

MESURE DU COUPLE TRITIUM/HELIUM OCEANIQUE
PAR SPECTROMETRIE DE MASSE

P. Jean-Baptiste, C. Andrié et M. Lelu

Laboratoire de Géochimie Isotopique - LODYC
(UA CNRS 1206) - C.E.A. - IIRDI/DESICP -
Département de Physico Chimie
91191 GIF sur YVETTE CEDEX, FRANCE

RESUME

Nous décrivons la technique expérimentale de mesure des isotopes de l'hélium (^3He et ^4He) dans l'eau de mer par spectrométrie de masse ainsi que la méthode de dosage du tritium océanique par analyse de l'hélium-3 de décroissance. Les protocoles analytiques sont reportés ainsi que la précision de chacune des méthodes. Enfin, l'intérêt de l'acquisition du couple de données hélium-3/tritium est explicité au-travers de la détermination de "l'âge" d'une masse d'eau.

ABSTRACT

We describe the experimental procedure of the mass spectrometric measurements of the dissolved helium isotopes (^3He and ^4He) in seawater and the analytical method of the oceanic tritium determination by the β -regrowth technique. The experimental procedures and the analytical accuracies of each method are reported. Finally, the interest of the helium-3/tritium pair is emphasized through the determination of a water mass "age".

INTRODUCTION

Le tritium et son descendant, l'hélium-3, connaissent une utilisation croissante en océanographie. De par leur caractère chimiquement inerte vis-à-vis du milieu océanique et de par l'aspect transitoire de l'injection du tritium dans l'océan, le couple ^3He - ^3H constitue une source unique d'information par rapport aux traceurs à l'état stationnaire.

La spectrométrie de masse permet d'accéder à des mesures de tritium et d'hélium-3 suffisamment précises pour pouvoir évaluer "l'âge" d'une masse d'eau c'est-à-dire le temps écoulé depuis qu'elle a quitté l'interface océan-atmosphère.

ORSTOM Fonds Documentaire

N° : 27589, ex 1

Cote : B

9 MARS 1990

M
p. 185

Nous décrivons le principe de la méthode, les procédures analytiques relatives aux mesures du rapport isotopique $^3\text{He}/^4\text{He}$ et du tritium ainsi que la précision de la mesure et la reproductibilité des résultats obtenus.

Nous avons appliqué cette méthode en Mer Méditerranée Occidentale (PHYCEMED 1981) [5] ainsi qu'en Atlantique Nord-Est pendant la campagne TOPOGULF 1983 [3 et 4].

PRINCIPE DE LA METHODE

Le principe de la mesure du tritium (Fig. 1) consiste à stocker dans un container étanche une eau préalablement totalement dégazée et à mesurer après stockage par spectrométrie de masse la quantité d'hélium-3 produite par la décroissance du tritium d'après la réaction $^3\text{H} \rightarrow ^3\text{He} + e^-$. La technique utilisée est dérivée de celle mise au point par CLARKE et al [1] et JENKINS [2]. Les échantillons (40 cm^3 d'eau de mer) sont prélevés dans des tubes de cuivre en faisant circuler par gravité l'eau s'écoulant des bouteilles Niskin. Chaque extrémité du tube est alors fermée par une pince de frigoriste. Le taux de fuite de ce système a été mesuré par ressage d'hélium. Il est équivalent aux meilleures vannes métalliques à soufflet (quelques $10^{-9} \text{ atm.cm}^3/\text{s}$). L'étanchéité totale vis-à-vis d'une éventuelle contamination des échantillons par échange isotopique avec la vapeur d'eau tritiée atmosphérique a également été vérifiée par des tests en milieu deutéré et mesure du rapport D/H de l'échantillon par spectrométrie de masse.

Dans la pratique, au laboratoire, le même échantillon permet dans un premier temps la mesure du rapport isotopique $^3\text{He}/^4\text{He}$ par extraction des gaz dissous et par la suite, celle du tritium.

