	51600 ± 11.3%	1880	16.81 ± 12.1%	0.6	14.74 ± 13.3%	1.5
F1-29	289 ± 13.0%	68.2	43600 ± 11.1%	155.2	950 ± 11.72%	6.94	18100 ± 14.2%	52.2	124300 ± 11.4%	3160	104900 ± 11.3%	2850	<LOD	0.81	<LOD	1.88
F1-30	279 ± 13.2%	20.9	43600 ± 11.1%	156.9	780 ± 11.77%	7.65	16400 ± 14.2%	75.2	83300 ± 11.4%	3400	99500 ± 11.3%	3560	1.78 ± 21.6%	1.13	3.45 ± 23.1%	1.8
F1-31	267 ± 14.1%	25.7	43600 ± 11.1%	154.8	730 ± 11.93%	13.7	16100 ± 14.2%	153	100000 ± 11.5%	5540	97800 ± 11.3%	4620	1.22 ± 30.0%	1.05	<LOD	2.68

Table 3 (see page 164): Concentrations and limits of detection (LOD) for every studied inclusion. All values are in  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$  and the associated analytical error is in %. A blank cell means that the element has not been measured during the analysis. "-" means that the value is unusable and has not been reported. "<LOD" means that the value has been calculated, but is inferior to the associated limit of detection.

## Figures

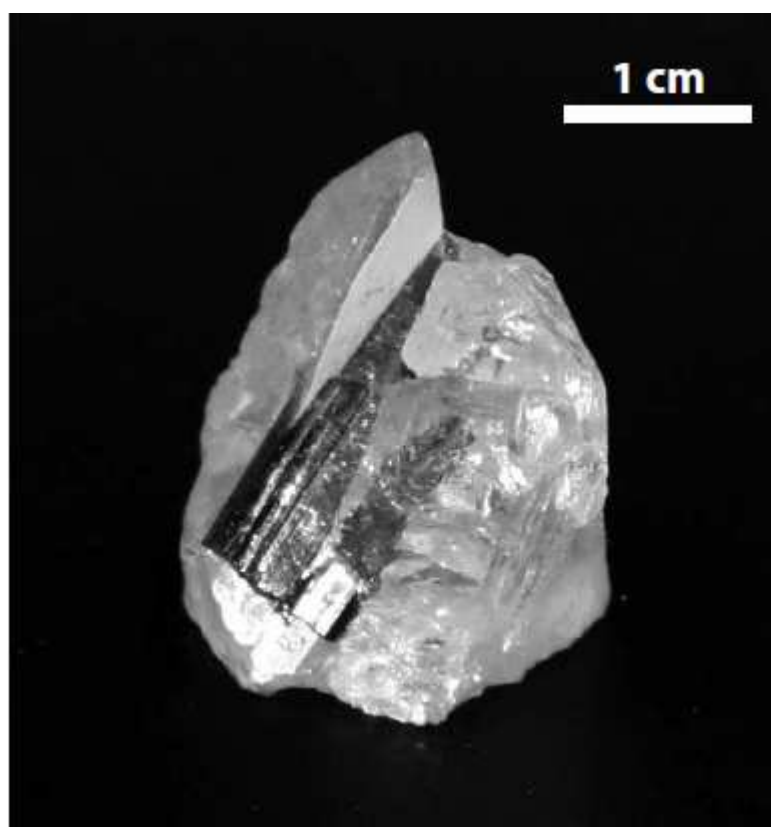


Figure 1: Natural quartz from the Trimouns talc-chlorite deposit (Ariège, France) associated with a dark allanite crystal.

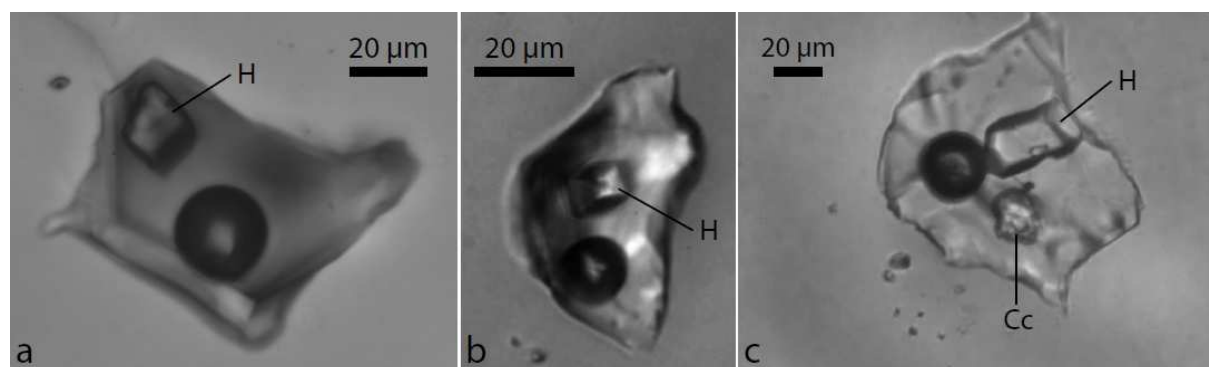


Figure 2: a, b; typical fluid inclusions containing a vapour phase, a liquid phase and a single cubic crystal of halite (H), c; another trapped solid stated as calcite (Cc) is present in few inclusions.

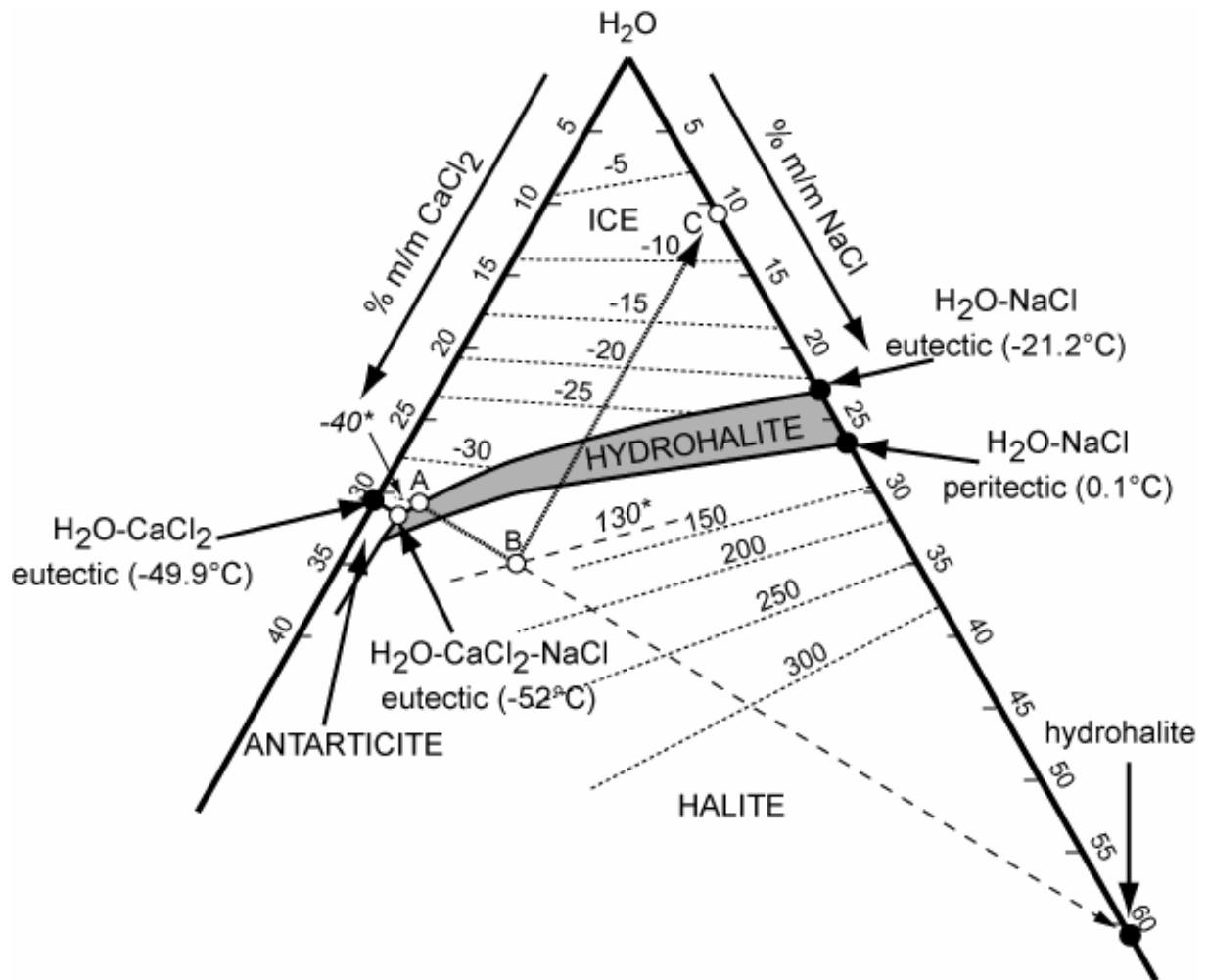


Figure 3: Truncated phase diagram for the ternary system NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O (modified from Bodnar, 2003a) b). Italic numbers with a \* stands for extrapolated data.

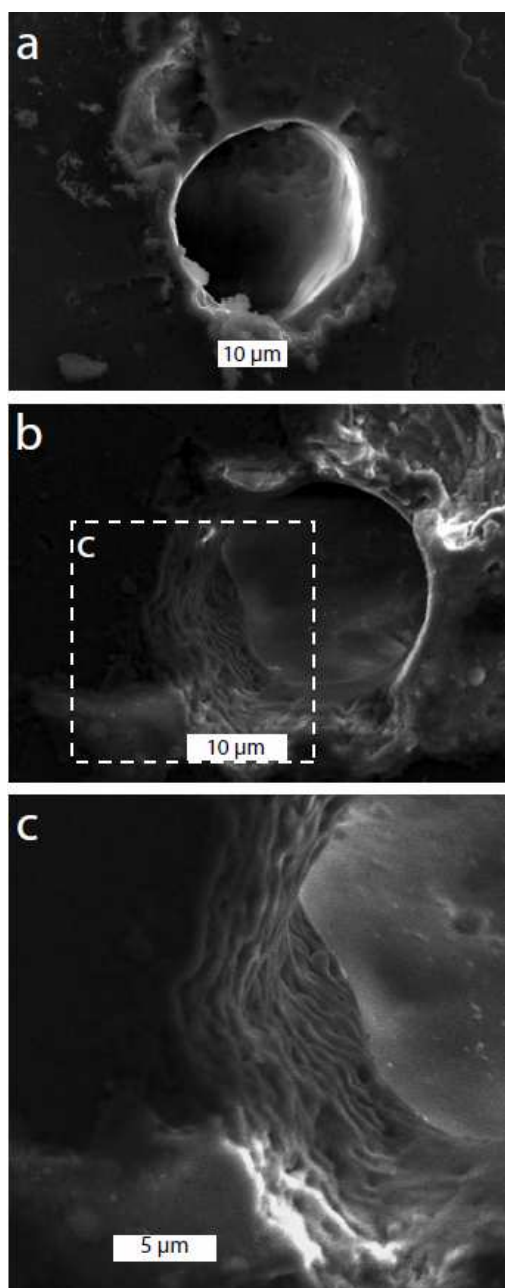


Figure 4: SEM images of femtosecond LA-ICP-MS craters: a, b; two different craters showing ejecta, c; zoom of the rim of b-crater covered with ripples.



