Origine des éléments volatils dans le Système Solaire : la matière organique et les argiles des chondrites

Laurette Piani

▶ **To cite this version:**

Laurette Piani. Origine des éléments volatils dans le Système Solaire : la matière organique et les argiles des chondrites. Géochimie. Museum national d'histoire naturelle - MNHN PARIS, 2012. Français. NNT : . tel-00770244

HAL Id: tel-00770244
https://theses.hal.science/tel-00770244

Submitted on 4 Jan 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Ecole Doctorale Sciences de la Nature et de l'Homme – ED 227

Année 2012

N° attribué par la bibliothèque
|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|_|

THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur du Muséum National d'Histoire Naturelle

Spécialité :
Géochimie/Cosmochimie

Présentée et soutenue publiquement par

Laurette Piani

le 2 mars 2012

Origine des éléments volatils dans le Système Solaire : la matière organique et les argiles des chondrites

---

Composition du jury

M. Duprat, Jean	CSNSM-IN2P3, Orsay	**Rapporteur**
Mme. Engrand, Cécile	CSNSM-IN2P3, Orsay	**Rapporteur**
M. France-Lanord, Christian	CRPG-CNRS, Vandoeuvre-les-Nancy	**Rapporteur**
M. Yurimoto, Hisayoshi	Hokkaido Univ., Sapporo, Japon	**Examinateur**
M. Deloule, Etienne	CRPG-CNRS, Vandoeuvre-les-Nancy	**Président du jury**
M. Robert, François	LMCM-MNHN, Paris	**Directeur de Thèse**
Mme. Derenne, Sylvie	Bioemco-UPMC, Paris	**Directrice de Thèse**

MUSEUM NATIONAL D'HISTOIRE NATURELLE

Origine des éléments volatils dans le Système Solaire : la matière organique et les argiles des chondrites

Illustration de couverture :
Photographie en cathodoluminescence de la météorite Sahara 97096 (réalisée au laboratoire *Biominéralisations et Environnements Sédimentaires, UPMC*)

Remerciements

Durant ces trois ans et quelques mois de thèse qui sont passés très vite, je n'ai pas eu le loisir de m'ennuyer: entre les lectures scientifiques, les préparations d'échantillons, les observations, les séances NanoSIMS, les collaborations, l'enseignement, les séminaires et séminaires biblio ainsi que les taches moins scientifiques mais néanmoins nécessaires (café, yoga, visite de la ménagerie, tournoi de ping-pong...) les journées d'un étudiant en thèse au Muséum sont bien remplies. Je garderais avec certitude un très bon souvenir de cette période qui s'achève et pour laquelle je souhaite remercier ici, les différentes personnes que j'ai eu la chance de croiser.

Tout d'abord, je voudrais remercier sincèrement les membres de mon jury:

- Jean Duprat, Cécile Engrand et Christian France-Lanord pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit. Leurs commentaires et remarques, ainsi que les discussions qui en ont découlées, ont permis l'amélioration de ce manuscrit ainsi que la maturation de certaines parties qui y sont développées;
- Etienne Deloule, président du jury, pour son sympathique soutien et l'approche technique développée durant les questions;
- Hisayoshi Yurimoto, examinateur, pour sa venue en France et sa participation.

Je remercie Sylvie Derenne et François Robert, mes deux directeurs de thèse pour leur confiance, leur aide et leur écoute durant ces trois années. Si le sujet s'est un peu éloigné des problématiques de chimie organique, Sylvie a néanmoins été disponible pour m'aider lorsque cela a été nécessaire et je l'en remercie. Je remercie François pour son écoute et son soutien, en particulier lorsque je suis venue le voir en lui disant que je voulais faire une thèse, sa vision positive et encourageante ainsi que l'attention dont il fait preuve, avec l'aide de Madeleine Selo, pour que ses étudiants "disciples" ne manquent de rien.

Parmi les personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler durant ces trois ans, je souhaite remercier particulièrement Yves Marrocchi et Laurent Rémusat. A des périodes différentes de ma thèse, ils m'ont procuré une grande aide scientifique, technique (merci pour les longues heures passées à la NanoSIMS: nuits, vacances et jours fériés compris...) et un soutien moral plus qu'important face aux aléas de la thèse et aux décisions concernant le futur.

J'ai également eu le plaisir de travailler avec Olivier Beyssac, Laurent Binet, Michèle Bourot-Denis, Corentin Le Guillou, Jean-Noël Rouzaud, Smaïl Mostefaoui et Aurélien Thomen sur la matière organique de la chondrites Sahara 97096 ainsi qu'avec Sylvain Bernard, Matthieu Clog, Michel Fialin, Peter Reinhard, Sylvain Pont, Serge Miska et Marc de Rafelis sur d'autres études. J'ai eu, au cours de ces collaborations, la chance de découvrir un panel de techniques d'analyse couramment utilisées en géochimie/cosmochimie.

Peu de choses auraient été possibles sans l'aide précieuse et sympathique de Michèle Bourot-Denise et de Christine Fiéni pour la préparation et l'observation des échantillons. Je les remercie profondément. Merci à Brigitte pour ses conseils avisés

dans le choix des météorites et les nombreuses anecdotes les concernant. Merci à toutes les personnes qui travaillent ou ont travaillé régulièrement sur la NanoSIMS pour les nombreux dépannages, conseils et discussions sous l'air frais de la climatisation au doux son des pompes turbo ainsi qu'à Bernard Vautier pour les réponses précises et sympathiques aux nombreuses questions qu'Aurélien et moi lui avons posé. Merci également aux membres du laboratoire Bioemco pour leur accueil et leur aide lors de mon passage "sous la hotte". Merci à Christelle Anquetil pour les analyses (GC, RMN etc.) et les nombreux coups de mains.

Je remercie les différentes personnes du laboratoire LEME/LMCM que j'ai côtoyé pendant ces trois ans: rares sont celles qui ne m'ont pas donné un conseil, prêté un échantillon, dépanné ou donné un coup de main à un moment ou un autre. Un grand merci à mes collègues des moments de détente, petites pauses café ("Do stupid thinks faster with more energy!"), thé, gouter, discussions, yoga, piscine, ping-pong, verres à l'Edony: Chloé, Céline, Adriana, Rémi, Laurent, Aurélien, Alice, Sylvain, Emmanuel, Christophe, Brigitte, Christine, Roger, Michèle, Jean-Jacques, Grégoire, Giacomo, Manu, Emeline.

