

Dosage isotopique à l'ICP-MS du Sr d'eaux et du Pb de sédiments et de cendres d'un incinérateur urbain

Nathalie Fillion, Norbert Clauer, Jean Samuel, Patrick Verdoux, Fabrice Monna et Joël R. Lancelot

C.R. Acad. Sci. Paris,
t. 322, série II a,
p. 1029 à 1038,
1996

N. F., N. C. et J. S. :
Centre de Géochimie de la Surface,
UPR 6251 CNRS, 1, rue Blessig,
67084 Strasbourg CEDEX, France ;

P. V., F. M. et J. R. L. :
Laboratoire de Géochimie isotopique,
UMR 5567,
Université de Montpellier-II,
cc 066, place Eugène-Bataillon,
34095 Montpellier CEDEX 05,
France.

Résumé La précision des déterminations isotopiques du Sr et du Pb d'échantillons naturels avec un ICP-MS classique est de 3 à $7 \cdot 10^{-3}$ (2σ interne) pour le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, de 6 à $8 \cdot 10^{-3}$ pour le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ et de 1 à $4 \cdot 10^{-1}$ pour les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. De telles précisions sont obtenues avec une procédure incluant une purification sur résines échangeuses d'ions, une correction à partir de standards (NBS 987 et 981) et une routine d'analyse de quatre déterminations par échantillon. Elles devraient permettre des « suivis géochimiques » rapides, en préliminaire à des analyses plus précises par spectrométrie de masse à thermo-ionisation.

Mots-clés : ICP-MS, Géochimie isotopique Sr et Pb, Eaux, Sédiments lacustres, Pollution anthropique.

Abstract Isotopic compositions of Sr in waters and of Pb in sediments and ashes from an urban incinerator using an ICP-MS

The analytical precision of the Sr and the Pb isotopic compositions of natural samples obtained with a conventional ICP-MS is of 3 to 7×10^{-3} (internal 2σ) for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio, 6 to 8×10^{-3} for the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ and 1 to 4×10^{-1} for the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratios. Such accuracy is obtained with a procedure including a resin-chromatographic purification, a correction with respect to standard values (NBS 987 and 981) and a routine of four determinations for each sample. This procedure should allow rapid geochemical investigations ahead of more precise determinations by thermo-ionization mass spectrometry.

Keywords: ICP-MS, Sr and Pb isotope geochemistry, Waters, Lacustrine sediments, Anthropogenic pollution.

English Version

**Abridged
English
Version**

GEOCHEMICAL studies on waters and surficial sediments increasingly require routine but precise analyses. This need has been matched with the ICP-MS technology allowing rapid multi-elementary determinations. As these determinations are obtained by mass analysis using a quadripolar deflection, ICP-MS instruments are potentially able to determine isotopic ratios (Hinner *et al.*, 1987; Viczian *et al.*, 1991; Jarvis and Jarvis, 1992). The aim of the study presented was to test the

analytical potentials of an ICP-MS in determining Sr isotope compositions of waters and Pb isotope compositions of sediments and ashes from an urban incinerator.

The analytical set up was complemented with two international standards (NBS 987 for Sr and NBS 981 for Pb) and compared to results obtained by thermo-ionization mass spectrometry (TIMS) on the same materials. The ICP-MS is located in a clean room with filtered (class 10,000), temperature-controlled

Note

présentée par
Georges Pedro.

remise le 20 novembre 1995,
acceptée après révision
le 9 avril 1996.

and overpressured air. Stabilization of the equipment during analysis is a major parameter for precise measurements (fig. 1). If Sr isotopic ratios are to be measured with an ICP-MS, the quality of the Ar has also to be considered. The containers, reagents and conditions of preparation during the experiment were the same as those for TIMS analyses. The only difference was the type of reagent used for final preparation of the samples: HNO_3 instead of HCl which might cause mass interferences in the ICP-MS. The standard solutions were prepared at different concentrations to evaluate their potential influence on the isotopic composition. Also, the samples were measured several times within a three-month interval (figs. 2 and 3). For the Sr analysis, the water samples were prepared the same way as for TIMS analyses by concentration and purification on a cationic resin. Preliminary tests showed that this step is necessary to obtain values close to the TIMS values (fig. 4). However, Sr content should not exceed 300 ppb with a maximum salinity of 1 g/l. For the Pb analyses, two dissolution techniques were tested with the ashes: a TBLi-alkaline fusion and a triacid ($\text{HF}+\text{HClO}_4+\text{HNO}_3$) dissolution. The amount needed for each aliquot is about 1 ml/mn for the ICP-MS, therefore we decided to use the peak jumping mode to calibrate with the standards, with a 30-sec. counting. To minimize the background, 4 to 10 measurements of 30 sec. were made on the blank in each sequence of analyses.

The reproducibility tests with the standards were performed as follows: about thirty analyses were made for each, at three different concentrations over a 2-month period. The results (tables I and II) suggest a similar analytical dispersion which is independent of the concentrations, the period and the analytical parameters, with the following mean values: 0.7194 ± 0.0100 (external 2σ) for the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and 16.82 ± 0.17 , 15.37 ± 0.17 , 36.34 ± 0.55 and 1.0950 ± 0.0041 for the $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ and $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratios. These values compare to 0.710258 ± 0.000026 (external 2σ) for the Sr ratio determined 58 times by TIMS and to the certified values of 16.397 ± 0.009 , 15.492 ± 0.008 , 36.722 ± 0.019 and 1.0933 ± 0.0002 for

the Pb ratios. The measured $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ value is far from the TIMS value, which requires a systematic correction of the raw data with respect to the standard. On the other hand, the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio is very close to the certified value, but a correction seems to be appropriate for the other Pb ratios. A routine analytical procedure was also tested for the Sr isotopic composition of one water sample (table III and fig. 4). After the entire procedure and correction, the difference between the ICP-MS and the TIMS $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios (= exactness) is 5×10^{-3} . This emphasizes the fact that Sr purification is suitable and that standard correction is necessary for such exactness. The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of a set of thirteen water samples has been determined by TIMS and twice by ICP-MS. The analytical precision of most values of this ratio by ICP-MS, is between 4 and 6×10^{-3} (table IV). Most of the TIMS values are within the ICP-MS analytical uncertainty (fig. 5), the correlation being reasonably good (fig. 6).