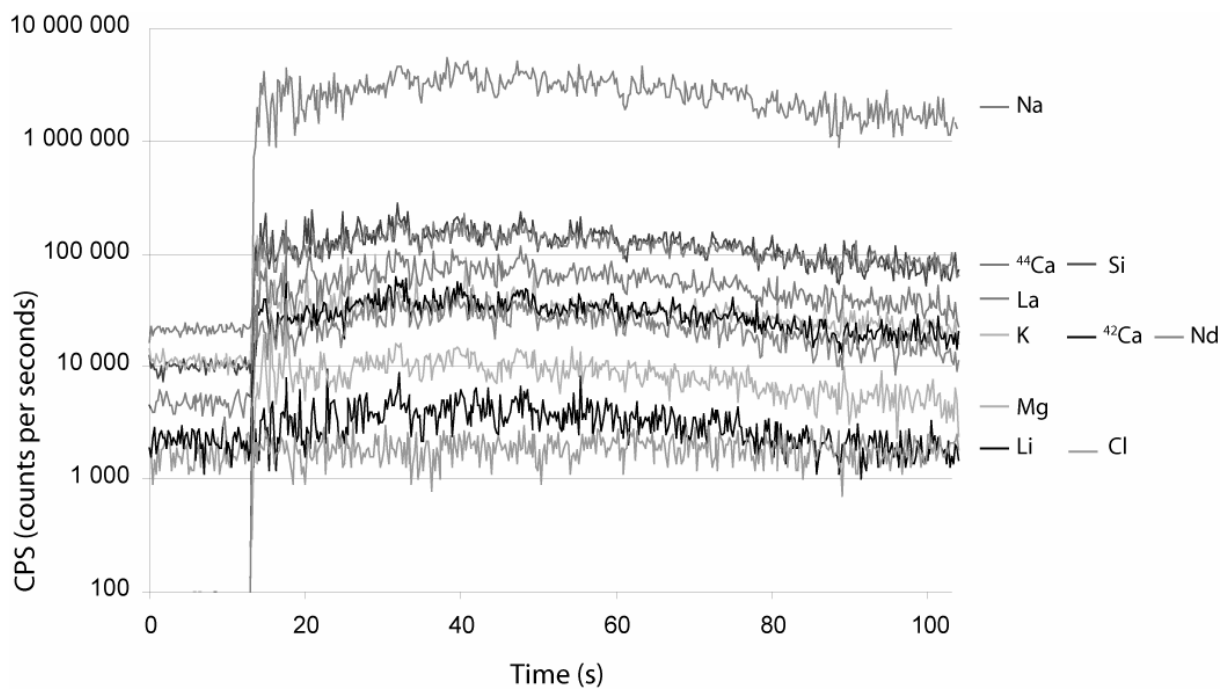


Figure 5A : Time-resolved LA-ICP-MS signal of the NIST 610 synthetic glass used as external standard

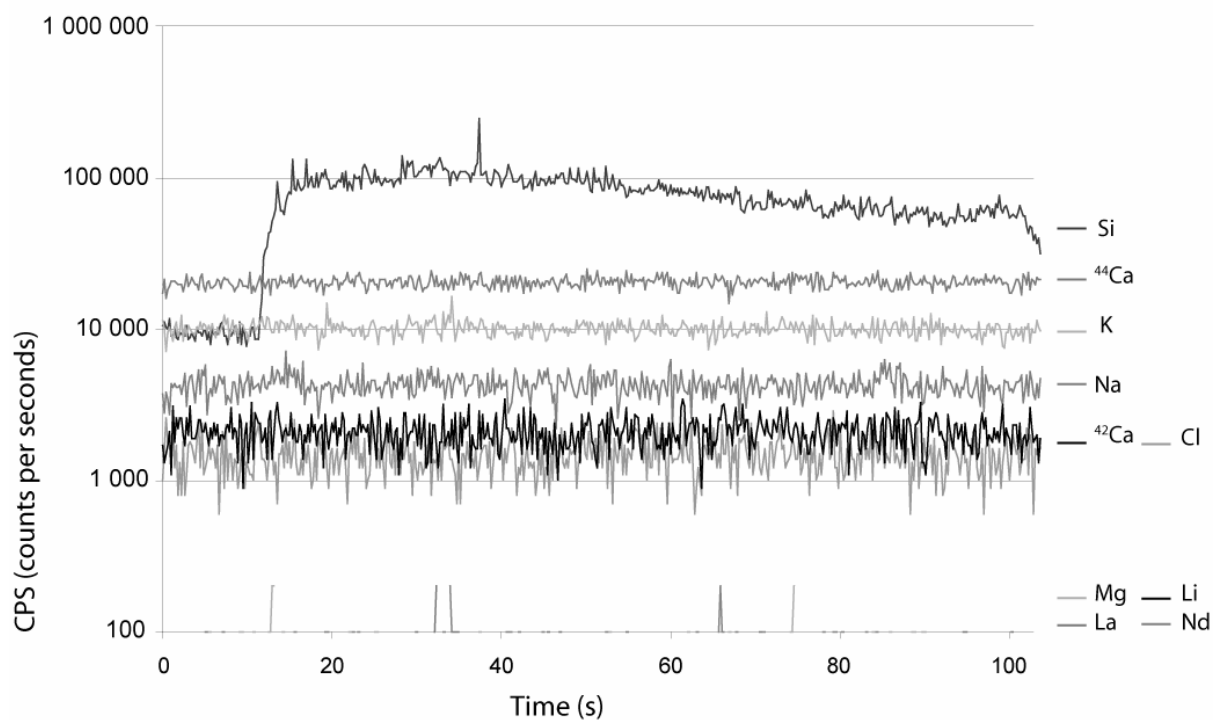


Figure 5B : Time-resolved LA-ICP-MS signal of the quartz

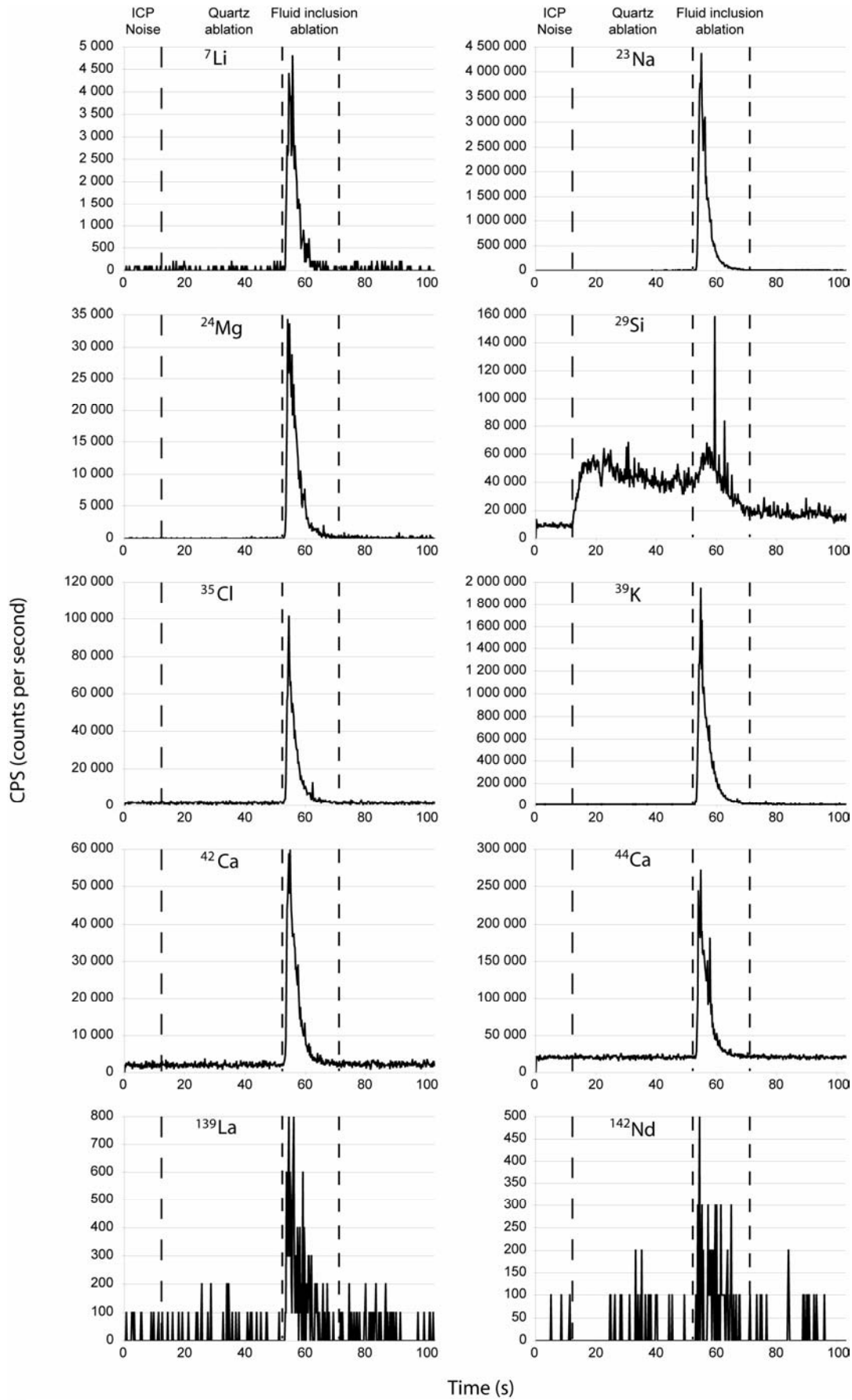


Figure 5C : Time-resolved LA-ICP-MS signal of a 60  $\mu\text{m}$  large REE-rich fluid inclusion