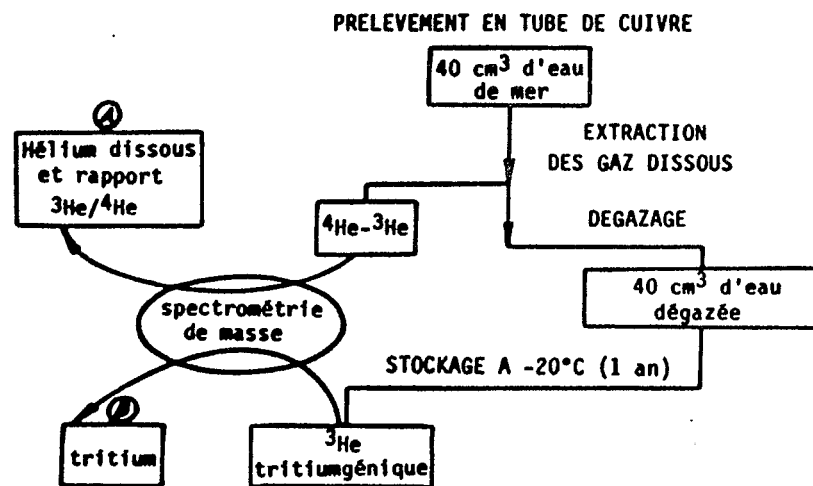


Fig. 1 : Principe de la méthode (Analytical procedure)

EXTRACTION DES GAZ DISSOUS

La phase d'extraction de l'hélium s'effectue sur une ligne préalablement pompée à un vide secondaire (10^{-5} Torr) (Figure 2).

L'échantillon (tube de cuivre) est placé sur la ligne équipée d'un ballon en verre destiné à recueillir l'eau et d'une ampoule de verre contenant des charbons actifs où les gaz dissous seront récupérés. L'ensemble d'extraction utilisé comprend 6 lignes de ce type. L'installation est étuvée (2 h à 160°C) et pompée pour atteindre une pression inférieure à 10^{-5} Torr. Au moment de l'extraction, chaque ligne est isolée du groupe de pompage. L'extrémité inférieure du tube de cuivre est alors réouverte permettant ainsi à l'eau de s'écouler dans le ballon. Une cuve à ultrasons est ensuite placée sous le ballon qui servira à accélérer le dégazage de l'eau. A l'autre extrémité de la ligne, l'ampoule est placée dans un bain d'azote liquide. L'hélium, ainsi que l'ensemble des gaz dissous s'y transfèrent : la majeure partie des gaz s'adsorbe sur les charbons à 77 K. L'hélium, qui n'est pratiquement pas piégé sur les charbons actifs, est transféré dans l'ampoule par le flux de vapeur d'eau qui s'établit entre l'échantillon d'eau et l'ampoule, où cette vapeur d'eau se congèle. Ce système fonctionne à la manière d'une pompe à diffusion. La présence d'un capillaire à l'entrée de l'ampoule empêche toute rétrodiffusion de l'hélium.

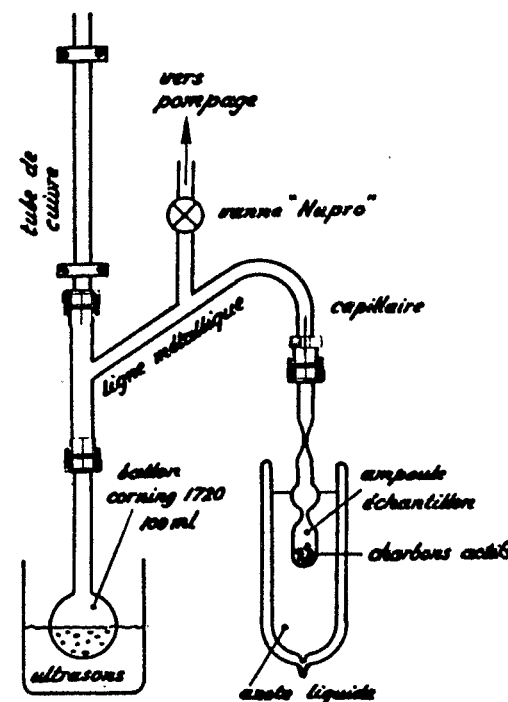


Fig. 2 : Ligne d'extraction des échantillons d'eau de mer (Extraction device for dissolved gases in seawater samples)