The Pb isotopic compositions of the sediments of Thau lake (southern France) determined by ICP-MS, are similar to those obtained by TIMS (table V). Pb cationic-resin purification of the aliquots allows measurement of the isotope 204 on samples with low concentrations, which was not necessary for the ashes because of Pb amounts above 1,000 ppm. Alkaline fusion and triacid dissolution give comparable isotopic ratios suggesting that the TBLi fusion has no effect on the sample ratios. The use of the alkaline fusion is very convenient, despite Pb losses during the procedure.

Parameters such as gas quality, sample amount, analytical shift are limiting factors to the use of the ICP-MS for Sr and Pb isotopic analyses. However, an analytical procedure including correction relative to a standard value and four measurements for each aliquot, allows a routine precision of about 5×10^{-3} for Sr, which is sufficient for preliminary controls to TIMS determinations. In environmental studies, the range of the natural $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio is about 1×10^{-1} , whereas the analytical precision of the same ratio is of about 6 to 8×10^{-3} . Sr and Pb isotope studies by ICP-MS seem, therefore, to be appropriate for preliminary controls of thermo-ionization mass spectrometry.

INTRODUCTION

Les recherches géochimiques réalisées sur les eaux et les sédiments de surface et de subsurface nécessitent de plus en plus souvent des analyses en routine rapides et précises de composants parfois très dilués. C'est le cas, en particulier, des analyses multiélémentaires d'eaux de ruissellement ou d'aquifères (Collins, 1975 ; Meybeck, 1979) dont les contraintes analytiques ont été en grande partie satisfaites par les sources à plasma, couplées à un spectromètre de masse (ICP-MS). Ce type d'appareil permet, en effet, de déterminer des teneurs avec une précision analytique meilleure que 5 % et une justesse de 2 à 10 % selon les éléments dosés, dans des milieux dilués avec une limite de détection approchant les 10 ppt.

Les torches à plasma permettent donc des analyses multiélémentaires rapides, en particulier d'eaux, dont certaines ne nécessitent aucune préparation particulière. En outre, comme le dosage des éléments s'effectue par une analyse de masse sur la base d'une déflexion quadripolaire, les ICP-MS sont potentiellement capables de déterminer des rapports isotopiques d'éléments (Hinner et al., 1987 ; Viczian et al., 1991 ; Jarvis et Jarvis, 1992). Un test préliminaire d'une telle utilisation qui aurait des avantages évidents, selon la précision analytique, pour des « suivis de routine » dans le cadre d'études géochimiques de milieux naturels ou artificiels, nous a paru intéressant sur l'appareil disponible au Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg (VG-Plasmaquad). Nous avons ainsi testé la précision analytique et la reproductibilité du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'eaux naturelles et des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de sédiments et de cendres fines d'un incinérateur urbain.

ASPECTS TECHNIQUES

La mise au point analytique a été réalisée à l'aide de deux standards internationaux : le standard NBS 987 pour le Sr et le standard NBS 981 pour le Pb, ainsi qu'à l'aide

d'échantillons naturels préalablement analysés avec une grande précision par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS).

Dans le cadre de cette étude, nous avons analysé les compositions isotopiques du Sr de treize échantillons d'eaux karstiques provenant de la bordure orientale des Grands Causses lozériens, à la limite septentrionale du Massif des Cévennes (Verdoux et al., 1995). Quatre sédiments de l'étang de Thau (Hérault) ont aussi été choisis pour suivre une éventuelle influence anthropique à l'aide des compositions isotopiques du Pb, ainsi que quatre échantillons de cendres fines provenant d'un incinérateur urbain proche de l'étang. L'analyse de ces cendres avait préalablement permis de définir isotopiquement le Pb dit « industriel » (Lancelot et al., 1995). En effet, le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du Pb tétraéthyle contenu dans les carburants est plus faible (1,10) que celui du Pb industriel (1,13-1,16) et que celui du Pb naturel présent dans le bassin versant de l'étang ($\approx 1,20$; Monna et al., 1995).

INSTALLATION ET RÉGLAGE DE L'ICP-MS

L'appareil est installé dans une salle blanche à air climatisé, filtré (classe 10.000) et surpressé. Le réglage de la sensibilité se fait avec une solution contenant 10 ppb d'indium de masse 114,9. Une réponse de l'ordre de 10^5 coups/s permet d'envisager une limite de détection de 10 à 50 ppt. Pour arriver à ce résultat, il faut optimiser le débit du nébuliseur, la position du plasma par rapport à l'interface du spectromètre et les tensions des lentilles électrostatiques.

Les différents essais ont montré que la précision analytique dépend de deux facteurs : la stabilisation de la courbe de réponse de l'ICP-MS, c'est-à-dire le nombre de coups par seconde pour chaque masse balayée, établie à partir d'un étalon multiélémentaire à 10 ppb, pour arriver à des valeurs reproductibles (fig. 1) et la stabilité des composants de l'équipement durant la durée de l'analyse. Par ailleurs, l'Ar qui constitue le « vecteur » des nébulisats, est un produit industriel de qualité variable. Il contient, en

particulier, de très faibles mais variables quantités de Kr (entre 0,1 et 2 ppb) qui interfèrent sur la masse 86 du Sr, tendent à augmenter le niveau du bruit de fond ainsi que l'ampleur des fluctuations et donc influencent la qualité analytique. Si l'ICP-MS est utilisé pour la détermination de compositions isotopiques, en particulier celles du Sr, il faut être attentif à ces aspects et envisager l'emploi d'Ar de très haute pureté.

PROCÉDURE ANALYTIQUE

Le matériel de chimie, les réactifs et les conditions de préparation ont été, tout au long de l'expérience, identiques à ceux utilisés par TIMS. Un blanc d'analyse identique à ceux effectués dans les laboratoires de spectrométrie de masse, a été réalisé pour tester la méthode, en particulier la qualité de la préparation chimique et du bruit de fond de l'appareil. Sa contribution totale a été calculée à 0,03 % du standard NBS 987 concentré à 105 ppb et à 0,06 % du standard NBS 981 concentré à 94 ppb ; elle est largement dans l'incertitude analytique. L'analyse a été réalisée en milieu HNO_3 et non HCl , en raison de la formation possible de complexes chlorés dans le plasma, ce qui peut créer d'importantes interférences massiques. Les standards ont été préparés à différentes teneurs, afin de tester l'éventuelle influence de la concentration sur les compositions isotopiques (52, 105 et 262 ppb pour le Sr ; 38, 94 et 188 ppb pour le Pb). Ils ont été mesurés plusieurs fois sur une durée de trois mois (fig. 2 et 3).