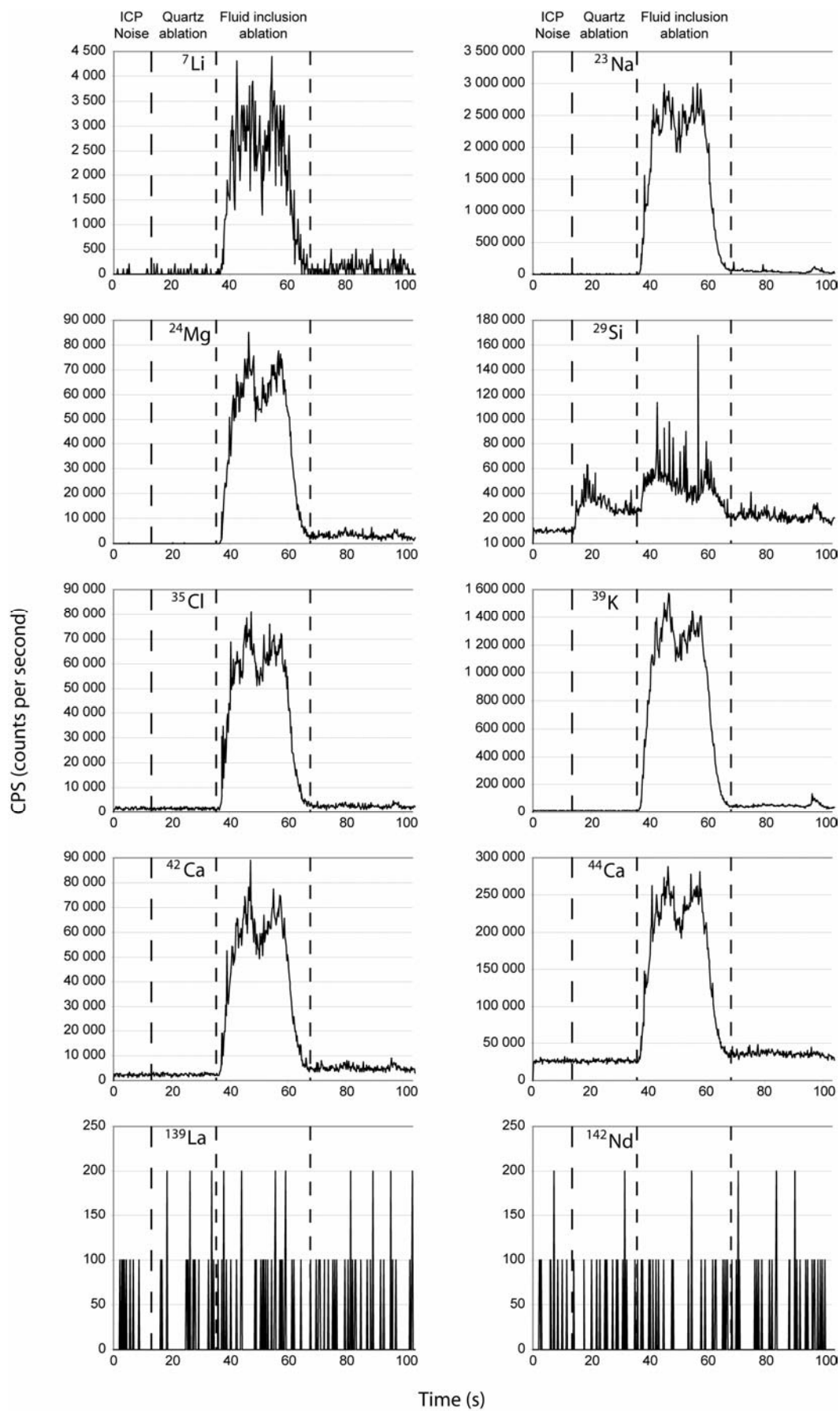


Figure 5D : Time-resolved LA-ICP-MS signal of a 200 μm REE-free fluid inclusion

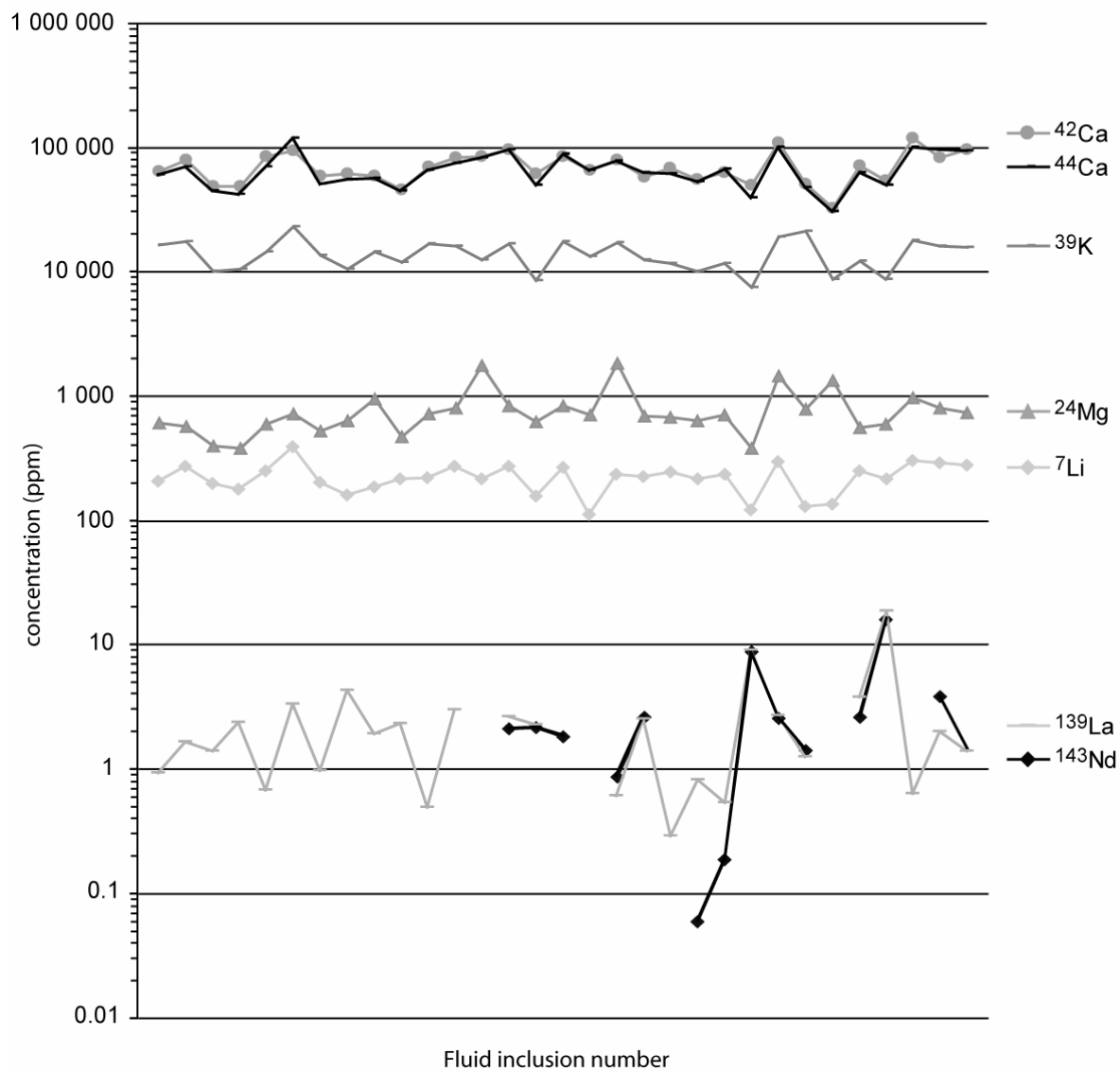


Figure 6: Concentrations ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ) of different elements in the fluid inclusions. Analytical errors and limits of detection are reported in Table 3.

### **V.3 Comparaison avec d'autres méthodes.**

D'autres échantillons provenant de la carrière de de Trimouns ont été préparés selon la méthode décrite dans l'article, et analysées par d'autres méthodes destructives. Nous avons pu comparer les résultats présentés dans l'article à des valeurs mesurées par Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS, *cf.* chapitre I) par Cécile Fabre, au G2R Nancy (laboratoire de Géologie et Gestion des Ressources Minérale et Energétiques), ainsi qu'avec une autre plate-forme d'ablation laser ICP-MS, en utilisant un laser nanoseconde UV de type Excimer (193nm) et un Elan 6100 avec Cellule de Réaction Dynamique, au Laboratoire de Chimie Inorganique de l'ETH-Zürich, Suisse. Ces deux méthodes ayant été validées pour l'analyse quantitative des compositions chimiques des inclusions fluides, la comparaison de ces résultats avec ceux obtenus par LA-ICP-MS femtoseconde permettra de valider l'utilisation du laser femtoseconde comme alternative pour l'analyse par ablation laser des inclusions fluides.

#### **V.3.1 Analyse des résultats du LIBS :**

Le LIBS est efficace dans l'étude de rapports d'élément majeurs présents dans une inclusion. En étudiant les raies d'émissions entre 780 et 200 nm, il est possible de reconnaître les éléments suivants dans les inclusions : Ca (422,5 nm), K (766,5 nm), Li (670,4 nm), Mg (285,2 nm), Ba (455,5 nm), Sr (407,7), Na (doublet à 589 nm). Les analyses ont été effectuées avec une ouverture de fenêtre d'acquisition de 250 ns et un délai à l'ouverture de 10 ns (Robert *et al.*, 2008). Les rapports d'intensités permettent de déduire la concentration des éléments, avec l'aide d'un calibrage externe et d'un standard interne. La concentration de Cl, déduite des données de microthermométrie a été utilisée pour recalculer la concentration des cations présents dans les inclusions fluides naturelles de Trimouns : Li, Na, Mg, Ca, Sr.

Les mesures de rapports d'éléments, les concentrations, moyennes et écarts-types de chaque élément sont reportés dans le tableau V-4 et la figure V-7.

- Les concentrations en Na et Ca qui ont été mesurées au LIBS ont des valeurs moyennes proches, respectivement 53000 ppm et 50000 ppm, représentant

---

environ 5% poids du fluide contenu dans les inclusions. De même, la répétabilité des concentrations est d'environ 12% pour ces deux éléments. Ce sont les deux éléments ayant les meilleures répétabilités des analyses par LIBS des inclusions naturelles de Trimouns.

- La concentration de l'élément K est mesurée à environ 10000 ppm, soit 1% poids dans les inclusions. La répétabilité (35,2 %) est moins bonne si l'on compare à celle de Na ou Ca, en partie à cause de la relative difficulté à mesurer K avec le détecteur du spectroscope. Toutefois, il reste suffisamment concentré dans ces inclusions pour obtenir un rapport signal/bruit qui rende les analyses fiables.
- Li, Mg et Sr sont les éléments les moins concentrés dans les inclusions. Les moyennes des concentrations reportées dans le tableau IV.4 sont respectivement de 115 ppm (Li), 700 ppm (Mg) et 1450 ppm (Sr). Avec des reproductibilités variant de 65 à 93%, il est difficile de tirer des conclusions sur la concentration de ces éléments dans le fluide. Les faibles valeurs des rapports signal sur bruit de ces éléments remettent en cause la pertinence des concentrations mesurées. Toutefois, ces résultats témoignent de la présence de ces trois éléments dans les inclusions fluides des échantillons de Trimouns.

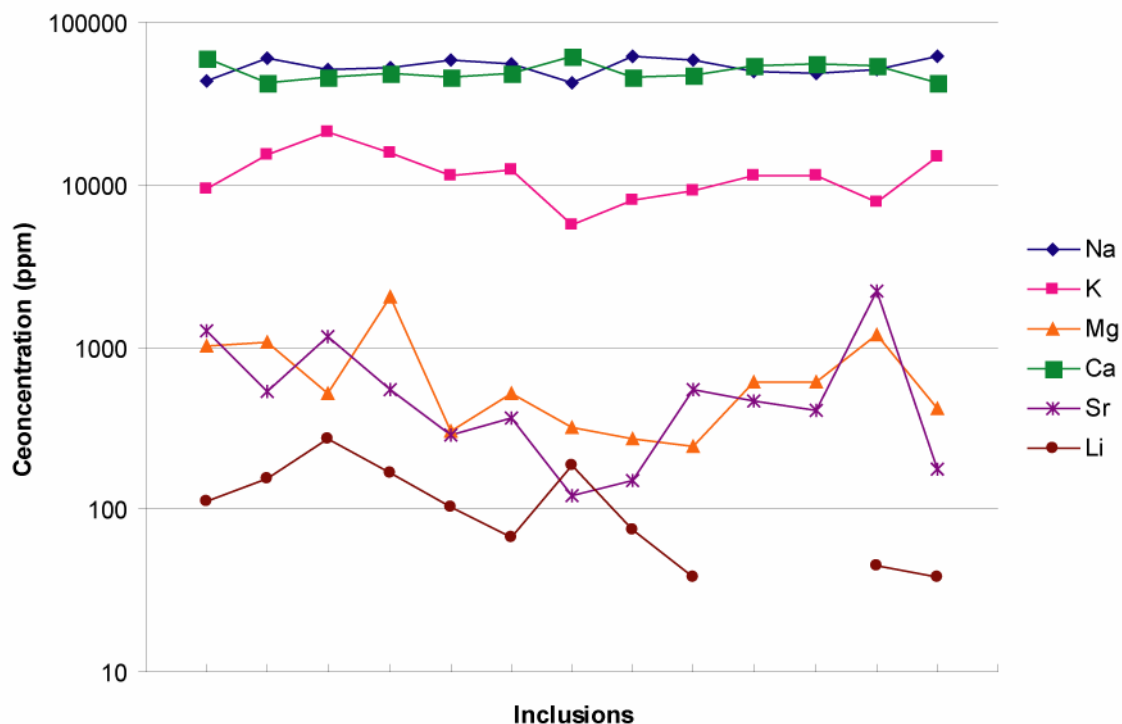


Figure V.7 : Concentrations (ppm) mesurées dans les inclusions fluides de Trimouns par LIBS.

	Na/Ca	Na/K	Ca/Mg	Ca/Sr	Na/Li	Na	K	Mg	Ca	Sr	Li
<b>LIBS-01</b>	1,3	7,8	35	45	117	43 881	9 509	1 024	59 441	2 888	113
<b>LIBS-02</b>	2,5	6,6	24	76	117	60 148	15 441	1 062	42 132	1 220	155
<b>LIBS-03</b>	1,9	4,1	54	38	57	51 448	21 217	511	46 391	2 642	275
<b>LIBS-04</b>	1,9	5,8	14	85	96	52 911	15 557	2 060	48 333	1 251	166
<b>LIBS-05</b>	2,2	8,9	91	151	171	58 827	11 215	302	45 595	663	104
<b>LIBS-06</b>	2,0	7,6	56	127	246	55 185	12 276	518	48 323	835	68
<b>LIBS-07</b>	1,2	12,8	116	492	70	42 857	5 680	322	62 084	276	186
<b>LIBS-08</b>	2,3	12,8	100	290	249	60 925	8 071	272	45 469	343	74
<b>LIBS-09</b>	2,1	10,8	118	83	452	58 018	9 090	242	47 576	1 254	39
<b>LIBS-10</b>	1,6	7,5	52	108	-	50 277	11 344	610	53 263	1 078	
<b>LIBS-11</b>	1,5	7,2	55	129	-	47 941	11 324	607	55 305	938	
<b>LIBS-12</b>	1,6	11,2	27	23	346	51 058	7 761	1 187	54 294	5 117	45
<b>LIBS-13</b>	2,5	7,0	60	225	484	60 933	14 859	420	42 085	409	38
<b>Moyenne</b>						53 416	11 796	703	50 022	1 455	115
<b>Ecart-type</b>						6 216	4 150	515	6 333	1 359	75
<b>RSD</b>						11,64%	35,18%	73,24%	12,66%	93,38%	64,95%

Tableau V.4. Rapports d'éléments et composition chimique (ppm) des inclusions fluides de Trimouns analysées par LIBS

### V.3.2 Analyse des résultats LA-ICP-MS nanoseconde UV

Les inclusions naturelles de Trimouns ont été ablatées en suivant la méthode décrite dans le chapitre II, en appliquant la méthode d'ouverture par *stepwise drilling* (cf. chapitre II.1.4). La figure V.8 montre un signal brut d'ablation laser ICP-MS ainsi obtenu. La principale différence avec les signaux obtenus par ablation directe (figure 5C et 5D de l'article) est une augmentation par palier du signal de silicium, témoin de l'augmentation progressive du diamètre du faisceau laser. Le signal de l'inclusion n'est par contre pas modifié; il consiste en un signal transitoire marqué par une augmentation rapide du signal des masses des éléments présents dans le fluide, suivie par une décroissance rapide (signal 1). L'inclusion est ensuite ablatée avec un diamètre de faisceau plus grand que la taille de l'inclusion, afin d'être certain d'ablater la totalité du contenu (signal 2).

Les concentrations, les erreurs associées ainsi que les limites de détection sont reportées dans les tableaux IV.5.A/B/C respectivement. Les concentrations sont par ailleurs reportées dans la figure V.9.

- la concentration du Na est fixe. C'est la moyenne des concentrations calculées à partir des données microthermométriques sur l'ensemble des inclusions ablatées. Cette valeur est le standard interne utilisé pour déduire la concentration des autres éléments.
- La concentration du K varie peu entre les inclusions. On remarque que le bruit de fond enregistré par le spectromètre est relativement élevé (10000 coups par secondes environ) mais stable au cours du temps. L'intensité du signal du K (masse 39) atteint des valeurs de 100000 coups/seconde et donc les limites de détections sont très inférieures aux concentrations mesurées. On calcule en moyenne 16000 ppm  $\pm$  32% de potassium dans ces inclusions.