Le taux de récupération de l'hélium a été évalué à partir de l'hélium résiduel dans l'échantillon d'eau et dans la ligne d'extraction. Il est supérieur à 99 %.

Après 15 mn d'extraction, l'ampoule est scellée au chalumeau et la ligne est réouverte sur le groupe de pompage. L'eau contenue dans le ballon subit alors un dégazage final pendant quelques minutes puis le ballon est à son tour scellé au chalumeau. L'échantillon d'eau, totalement dégazé, est stocké pendant la durée nécessaire à une accumulation suffisante d'hélium-3, compte-tenu de la limite de détection du spectromètre de masse soit en pratique une durée de l'ordre de 6 mois à 1 an.

PROCEDURE ANALYTIQUE DE LA MESURE DES QUANTITES D'HELIUM OCEANIQUE ET DU RAPPORT $^3\text{He}/^4\text{He}$:

L'appareil utilisé est un spectromètre de masse VG 3000 à secteur magnétique (90°) et double collection conçu pour la mesure simultanée des isotopes de l'hélium $^3\text{He}/^4\text{He}$.

Le spectromètre, muni d'une source à haute sensibilité (type Nier) fonctionne en mode statique.

Le courant ionique $^4\text{He}^+$, typiquement 10^9 ions/sec pour 40 cm^3 d'eau, est recueilli dans une cage de Faraday tandis que les ions $^3\text{He}^+$ (1000 ions/sec) sont collectés simultanément sur un multiplicateur d'électrons (ETP - AEM/1000) utilisé en mode impulsif.

La figure 3 décrit la ligne de préparation et d'introduction des échantillons : après la mise en place de l'ampoule échantillon sur la ligne, celle-ci est pompée jusqu'à une pression résiduelle inférieure à 10^{-5} Torr. La ligne est alors isolée des groupes de pompage (pompes à diffusion et ionique) et l'ampoule est cassée. L'échantillon gazeux est d'abord transféré sur un piège à vapeur d'eau (77 K) (1 mn) puis sur un piège en U à charbons actifs à 77 K (5 mn) avant l'introduction dans le spectromètre. Ainsi, des gaz dissous dans l'échantillon d'eau de mer initial, seuls sont admis dans le spectromètre l'hélium et une fraction du néon.

Les quantités d'hélium 3 et 4 des échantillons sont déterminées par comparaison avec des standards d'air atmosphérique de rapport isotopique connu ($R_A = 1.384 \cdot 10^{-6}$). Le volume de l'aliquote d'air utilisé peut être ajusté afin de renfermer une quantité d'hélium approximativement égale à celle contenue dans les échantillons d'eau de mer (environ $1.6 \cdot 10^{-6}\text{ cm}^3$ TPN d'hélium-4 dans 40 g d'eau). Ceci permet de minimiser les corrections de non-linéarité dans la réponse du spectromètre en fonction des quantités de gaz analysées. Chaque analyse (standard ou échantillon) consiste en une série de 50 comptages de 5 secondes des courants collectés $^4\text{He}^+$ et $^3\text{He}^+$ et une série de 20 comptages sur la ligne de base. Le rapport isotopique est exprimé en $\delta\%$ c'est-à-dire par la déviation en pourcentage au rapport isotopique de l'air

$$\delta\% = \left[\frac{(^3\text{He} / ^4\text{He})_{\text{ech}}}{(^3\text{He} / ^4\text{He})_{\text{air}}} - 1 \right] \times 100$$