Pour l'analyse du Sr, les échantillons d'eaux ont été préparés comme pour une analyse spectrométrique habituelle : le Sr a été concentré et purifié par chromatographie sur résine cationique AG 50X12 avec, cependant, une différence dans la procédure : le NH_4 -citrate n'est pas nécessaire pour éliminer le Ca puisqu'il n'y a pas d'interférence avec le Sr, ce qui représente un gain de temps appréciable. Des essais préliminaires ont d'ailleurs montré que cette étape était nécessaire pour atteindre des valeurs proches de celles obtenues par TIMS,

à cause de la présence de ^{87}Rb qui interfère avec le ^{87}Sr (fig. 4). Cependant, la concentration du Sr dans la solution analysée ne doit pas excéder 300 ppb, avec une salinité maximale de 1 g/l. Pour les analyses du Pb, deux techniques d'attaque ont été testées avec les cendres de l'incinérateur : une fusion alcaline au tétraborate de lithium (TBLi) et une attaque triacide ($\text{HF} + \text{HClO}_4 + \text{HNO}_3$). Après évaporation à sec, les échantillons ont été repris dans 0,3 ml d' HBr 0,5N et centrifugés. Le Pb a été concentré ensuite et séparé des autres éléments sur résine anionique AG 1X4. Après évaporation, il a été repris dans quelques ml d' HNO_3 1N avant analyse.

La consommation d'échantillon liquide d'un ICP-MS étant de l'ordre de 1 ml de solution par minute, la procédure analytique adoptée pour la calibration de l'appareil avec les standards a été réalisée avec la technique du balayage séquentiel du spectre de masse (« peak jumping ») pour des durées de comptage de 30 s par mesure, selon deux types d'acquisition du signal : 5 pics de 20 ms par masse ou 9 pics de 40 ms par masse. Pour minimiser les effets du bruit de fond, 4 à 10 mesures de 30 s ont été réalisées sur le blanc de laboratoire par série d'analyses.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Les tests de reproductibilité des deux standards ont été réalisés de la manière suivante : une trentaine d'analyses indépendantes pour chacun, avec trois niveaux de concentrations sur une durée de deux mois. Le but de ces tests était de déterminer l'existence d'une éventuelle dérive, de comparer les différents paramètres d'analyse et de tester l'effet éventuel des faibles teneurs, dans les eaux naturelles en particulier, sur la précision analytique.

Les résultats obtenus pour les standards NBS 987 (Sr) et NBS 981 (Pb) suggèrent une même dispersion analytique (tableaux I et II), quels que soient la concentration, l'époque et les paramètres d'analyse, avec les valeurs moyennes suivantes : $0,7194 \pm 0,0100$ (2σ externe) pour la trentaine de rapports

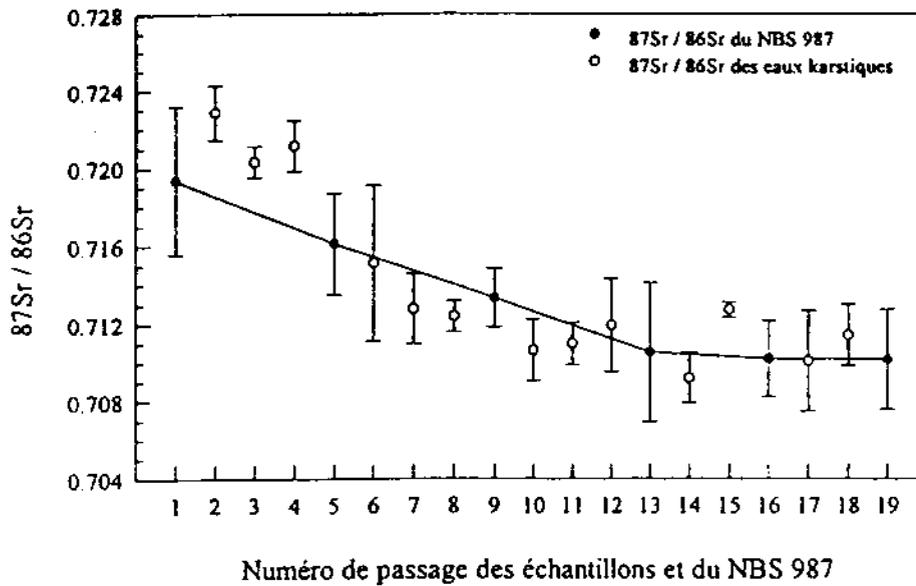


Fig. 1 Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du standard NBS 987 et d'eaux karstiques, en fonction de l'ordre de passage à l'ICP-MS.

24/05/94

Evolution of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the NBS 987 standard and of some karstic waters, as a function of progressive stability of the ICP-MS equipment.

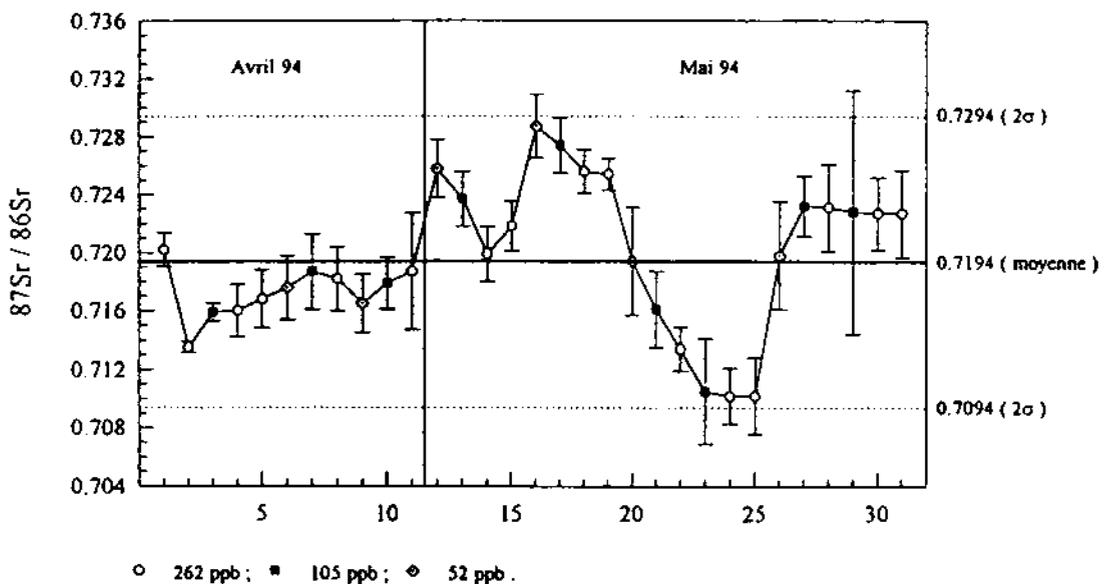


Fig. 2 Rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du standard NBS 987 en fonction du temps et de la concentration de la solution.