J'ai eu la chance d'enseigner à Paris VI dans le cadre d'un monitorat et je profite de ce paragraphe pour remercier l'équipe d'enseignement avec qui j'ai travaillé ainsi que les membres du CIES. En particuliers, je remercie chaleureusement Gaëlle Prouteau et Elisabeth Nicot : elles m'ont apporté une grande aide pour la prise en main des enseignements et m'ont communiqué leur enthousiasme dans la transmission du savoir!

Au delà des frontières du laboratoire...MERCI à mes amis de longue date ou plus récents qui ont largement contribué à mon bien être, ma motivation et qui tiennent une grande place dans mon coeur: Magali, Kawole, Vanessa, Chloé, Cloui, Max, Jon, Yves, Olivier, Marion, Susie, Clémence, Eloïse, Charles, Steph, Ihsan, Marie, Matthiaaa, Julien S., Laure, Thomas, Marianne, Sacha, tous mes amis géoliens et surement pleins d'autres que j'ai oublié!

J'ai eu la chance d'être soutenue et encouragée par ma famille tout au long de mes études! Merci à Danièle et Laurent de m'avoir accueilli un moment chez eux et aidé moralement et mathématiquement. Merci à tata Brigitte d'être venue à ma soutenance et aussi pour la jolie orchidée ;) Merci à Jeanne et Martin de leurs visites régulières pour voir "Laurette dans le Zoo"! Merci à mes parents pour leurs encouragements et leurs pensées bien rassurantes. Et merci à Alice, Nina, Cédric, Jacqueline et André, Françoise et Christian, Eliane et Pierre, Sarah, Fabien et Théo, Stéphane et sa petite famille, mes oncles et tantes, cousins, cousines et petits cousins et cousines...Finalement (je garde le meilleur pour la fin comme à mon habitude), un immense merci à Julien, mon cuisinier/menuisier hors pair, toujours là quand j'en ai besoin et dont j'ai besoin tout le temps!

Résumé / Abstract

La majorité des éléments volatils des chondrites se trouvent dans la matière organique et les argiles. Ces derniers se sont formés en présence d'eau et en ont conservé la signature isotopique. Le premier objectif de cette étude est la caractérisation par différentes techniques d'analyse de la matière organique dans deux classes distinctes de chondrites afin d'obtenir des informations sur sa répartition dans la nébuleuse protosolaire.

Le second objectif est l'estimation des compositions isotopiques de la matière organique et des argiles à l'échelle micrométrique dans la matrice des chondrites où ces phases sont finement mêlées pour déterminer la nature des relations qui les lient. A partir de l'imagerie en spectrométrie de masse des ions secondaires (NanoSIMS), nous avons développé un protocole analytique faisant appel à la déconvolution des rapports ioniques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans des mélanges connus de matière organique et de phyllosilicates. Ce protocole a été appliqué à la matrice de la chondrite ordinaire Semarkona. L'absence de relation spatiale dans les compositions isotopiques en hydrogène de la matière organique et des argiles de Semarkona est incompatible avec un échange isotopique entre ces deux phases. Par contre, des plages micrométriques d'argiles riches en deutérium ($D/H > 3000 \times 10^{-6}$) forment des ilots au sein de la matrice constituée majoritairement d'argiles de $D/H \sim 800 \times 10^{-6}$. Cette observation montre la faible extension (quelques μm) de l'altération aqueuse. Le processus de formation des argiles riches en deutérium reste à comprendre.

Most of the volatile elements of the chondrites are located in the organic matter and in the clays. The latter were formed during the aqueous alteration and kept the isotopic signature of the water. The study consists in the characterization through different techniques of the organic matter in two distinct classes of chondrites in order to shed light on its distribution in the protosolar nebula. The organic matter and the clays are intimately mixed in the matrix of chondrites. The measurement of their isotopic compositions should allow to determine whether a link exists between these two phases.

An analytical protocol was developed using the nanoscale secondary ion mass spectrometer (NanoSIMS) along with the deconvolution of the D^-/H^- and $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ ratios measured in mixtures of known proportions of organic matter and clays. Using this protocol, measurements have been carried out on the matrix of the ordinary chondrite Semarkona. No spatial links were observed between the organic matter and clays. This observation attests the absence of isotopic exchange between these two phases. Exceptionally D-rich clays ($D/H > 3000 \times 10^{-6}$) are present in Semarkona. Although the origin of these clays remains puzzling, their presence in a matrix that is constituted by clays having lower D/H ratios ($D/H \sim 800 \times 10^{-6}$) shows the restricted spread of the aqueous alteration (few μm).

Table des matières

Introduction **1**

Chapitre 1. Contexte Scientifique **5**

1.1. Les météorites 7
1.1.1. Deux grandes familles de météorites 7
1.1.2. Classes et groupes de chondrites 8
1.1.3. Les Processus secondaires 12

1.2. La matière organique des météorites 13
1.2.1. Description de la Matière Organique 14

1.3. MO et chondrites à enstatite 25
1.3.1. Les Chondrites à Enstatite (EC) 25
1.3.2. La matière organique des EC 33

1.4. Altération hydrothermale et interactions entre l'eau et la matière organique 35
1.4.1. Altération hydrothermale 35
1.4.2. Evolutions minéralogiques et chimiques des chondrites lors de l'altération 36
1.4.3. Evolutions isotopiques des chondrites lors de l'altération 39

Chapitre 2. La NanoSIMS **49**

2.1. Introduction : principe général 51

2.2. Descriptif technique de la NanoSIMS 52
2.2.1. Source et colonne primaire 54
2.2.2. Chambre de l'échantillon 57
2.2.3. Optique ionique secondaire 58
2.2.4. Spectromètre de masse 59
2.2.5. Multicollection 60

2.3. Les différents modes d'analyses 62
2.3.1. Le mode image 62
2.3.2. Le mode isotope 63

2.4. Fractionnement instrumental et correction 63
2.4.1. Fractionnement instrumental 63
2.4.2. Identification et correction de l'effet QSA pour les images 64

2.5. Résolution en masse de l'instrument 64
2.5.1. Pouvoir de résolution en masse « théorique » 64
2.5.2. Définition standard pour la spectrométrie de masse 65
2.5.3. Sondes ioniques en monocollection 67