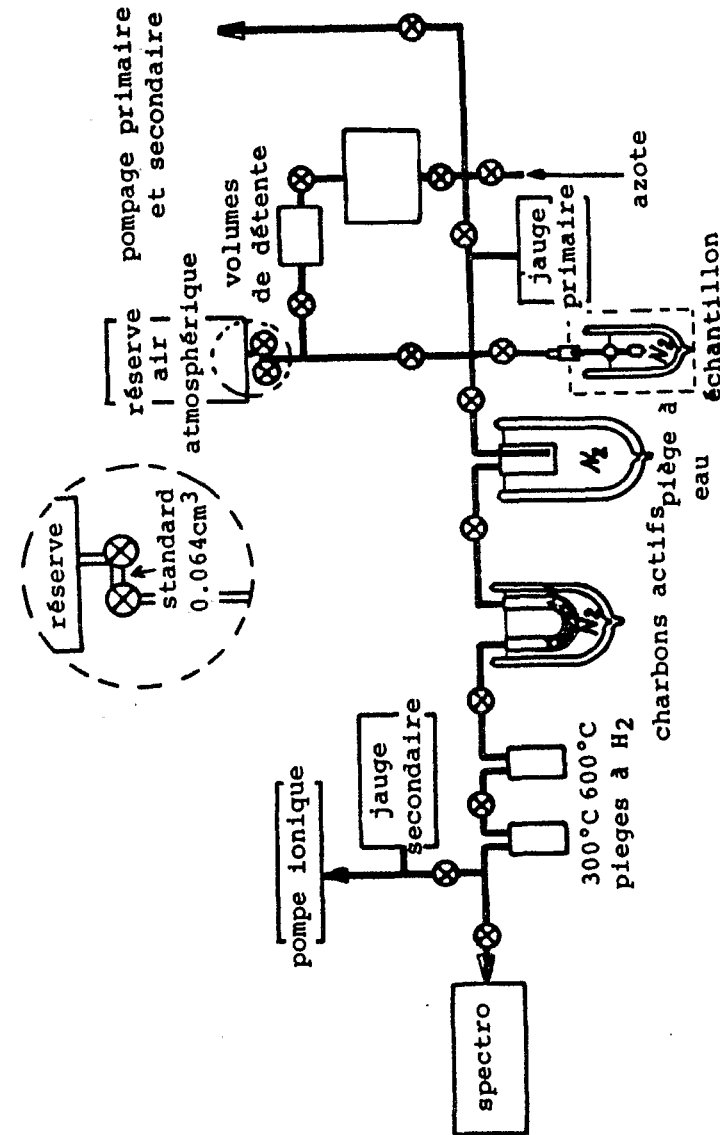


Fig. 3 : Ligne d'introduction des échantillons vers le spectromètre de masse (Introduction device for the gas samples into the spectrometer)

avec $(^3\text{He}/^4\text{He})_{\text{air}} = R_a = 1.384 \cdot 10^{-6}$.

La figure 4 montre un exemple d'enchaînement de standards et d'échantillons obtenus pour une journée. L'ensemble de la procédure de mesure - introduction de l'échantillon ou du standard dans la ligne de préparation, déclenchement des vannes pneumatiques, centrage des pics, acquisition des données - est automatisée : ce pilotage de l'installation est effectué par un micro-ordinateur HP 86. Ceci permet un gain de temps appréciable au niveau des analyses et une meilleure reproductibilité des mesures. En routine, l'erreur statistique sur la mesure de δ % est égale à ± 0.15 %. La reproductibilité des mesures, évaluée à partir de l'écart-type de la distribution du rapport isotopique $^3\text{He}/^4\text{He}$ des standards sur une journée de mesure, est de l'ordre de ± 0.2 % (Tableau 1). La reproductibilité globale sur la mesure de δ % testée sur 10 échantillons provenant de la même eau est de ± 0.4 %. Le Tableau 1 indique également les performances au niveau des quantités totales d'hélium.