25/05/94

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of the standard NBS 987 as a function of time and concentration in the solution.

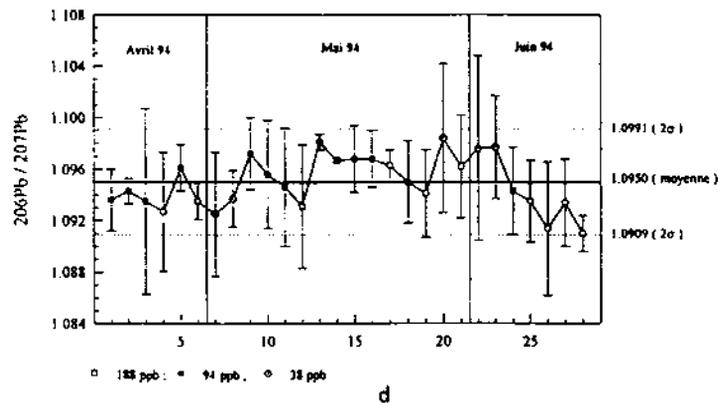
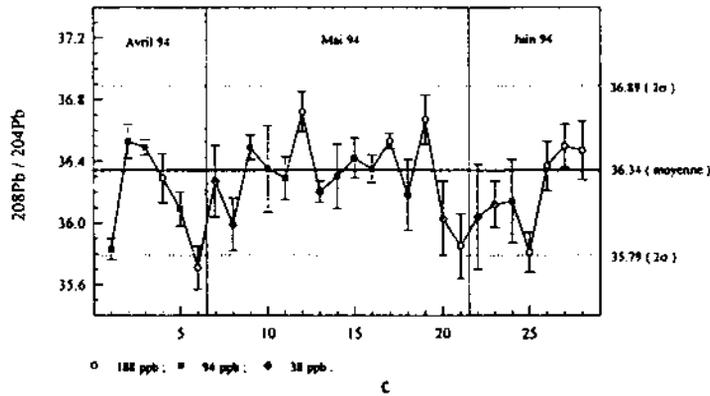
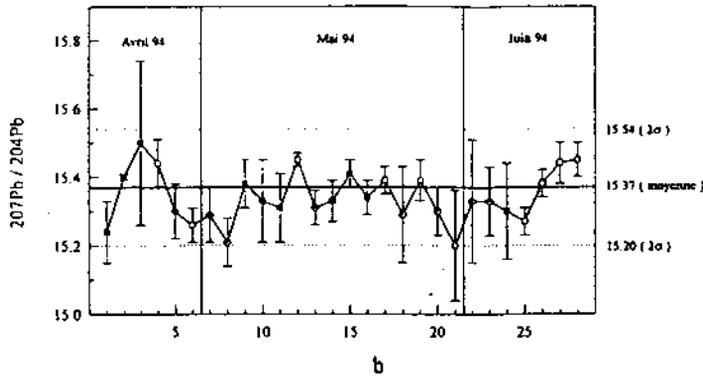
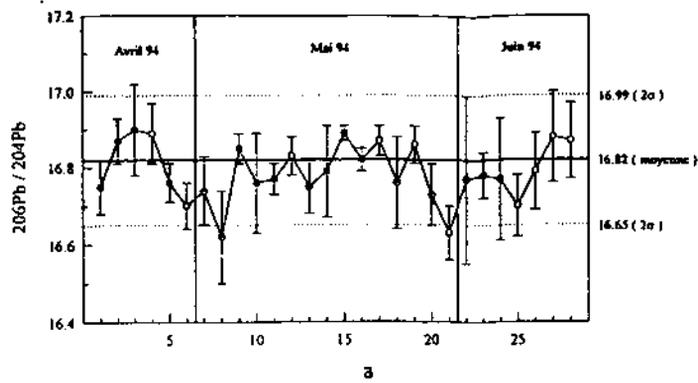


Fig. 3 a Rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ du standard NBS 981 en fonction du temps et de la concentration de la solution.
 b Rapport $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ du standard NBS 981 en fonction du temps et de la concentration de la solution.
 c Rapport $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ du standard NBS 981 en fonction du temps et de la concentration de la solution.
 d Rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ du standard NBS 981 en fonction du temps et de la concentration de la solution.

Annexes

- a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of the standard NBS 981 as a function of time and concentration in the solution.
 b $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of the standard NBS 981 as a function of time and concentration in the solution.
 c $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ratio of the standard NBS 981 as a function of time and concentration in the solution.
 d $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the standard NBS 981 as a function of time and concentration in the solution.

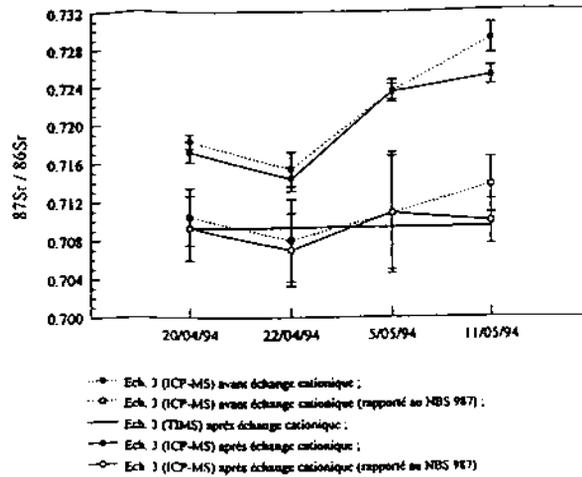


Fig. 4 Rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'une eau karstique par analyse à l'ICP-MS et au TIMS, avant et après échange cationique et rapporté ou non au standard NBS 987.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio of a karstic water by ICP-MS and TIMS, before and after cationic exchange and corrected or not relative to NBS 987.