2.5.4. Sondes ioniques en multicollection et NanoSIMS 68
2.6. Intérêt de la NanoSIMS pour l'étude de l'IOM 72

Chapitre 3. Structure, composition et localisation de la matière organique de la chondrite à enstatite Sahara 97096 (EH3) 75

3.1. Problématique 77
3.2. Démarche 79
3.3. Introduction 81
3.4. Experimental 82
3.4.1. Whole rock preparation and *in situ* analyses 83
3.4.2. The Insoluble Organic Matter 86
3.5. Results 88
3.5.1. Organic matter occurrences within SAH97096 88
3.5.2. Isotopic and elemental distributions of the *in situ* IOM imaged with the NanoSIMS 92
3.5.3. Bulk and molecular structure of the IOM 94
3.5.4. Isotopic and elemental distributions of the IOM imaged with the NanoSIMS 98
3.6. Discussion 101
3.6.1. Comparison between weathered and non-weathered part of SAH97096 101
3.6.2. Comparison between SAH97096 and organic matter of carbonaceous chondrites 102
3.6.3. What could be the carrier of the 15N-hotspots? 105
3.6.4. Inclusions in the metallic nodules of SAH97096 106
3.7. Concluding remarks 107
3.8. Perspectives 108

Chapitre 4. Etude de la matière organique insoluble de GRO95502 et d'autres chondrites ordinaires 111

4.1. Problématique 113
4.2. Démarche 114
4.3. Protocoles analytiques 115
4.3.1. Préparation des échantillons 115
4.3.2. Microscopie optique et électronique 118
4.3.3. Analyses NanoSIMS 119
4.3.4. La microspectroscopie d'absorption X ou STXM 122
4.4. Résultats 123
4.4.1. Description pétrographique de GRO95502 123
4.4.2. Etude de la matière organique insoluble 125
4.5. Discussions et Perspectives 138
4.5.1. Nature de la matière organique de GRO95502 138
4.5.2. Isotopie de la matière organique insoluble des chondrites ordinaires : présence de hotspots et distribution hétérogène 139

Chapitre 5. Isotopie de l'hydrogène de la matière organique et des phyllosilicates dans la matrice des chondrites **143**

5.1. Problématique 145

5.2. Principe de la mesure et démarche 146

5.3. Protocoles analytiques 149

5.3.1. Présentation des échantillons et préparations 149
5.3.2. Mesure NanoSIMS en Cs 161
5.3.3. Mesures SIMS avec Source Duoplasmatron 177

5.4. Résultats 178

5.4.1. Résultats des mesures en Cs : D/H dans la matière organique et les phyllosilicates 178
5.4.2. Résultats des mesures en Cs : D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans différentes IOM de chondrites carbonées et ordinaires 188
5.4.3. Mesure en DUO : D/H dans les silicates 190

5.5. Interprétation des résultats 193

5.5.1. Origine de l'augmentation d'intensités des ions $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ observée dans les mélanges silicates - matière organique 193
5.5.2. Modèle caractérisant les intensités ioniques et rapports isotopiques mesurés des espèces provenant d'un mélange mécanique de deux phases 198
5.5.3. Extrapolation du modèle 209
5.5.4. Interprétation des mesures DUO : D/H des phyllosilicates 212

5.6. Application à la Matrice de Semarkona 215

5.6.1. Description des résultats obtenus sur la matrice de Semarkona 215
5.6.2. Interprétation des résultats de la matrice de Semarkona 228
5.6.3. Interprétation des résultats de Semarkona mesurés en DUO 239
5.6.4. Confrontation des résultats en Cs et DUO 245
5.6.5. Implications Cosmochimiques : de l'eau très riche en D dans le Système Solaire 241

5.7. Conclusion et perspectives 244

Conclusion **247**

Références **251**

Listes des figures et tableaux **269**

Annexes **279**

Introduction

Les chondrites sont des météorites provenant de petits corps du Système Solaire telles que les astéroïdes ou les comètes. La taille mais surtout le rapport surface sur volume de ces corps est responsable d'une évacuation rapide de la chaleur produite par les éléments radioactifs à courte durée de vie qui étaient abondants dans les premiers millions d'années du Système Solaire. Ces corps, qui peuvent être considérés comme des agrégats de poussière d'origines diverses, ont ainsi conservé de nombreuses caractéristiques de leurs constituants à la différence des corps plus volumineux (gros astéroïdes ou planètes) qui ont perdu leurs signatures primitives lors de la fusion et de la réorganisation par différenciation de leurs constituants.

Les chondrites sont composées de phases formées à des époques et dans des conditions physico-chimiques différentes mais suffisamment mélangées pour que leur composition chimique et isotopique moyenne soit proche de la composition globale du Soleil. Elles sont alors les témoins, par leurs différents constituants, de la diversité des conditions physico-chimiques régnant dans le Système Solaire primitif et, par leur composition globale, de sa grande homogénéité.

Les chondrites contiennent, pour la plupart, une proportion importante d'éléments volatils (H, C, O et N). Ces éléments, accrétés sous forme de glace, de minéraux hydratés ou de matière organique présentent les plus forts écarts chimiques et isotopiques à la composition du Soleil. Certaines chondrites, les chondrites carbonées, contiennent de fortes proportions de carbone (plus de 3 % de leur poids) principalement sous forme de matière organique insoluble dans l'eau et les solvants organiques. Cette matière organique peut être isolée par dissolution acide des minéraux ce qui permet de la concentrer pour en faciliter l'étude. Elle a été abondamment étudiée et on connaît bien à présent son organisation structurale, sa composition chimique et sa composition isotopique particulièrement hétérogène. La matière organique des chondrites « non-carbonées », les chondrites à enstatite et les chondrites ordinaires, n'a été que peu étudiée, elle porte pourtant des particularités isotopiques, en particulier pour l'hydrogène, qui pourraient se révéler intéressantes pour caractériser la composition et la distribution de la matière organique dans le Système Solaire primitif.

L'eau dans les chondrites se trouve principalement sous la forme de minéraux hydratés et possède également des compositions isotopiques très hétérogènes.

La compréhension des processus de formation et d'évolution du Système Solaire passe par celle des processus donnant lieu aux différentes phases primitives que contiennent les chondrites. Les singularités chimiques et isotopiques portées par les phases riches en éléments volatils sont particulièrement intéressantes pour appréhender ces processus.