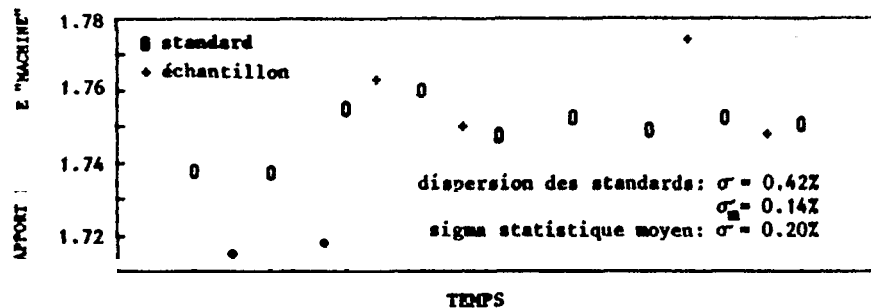


Fig. 4 : Exemple d'enchaînement des rapports isotopiques de standards et d'échantillons pour une journée. (Plot of isotopic ratios of standards and samples over one day (an example)).

Tableau 1 : Incertitude sur la mesure de δ % (en valeurs absolues)

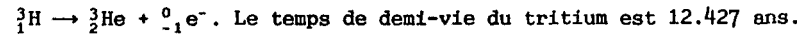
erreur statistique	reproductibilité des standards	reproductibilité globale
± 0.15 %	± 0.2 %	± 0.4 %

Incertainitude sur la mesure de l'hélium total

precision statistique	reproductibilité des standards
0.1 %	0.3 %

PROCEDURE ANALYTIQUE DE LA MESURE DU TRITIUM :

Pendant le stockage de l'eau de mer dégazée, le tritium se désintègre en donnant un atome d'hélium-3 suivant la réaction



Les teneurs en tritium sont couramment exprimées à partir du rapport isotopique T/H. Une unité tritium (UT) correspond à un rapport T/H = 10^{-18} , ce qui équivaut, dans le cas d'eau tritiée, à une concentration de $1.11 \cdot 10^{-16}$ moles HTO/kg d'eau soit une activité de 0.12 Bq/kg.

Pour un échantillon stocké pendant une durée t, le nombre d'atomes d'hélium-3 générés, $N_{\text{He-3}}$, est lié au nombre de molécules HTO présentes au temps initial par la simple relation de décroissance radioactive :

$$N_{\text{He-3}} = N_{\text{HTO}}(1 - e^{-\lambda t})$$

A titre d'exemple, un échantillon de 40 cm³ à 1 UT stocké un an produit 5.4×10^{-15} cm³ TPN d'hélium-3.

L'analyse de l'hélium-3 de décroissance au spectromètre de masse s'effectue suivant une procédure semblable à celle exposée au paragraphe précédent : le ballon contenant l'échantillon est placé sur la ligne d'introduction du spectromètre comme précédemment. La séquence de passage dans les différentes parties de la ligne de préparation est identique. Dans ce cas, les quantités d'hélium-3 à mesurer étant nettement moindres (entre 100 et 1000 fois plus faibles), les standards utilisés sont obtenus à partir du même aliquote d'air que précédemment auquel on fait subir un certain nombre de détentes dans des volumes adaptés. Cette procédure permet d'obtenir différents types de standards dont la quantité d'hélium-3 couvre une gamme d'échantillons de teneur en tritium comprise entre 0.05 UT et 10 UT.

L'analyse consiste en 10 séries de 12 comptages de 5 secondes sur les pics alternées avec 10 comptages sur la ligne de base.