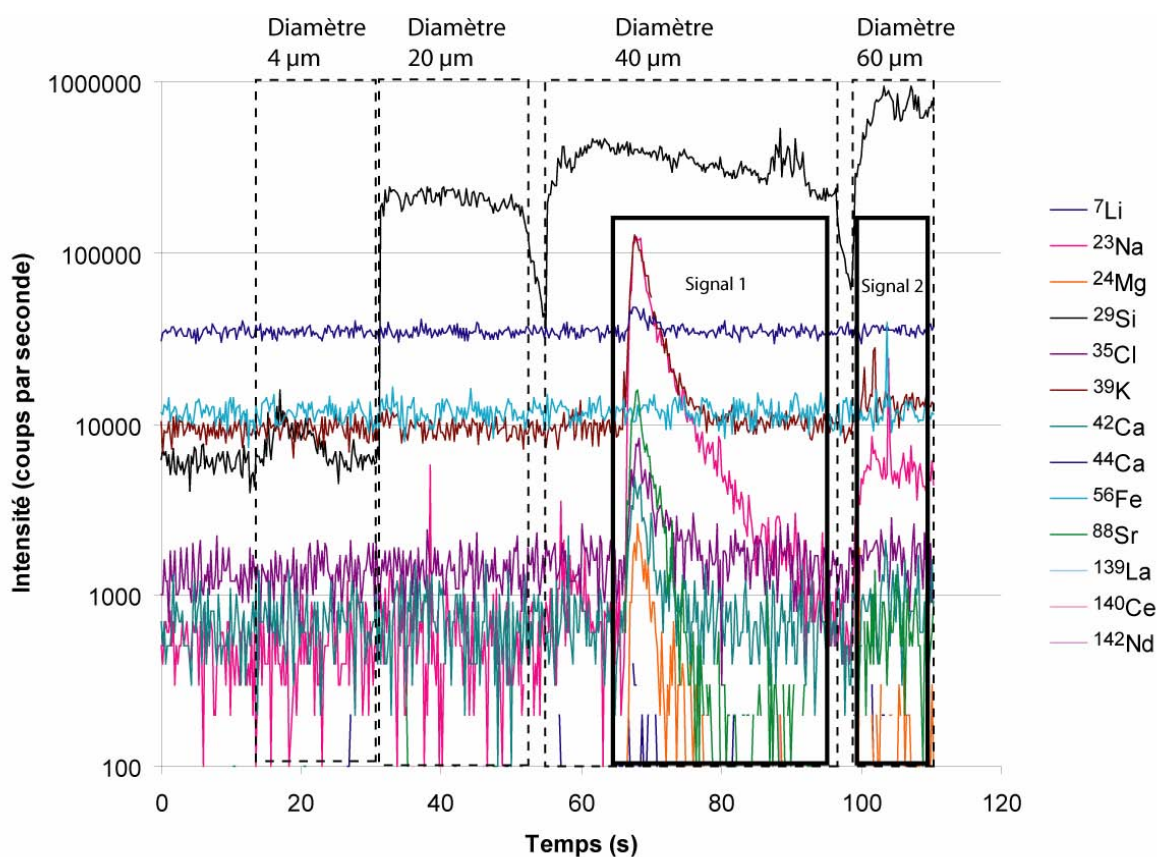


Figure V.8 : Signal brut ICP-MS obtenu lors de l'ablation laser d'une inclusion fluide ouverte par la méthode du stepwise drilling.

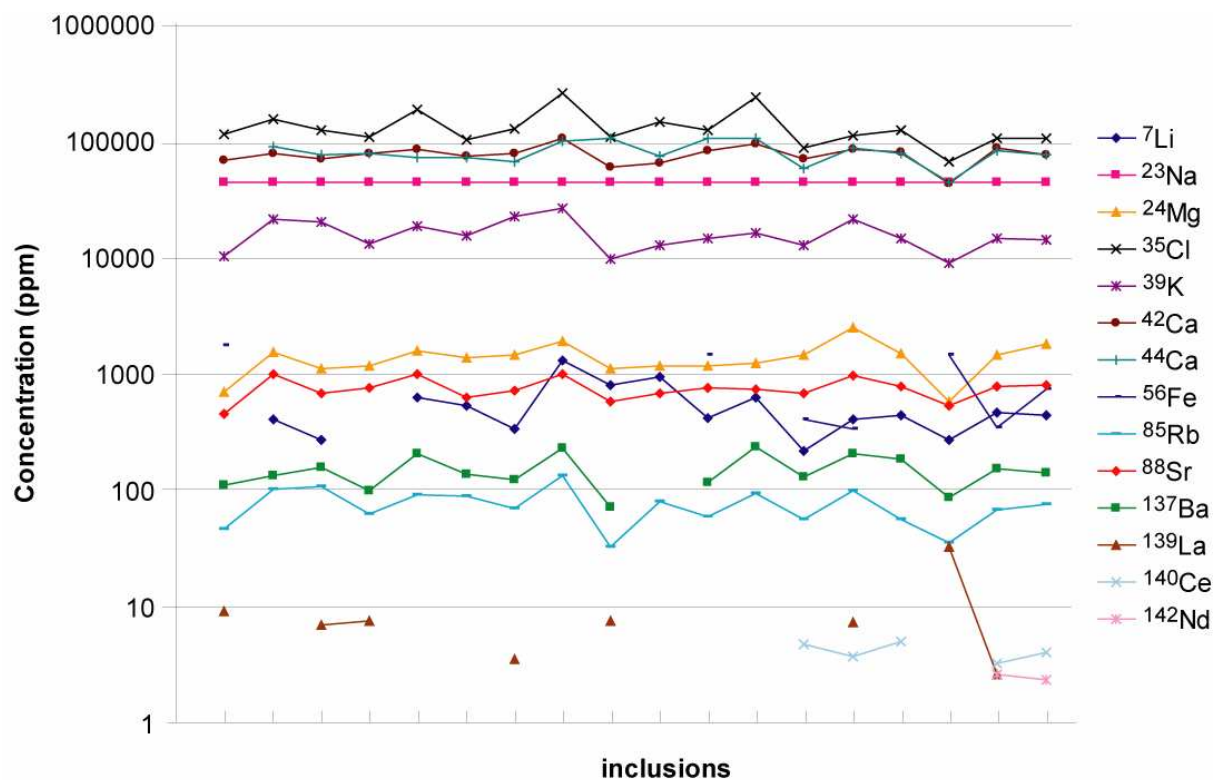


Figure V.9 Concentrations (ppm) mesurées par ablation laser nanoseconde UV dans les inclusions fluides de Trimouns.

- Les concentrations en Ca varient elles aussi peu entre les différentes inclusions. La moyenne des concentrations est mesurée à 78000 ppm  $\pm$  28%. Les limites de détection sont en général élevées, les signaux sur les deux isotopes de Ca étudiés (42 et 44) étant faible et le bruit de fond élevé. Par contre, on remarque une nette amélioration de la stabilité du bruit de fond entre les premières et les dernières inclusions ablatées. Les limites de détections diminuent donc, pour atteindre les valeurs reportées dans la littérature (LOD = 1000 ppm) (Heinrich *et al.*, 2003).
- Li, Mg, Sr, Rb et Ba ont un comportement similaire. Leurs concentrations sont relativement constantes d'une inclusion à l'autre. On remarque tout de même un nombre réduit de valeurs très supérieures à la valeur moyenne (par un facteur 4 ou 5). Les concentrations de ces éléments ont une répétabilité comprise entre 20 % et 30 %, ce qui reste toutefois dans les déviations standards rapportées dans la littérature pour des éléments faiblement concentrés dans les fluides.
- Les concentrations en Fe sont souvent inférieures aux limites de détections et sont donc inexploitable.
- Les terres rares ont des limites de détection très faibles (de l'ordre du ppm). Etant très peu concentrées dans le fluides, la plupart des concentrations mesurées sont inférieures aux limites de détection, et donc ne peuvent être comparées entre les méthodes. On remarque une fois encore une grande amélioration des limites de détections au court du temps, notamment pour le Ce, qui descend à 0,4 ppm.
- Le chlorure est l'élément majeur le moins bien analysé à cause de sa forte énergie de première ionisation. Les valeurs sont très dispersées (de 1500 ppm à plus de 200000 ppm), et la plupart du temps irréalistes étant donné la concentration initiale estimée de chlorure (plus de 250000 ppm). Ces données ne constituent donc pas une base de réflexion adéquate pour les inclure dans la discussion.

A [X]	<sup>7</sup> Li	<sup>23</sup> Na	<sup>24</sup> Mg	<sup>35</sup> Cl	<sup>39</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>56</sup> Fe	<sup>85</sup> Rb	<sup>88</sup> Sr	<sup>137</sup> Ba	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>142</sup> Nd
dc09a03	<LOD	43600	679	110300	10108	66976	<LOD	1721	46	443	110	9,0	<LOD	<LOD
dc09a04	404	43600	1499	149690	20710	76325	87770	<LOD	100	976	130	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a05	268	43600	1079	121324	19849	68153	74341	<LOD	104	660	154	6,9	<LOD	<LOD
dc09a06	<LOD	43600	1157	106766	12663	75905	77202	<LOD	61	745	96	7,4	<LOD	<LOD
dc09a07	607	43600	1533	179631	18316	83483	69511	<LOD	89	960	204	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a08	519	43600	1331	100963	14995	71557	70519	<LOD	88	620	134	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a09	331	43600	1414	125054	21680	76684	65446	<LOD	69	700	120	3,5	<LOD	<LOD
dc09a10	1266	43600	1858	248154	25588	102764	97425	<LOD	130	981	224	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a11	774	43600	1092	106534	9570	58919	104064	<LOD	32	567	70	7,4	<LOD	<LOD
dc09a12	920	43600	1149	141439	12434	63232	72552	<LOD	78	673	<LOD	<LOD	16,0	<LOD
dc09a14	410	43600	1139	120910	14072	79842	102256	1411	58	733	115	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a16	610	43600	1209	230529	15793	92778	101614	<LOD	91	714	232	<LOD	<LOD	<LOD
dc09b04	212	43600	1440	84311	12434	68487	56698	403	55	670	126	<LOD	4,7	<LOD
dc09b07	395	43600	2439	108942	21005	81993	84444	325	99	938	201	7,1	3,7	<LOD
dc09b08	434	43600	1464	121808	14056	78681	76264	<LOD	55	768	180	<LOD	4,9	<LOD
dc09b11	265	43600	568	64956	8824	42140	43220	1420	35	520	85	32,3	<LOD	<LOD
dc09b13	461	43600	1431	103078	14173	85118	80067	334	66	759	149	2,5	3,2	2,6
dc09b16	429	43600	1760	103493	13923	73436	74237	721	75	787	139	<LOD	3,9	2,3
B Erreur	<sup>7</sup> Li	<sup>23</sup> Na	<sup>24</sup> Mg	<sup>35</sup> Cl	<sup>39</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>56</sup> Fe	<sup>85</sup> Rb	<sup>88</sup> Sr	<sup>137</sup> Ba	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>142</sup> Nd
dc09a03	<LOD	454	82	17294	352	13504	<LOD	387	11	21	41	3,6	<LOD	<LOD
dc09a04	100	304	83	10127	222	7714	11830	<LOD	9	21	28	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a05	83	327	75	9365	215	7091	10649	<LOD	9	19	27	2,2	<LOD	<LOD
dc09a06	<LOD	327	79	13118	254	10096	16139	<LOD	9	19	29	2,8	<LOD	<LOD
dc09a07	122	308	82	11081	223	8308	12729	<LOD	8	21	31	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a08	100	347	89	10337	220	7937	12237	<LOD	9	19	29	58,7	<LOD	<LOD
dc09a09	58	220	58	5496	136	4098	5873	<LOD	5	13	16	1,3	<LOD	<LOD
dc09a10	130	276	82	10227	211	7458	11237	<LOD	9	19	29	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a11	164	357	84	15686	278	11273	18800	<LOD	9	19	30	2,8	<LOD	<LOD
dc09a12	185	356	86	16246	291	11707	19389	<LOD	11	21	<LOD	<LOD	4,3	<LOD
dc09a14	101	302	71	12688	231	9214	14699	251	9	18	30	<LOD	<LOD	<LOD
dc09a16	141	342	85	16041	274	10710	17509	<LOD	10	20	36	<LOD	<LOD	<LOD
dc09b04	35	153	42	3097	78	2765	3745	63	3	9	12	<LOD	1,0	<LOD
dc09b07	23	95	34	1388	49	1293	1083	17	2	7	9	0,6	0,4	<LOD
dc09b08	63	213	59	5808	130	4758	7133	<LOD	5	13	19	<LOD	1,4	<LOD
dc09b11	9	46	8	515	16	447	363	8	1	2	3	0,6	<LOD	<LOD
dc09b13	28	103	28	1831	48	1662	1860	31	2	6	8	0,5	0,5	1,0
dc09b16	16	63	19	875	26	785	588	10	1	4	5	3,6	0,3	0,4
C LOD	<sup>7</sup> Li	<sup>23</sup> Na	<sup>24</sup> Mg	<sup>35</sup> Cl	<sup>39</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>44</sup> Ca	<sup>56</sup> Fe	<sup>85</sup> Rb	<sup>88</sup> Sr	<sup>137</sup> Ba	<sup>139</sup> La	<sup>140</sup> Ce	<sup>142</sup> Nd
dc09a03	326	370	66	113561	1034	39476	78902	1411	23,6	12,2	95,2	5,8	16,0	31,4
dc09a04	189	220	73	63070	564	22583	35641	745	14,7	7,4	50,0	5,7	6,4	20,5
dc09a05	160	185	44	73355	457	19719	37275	681	14,8	7,2	26,9	3,1	5,0	14,0
dc09a06	351	307	85	86173	708	27721	48491	1129	20,8	9,1	62,5	6,1	7,9	15,0
dc09a07	242	229	20	145396	552	21291	41825	812	14,5	6,9	47,0	6,7	6,2	14,7
dc09a08	68	227	53	62904	465	22581	39353	787	14,6	7,5	42,2	7,0	7,3	18,7
dc09a09	85	102	28	28121	263	9629	19077	348	8,1	3,1	16,9	2,4	2,3	6,5
dc09a10	144	213	40	52817	497	17955	36511	758	13,5	7,9	47,5	5,6	3,9	23,0
dc09a11	360	313	82	148402	821	32803	57683	1196	27,8	9,3	70,0	5,3	7,8	22,3
dc09a12	442	334	98	102246	863	36508	65411	1323	30,6	16,1	74,8	9,9	8,3	33,8
dc09a14	199	277	47	85949	588	25386	45216	903	21,7	9,7	70,8	6,8	6,7	14,3
dc09a16	405	313	95	94157	747	32165	51150	1177	20,6	11,4	58,5	8,0	9,7	19,7
dc09b04	75	71	22	17993	170	6404	12511	247	4,1	1,7	13,3	2,3	1,8	4,1
dc09b07	11	15	4	4101	37	1389	2912	56	1,4	0,5	2,8	0,7	0,4	1,4
dc09b08	97	139	50	32236	333	12713	24244	425	10,4	5,9	17,3	3,2	2,7	8,3
dc09b11	7	6	2	1404	14	594	1082	19	0,4	0,2	1,1	0,2	0,1	0,3
dc09b13	24	44	10	22843	78	3502	5997	120	2,7	0,7	7,5	1,1	0,8	2,5
dc09b16	11	8	2	2413	21	742	1395	27	0,7	0,3	1,4	0,2	0,1	0,5