C'est dans ce cadre que s'inscrivent les travaux présentés dans ce manuscrit de thèse qui s'articulent autour de deux grandes questions. La première est celle de l'unicité de la

matière organique dans le Système Solaire primitif : existe-t-il un composé organique unique qui a évolué au cours de l'histoire du Système solaire et peut-on mettre en évidence la présence d'un (ou de plusieurs) composé organique qui expliquerait les différences isotopiques existant entre les différentes chondrites ? La seconde est celle du lien entre la matière organique et l'eau du Système Solaire : peut-on obtenir des preuves d'une origine commune ou d'une interaction entre la matière organique et l'eau par l'étude des relations entre la matière organique et les minéraux hydratés au sein des chondrites?

Nous avons donc, dans un premier temps, étudié les différentes facettes de la matière organique isolée et *in situ* d'une chondrite à enstatite (Sahara 97096) et initié une étude similaire pour la matière organique d'une chondrite ordinaire (GRO 95502). Une étude isotopique de différentes matières organiques isolées de chondrites ordinaires est également en cours. Dans un second temps, nous avons mis en place un protocole de mesure pour l'analyse isotopique de l'hydrogène par spectrométrie de masse à ions secondaires à l'échelle de quelques centaines de nanomètres (instrument *NanoSIMS*) de la matière organique et des minéraux hydratés dans un mélange de ces phases tels que la matrice des chondrites hydratées.

Après cette brève introduction, le contexte scientifique dans lequel se placent les études réalisées au cours de ma thèse est détaillé (Chapitre 1) : il sera question des météorites en général (§1.1), des connaissances actuelles sur la matière organique du Système Solaire (§1.2), du cas particulier des chondrites à enstatite (§1.3) et du processus d'altération aqueuse (§1.4).

L'instrument NanoSIMS est un instrument indispensable pour l'étude isotopique de la matière organique, qu'elle soit isolée de la roche ou bien au sein de son environnement minéralogique : il permet l'acquisition d'images ioniques et isotopiques à des résolutions spatiales suffisantes pour identifier les hétérogénéités isotopiques inférieures au micromètre. Son principe, son utilisation et ses spécificités sont détaillés dans le Chapitre 2.

Le troisième chapitre décrit les travaux réalisés sur la matière organique de la chondrite à enstatite Sahara 97096. Ces travaux ont fait appel à différentes techniques d'analyses et ont été réalisés en collaboration avec Olivier Beyssac, Laurent Binet, Michèle Bourot-Denis, Corentin Le Guillou, Yves Marrocchi, Smaïl Mostefaoui, Jean-Noël Rouzaud et Aurélien Thomen. Ils se divisent en deux parties : la localisation, l'organisation structurale et la composition isotopique de la matière organique au sein de la roche (étude *in situ*) et la caractérisation par différentes techniques de la matière organique isolée de la roche. Sur de nombreux aspects, la matière organique de la chondrite à enstatite est proche de celle des chondrites carbonées déjà étudiée. Le cœur de cette partie est un article scientifique (Piani et al. 2012) publié dans la revue *Meteoritics And Planetary Science*.

Dans le Chapitre 4, je présente les premiers résultats d'une étude en cours sur la matière organique de chondrites ordinaires primitives réalisée en collaboration avec Laurent Rémusat. Il s'agit principalement d'une étude isotopique visant à caractériser les hétérogénéités isotopiques de ces météorites afin de les comparer aux chondrites carbonées. Nous observons des hétérogénéités isotopiques qui, pour une part, diffèrent de celles des chondrites carbonées.

Finalement, dans le Chapitre 5, nous nous sommes intéressés aux relations entre la matière organique et l'eau ayant formé les minéraux hydratés dans les chondrites. Nous avons mis au point un nouveau protocole de mesure afin de déterminer les compositions isotopiques de l'hydrogène dans un mélange de matière organique et de silicates hydratés à la NanoSIMS. Ce protocole a été testé sur des mélanges artificiels avant d'être appliqué à la matrice de la chondrite ordinaire Semarkona dans laquelle la matière organique et des silicates hydratés se trouvent finement mêlés. Les variations isotopiques observées à l'échelle de quelques micromètres pour les minéraux hydratés dépassent largement celles de la matière organique et mettent en évidence la présence d'une source d'eau très riche en deutérium dans le Système Solaire.

Chapitre 1

Contexte Scientifique

1.1. Les météorites 7
1.1.1. Deux grandes familles de météorites 7
1.1.2. Classes et groupes de chondrites 8
1.1.3. Les Processus secondaires : métamorphisme, altération hydrothermale et chocs 12
1.2. La matière organique des météorites 13
1.2.1. Description de la Matière Organique 14
1.2.1.1. La matière organique soluble (SOM) 14
1.2.1.2. La matière organique insoluble (IOM) 14
1.2.1.3. Isotopie de la matière organique insoluble 18
1.2.1.4. Modification de l'IOM au cours des processus secondaires 23
1.3. MO et chondrites à enstatite 25
1.3.1. Les Chondrites à Enstatite (EC) 25
1.3.1.1. Etude des EC, historique 25
1.3.1.2. Particularité minéralogiques, chimiques et isotopiques des chondrites à enstatite 26
1.3.1.3. Classifications EH / EL et sous-classifications 28
1.3.1.4. Processus Secondaires 31
1.3.1.5. Origine et histoire thermique des EC 31
1.3.2. La matière organique des EC : une matière organique peu étudiée 33
1.3.2.1. Abondance et localisation 33
1.3.2.2. Quelques données isotopiques 34
1.3.2.3. Matière organique graphitique dans le métal 34
1.4. Altération hydrothermale et interactions entre l'eau et la matière organique 35
1.4.1. Altération hydrothermale : définition et description 35
1.4.2. Evolutions minéralogiques et chimiques des chondrites lors de l'altération 36
1.4.2.1. Effets de l'altération, classification pétrographique 36
1.4.2.2. Météorites fortement altérées 37
1.4.2.3. Météorites faiblement altérées 38
1.4.3. Evolutions isotopiques des chondrites lors de l'altération 39
1.4.3.1. Isotopes de l'oxygène 39
1.4.3.2. Isotopie de l'hydrogène, lien avec la matière organique 44

1.1. Les météorites

Chaque année, près de 40 000 tonnes de matière en provenance du Système Solaire atteignent la surface de la Terre. Si la grande majorité de ces roches (99%) se trouvent sous la forme de poussières ne pouvant être distinguées des poussières terrestres, le nombre de météorites qui constituent les grandes collections ne cesse d'augmenter (plus de 40 000 échantillons référencés par la *Meteoritical Society* à ce jour).