Idéalement, l'échantillon ne devrait contenir que de l'hélium-3. Dans la réalité, on observe également un pic résiduel d'hélium-4 qui correspond au "blanc" de la méthode. La nature de ce blanc a été étudiée précisément et son origine est détaillée sur la figure 5. Il apparaît que la majeure partie provient du résidu de dégazage de l'eau de mer initiale : la valeur de cette contribution correspond à un résidu non dégazé de l'ordre de 0.25 % de la quantité totale d'hélium dissous. La contribution due à la diffusion de l'hélium à travers le verre du ballon est considérablement limitée par l'utilisation d'un verre spécial (CORNING 1724), particulièrement étanche à l'hélium. Des expériences de diffusion effectuées à partir de ballons vides scellés et recuits à différentes températures (cf Tableau 2) ont permis de vérifier le coefficient de perméation de l'hélium.

(2)	(3)	(4)	(5)
-----	-----	-----	-----

(1)

Composition du blanc Ra.⁴He (unité : ccNTP d'hélium-3)
 (1) blanc du spectro seul = $1.5 \cdot 10^{-16}$
 (2) contribution de la ligne d'introduction = $3 \cdot 10^{-16}$
 (3) contribution de la ligne de dégazage = $3 \cdot 10^{-16}$
 (4) résidu de dégazage (à t=0) = $1.5 \cdot 10^{-15}$
 (5) résidu de dégazage (après stockage) = $6 \cdot 10^{-15}$

Fig.5: Diagramme des différentes contributions en hélium au "blanc" de la méthode lors des analyses tritium. (Different contributions to the helium blank during tritium analyses).

Tableau 2 : Expériences de diffusion de l'hélium dans du verre type CORNING 1724 (ballon recuit sous atmosphère d'azote : épaisseur : 1.6 mm, diamètre = 60 mm).

Température (°C)	durée du recuit (heures)	quantité d'hélium mesurée (cm ³ TPN d'He-4)	Coefficient de diffusion (cm ² /s)
617	17	1.02×10^{-7}	6.9×10^{-7}
617	49	1.03×10^{-7}	6.9×10^{-7}
440	8	6.40×10^{-8}	1.0×10^{-7}
330	31	5.39×10^{-8}	1.8×10^{-8}

A - 20°C (température de stockage des échantillons), cette contribution au "blanc", évaluée à partir des expériences ci-dessus est totalement négligeable (de l'ordre de 0.8×10^{-17} cm³ TPN d'hélium-3).

Il a été vérifié d'autre part que le rapport isotopique du "blanc" était sensiblement égal au rapport atmosphérique Ra, à la précision des mesures près. Ceci permet, à partir de la mesure des quantités totales d'hélium-3, He-3, et d'hélium-4, He-4, dans le ballon, de déduire la quantité d'hélium-3 générée par la désintégration du tritium :

$$\text{He-3}_{\text{Tritium}} = \text{He-3} - \text{Ra} \times \text{He-4}$$

La précision des mesures dépend essentiellement de la statistique de comptage de l'hélium-3, cette dernière étant elle-même liée au bruit de fond du multiplicateur d'électrons (courant d'obscurité). Les performances actuelles de l'installation sont reportées sur le Tableau 3.

Tableau 3 : Incertitude sur les mesures de tritium (à partir de 40 cm³ d'eau stockés pendant au moins 6 mois)

limite de détection ³ He	erreur statistique	reproductibilité des standards	reproductibilité globale
$1.10 \cdot 10^{-16}$ cm ³ d'He-3 TPN ou 0.04 UT	0.05 UT	0.1 UT	0.2 UT

La dernière colonne indique la reproductibilité globale de la méthode, testée sur 5 échantillons d'une eau identique, de teneur en tritium égale à 2 UT et stockés environ six mois.

Notre précision actuelle est donc comparable aux meilleures installations de comptage bas-niveau. Indépendamment des améliorations envisagées de la technique de mesure au spectromètre de masse, cette méthode renferme en elle-même la possibilité d'atteindre des limites de détection encore plus basses, en particulier par l'accroissement de la taille des échantillons.