Tableau IV.5. A : Concentrations des éléments (ppm). B : erreurs associées (ppm) C : limites de détection (ppm). Mesures effectuées par Ablation Laser ICP-MS nanoseconde UV. <LOD : valeurs inférieures aux limites de détection.

### V.3.3 Comparaison Femtoseconde/Nanoseconde/LIBS

Afin de valider l'utilisation du laser femtoseconde comme alternative aux lasers nanosecondes, nous avons procédé à une comparaison systématique des concentrations mesurées par l'ablation laser-ICP-MS femtoseconde et nanoseconde et par LIBS. Les deux méthodes LA-ICP-MS permettent l'analyse d'une large gamme d'éléments (majeurs, mineurs et traces), alors que le LIBS permet l'analyse des (Na, Mg, Ca, K dans une moindre mesure) et quelques mineurs (Li, Sr).

Nous avons choisi de ne comparer que les éléments qui avaient été quantifiés par l'analyse par ablation laser ICP-MS femtoseconde. Si Li, Mg et K peuvent être directement comparés entre les trois méthodes, le cas du Ca étant légèrement différent. En effet, Le LIBS est basé sur les raies d'émissions provenant de la désexcitation des éléments. L'intensité mesurée par le détecteur est fonction de la concentration de l'élément dans le volume ablaté et la quantité totale de matière ablatée contenant d'élément. Il n'est pas possible, avec cette méthode, de faire la différence entre les différents isotopes d'un même élément.

La technique LA-ICP-MS va étudier indépendamment chaque masse, et déduire la concentration de l'élément Ca. Nous avons choisi de comparer les concentrations de Ca obtenus par analyse de l'isotope 42 (meilleures limites de détection et sensibilité par rapport au 44) obtenu par LA-ICP-MS, et de le comparer avec la concentration de Ca mesurée par LIBS.

Le sodium est un autre cas particulier. L'analyse par ablation laser n'est pas en mesure de donner une valeur du Na dans le fluide, étant donné que c'est le standard interne. Sa valeur est uniquement calculée à partir des données de microthermométrie. Les analyses par LIBS recalculent la concentration de Na en fonction des rapports de sodium aux autres cations majeurs et de la concentration de chlorures mesurée par microthermométrie. Il est possible de comparer ces valeurs à celles estimées à partir des données microthermométriques.

La concentration des éléments suivants va donc être comparée entre les trois méthodes : Li, Na, Mg, K, Ca. La concentration des Terres Rares (La, Nd) va seulement être comparée entre les deux méthodes LA-ICP-MS, le LIBS n'étant pas en mesure de fournir des données quantitatives de la concentration de ces deux éléments dans les inclusions fluides.

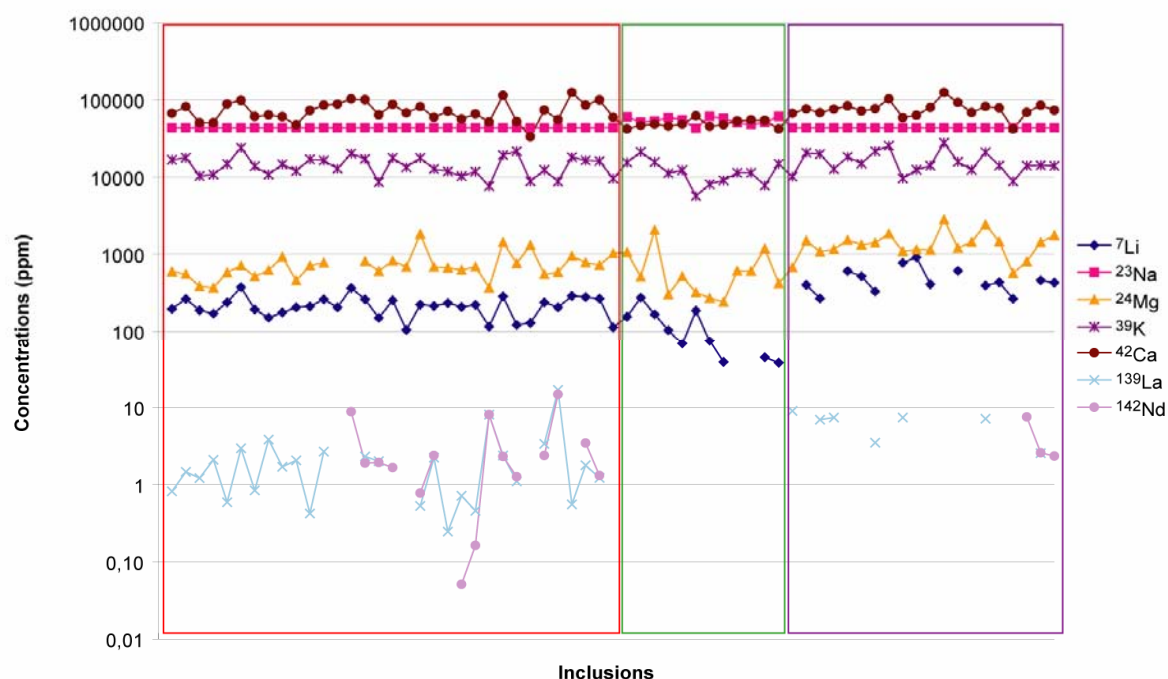


Figure V.10 : Compilation des compositions mesurées par ablation laser nanoseconde, femtoseconde et LIBS sur les inclusions fluides dans des quartz associés à la minéralisation en talc et chlorite de Trimouns (Ariège, France). Les données obtenues par LA-ICP-MS femtoseconde sont encadrées en rouge, par LIBS en vert et par LA-ICP-MS nanoseconde en violet.

		<sup>7</sup> Li	<sup>23</sup> Na	<sup>24</sup> Mg	<sup>39</sup> K	<sup>42</sup> Ca	<sup>139</sup> La	<sup>142</sup> Nd
<b>Femtoseconde</b>	Moyenne	219	43621	738	14456	73829	2,3	2,6
	Ecart type	64	5232*	313	4067	21149	3,2	3,8
	RSD	29,2%	12%*	42,3%	28,1%	28,6%	140,3%	147,7%
<b>LIBS</b>	Moyenne	115	53416	703	11796	50022		
	Ecart type	75	6216	515	4150	6333		
	RSD	65,0%	11,6%	73,2%	35,2%	12,7%		
<b>Nanoseconde</b>	Moyenne	488	43600	1394	16107	76976	6,3	4,1
	Ecart type	186	5232*	538	5219	16832	2,3	2,9
	RSD	38,2%	12%*	38,6%	32,4%	21,9%	32,2%	70,7%

Tableau V.6 : Résumé des moyennes et erreurs des compositions des inclusions fluides mesurées par les trois méthodes.

\* : La déviation standard de Na est être égale à 0 dans les analyses par LA-ICP-MS. Nous avons décidé d'utiliser le RSD calculé à partir des données de microthermométrie.

La figure V.10 regroupe l'ensemble des données des inclusions fluides piégées dans des quartz associés à la minéralisation de Talc-Chlorite de Trimouns mesurées par les trois méthodes. La figure V.11 présente les rapports de concentration entre les différents couples d'éléments (Ca/K, K/Li, Li/Mg...) en fonction de la méthode d'analyse. Le tableau IV.6 présente la moyenne et l'écart type de l'ensemble des concentrations des différentes inclusions mesurées par les trois méthodes.

### V.3.3.1 Sodium

Cas particulier dans cette étude, le Na est le standard interne utilisé lors des études par ablation laser ICP-MS, sa valeur étant calculée d'après les données de microthermométrie. Elles peuvent être directement comparées aux valeurs de LIBS qui recalculent la concentration de Na en fonction des rapports des concentrations des cations majeurs présents dans l'inclusion. On remarque donc une adéquation relativement satisfaisante entre les 43600 ppm  $\pm$  12 % et 53000 ppm  $\pm$  11,6% respectivement mesurées par microthermométrie et LIBS. Même si le fluide est relativement complexe (présence de 4 cations majeurs et quelques mineurs), les données de microthermométrie permettent d'estimer une concentration de Na comparable à celle mesurée par le LIBS.

### V.3.3.2 Calcium

Les concentrations du calcium mesurées par les deux méthodes LA-ICP-MS sont proches. Cette concentration est mesurée en moyenne à 73800 ppm  $\pm$  28% avec le laser femtoseconde et 77000 ppm  $\pm$  22% avec le laser nanoseconde. Le LIBS, qui utilise la deuxième raie d'émission la plus intense (la première faisant saturer le détecteur ou étant sujette à des autoabsorptions), donne une concentration de 50000 ppm  $\pm$  13%. Le LIBS bénéficie pourtant d'une bonne sensibilité et de bonnes limites de détection sur cet élément (Fabre *et al.*, 1999). L'analyse du calcium par LA-ICP-MS ne s'effectue que par des masses secondaires très peu abondantes (abondance Ca<sub>40</sub> = 96,9%, abondance Ca<sub>42</sub> = 0,65 %). Malgré cela, les concentrations de Ca mesurées ici sont largement au dessus de la limite de détection, et le signal suffisamment intense pour être pertinent.