Les météorites constituent le principal objet d'étude des cosmochimistes qui cherchent, par la connaissance des compositions chimiques des roches extraterrestres, à comprendre les processus physico-chimiques qui ont mené à leur constitution. De nombreuses informations sur la formation et l'évolution du Système Solaire sont contenues (retenues parfois) dans les météorites. Associée aux études géochimiques et astrophysiques, l'étude des météorites a fortement fait progresser nos connaissances sur la formation des planètes et planétésimaux (astéroïdes, comètes ou petites planètes), la chronologie du Système Solaire, la mécanique céleste, les processus de nucléosynthèse stellaire, etc.

Les météorites se distinguent en groupes (>5 objets) de compositions similaires et en classes reliant plusieurs groupes ayant certaines propriétés chimiques en commun. On parle également de grouplet lorsque seulement 2-3 objets sont associés et de météorite non-groupée lorsqu'une météorite ne peut être rattachée à aucun groupe ou grouplet. On associe généralement à chaque groupe ou grouplet un (ou plusieurs) corps parent (astéroïde, comète ou planète) ayant existé ou existant dans le Système Solaire. Les propriétés chimiques des météorites dépendent alors fortement des conditions physico-chimiques de formation – nature, proportions des phases accrétées, contraintes subies durant l'accrétion– et d'évolution de ce corps parent.

1.1.1. Deux grandes familles de météorites

On distingue deux grandes familles de météorites, les météorites différenciées et les météorites non-différenciées ou chondrites.

Les météorites différenciées proviennent d'un corps parent (planète ou gros astéroïde) qui a fondu et s'est différencié en un noyau métallique, un manteau silicaté et une croute. Lors d'un impact détruisant tout ou partie de ce corps parent la nature des objets éjectés (et pouvant se retrouver sur Terre sous forme de météorite après un voyage plus ou moins long) dépendra de la partie du corps dont ils proviennent. Les météorites de fer (constituée à plus de 90 % de métal Fe-Ni) proviennent probablement des noyaux de corps parents différenciés tandis que les pallasites, constituées d'olivines englobées dans du métal, sont de possibles reliques d'interface entre noyau et manteau. Finalement, les Diogénites, Eucrites et Howardites (HED), les SNC martiennes ou les météorites lunaires, qui s'apparentent aux roches terrestres, proviennent de la croute de leur corps parent. Par contre, il n'existe aucun échantillon météoritique ressemblant aux roches du manteau terrestre (de type péridotite par exemple).

Les chondrites (> 70 % des météorites connues, Hutchison 2004) proviennent de petits corps du Système Solaire n'ayant pas subi de différenciation. Elles correspondent à des agrégats de composants de haute et basse températures formés dans la nébuleuse solaire

primitive tels que chondres (sphérules de quelques µm à quelques mm majoritairement composées de silicates ferromagnésiens), inclusions réfractaires (CAI pour *Ca-, Al-rich Inclusions*), sulfures ou métal liés entre eux par une matrice fine (<5 µm). La composition chimique des chondrites pour tous les éléments sauf les éléments les plus volatils (H, He, C, N) est très proche de la composition chimique de la photosphère solaire (Anders & Grevesse 1989). Cette similitude de composition constitue la différence majeure entre les chondrites et toutes les autres roches du Système Solaire (roches terrestres, lunaires ou martiennes et météorites différenciées). Les CAI des chondrites constituent les objets connus les plus anciens du Système Solaire et permettent sa datation à 4568.2 millions d'années (Bouvier et Wadhwa 2010). Les chondrites sont les plus proches témoins des assemblages primitifs (compositions chimiques et isotopiques) à partir desquels ont évolués la Terre et les autres corps différenciés du Système Solaire.

1.1.2. Classes et groupes de chondrites

Des variations de concentration des éléments majeurs non-volatils (Si, Mg, Al, Ca et Fe) autour de la composition solaire mènent à la division des chondrites en trois classes : les chondrites carbonées, les chondrites ordinaires et les chondrites à enstatite. Des variations chimiques et isotopiques plus subtiles différencient les météorites de ces trois classes en groupes et grouplets, répertoriés dans la Fig. 1. 1.

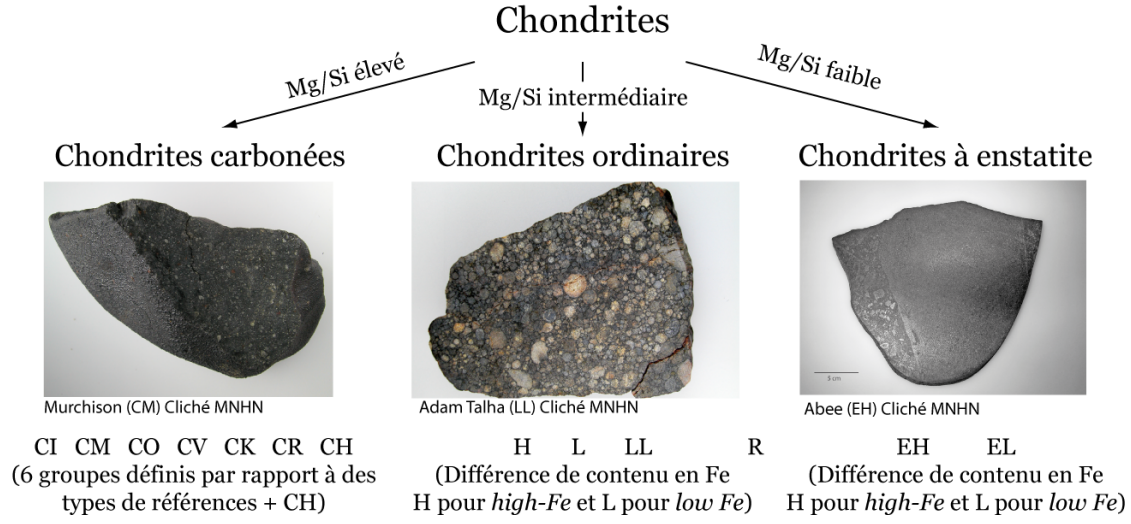


Fig. 1. 1. Classification des chondrites par classes (carbonées, ordinaires et à enstatite) et par groupes définis à partir de ressemblances chimiques et isotopiques systématiques. Le groupe R est très similaire au groupe H du point de vu chimique mais plus réduit et diffère du point de vu isotopique.