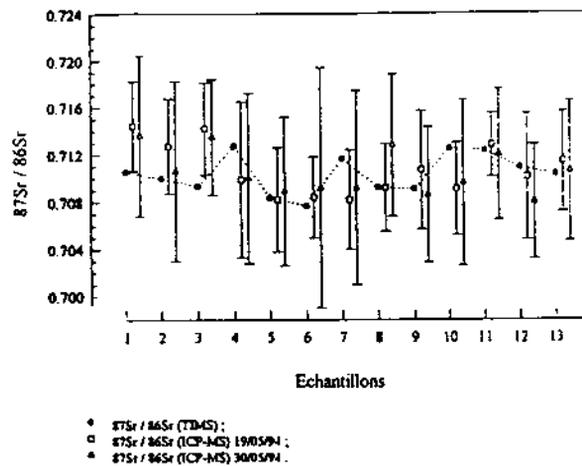


Fig. 5 Comparaison des rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'eaux karstiques obtenus par ICP-MS et TIMS. Seules les erreurs pour les analyses à l'ICP-MS sont reportées.

Comparison between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of karstic waters determined by ICP-MS and TIMS. Only the ICP-MS uncertainties are reported.

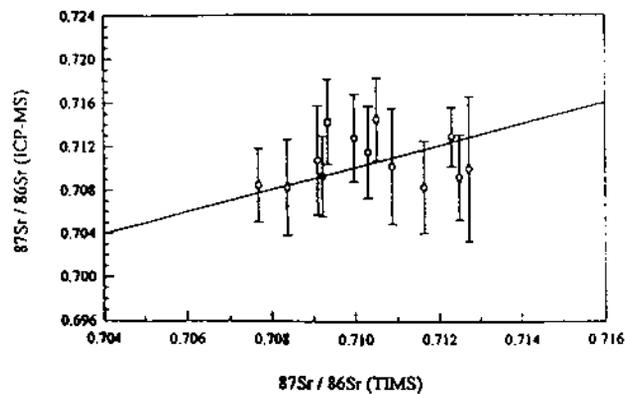


Fig. 6 Corrélation entre les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ d'eaux karstiques obtenus par ICP-MS et TIMS. La droite représente la bissectrice entre les deux et les erreurs sont reportées pour les deux méthodes.

Correlation between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios of some karstic waters determined by ICP-MS and TIMS. The bisector line is represented and the analytical uncertainties for both methods are given.

Tableau I Résultats de l'analyse du NBS 987 à l'ICP-MS.
Results of NBS 987 analyses on ICP-MS.

Date	Sr (ppb)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Écart type (2 σ)	Date	Sr (ppb)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	Écart type (2 σ)
6/4/94	262	0,7202	0,0012	11/5/94	52	0,7287	0,0022
8/4/94	262	0,7135	0,0004	105	0,7274	0,0019	
	105	0,7159	0,0006	262	0,7256	0,0015	
13/4/94	262	0,7160	0,0018	262	0,7254	0,0011	
	262	0,7218	0,0020	262(*)	0,7262	0,0022	
	262(*)	0,7130	0,0017	19/5/94	52	0,7194	0,0037
20/4/94	52	0,7176	0,0022	105	0,7161	0,0026	
	105	0,7187	0,0026	262	0,7134	0,0015	
	262	0,7182	0,0022	105	0,7105	0,0036	
	262(*)	0,7182	0,0007	262	0,7102	0,0019	
22/4/94	262(*)Ar	0,7196	0,0023	262	0,7102	0,0026	
	262(*)	0,7136	0,0008	30/5/94	52	0,7198	0,0198
	52	0,7165	0,0020	105	0,7232	0,0021	
	105	0,7179	0,0018	262	0,7231	0,0030	
	262	0,7187	0,0040	105	0,7228	0,0084	
	52(Ar)	0,7161	0,0013	262	0,7227	0,0025	
	105(Ar)	0,7182	0,0028	262	0,7227	0,0030	
	262(Ar)	0,7175	0,0020	moyenne		0,7194	0,0100
	52(Ar)	0,7163	0,0017				
5/5/94	52	0,7258	0,0020				
	105	0,7237	0,0019				
	262	0,7199	0,0019				
	262	0,7218	0,0017				
	262(*)	0,7237	0,0028				

La moyenne a été calculée sans les valeurs notées (Ar) obtenues avec un argon de qualité inférieure (voir texte).
Le standard concentré à 262 ppb a été mesuré selon deux procédures : 5 pics de 20 ms par masse pendant 30 s et (*) 9 pics de 40 ms par masse pendant 30 s.
The average was calculated without the values denoted (Ar) obtained with a low quality argon (see text).
The standard concentrate at 262 ppb was determined using two methods: 5 peaks of 20 ms per unit mass for 30 sec. and (*) 9 peaks of 40 ms per unit mass for 30 sec.

Tableau III Résultats de l'analyse de l'échantillon 3 (eaux karstiques) à l'ICP-MS.
Results of the analyses of sample 3 (karst waters) on ICP-MS.

Date	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (avec Rb)	Écart type (2 σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (avec Rb)	Écart type (2 σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (sans Rb)	écart type (2 σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (std) (sans Rb)	Écart type (2 σ)
20/4/94	0,7184	0,0007	0,7105	0,0030	0,7173	0,0011	0,7093	0,0034
22/4/94	0,7154	0,0018	0,7080	0,0043	0,7144	0,0013	0,7070	0,0038
5/5/94	0,7235	0,0012	0,7108	0,0063	0,7234	0,0008	0,7108	0,0059
11/5/94	0,7290	0,0016	0,7137	0,0029	0,7251	0,0010	0,7099	0,0023
moyenne	0,7216	0,0119	0,7108	0,0047	0,7201	0,0101	0,7093	0,0032

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = moyenne des rapports bruts avant et après purification sur résine ; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (std) = moyenne des rapports bruts rapportée au NBS 987 ; analyse au TIMS = 0,70935 ± 0,00006 ; teneur en strontium (TIMS) = 227 ppb.
⁸⁷Sr/⁸⁶Sr = average of raw ratios before and after purification on resin; ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (std) = average of raw ratios corrected with respect to the NBS 987; TIMS analysis = 0,70935 ± 0,00006 ; strontium content (TIMS analysis) = 227 ppb.

Tableau IV Résultats de l'analyse des eaux karstiques à l'ICP-MS et au TIMS.
Results of ICP-MS and TIMS analyses of karst waters.