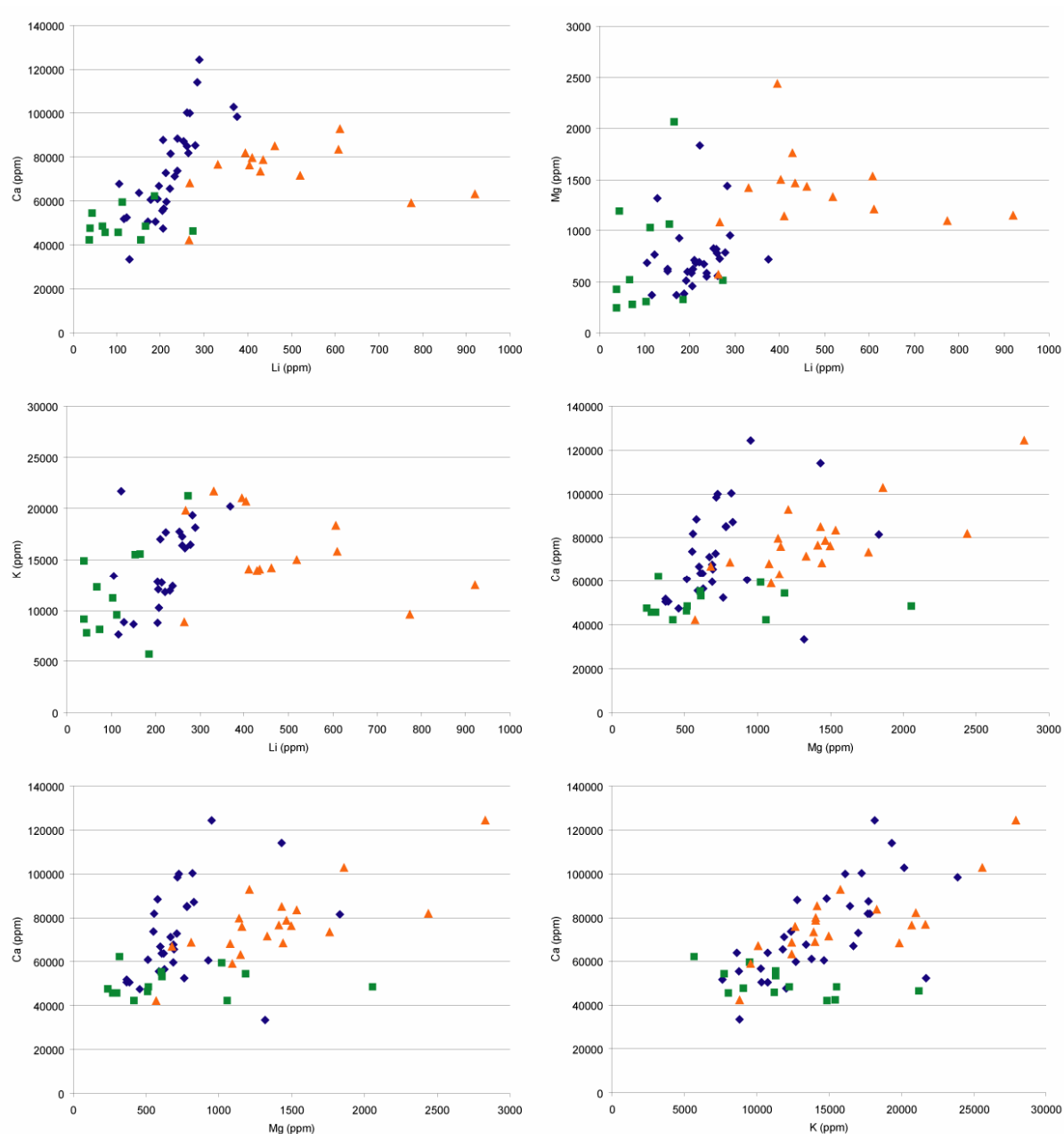


Figure V.11 : Rapports des éléments en fonction de l'analyse effectuée. Losanges bleus : LA-ICP-MS + laser femtoseconde. Carrés verts : LIBS. Triangles orange : LA-ICP-MS + laser nanoseconde.

La variation de concentration entre les deux méthodes LA-ICP-MS et le LIBS ne peut donc être imputée à des limitations de la technique analytique.

On remarque toutefois que les données de microthermométrie ont permis de mesurer la concentration de  $\text{CaCl}_2$  à environ 22% (dans un système simplifié  $\text{NaCl-CaCl}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), ce qui est équivalent à une concentration théorique de 80000 ppm. Les valeurs de 77000 et 73000 ppm données par les deux analyses LA-ICP-MS sont proches de cette concentration mesurée par microthermométrie.

### V.3.3.3 Potassium

Les concentrations du potassium mesurées dans les inclusions sont les plus reproductibles entre les trois méthodes. En considérant les moyennes des valeurs mesurées pour chaque méthode, on compare ainsi des valeurs de 14400 ppm  $\pm$  28% (LA-ICP-MS femtoseconde), 11800 ppm  $\pm$  35% (LIBS) et 16000 ppm  $\pm$  32% (LA-ICP-MS nanoseconde). Ces concentrations sont donc proches, quelle que soit la méthode utilisée. La légère sous-estimation de cet élément par la méthode LIBS peut être expliquée par une faible sensibilité du détecteur à la raie d'émission de cet élément. Le potassium montre par ailleurs une très bonne corrélation avec le calcium (figure V-11). Le fluide semble bien homogène au niveau des éléments majeurs, comme rapporté dans la discussion de l'article.

### V.3.3.4 Magnésium et lithium

Le magnésium présente des valeurs moyennes qui diffèrent entre les méthodes d'analyse. Le LA-ICP-MS femtoseconde et le LIBS ont des moyennes de 740 ppm  $\pm$  42% et 702  $\pm$  74% respectivement. Le LA-ICP-MS nanoseconde montre une moyenne deux fois plus élevée à 1400 ppm  $\pm$  39%. Les concentrations du lithium montrent la même variation. Les moyennes calculées sont de 220 ppm  $\pm$  29% (LA-ICP-MS femtoseconde), 115  $\pm$  65% (LIBS) et 490  $\pm$  38%. Une nouvelle fois, la concentration mesurée par LA-ICP-MS nanoseconde est très élevée par rapport aux deux autres méthodes.

Ces deux éléments présentent donc des concentrations variables, même entre les inclusions d'une même série de mesures (RSD élevées). Les analyses par ICP-MS profitent pourtant de bonnes limites de détections sur ces éléments (moins de 100 ppm pour Mg et Li ),



et le signal de ces éléments est suffisamment élevé pour en déduire des concentrations, la grande variation des données n'est donc pas à imputer à un problème de calcul. Le fluide piégé pourrait par contre présenter une légère hétérogénéité au niveau du magnésium et du lithium, en fonction de la distance des quartz hôtes des inclusions par rapport aux minéralisations de talc (influant sur la concentration de Mg) ou par rapport aux minéraux de Terres Rares (allanites, affectant le lithium).

### **V.3.3.5 Terres rares (lanthane, neodyme)**

La comparaison de ces valeurs est seulement possible entre les deux séries d'ablations lasers ICP-MS. Toutefois, la série d'inclusion ablatée par laser nanoseconde montre des limites de détections en général plus élevées que celles obtenues avec le laser femtoseconde. Cela limite la comparaison des données aux inclusions dépassant cette valeur dans les deux séries de données. En se basant donc uniquement sur ces valeurs, les deux techniques montrent des concentrations de terres rares comprises entre 1 et 10 ppm. Ces valeurs sont toutefois soumises à une incertitude élevée, découlant de leur niveau de concentration extrêmement faible. On peut donc déduire que l'étude par ablation laser ICP-MS des inclusions fluides en utilisant un laser femtoseconde réussit à quantifier des terres rares dans la même gamme de concentrations qu'une analyse par laser nanoseconde, même sur une quantité faible de fluide, comme dans le cas des inclusions étudiées ici.

## **V.4 Conclusion**

Nous avons utilisé la méthode d'analyse des inclusions fluides par LA-ICP-MS décrite dans Heinrich *et al.* (2003), et nous l'avons appliquée en utilisant le laser femtoseconde infrarouge comme système d'ablation. Nous avons été en mesure de calculer des concentrations élémentaires sur 6 ordres de grandeur dans les inclusions fluides (de 100000 ppm pour les éléments majeurs à 0,1 ppm pour les éléments en trace). Les limites de détection qui ont été calculées sur tous les éléments sont en accord avec les données de la littérature. De plus, aucune ablation catastrophique n'a été observée lors de l'ouverture des inclusions.

Les concentrations des éléments majeurs et traces mesurées par la méthode par LA-ICP-MS femtoseconde ont ensuite été confrontées à celles obtenues par deux autres méthodes

---

dont l'utilisation est validée pour l'acquisition de composition chimiques d'inclusions fluides, le LIBS et l'ablation laser - ICP-MS avec laser nanoseconde. Les concentrations de tous les éléments mesurés par ablation femtoseconde sont comparables avec au moins une des deux méthodes. K est dosé de la même façon par les trois méthodes, le Ca mesuré par laser femtoseconde est validé par l'ablation nanoseconde et la microthermométrie. Les concentrations de Mg et Li sont similaires entre l'ablation femtoseconde et le LIBS, les analyses au laser nanoseconde montrent des concentrations plus élevée, ce qui est dû à une légère hétérogénéité de ces éléments entre les différents quartz ablatés. Enfin les terres rares ont été dosées entre 0,1 à 10 ppm pour les deux méthodes d'ablation laser ICP-MS, et même jusqu'à 0,05 ppm avec l'ablation femtoseconde, grâce à une meilleure limite de détection.

Ayant confronté divers éléments (majeurs et traces), dans des concentrations s'étalant sur 6 ordres de grandeur nous sommes en mesure de valider l'utilisation d'un laser femtoseconde IR comme alternative à l'utilisation des lasers nanoseconde pour l'analyse ponctuelle des inclusions fluides par ablation laser ICP-MS.



## **Conclusions et perspectives**



Cette thèse avait pour but d'étudier la capacité d'un laser femtoseconde couplé à une ICP-MS quadripolaire à procéder à des ablations contrôlées et reproductibles d'inclusions fluides naturelles ou synthétiques. La validation du laser femtoseconde infrarouge comme alternative à l'ablation nanoseconde ultraviolet s'est donc déroulée en trois points.

En premier lieu, nous avons prouvé la capacité du laser femtoseconde infrarouge à ablater des matrices pourtant peu adaptées à l'ablation par lumière infrarouge à cause d'une transparence importante. Des ablations à énergie ou à nombre de tirs fixes nous ont permis de calculer des distances de pénétration du laser dans l'échantillon, mais aussi de mesurer des seuils et des taux d'ablation. Ces résultats peuvent s'appliquer directement à l'étude des inclusions fluides, étant donné qu'il est possible de prévoir le temps d'ouverture de l'inclusion en fonction de l'optique utilisée (et donc de la longueur de la focale) et de la profondeur de l'inclusion. Ceci nous a permis de conclure sur la capacité du laser femtoseconde à produire des ablations contrôlées d'un matériel extrêmement important pour de nombreuses analyses en Sciences de la Terre.

Ensuite, nous avons étudié les effets de matrice mis en œuvre durant l'ablation d'échantillons de matrices différentes : inclusions fluides synthétiques et capillaires remplis d'une solution standard de concentration connue et verre synthétique de type NIST. Les résultats de cette étude montrent que l'ablation laser femtoseconde s'affranchit des effets de matrice, et permet le calibrage des inclusions fluides même par des échantillons dont la matrice n'est pas comparable à une inclusion. Nous avons aussi mis en évidence les excellents résultats d'un calibrage utilisant à la fois les capillaires et les verres synthétiques NIST, afin de pouvoir quantifier un nombre élevé d'éléments dans une inclusion. En effet, le NIST permet une analyse systématique de quasiment tous les éléments présents dans le fluide, alors que le capillaire donne des indications précieuses sur la concentration en chlorure, élément majeur des fluides naturels, et pourtant quasiment impossible à quantifier de façon satisfaisante avec le NIST

Enfin, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du laser femtoseconde comme alternative aux lasers nanoseconde pour l'analyse par LA-ICP-MS des inclusions fluides. En appliquant des méthodes validées par la littérature, nous avons été capables de mesurer des éléments chimiques sur 6 ordres de grandeurs dans des inclusions naturelles, avec des erreurs et des limites de détections typiques pour des analyses de ce type. De plus, nous avons confronté ces mêmes résultats à d'autres méthodes d'analyse des inclusions (elles aussi destructives), à savoir le LIBS et le LA-ICP-MS nanoseconde ultraviolet. Ces deux méthodes

ont donné des résultats similaires en particulier sur les éléments majeurs dans les fluides naturels (Na ou K), prouvant ainsi la faisabilité de l'utilisation d'un laser femtoseconde pour l'étude par LA-ICP-MS des inclusions fluides.

Toutes ces études nous prouvent que le laser femtoseconde infrarouge est une alternative tout à fait valable à l'utilisation des lasers nanoseconde ultraviolets pour l'analyse des inclusions fluides par ablation laser. Nous bénéficions d'ablations athermiques, diminuant drastiquement les fractionnements chimiques ainsi que les effets de matrice lors de l'ablation. De plus, le laser femtoseconde permet d'avoir des ablations propres et contrôlées (sans ablation catastrophique, couramment rencontrées avec les lasers nanosecondes), même sur des échantillons très transparents, notamment le quartz. Permettant de plus d'explorer des énergies et des fréquences impossibles avec un laser nanoseconde, le laser femtoseconde offre de nouvelles possibilités pour l'étude ponctuelle des échantillons géologiques, et notamment les inclusions fluides.

- La première perspective, même si elle n'est que locale, est l'application de l'instrumentation à laquelle nous avons eu accès à l'étude de routine des inclusions fluides naturelles, par exemple pour les études de fluides naturels étant à l'origine de la formation de sites d'intérêt métallogénique. Avec le protocole d'étude clairement défini dans cette thèse, une instrumentation développée exclusivement pour cette application (cellules d'ablation dédiées), et l'accès à des standards que l'on peut fabriquer en quantité (capillaires), une telle analyse de routine est désormais possible.
- Le développement analytique de la méthode est aussi une des principales perspectives. Tout le travail présenté ici n'est qu'une adaptation de méthodes connues dans la littérature, et appliquée en utilisant notre instrumentation. Désormais, il est possible d'explorer de nouvelles voies d'ablation plus spécifiques aux caractéristiques athermiques du laser femtoseconde. Par exemple l'étude par cryoablation (c'est à dire d'ablation d'un échantillon sous des températures extrêmement basses) pourrait s'appliquer à l'étude des inclusions fluides. Congelé avant l'ablation, le contenu de l'inclusion ne serait pas confronté à une fuite due à d'hypothétiques fractures créées aux alentours de l'inclusion par le cratère d'ablation.