APPLICATION DE LA METHODE A LA DETERMINATION DE L'AGE D'UNE MASSE D'EAU :

Par la nature même de leur filiation radioactive le couple des traceurs tritium/hélium-3, en l'absence d'hélium-3 hydrothermal, constitue un outil de choix pour accéder à l'âge d'une parcelle d'eau, c'est-à-dire au temps écoulé entre la date où elle a quitté la surface de l'océan et la date du prélèvement

$$\tau = \lambda^{-1} \log \left[1 + \frac{(^3\text{He})}{(^3\text{H})} \right]$$

où (³He) et (³H) sont les quantités respectives d'hélium-3 (d'origine tritiumgénique) et de tritium dans la parcelle d'eau considérée.

Cette méthode permet d'abaisser sensiblement le seuil de détermination de l'âge d'un échantillon proche de la surface : des âges de l'ordre du mois peuvent être ainsi évalués alors que la mesure du tritium seul ne pourrait permettre d'accéder à un temps d'isolement inférieur à 4 mois compte-tenu de notre limite de détection actuelle (0.1 à 0.2 TU).

De façon générale, l'âge déterminé par la méthode ³H/³He ne doit pas être considéré comme l'âge réel d'une masse d'eau. Il est, en effet, très affecté par les processus de mélange. Cependant, les deux exemples qui suivent sont une illustration de la méthode décrite ci-dessus et montrent l'intérêt de l'utilisation de l'âge ³H/³He dans des conditions particulières :

Le couple tritium/hélium-3 est bien adapté à l'étude de la

circulation générale en Atlantique Nord. Celle-ci est essentiellement gouvernée par le tourbillon anticyclonique subtropical, les eaux étant alimentées en tritium lors des effleurements d'hiver essentiellement par des processus d'advection le long des isopycnes. C'est ainsi que nous avons mis en évidence une nette assymétrie Nord Est-Sud Ouest dans l'âge des eaux thermoclinales de part et d'autre des Açores [3, 4]. Cette assymétrie est le résultat d'un équilibre entre les processus de ventilation et la pénétration du tritium en profondeur (importants au Nord Est et faibles au Sud Ouest). Ce travail conduit à deux valeurs extrêmes caractérisant les échelles de temps de la circulation des eaux intermédiaires dans la zone étudiée : 35 ans pour le temps de ventilation des eaux du Labrador et 200 ans pour les eaux les plus vieilles situées au Sud-Est de la zone.

Enfin, les données hélium-3 et tritium des campagnes PHYCEMED en Méditerranée permettent de calculer pour les eaux profondes du Golfe du Lion un âge tritium-hélium de 12 ans. Ce résultat est en accord avec celui obtenu en ne considérant que les données tritium et un modèle vertical d'advection - diffusion qui évaluait à 11 ans le temps de renouvellement des eaux profondes [5].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] W.B. CLARKE, W.J. JENKINS and Z. TOP : Determination of tritium by mass spectrometric measurements of $^3\text{He}^*$. International Journal of Applied Radiation and Isotopes, (1976) 27, pp. 515-522.
- [2] W.J. JENKINS : Mass spectrometric measurements of tritium and ^3He . Proc. consult. group - Meeting on low-level tritium measurements (IAEA-Vienna) (1981) pp. 179-189.
- [3] C. ANDRIE and L. MERLIVAT : Use of tritium and helium-3 for oceanographic processes study. An example : The Northeastern Atlantic Ocean (ce volume).
- [4] C. ANDRIE, P. JEAN BAPTISTE and L. MERLIVAT : Tritium and Helium-3 in the Northeastern Atlantic Ocean during the 1983 Topogulf cruise. J. of Geophysical Research, 1988 (à paraître).
- [5] C. ANDRIE and L. MERLIVAT : Tritium in the Western Mediterranean Sea during 1981 Phycemed cruise. Deep-Sea Research, (1988), 35(2) ; 247-267.

ANDRIE ③

RADIONUCLIDES: A TOOL FOR OCEANOGRAPHY

Edited by
J.C. Guary, P. Guegueniat and R.J. Pentreath



B 27389, ex 1