Échantillons	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 19/05/94 (ICP-MS)	Écart type (2 σ)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr 30/05/94 (ICP-MS)	Écart type (2 σ)	Sr (ppb) (TIMS)	Rb (ppb) (TIMS)	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr (TIMS)	Écart type (2 σ)
1	0,7144	0,0038	0,7136	0,0068	43,5	3,0	0,71051	0,00003
2	0,7127	0,0040	0,7106	0,0076	49,4	1,7	0,70998	0,00002
3	0,7142	0,0039	0,7135	0,0049	227,0	8,1	0,70935	0,00006
4	0,7099	0,0066	0,7100	0,0072	13,2	2,9	0,71273	0,00002
5	0,7082	0,0044	0,7089	0,0063	28,2	0,5	0,70838	0,00004
6	0,7084	0,0034	0,7092	0,0102	41,8	0,2	0,70769	0,00003
7	0,7082	0,0042	0,7092	0,0082	19,6	2,2	0,71164	0,00003
8	0,7092	0,0037	0,7128	0,0060	229,0	7,7	0,70922	0,00001
9	0,7107	0,0050	0,7086	0,0057	157,0	5,3	0,70910	0,00001
10	0,7091	0,0039	0,7096	0,0070	14,0	2,6	0,71250	0,00003
11	0,7128	0,0027	0,7120	0,0055	14,5	2,6	0,71231	0,00002
12	0,7101	0,0053	0,7080	0,0048	24,0	1,0	0,71088	0,00002
13	0,7114	0,0042	0,7106	0,0059	30,6	1,0	0,71031	0,00002

⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (ICP-MS) = résultats rapportés au NBS 987 après purification sur résine.
⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (ICP-MS) = results corrected with respect to NBS 987 after purification on resin.

Tableau II Résultats de l'analyse du NBS 981 à l'ICP-MS.

Results of NBS 981 analyses on ICP-MS.

Date	Pb (ppb)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Écart type (2 σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Écart type (2 σ)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Écart type (2 σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Écart type (2 σ)
6/4/94	94	1,0936	0,0024	16,75	0,07	15,24	0,09	35,83	0,07
8/4/94	94	1,0943	0,0010	16,87	0,06	15,40	0,01	36,53	0,11
12/4/94	94	1,0935	0,0072	16,90	0,12	15,50	0,24	36,49	0,05
	188	1,0927	0,0046	16,89	0,08	15,44	0,07	36,29	0,16
	188(*)	1,0942	0,0050	16,81	0,10	15,41	0,11	36,32	0,20
	188(*)	1,0921	0,0094	16,76	0,10	15,36	0,11	36,18	0,25
13/4/94	94	1,0961	0,0018	16,76	0,05	15,30	0,08	36,09	0,11
	188	1,0935	0,0014	16,70	0,06	15,26	0,05	35,71	0,14
	188(*)	1,0929	0,0024	16,86	0,06	15,41	0,09	36,33	0,18
5/5/94	38	1,0925	0,0048	16,74	0,09	15,29	0,08	36,27	0,23
	38	1,0937	0,0022	16,62	0,12	15,21	0,07	35,99	0,17
	94	1,0972	0,0028	16,85	0,04	15,38	0,07	36,49	0,08
	94	1,0956	0,0042	16,76	0,13	15,33	0,12	36,35	0,28
	94	1,0946	0,0046	16,77	0,04	15,31	0,10	36,29	0,14
	188	1,0931	0,0048	16,83	0,05	15,45	0,02	36,72	0,13
	188(*)	1,0937	0,0030	16,88	0,05	15,42	0,04	36,81	0,02
11/5/94	38	1,0981	0,0006	16,75	0,07	15,31	0,05	36,20	0,07
	94	1,0967	0,0002	16,79	0,12	15,33	0,06	36,30	0,21
	94	1,0968	0,0026	16,89	0,02	15,41	0,04	36,42	0,13
	94	1,0968	0,0022	16,82	0,03	15,34	0,05	36,35	0,09
	188	1,0963	0,0012	16,87	0,04	15,39	0,04	36,53	0,05
	188(*)	1,0988	0,0020	16,84	0,09	15,34	0,11	36,45	0,24
19/5/94	38	1,0950	0,0032	16,76	0,12	15,29	0,14	36,18	0,23
	188	1,0941	0,0034	16,86	0,05	15,39	0,06	36,67	0,16
30/5/94	38	1,0984	0,0058	16,73	0,08	15,30	0,07	36,03	0,24
	188	1,0962	0,0040	16,63	0,07	15,20	0,16	35,85	0,21
	188(*)	1,0994	0,0052	16,70	0,07	15,19	0,10	36,09	0,13
15/6/94	38	1,0976	0,0072	16,77	0,22	15,33	0,18	36,04	0,34
	38	1,0977	0,0040	16,78	0,06	15,33	0,10	36,12	0,15
	94	1,0943	0,0034	16,77	0,16	15,30	0,14	36,14	0,27
29/6/94	188	1,0935	0,0032	16,70	0,08	15,27	0,04	35,81	0,13
	188	1,0914	0,0052	16,79	0,10	15,38	0,04	36,37	0,16
	188	1,0934	0,0034	16,88	0,12	15,44	0,06	36,50	0,14
	188	1,0910	0,0014	16,87	0,10	15,45	0,05	36,47	0,19
5/9/94	38	1,0959	0,0024	16,91	0,16	15,38	0,13	36,52	0,30
	38	1,0958	0,0024	16,97	0,18	15,50	0,11	36,74	0,34
	94	1,0950	0,0018	16,99	0,07	15,52	0,08	36,72	0,19
	188	1,0942	0,0030	16,88	0,06	15,42	0,08	36,54	0,10
	188	1,0941	0,0026	16,93	0,07	15,46	0,08	36,67	0,17
	188	1,0941	0,0026	16,95	0,08	15,48	0,09	36,70	0,19
	188	1,0936	0,0030	16,95	0,07	15,50	0,05	36,71	0,04
9/9/94	188	1,0972	0,0022	16,82	0,08	15,33	0,07	36,20	0,13
	188	1,0962	0,0026	16,89	0,07	15,41	0,07	36,46	0,19
moyenne		1,0950	0,0041	16,82	0,17	15,37	0,17	36,34	0,55

Le standard concentré à 188 ppb a été mesuré selon deux procédures : 5 pics de 20 ms par masse pendant 30 s et (*) 9 pics de 40 ms par masse pendant 30 s.