- Il est désormais possible de produire une impulsion laser dans l'ultraviolet avec notre installation laser. En utilisant la 4<sup>ème</sup> harmonique, la longueur d'onde peut être descendue à 200 nm, ceci nous permettrait de faire une comparaison systématique entre l'ablation femtoseconde infrarouge et ultraviolet, autant pour l'ablation de matrices géologique que pour l'étude des inclusions fluides. Une étude similaire à celle conduite dans le chapitre III pourrait être conduite, et permettrait de déduire les différences fondamentales qui peuvent exister entre une ablation laser femtoseconde infrarouge et ultraviolet sur des échantillons géologiques.





## **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. *American Mineralogist* 90, 1767-1775.
- Appold, M. S., Numelin, T. J., Shepherd, T. J., and Chenery, S. R., 2004. Limits on the Metal Content of Fluid Inclusions in Gangue Minerals from the Viburnum Trend, Southeast Missouri, Determined by Laser Ablation ICP-MS. *Economic Geology* 99, 185-198.
- 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). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3373-3393.
- Audetat, A. and 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). *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 97-121.
- Awazu, K., 2004. Ablation and compaction of amorphous SiO<sub>2</sub> irradiated with ArF excimer laser. *Journal of Non-Crystalline Solids* 337, 247-253.
- Becker, S. P., Fall, A., and Bodnar, R. J., 2008. Synthetic Fluid Inclusions. XVII. PVTX Properties of High Salinity H<sub>2</sub>O-NaCl Solutions (>30 wt % NaCl): Application to Fluid Inclusions that Homogenize by Halite Disappearance from Porphyry Copper and Other Hydrothermal Ore Deposits. *Economic Geology* 103, 539-554.
- Ben-Yakar, A. and Byer, R. L., 2004. Femtosecond laser ablation properties of borosilicate glass. *Journal of Applied Physics* 96, 5316-5323.
- Berry, A. J., Harris, A. C., Kamenetsky, V. S., Newville, M., and Sutton, S. R., 2009. The speciation of copper in natural fluid inclusions at temperatures up to 700 °C. *Chemical Geology* 259, 2-7.
- Bodnar, R. J., 1994. Synthetic fluid inclusions: XII. The system H<sub>2</sub>O--NaCl. Experimental determination of the halite liquidus and isochores for a 40 wt% NaCl solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 1053-1063.

- Bodnar, R. J., 2003a. Interpretation of Data from Aqueous-Electrolyte Fluid Inclusion. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada.
- Bodnar, R. J., 2003b. Introduction to Fluid Inclusions. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation. Mineralogical Association of Canada.
- Bodnar, R. J., 2005. Fluids in planetary systems. *Elements* 1, 9-12.
- Bodnar, R. J., Binns, P. R., and Hall, D. L., 1989. Synthetic fluid inclusions - VI. Quantitative evaluation of the decrepitation behaviour of fluid inclusions in quartz at one atmosphere confining pressure. *Journal of Metamorphic Geology* 7, 229-242.
- Bodnar, R. J., Burnham, C. W., and Sterner, S. M., 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. III. Determination of phase equilibrium properties in the system H<sub>2</sub>O-NaCl to 1000°C and 1500 bars. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1861-1873.
- Bodnar, R. J. and Sterner, S. M., 1985. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. II. Application to PVT studies. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 49, 1855-1859.
- Boiron, M. C., Dubessy, J., Andre, N., Briand, A., Lacour, J. L., Mauchien, P., and Mermet, J. M., 1991. Analysis of mono-atomic ions in individual fluid inclusions by laser-produced plasma emission spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 917-923.
- Bonse, J., Baudach, S., Krüger, J., Kautek, W., and Lenzner, M., 2002. Femtosecond laser ablation of silicon—modification thresholds and morphology. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 74, 19-25.
- Borisova, A. Y., Pichavant, M., Polve, M., Wiedenbeck, M., Freydier, R., and Candaudap, F., 2006. Trace element geochemistry of the 1991 Mt. Pinatubo silicic melts, Philippines: Implications for ore-forming potential of adakitic magmatism. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3702-3716.
- Borowiec, A., Couillard, M., Botton, G. A., and Haugen, H. K., 2004. Sub-surface damage in indium phosphide caused by micromachining of grooves with femtosecond and nanosecond laser pulses. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 79, 1887-1890.

- 
- Channer, D. M. D., Bray, C. J., and Spooner, E. T. C., 1999. Integrated cation-anion/volatile fluid inclusion analysis by gas and ion chromatography; methodology and examples. *Chemical Geology* 154, 59-82.
- Claverie, F., Pécheyran, C., Mounicou, S., Ballihaut, G., Fernandez, B., Alexis, J., Lobinski, R., and Donard, O. F. X., 2009. Characterization of the aerosol produced by infrared femtosecond laser ablation of polyacrylamide gels for the sensitive inductively coupled plasma mass spectrometry detection of selenoproteins. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64, 649-658.
- Couillard, M., Borowiec, A., Haugen, H. K., Preston, J. S., Griswold, E. M., and Botton, G. A., 2007. Subsurface modifications in indium phosphide induced by single and multiple femtosecond laser pulses: A study on the formation of periodic ripples. *Journal of Applied Physics* 101, 033519-8.
- Courtieu, C., Guillaume, D., Salvi, S., Poitrasson, F., Freydier, R., and Chmeleff, J., 2010. Infrared femtosecond analysis of fluid inclusions : method evaluation. *Geostandards and Geoanalytical Research* submitted.
- D'Abzac, F. X., Seydoux-Guillaume, A. M., Chmeleff, J., Datas, L., and Poitrasson, F., in prep. Transmission Electron Microscopy study of sample damage and particles produced by Infra Red femtosecond laser ablation.
- De Parseval, P., Fontan, F., and Aigouy, T., 1997. Composition chimique des minéraux de terres rares de Trimouns (Ariège, France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 324, série II a, 625-630.
- De Parseval, P., Moine, B., Fortuné, J. P., and Ferret, J., 1993. Fluid-mineral interactions and the origin of the Trimouns talc and chlorite deposit (Pyrénées France). In: (Fenoll Hach-Ali, P., Torres-Ruiz, J., and Gervilla, F. Eds.), *Current research in geology applied to ore deposits*, Granada.
- Dubessy, J., Audeoud, D., Wilkins, R., and Kosztolanyi, C., 1982. The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. *Chemical Geology* 37, 137-150.
- Dubessy, J., Larghi, L., and Canals, M., 1997. Reconstitution of ionic composition of fluid inclusions *European Current Research on Fluid Inclusions N°XIV*, Nancy, France.

- Evans, K. A., O'Neill, H. S. C., Mavrogenes, J. A., Keller, N. S., Jang, L. Y., and Lee, J. F., 2009. XANES evidence for sulphur speciation in Mn-, Ni- and W-bearing silicate melts. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 6847-6867.
- Fabre, C., Boiron, M.-C., Dubessy, J., and 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, 913-922.
- Freydier, R., Candaudap, F., Poitrasson, F., Arbouet, A., Chatel, B., and Dupre, B., 2008. Evaluation of infrared femtosecond laser ablation for the analysis of geomaterials by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23, 702-710.
- Gagnon, J. E., Samson, I. M., and Fryer, B. J., 2003. LA-ICP-MS Analysis of Fluid Inclusions. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), *Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada.
- Gagnon, J. E., Samson, I. M., Fryer, B. J., and Williams-Jones, A. E., 2004. The composition and origin of hydrothermal fluids in a NYF-type granitic pegmatite, South Platte disctrict, Colorado: evidence from LA-ICP-MS analysis of fluorite- and quartz-hosted fluid inclusions. *Canadian Mineralogist* 42, 1331-1355.
- Ghazi, M. A., McCandess, T. E., Vanko, D. A., and Ruiz, J., 1996. New Quantitative Approach in Trace Elemental Analysis of Single Fluid Inclusions: Application of Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11, 667-674.
- Goldstein, R. H., 2003. Petrographic analysis of Fluid Inclusions. In:(Samson, I., Alderton, A., and Marshall, D. Eds.), *Fluid Inclusions : Analysis and Interpretation*. Mineralogical Association of Canada.
- Graupner, T., Brätz, H., and Klemd, R., 2005. LA-ICP-MS micro-analysis of fluid inclusions in quartz using a commercial Merchantek 266 nm Nd:YAG laser: a pilot study. *European Journal of Mineralogy* 17, 93-102.
- Gray, A. L., 1985. Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst* 110, 551-556.
- Günther, D., 2001. Quantitative fluid inclusion analysis using a 193 nm Excimer laser-ablation system coupled to ICP-MS. In:(Sylverster, P. (Ed.), *Laser-Ablation-ICPMS in*

- 
- the Earth Sciences : Principles and Applications. Mineralogical Association of Canada.
- Günther, D., Audétat, A., Frischknecht, R., and Heinrich, C. A., 1998. Quantitative analysis of major, minor and trace elements in fluid inclusions using laser ablation–inductively coupled plasmamass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 263-270.
- 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 *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16, 1085-1090.
- Günther, D. and Heinrich, C. A., 1999a. Comparison of the ablation behaviour of 266 nm Nd:YAG and 193 nm ArF excimer lasers for LA-ICP-MS analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14, 1369-1374.
- Günther, D. and Heinrich, C. A., 1999b. Enhanced sensitivity in laser ablation-ICP mass spectrometry using helium-argon mixtures as aerosol carrier. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 14, 1363-1368.
- Hanley, J. J., Pettke, T., Mungall, J. E., and Spooner, E. T. C., 2005. The solubility of platinum and gold in NaCl brines at 1.5 kbar, 600 to 800[deg]C: A laser ablation ICP-MS pilot study of synthetic fluid inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 2593-2611.
- Haynes, F. M., Sterner, S. M., and Bodnar, R. J., 1988. Synthetic fluid inclusions in natural quartz. IV. Chemical analyses of fluid inclusions by SEM/EDA: Evaluation of method. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 969-977.
- Heinrich, C. A., Günther, D., Audétat, A., Ulrich, T., and 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., Audetat, A., Gunther, 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 67, 3473-3497.



- 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.
- Hirata, T. and Nesbitt, R. W., 1995. U-Pb isotope geochronology of zircon: evaluation of the laser probe-inductively coupled plasma mass spectrometry technique. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 2491-2500.
- Horn, I. and von Blanckenburg, F., 2007. Investigation on elemental and isotopic fractionation during 196 nm femtosecond laser ablation multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62, 410-422.
- Jackson, S. E., Longerich, H. P., Dunning, G. R., and Freyer, 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.
- Jia, T. Q., Xu, Z. Z., Li, X. X., Li, R. X., Shuai, B., and Zhao, F. L., 2003. Microscopic mechanisms of ablation and micromachining of dielectrics by using femtosecond lasers. *Applied Physics Letters* 82, 4382-4384.
- Kesler, S. E., 2005. Ore-forming fluids. *Elements* 1, 13-18.
- Klein-BenDavid, O., Izraeli, E. S., Hauri, E., and Navon, O., 2007. Fluid inclusions in diamonds from the Diavik mine, Canada and the evolution of diamond-forming fluids. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 723-744.
- Knight, C. L. and Bodnar, R. J., 1989. Synthetic fluid inclusions: IX. Critical PVTX properties of NaCl-H<sub>2</sub>O solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53, 3-8.
- Krüger, Y., Stoller, P., Rička, J., and Frenz, M., 2007. Femtosecond lasers in fluid-inclusion analysis: overcoming metastable phase states. *European Journal of Mineralogy* 19, 693-706.
- Langenhorst, F., 1994. Shock experiments on pre-heated  $\alpha$ - and  $\beta$ -quartz: II. X-ray and TEM investigations. *Earth and Planetary Science Letters* 128, 683-698.
- Le Harzic, R., Huot, N., Audouard, E., Jonin, C., Laporte, P., Valette, S., Fraczkiewicz, A., and Fortunier, R., 2002. Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and

- femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy. *Applied Physics Letters* 80, 3886-3888.
- Lin, F. and Bodnar, R. J., 2010. Synthetic fluid inclusions XVIII: Experimental determination of the PVTX properties of H<sub>2</sub>O-CH<sub>4</sub> to 500 °C, 3 kbar and XCH<sub>4</sub> [less-than-or-equals, slant]4 mol.%. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74, 3260-3273.
- Liu, J. M., 1982. Simple technique for measurements of pulsed Gaussian-beam spot sizes. *Optics Letters* 7, 3.
- Longerich, H. P., 2008. Laser ablation - inductively coupled plasma - mass spectrometry (LA-ICP-MS); an introduction. In: (Sylverster, P. (Ed.), *Laser Ablation - ICP- MS in the Earth Sciences: Current Practices and Outstanding Issues*. Mineralogical Association of Canada, Vancouver.
- Longerich, H. P., Jackson, S. E., and Gunther, 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.
- Lorazo, P., Lewis, L. J., and Meunier, M., 2003. Short-Pulse Laser Ablation of Solids: From Phase Explosion to Fragmentation. *Physical Review Letters* 91, 225502.
- Marshall, D., Groat, L., Giuliani, G., Murphy, D., Matthey, D., Ercit, T. S., Wise, M. A., Wengzynowski, W., and Eaton, W. D., 2003. Pressure, temperature and fluid conditions during emerald precipitation, southeastern Yukon, Canada: fluid inclusion and stable isotope evidence. *Chemical Geology* 194, 187-199.
- McCandess, T. E., Lajack, D. J., Ruiz, J., and Ghazi, M. A., 1997. Trace element determination of single fluid inclusions in quartz by laser ablation ICP-MS. *Geostandards Newsletter* 21, 279-287.
- Moissette, A., Shepherd, T. J., and Chenery, S. R., 1996. Calibration strategies for the elemental analysis of individual aqueous fluid inclusions by laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 11, 177-185.
- 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58, 2239-2267.