La chondrite carbonée CI Orgueil, dont la composition est la plus proche de celle de la photosphère solaire, est utilisée comme référence des compositions solaires. Les variations de composition des autres roches du Système Solaire sont définies comme des fractionnements chimiques par rapport à la composition d'Orgueil. Du point de vue isotopique, il existe peu de variation entre les objets du Système Solaire pour les éléments chimiques autres que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone. En géochimie et cosmochimie, les compositions isotopiques sont généralement exprimées en notation delta, exprimant l'écart du rapport isotopique à un rapport de référence en pour mille :

$$\delta = \left(\frac{R_{ech}}{R_{std}} - 1 \right) \times 1000$$

où R_{ech} est le rapport isotopique de l'échantillon et R_{std} est le rapport isotopique du standard de référence utilisé. Les valeurs de référence utilisées sont généralement la valeur moyenne de l'eau des océans terrestres (SMOW pour *standard mean ocean water*) pour l'hydrogène et l'oxygène, l'air atmosphérique pour l'azote, un fossile marin du Crétacée, *Belemnitella americana*, de la formation de Pee Dee en Caroline du Sud (PDB) pour le carbone[1].

L'oxygène est un élément abondant du Système Solaire : c'est un composant majeur de nombreux minéraux (silicates, oxydes) ainsi que des gaz (CO et H2O principalement). Il possède trois isotopes stables (^{16}O, ^{17}O et ^{18}O) en proportions différentes (99.76, 0.04 et 0.20% respectivement pour le SMOW) qui peuvent être mesurés avec précision. La différence de masse entre les isotopes ^{18}O et ^{16}O étant deux fois celle entre ^{17}O et ^{16}O, le fractionnement isotopique induit entre ces trois isotopes par les processus physico-chimiques classiques (e.g. évaporation, condensation etc.) affectent deux fois plus ^{18}O que ^{17}O. De ce fait, la totalité du matériel terrestre se trouve sur une droite de fractionnement de masse de pente ~ ½ dans le diagramme $\delta^{17}O$ en fonction de $\delta^{18}O$.

Si lors de la formation du Soleil et de la nébuleuse protosolaire, la matière de départ a été homogénéisée isotopiquement et que les processus chimiques au sein du Système Solaire sont dépendants de la masse, les compositions isotopiques de l'oxygène des matériaux du Système Solaire suivent la loi de fractionnement de masse suivante :

$$R^{17} = \left(R^{18}\right)^{0.516} \text{ où } R^{17,18} = \frac{{}^{17,18}O/{}^{16}O_{Ech}}{{}^{17,18}O/{}^{16}O_{SMOW}}.$$

Si les fractionnements isotopiques sont relativement faibles (< 20 ‰, Thiemens 1999), on peut approximer cette loi à une droite de pente ~0.516 dans le diagramme $\delta^{17}O$ vs. $\delta^{18}O$ ($\delta^{17}O = 0.52\ \delta^{18}O$).

Les roches lunaires ainsi que de nombreuses météorites rocheuses différenciées s'alignent bien sur la droite de pente ~1/2 appelée aussi droite de fractionnement terrestre (TFL pour *Terrestrial Fractionation Line*). Les autres objets du Système Solaire ne se répartissent pas sur cette droite. Les écarts à la TFL sont exprimés par la notation $\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\ \delta^{18}O$. La présence de tels écarts ne peut être expliquée que par (1) la non-homogénéité initiale de la nébuleuse ou (2) la présence de processus de fractionnement isotopique indépendant de la masse tel que des processus de nucléosynthèse stellaire (Clayton 1993 et références associées), le *self shielding*[2] ou des processus de

[1] Ce carbonate est un des plus riches en ^{13}C ; la plupart des objets rapportés à ce standard ont des $\delta^{13}C$ négatifs.

2 Le self-shielding ou auto-écrantage est la conséquence de la forte abondance de ^{16}O par rapport aux isotopes ^{17}O et ^{18}O : les photons ayant la longueur d'onde ultraviolet nécessaire pour photodissocier les molécules porteuses de ^{16}O sont saturés alors que ceux photodissociant des molécules gazeuses porteuses de ^{17}O et ^{18}O, plus rares, sont toujours actifs. cf. § 1.4.3.1

fractionnement liés aux différences de symétrie des molécules portant les différents isotopes (e.g. Robert 2004 ; Thiemens 2006).

Les compositions isotopiques en oxygène des principaux groupes de météorites ainsi que les compositions des principaux réservoirs d'hydrogène terrestres sont présentées en Fig. 1. 2.