The standard concentrate at 188 ppb was determined using two methods: 5 peaks of 20 ms per unit mass for 30 sec. and (*) 9 peaks of 40 ms per unit mass for 30 sec.

Tableau V Résultats de l'analyse des sédiments et des cendres à l'ICP-MS et au TIMS.

Results of ICP-MS and TIMS analyses on sediments and ashes.

Échantillons	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁷ Pb	Écart type (2 σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Écart type (2 σ)	²⁰⁷ Pb/ ²⁰⁶ Pb	Écart type (2 σ)	²⁰⁸ Pb/ ²⁰⁴ Pb	Écart type (2 σ)	Pb (ppb)
Sédiments									
3A 1-2 (TA)	1,174	0,006	18,36	0,28	15,64	0,23	38,42	0,47	200
3A 1-2 (TIMS)	1,17168	0,00010	18,343	0,003	15,655	0,004	38,440	0,012	-
3A 7-8 (TA)	1,184	0,006	18,60	0,31	15,71	0,22	38,73	0,53	124
3A 7-8 (TIMS)	1,17741	0,00023	18,487	0,015	15,703	0,035	38,708	0,035	-
3A 13-14 (TA)	1,193	0,006	18,67	0,28	15,66	0,26	38,65	0,53	70
3A 13-14 (TIMS)	1,18811	0,00010	18,555	0,004	15,617	0,004	38,557	0,012	-
3A 50-51 (TA)	1,197	0,007	18,75	0,40	15,67	0,37	38,68	0,77	69
3A 50-51 (TIMS)	1,19562	0,00021	18,697	0,015	15,638	0,014	38,700	0,035	-
Cendres									
A (TBL)	1,143	0,006	17,89	0,10	15,66	0,12	37,81	0,30	-
A (TA)	1,145	0,006	17,95	0,08	15,72	0,12	38,05	0,26	-
A (TIMS)	1,1427	0,0001	17,894	0,004	15,661	0,005	38,002	0,014	-
B (TBL)	1,149	0,006	17,99	0,06	15,66	0,10	37,83	0,58	-
B (TA)	1,155	0,006	18,01	0,06	15,66	0,12	38,05	0,26	-
B (TIMS)	1,1501	0,0001	18,057	0,007	15,698	0,007	38,248	0,021	-
C (TBL)	1,150	0,008	18,10	0,08	15,73	0,12	38,51	0,26	-
C (TA)	1,153	0,006	17,95	0,12	15,62	0,14	37,94	0,32	-
C (TIMS)	1,1504	0,0001	17,987	0,004	15,634	0,004	38,028	0,012	-
D (TBL)	1,153	0,006	18,05	0,12	15,60	0,10	37,98	0,32	-
D (TA)	1,156	0,006	18,01	0,08	15,65	0,12	38,15	0,24	-
D (TIMS)	1,1547	0,0001	18,009	0,003	15,595	0,010	37,945	0,010	-

Tous les rapports obtenus à l'ICP-MS ont été corrigés par rapport aux valeurs correspondantes du standard NBS 981.

TBL = analyse à l'ICP-MS après fusion alcaline au tétraborate de lithium ; TA = analyse à l'ICP-MS après attaque triacide ; TIMS = analyse au TIMS après attaque triacide.

All the ratios obtained using ICP-MS have been corrected with respect to the corresponding values for standard NBS-981.

TBL = ICP-MS analysis after alkaline fusion using lithium tetraborate ; TA = ICP-MS analysis after triacid dissolution ; TIMS = TIMS analysis, after triacid dissolution.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et $16,82 \pm 0,17$, $15,37 \pm 0,17$, $36,34 \pm 0,57$ et $1,0950 \pm 0,0041$ pour la quarantaine de rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Comme les fractionnements isotopiques sont peu probables aux températures atteintes par les torches à plasma, aucune correction par analyse du rapport $^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ n'a été envisagée. De plus, les valeurs obtenues avec de l'Ar de qualité inférieure ont été écartées des calculs de moyennes, à cause d'un bruit de fond instable ; elles sont néanmoins reproduites dans les tableaux. Les valeurs ainsi obtenues sont à comparer à $0,710258 \pm 0,000026$ (2σ externe), pour le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ analysé cinquante-huit fois par TIMS au Centre de Géochimie de la Surface entre 1990 et 1994, et aux valeurs certifiées du NBS 981 : $16,937 \pm 0,009$, $15,492 \pm 0,008$, $36,722 \pm 0,019$ et $1,0933 \pm 0,0002$ pour les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Une dérive plus ou moins importante selon les jours a été mise en évidence.

La valeur du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est relativement éloignée de celle obtenue par TIMS. Ceci est essentiellement dû à une variation dans le temps de la réponse de l'ICP-MS, en fonction des masses analysées, l'écart moyen relatif des réponses aux masses 86 et 87 étant de l'ordre de 1 %. La différence trouvée entre la valeur ICP-MS et la valeur TIMS implique une correction systématique des résultats bruts par rapport aux valeurs des standards. Le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ obtenu par ICP-MS est très proche de la valeur certifiée, mais une correction semble nécessaire pour les autres rapports.

Une procédure analytique en routine à l'ICP-MS a ensuite été testée pour la mesure isotopique du Sr à l'aide de l'échantillon d'eau karstique n° 3 (tableau III et fig. 4). Il s'agissait de comparer les résultats bruts, avant et après passage sur résine cationique, puis corrigés de la valeur du standard, à celui obtenu par TIMS. La moyenne des quatre analyses de l'échantillon brut ($0,7216 \pm 0,0119$) est relativement éloignée de la valeur par TIMS ($0,70935 \pm 0,00006$). Cette différence s'atténue quand le résultat est cor-

rigé du standard : la valeur devient $0,7108 \pm 0,0047$. Après purification du Sr par chromatographie cationique, et donc élimination du Rb, la valeur mesurée du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ($0,7201 \pm 0,0101$) est légèrement plus faible que celle obtenue sur l'échantillon brut, pour lequel la correction du Rb est faite grâce à l'intensité du ^{85}Rb . En corrigeant du standard, le résultat s'améliore nettement ($0,7093 \pm 0,0032$), ce qui correspond à une différence absolue de $5 \cdot 10^{-5}$ par rapport à la valeur obtenue par TIMS (= justesse). En résumé, les tests ont montré qu'une purification du Sr, sans être déterminante, apporte un changement notoire, et qu'une correction par rapport au standard est indispensable sur le plan de la justesse des analyses.