- Pearce, N. J. G., Perkins, W. T., Westgate, J. A., Gorton, M. P., Jackson, S. E., Neal, C. R., and Chenery, S. R., 1997. A compilation of news and published major and trace element data for NIST SRM 610 and NIST SRM 612 glass reference materials. *Geostandards Newsletter* 21, 115-144.
- Perez, D. and Lewis, L. J., 2003. Molecular-dynamics study of ablation of solids under femtosecond laser pulses. *Physical Review B* 67, 184102.
- Pettke, T., 2008. Analytical Protocols for Element Concentration and Isotope Ratio Measurements in Fluid Inclusions by 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, Vancouver, BC.
- Philippot, P., Ménez, B., Drakopoulos, M., Simionovici, A., Snigirev, A., and 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, 151-158.
- Pickhardt, C., Becker, J. S., and Dietze, H. J., 2000. A new strategy of solution calibration in laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry for multielement trace analysis of geological samples. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* 368, 173-181.
- Pironon, J., 2001. FT-IR measurements of petroleum fluid inclusions: methane, n-alkane and carbon dioxide quantitative analysis. *Geofluids* 1, 2-10.
- Poitrasson, F., Mao, X., Mao, S. S., Freydier, R., and Russo, R. E., 2003. Comparison of Ultraviolet Femtosecond and Nanosecond Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Analysis in Glass, Monazite, and Zircon. *Analytical chemistry* 75, 6184-6190.
- Poty, B. and Stalder, H. A., 1974. Fluid inclusions studies in quartz from fissures of Western and Central Alps *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 54, 717-752.
- Robert, P., Fabre, C., Dubessy, J., Flin, M., and Boiron, M.-C., 2008. Optimization of micro-Laser Induced Breakdown Spectroscopy analysis and signal processing. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63, 1109-1116.
- Roedder, E., 1984. *Fluid Inclusions*. Mineralogical Society of America.

- Roedder, E. W., 1958. Technique for the extraction and partial chemical analysis of fluid-filled inclusions from minerals.
- Rusk, B. G., Reed, M. H., Dilles, J. H., Klemm, L. M., and 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. *Chemical Geology* 210, 173-199.
- Russo, R. E., Mao, X., Gonzalez, J. J., and Mao, S. S., 2002. Femtosecond laser ablation ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 1072-1075.
- Schafer, B., Frischknecht, R., Gunther, D., and Dingwell, D. B., 1999. Determination of trace-element partitioning between fluid and melt using LA-ICP-MS analysis of synthetic fluid inclusions in glass. *European Journal of Mineralogy* 11, 415-426.
- Schmidt, C. and Bodnar, R. J., 2000. Synthetic fluid inclusions: XVI. PVTX properties in the system H<sub>2</sub>O-NaCl-CO<sub>2</sub> at elevated temperatures, pressures, and salinities. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64, 3853-3869.
- Schmidt, C., Rosso, K. M., and Bodnar, R. J., 1995. Synthetic fluid inclusions: XIII. Experimental determination of PVT properties in the system H<sub>2</sub>O+ 40 wt % NaCl + 5 mol% CO<sub>2</sub> at elevated temperature and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3953-3959.
- Seydoux-Guillaume, A. M., Freydier, R., Poitrasson, F., D'Abzac, F. X., Wirth, R., and Datas, L., 2010. Dominance of mechanical over thermally induced damage during femtosecond laser ablation of monazite. *European Journal of Mineralogy*.
- Shepherd, T. J. and Chenery, S. R., 1995. Laser ablation ICP-MS elemental analysis of individual fluid inclusions: An evaluation study. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59, 3997-4007.
- Shepherd, T. J. and Rankin, A. H., 1998. Fluid Inclusions Techniques of Analysis. In: (Richards, J. E. and Larson, P. B. Eds.), *Techniques in Hydrothermal Ore Deposit Geology*. Society of Economic Geologist.
- Shepherd, T. J., Rankin, A. H., and Alderton, D. H. M., 1985. *A Practical Guide to Fluid Inclusion Studies*.

- Sterner, S. M., 1992. Synthetic fluid inclusions: Part XI. Notes on the application of synthetic fluid inclusions to high P-T experimental aqueous geochemistry. *American Mineralogist* 77, 156-167.
- Sterner, S. M. and Bodnar, R. J., 1984. Synthetic fluid inclusions in natural quartz I. Compositional types synthesized and applications to experimental geochemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 48, 2659-2668.
- Sterner, S. M. and Bodnar, R. J., 1989. Synthetic fluid inclusions - VII. Re-equilibration of fluid inclusions in quartz during laboratory-simulated metamorphic burial and uplift. *Journal of Metamorphic Geology* 7, 243-260.
- Sterner, S. M. and Bodnar, R. J., 1991. Synthetic fluid inclusions; X, Experimental determination of P-V-T-X properties in the CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system to 6 kb and 700 degrees C. *American Journal of Science* 291, 1-54.
- Sterner, S. M., Hall, D. L., and Bodnar, R. J., 1988. Synthetic fluid inclusions. V. Solubility relations in the system NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O under vapor-saturated conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 989-1005.
- Stoffel, B., Wilkinson, J. J., and Jeffries, T. E., 2004. Metal transport and deposition in hydrothermal veins Revealed by 213nm UV laser ablation microanalysis of single fluid inclusions. *American Journal of Science* 304, 533-557.
- Stoller, P., Kruger, Y., Ricka, J., and Frenz, M., 2007. Femtosecond lasers in fluid inclusion analysis: Three-dimensional imaging and determination of inclusion volume in quartz using second harmonic generation microscopy. *Earth and Planetary Science Letters* 253, 359-368.
- Student, J. J. and Bodnar, R. J., 1999. Synthetic Fluid Inclusions XIV: Coexisting silicate melt and aqueous fluid inclusions in the haplogranite-H<sub>2</sub>O-NaCl-KCl system. *Journal of Petrology* 40, 1509-1525.
- Thompson, M., Rankin, A. H., Walton, S. J., Halls, C., and Foo, B. N., 1980. The analysis of fluid inclusion decrepitate by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy: An exploratory study. *Chemical Geology* 30, 121-133.
- Ulrich, T., Golding, S. D., B.S., K., Zaw, K., and Taube, A., 2002a. Different mineralization styles in a volcanic-hosted ore deposit: the fluid and isotopic signatures of the Mt Morgan Au-Cu deposit, Australia. *Ore Geology Reviews* 22, 61-90.

- Ulrich, T., Günther, D., and Heinrich, C. A., 2002b. The Evolution of a Prophyry Cu-Au Deposit, Based on LA-ICP-MS Analysis of Fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina. *Economic Geology* 97, 1889-1920.
- Vanko, D. A., Bodnar, R. J., and Sterner, S. M., 1988. Synthetic fluid inclusions: VIII. Vapor-saturated halite solubility in part of the system NaCl-CaCl<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O, with application to fluid inclusions from oceanic hydrothermal systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2451-2456.
- Vanko, D. A., Sutton, S. R., Rivers, M. L., and Bodnar, R. J., 1993. Major-element ratios in synthetic fluid inclusions by synchrotron X-ray fluorescence microprobe. *Chemical Geology* 109, 125-134.
- Vityk, M. O., Bodnar, R. J., and Doukhan, J.-C., 2000. Synthetic fluid inclusions. XV. TEM investigation of plastic flow associated with reequilibration of fluid inclusions in natural quartz. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 139, 285-297.
- von der Linde, D., Sokolowski-Tinten, K., and Bialkowski, J., 1997. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime. *Applied Surface Science* 109-110, 1-10.
- Wirth, R., 2004. Focused Ion Beam (FIB): A novel technology for advanced application of micro- and nanoanalysis in geosciences and applied mineralogy. *European Journal of Mineralogy* 16, 863-876.
- Wirth, R., 2009. Focused Ion Beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometre scale. *Chemical Geology* 261, 217-229.
- Xu, S., Qiu, J., Jia, T., Li, C., Sun, H., and Xu, Z., 2007. Femtosecond laser ablation of crystals SiO<sub>2</sub> and YAG. *Optics Communications* 274, 163-166.
- Yamada, K., Watanabe, W., Toma, T., Itoh, K., and Nishii, J., 2001. In situ observation of photoinduced refractive-index changes in filaments formed in glasses by femtosecond laser pulses. *Optics Letters* 26, 19-21.
- Yardley, B. W. D., Banks, D. A., Bottrell, S. H., and Diamond, L. W., 1993. Post-metamorphic gold-quartz vein from N.W. Italy: the composition and origin of the ore fluid. *Mineralogical magazine* 57, 407-422.

Zolensky, M. E., Bodnar, R. J., Gibson, E. K. J., Nyquist, L. E., Reese, Y., C., S., and Wiesmann, H., 1999. Asteroidal water within fluid inclusion-bearing halite in an H5 chondrite, Monahans (1998). *Science* 285, 1377-1379.,

# **Femtosecond laser ablation of fluid inclusions: developments and validation**

## **Abstract :**

This thesis aims to validate the use of an infrared femtosecond laser as a valid alternative for controlled and reproducible LA-ICP-MS studies of natural or synthetic fluid inclusions. The ablation behaviour of quartz using the infrared femtosecond laser has been studied, and ablation thresholds were calculated from 0.06 to 2.9 J.cm<sup>-2</sup> depending on the sample surface condition. Ablation rates were also studied in the first 1000 laser shots. They are strongly related to the ablation optic (and thus the focal length of the optical setup). Using a long-focal lens, ablation rate was constant and equal to 0.57µm/shot, whereas using a short-focal objective, rates starts at 0.42 and diminishes to 0.02 µm/shot. Matrix effects during ablation were studied using three common external standards for LA-ICP-MS studies of fluid inclusions: synthetic fluid inclusion, glass microcapillaries and NIST standard glasses. No matrix effect was observed, and using both microcapillaries and NIST standard glasses as external standard for LA-ICP-MS studies of fluid inclusions gives the most reproducible results for a large number of chemical elements, even for chlorine. Femtosecond LA-ICP-MS studies were finally carried out on natural, highly saline fluid inclusions. Concentrations were measured on six orders of magnitude, and limits of detection were comparable to literature. These concentrations were then compared to other destructive method: LIBS and nanosecond ultraviolet LA-ICP-MS of fluid inclusions. Comparison between the three methods proved that femtosecond infrared lasers are a viable option for LA-ICP-MS studies of fluid inclusions.



**AUTEUR :** COURTIEU Clément

**TITRE :** Analyses ponctuelle des inclusions fluides dans les minéraux par ablation laser femtoseconde – ICP-MS : développements et validation

**DIRECTEUR DE THESE :** GUILLAUME Damien

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :** Observatoire Midi-Pyrénées, le 19/11/2010

---

## **RESUME**

Le but de cette thèse est de valider l'utilisation d'un laser femtoseconde infrarouge comme alternative pour l'ablation laser – ICP-MS des inclusions fluides naturelles ou synthétiques. Nous nous sommes intéressés aux effets de matrices lors de l'ablation femtoseconde de trois échantillons de matrices différentes, des inclusions synthétiques, des capillaires et des verres NIST. Aucun effet de matrice n'a été constaté, et le couplage capillaires - verres NIST donne les meilleurs résultats de calibrage des inclusions fluides sur un grand nombre d'éléments dont Cl. Nous avons mesuré des concentrations d'éléments dans des inclusions fluides naturelles. Elles s'étalent sur six ordres de grandeurs, avec des limites de détection en accord avec la littérature. Elles ont été comparées à celles obtenues avec d'autres méthodes d'analyse, ce qui a permis de vérifier la faisabilité de l'utilisation du laser femtoseconde infrarouge comme alternative pour l'ablation laser des inclusions fluides.

---

**MOTS-CLES :** Inclusion fluide, Ablation laser, femtoseconde, quartz, LA-ICP-MS, infrarouge, capillaire, développement analytique.

**DISCIPLINE :** Développement analytique

---

**INTITULE ET ADRESSE DE L'U.F.R. OU DU LABORATOIRE :**  
Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie  
Observatoire Midi-Pyrénées, 14 avenue Edouard Belin 31400 Toulouse