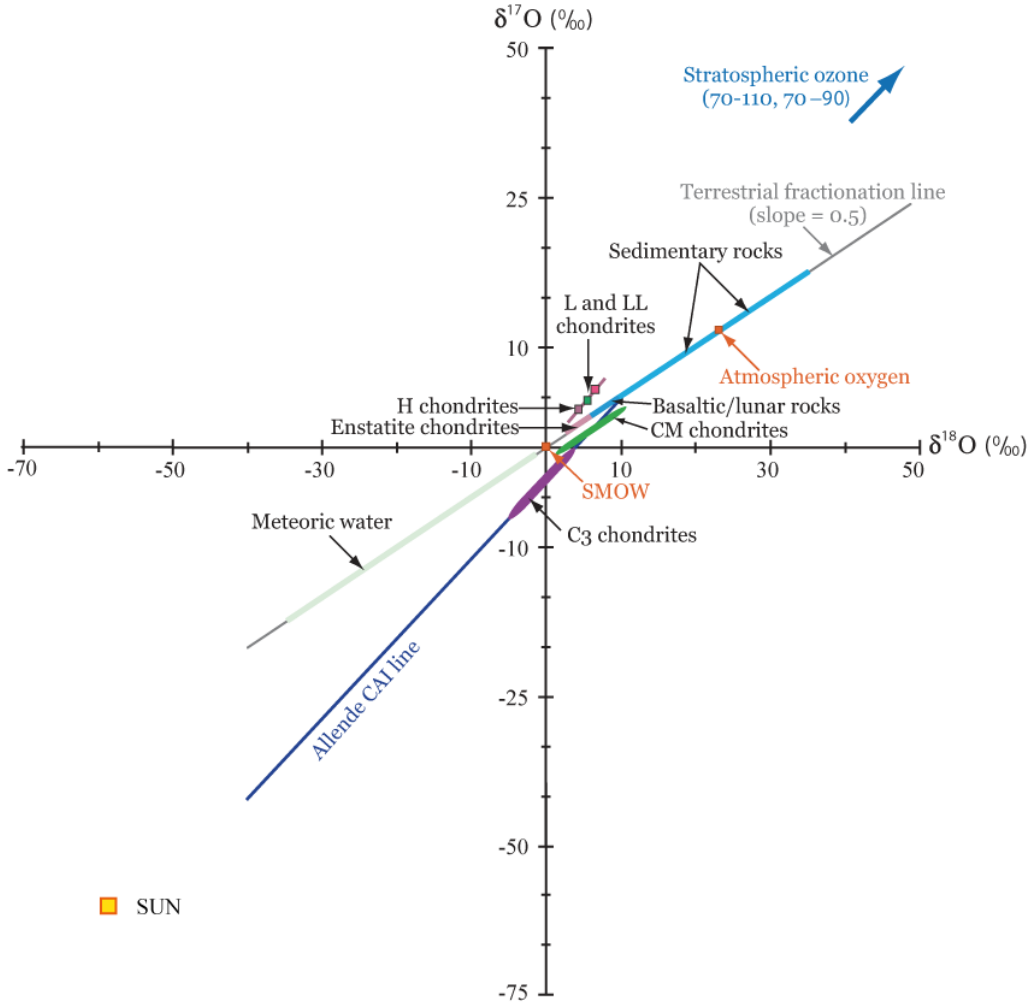


Fig. 1. 2. Compositions isotopiques de l'oxygène dans les météorites et dans les principaux réservoirs terrestres. Figure modifiée d'après Thiemens (2006).

Les compositions isotopiques de l'oxygène des différents groupes et types de météorites définissent des régions bien spécifiques dans le diagramme $\delta^{17}O$ vs. $\delta^{18}O$. Au sein de chaque région, les compositions s'alignent globalement sur des droites :

- les chondrites à enstatites, les aubrites, les HED, les SNC et les chondrites carbonées de type CI s'alignent sur la TFL ; du fait des ressemblances isotopiques entre chondrites à enstatite et roches terrestres, ces météorites sont souvent identifiées au matériau précurseur de la Terre (e.g. Javoy et al. 2010),

- les chondrites carbonées possèdent de larges gammes de variations isotopiques, sont enrichies en ^{16}O par rapport aux roches terrestres et s'alignent globalement sur une droite de pente ~1 (sauf pour les CR qui s'alignent sur une droite de pente 0.59, Clayton et Mayeda 1999),

- les chondrites ordinaires ont de faibles gammes de variation, sont légèrement enrichies en ^{17}O par rapport aux roches terrestres et s'alignent sur une droite de pente ~1 (1.074, d'après Clayton et al. 1991).

La spécificité des compositions isotopiques en oxygène de chaque groupe ou type chondritique est un outil important pour la classification des météorites. Les différences de compositions isotopiques entre les groupes, au sein des groupes et au sein des météorites dépendent de la nature et de l'intensité des processus chimiques ayant eu lieu sur les corps parents des météorites ainsi que de la nature et des proportions des phases accrétées (Zanda et al. 2006). Notons que le soleil est riche en oxygène 16 par rapport à l'ensemble des objets du Système Solaire (Hashizume et Chaussidon 2005 ; McKeegan et al. 2011) et sa composition se trouve dans le prolongement de la droite de pente 1 définie par les phases de hautes températures (chondres et CAI anhydres) des chondrites carbonées.

Les différences de compositions isotopiques en oxygène des différents groupes et classes de chondrites semblent être le résultat d'hétérogénéités spatiales et/ou temporelles de la nébuleuse protosolaire dans laquelle les différents corps parents se sont formés, mais aucun consensus n'existe sur l'origine même de ces hétérogénéités (e.g. Clayton 2002, Thiemens 2006).

Les compositions isotopiques moyennes de l'hydrogène des chondrites se répartissent de part et d'autre de la valeur moyenne du D/H de l'eau de Mer (SMOW), cf. Fig. 1. 3. Tous les solides du Système Solaire portent un enrichissement systématique en deutérium par rapport à la valeur solaire. Certaines chondrites, en particuliers des chondrites ordinaires peu équilibrées, possèdent de forts enrichissements en deutérium par rapport au SMOW.

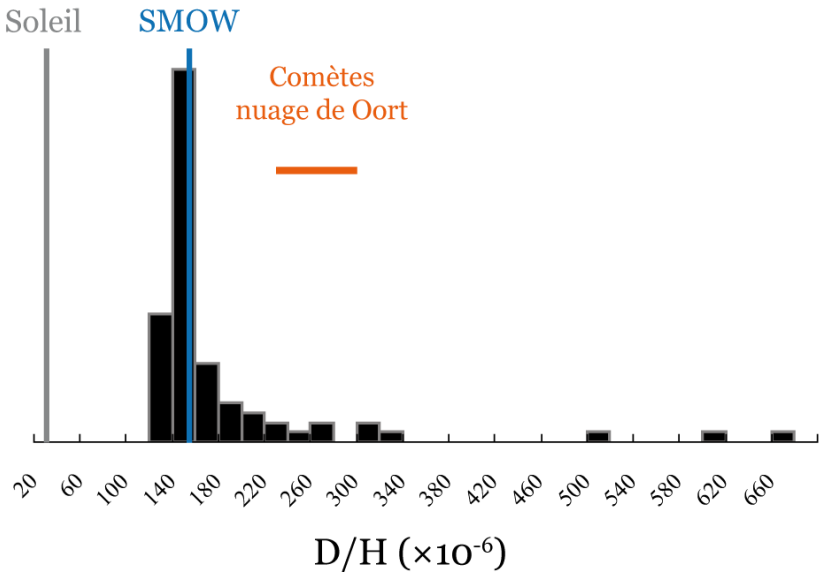


Fig. 1. 3. Histogramme de fréquence des mesures de D/H moyen des chondrites : 77 chondrites mesurées, compilation de F. Robert, communication personnelle. Les valeurs de la photosphère solaire (soleil), de l'eau terrestre (SMOW) et de l'eau des comètes du nuage d'Oort sont reportées à titre indicatif.