Les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des eaux karstiques ont été déterminés à deux reprises par ICP-MS à l'aide de la procédure décrite ci-dessus. La précision analytique (2σ interne) varie entre 3 et $10 \cdot 10^{-3}$, avec une majorité de résultats entre 4 et $6 \cdot 10^{-3}$, mais elle peut être améliorée en multipliant le nombre de passages (cf. ci-dessus). Les mesures par TIMS se situent, pour la plupart des échantillons, dans l'intervalle de l'incertitude analytique (tableau IV et fig. 5) ; la comparaison entre les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtenus par TIMS et ICP-MS indiquant une bonne corrélation (fig. 6). Une telle précision analytique permet d'envisager une utilisation en routine de l'ICP-MS, préalablement à des mesures par TIMS, lorsque le domaine de variation des échantillons est suffisamment important.

Les compositions isotopiques du Pb obtenues par ICP-MS et TIMS sur les sédiments de l'étang de Thau, sont identiques dans la plupart des cas, à l'incertitude analytique près (tableau V). La concentration à l'aide d'une résine cationique permet la mesure des rapports qui incluent l'isotope 204, même sur de faibles quantités de matériel. En effet, si le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ peut être déterminé précisément jusqu'à des concentrations aussi faibles que 30 ppb, il n'en est pas de même pour les rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ qui nécessitent des concentrations supérieures à 50 ppb, du fait de l'influence relativement forte du bruit de fond. L'étude des quatre sédiments préle-

vés dans un même carottage entre 1-2 et 50-51 cm de profondeur, permet également de tester le potentiel d'application de la géochimie isotopique du Pb par ICP-MS aux problèmes environnementaux. C'est ainsi que le rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ diminue de $1,197 \pm 0,007$ (2σ interne) à 50-51 cm de profondeur ($1,19562 \pm 0,00021$ par TIMS) à $1,174 \pm 0,006$ à 1-2 cm de profondeur ($1,17168 \pm 0,00010$ par TIMS). L'influence anthropique peut donc être identifiée de manière significative avec cette technique, par l'analyse du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$.

Une purification sur résine cationique semble, par contre, inutile pour les échantillons de cendres, compte tenu des teneurs en Pb ($> 1\ 000$ ppm). Fusion alcaline et attaque triacide donnent des rapports isotopiques comparables aux erreurs analytiques près, avec une très grande justesse. Ceci suggère qu'il n'y a pas de problème de blanc introduit par le TBLi sur du matériel aussi concentré. Cette procédure d'attaque peut donc être retenue. Elle se révèle plus rapide et bien qu'il y ait probablement des pertes en Pb lors de la fusion, il n'y a pas de fractionnement isotopique. Pour ce qui est de la stricte qualité analytique, la précision du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se situe entre 6 et $8 \cdot 10^{-3}$, celles des rapports $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ et $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$

entre 1 et $4 \cdot 10^{-1}$ et celle du rapport $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ entre 2 et $5 \cdot 10^{-1}$.

CONCLUSION

Plusieurs paramètres, comme la qualité du gaz, la quantité d'échantillon, la dérive dans le temps, sont des facteurs limitant l'utilisation d'un ICP-MS en géochimie isotopique du Sr et du Pb. Cependant, une procédure comprenant une correction à partir de la valeur du standard et quatre déterminations indépendantes par échantillon, permet d'obtenir une précision d'environ 3 à $7 \cdot 10^{-3}$ pour le Sr, ce qui est largement suffisant pour des estimations préalables à des analyses par TIMS, lorsque le domaine de variation des résultats est dix fois supérieur. Pour le Pb, le même type de procédure peut être appliqué, sans qu'il ne soit nécessaire de multiplier le nombre d'analyses, avec un gain de temps considérable par rapport au TIMS. Dans un contexte environnemental, le domaine de variation du rapport $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ est de l'ordre $1 \cdot 10^{-1}$, alors que la précision obtenue par ICP-MS sur ce rapport se situe entre 6 et $8 \cdot 10^{-3}$. Les analyses par ICP-MS sont donc directement utilisables si l'on ne veut pas étudier des phénomènes de mélange très fins.

Remerciements : Nous remercions C. Chauvel (UPR 4661-CNRS, Rennes) pour ses commentaires et remarques constructives dans son évaluation de ce travail. La direction de l'usine d'incinération de Sète et la Société SOMESYS sont également remerciées pour les facilités accordées lors du prélèvement des cendres fines.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- COLLINS, A.G., 1975. *Geochemistry of oil field waters*, Elsevier, Amsterdam, 534 p.
- HINNER, T.A., HEITHMAR, E.M., SPITTLER, T.M. et HENSHAW, J.M., 1987. Inductively coupled plasma mass spectrometric determinations of lead isotopes, *Anal. Chem.*, 59, p. 2658-2662.
- JARVIS, I. et JARVIS, K.E., 1992. Plasma spectrometry in earth sciences: techniques applications and future trends. *Chem. Geol.*, 95, p. 1-33.
- LANCELOT, J., MONNA, F. et MERCADIER, H., 1995. Lead isotope, major and trace element analysis tracing pollution and natural contributions in the recent sediments of the Thau basin (Southern France), *EUG VIII*, Strasbourg, avril 1995, p. 326.
- MEYBECK, M., 1979. Concentration des eaux fluviales en éléments majeurs et apports en solution aux océans. *Rev. Géol. Dyn. Géogr. Phys.*, 21, p. 215-246.
- MONNA, F., BEN OTHMAN, D. et LUCK, J. M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France) constraints on the origin(s) and flux(es) of metal, *Sci. Tot. Env.*, 166, p. 19-34.
- VERDOUX, P., LANCELOT, J. et FAILLAT, J. P., 1995. Traçage de l'origine des eaux karstiques en bordure d'un massif cristallin à l'aide des isotopes du strontium. Exemple des Causses lozériens (France), *C. R. Acad. Sci. Paris*, 320, série II a, p. 387-394.
- VICZIAN, M., LASZTITY, A. et BARNES, R. M., 1991. Isotope analytical application of the inductively coupled plasma spectrometry, *Acta Chim. Hung.*, 128, p. 639-646.