La majorité des chondrites possède un rapport D/H proche de celui de l'eau terrestre tandis que les comètes du nuage d'Oort sont plus riches en D (cf. Fig. 1. 4). Ces chondrites

pourraient être à l'origine de l'apport de l'eau sur Terre. Néanmoins, la mesure récente du rapport D/H = 161 ± 24 (Hartogh et al. 2011) dans l'eau d'une comète originaire de la ceinture de Kuiper (30-50 UA[3]) semble indiquer une origine commune pour certaines comètes et chondrites (Gounelle 2011).

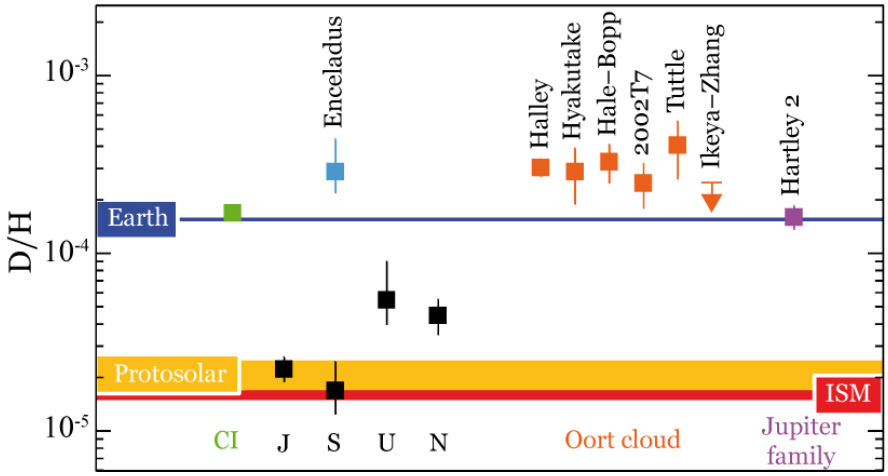


Fig. 1. 4. D/H du Système Solaire dans l'eau des comètes du nuage d'Oort (carrés oranges) et de la ceinture de Kuiper (violet), des chondrites carbonées CI (vert), des panaches du satellite de Saturne Encelade (bleu) ainsi que dans le H_2 des atmosphères des planètes géantes Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune (J, S, U, N). Barres d'erreur 1σ. Figure tirée de Hartogh et al. 2011.

L'hydrogène, le carbone et l'azote se trouvent majoritairement concentrés dans les phases de basses températures se trouvant principalement de la matrice fine : matière organique (H, C, N) et minéraux hydroxylés ou hydratés (H). Ces phases sont porteuses de fortes anomalies isotopiques et font l'objet de nombreux débats concernant leur origine et l'origine de leurs anomalies isotopiques, leur évolution et leur préservation au cours de l'histoire du Système Solaire et sur les corps parents, les possibles échanges isotopiques avec les phases environnantes (cf. § 1.2 et 1.4 de ce manuscrit).

1.1.3. Processus secondaires : métamorphisme, altération hydrothermale et chocs

En plus des variations primaires de compositions chimiques et isotopiques qui définissent les classes et groupes de chondrites, il existe également des variations dites secondaires, conséquences des processus secondaires (métamorphisme, altération aqueuse, chocs) qui affectent les corps parents. Les corps parents chondritiques se sont formés assez tôt dans l'histoire du Système Solaire pour avoir accrété des éléments radioactifs à courte durée de vie (surtout ^{26}Al). La désintégration de ces éléments produit une source de chaleur suffisante pour induire (1) la fonte des éventuelles glaces d'eau accrétées suivie de l'altération par l'eau des phases minérales – Altération hydrothermale ou aqueuse—et (2) la modification des roches à l'état solide (métamorphisme). Les chocs peuvent induire des modifications secondaires locales correspondant à un métamorphisme de haute pression.

[3] UA= unité astronomique correspond à la distance moyenne Terre-Soleil (150 millions de km).

Ces processus secondaires ont affecté les chondrites à des degrés différents entrainant des modifications progressives de la composition et/ou de la nature des phases primaires, de la texture et de la minéralogie des roches. Van Schmuss & Wood (1967) ont proposé d'attribuer un type pétrographique aux chondrites en fonction de l'intensité des modifications texturales minéralogiques. Ils définissent 6 types pétrologiques: les types 1 et 2 caractérisent les roches ayant subi de l'altération hydrothermale forte et moyenne, les types 4 à 6 indiquent des degrés moyen à fort de métamorphisme thermique. Le type 3 correspond aux degrés les plus faibles (mais non nul) de ces deux processus dont les effets peuvent se superposer. Les chondrites de types 3 sont les météorites dont les signatures primaires sont les mieux préservées ; elles sont parfois appelées météorites primitives ou non-équilibrées. Pour certains groupes météoritiques, des subdivisions parmi les types 3 existent selon différents critères qui les différencient entre 3.0 à 3.9 (e.g. Sears & Dodd (1988) pour les chondrites ordinaires, Guimon et al. (1995) pour les chondrites carbonées CV, Scott and Jones (1990) pour les chondrites carbonées CV, Quirico et al. (2011) pour les chondrites à enstatite).

L'intensité du métamorphisme de haute pression induit par les chocs bénéficie également d'une classification en 6 subdivisions de S1 pour les chondrites non choquées à S6 pour les chondrites très fortement choquées (une partie de la roche est fondue) dernier stade avant les météorites complètement fondues « melt rocks » (Stöffler et al. 1991 et Rubin et al. 1997a).

La compréhension précise des processus secondaires est un enjeu important de la cosmochimie : puisque les chondrites contiennent les témoins les plus anciens actuellement à notre disposition pour comprendre la formation du Système Solaire, il est nécessaire de savoir décrypter les caractéristiques primaires des modifications secondaires ayant affecté ces objets.

1.2. La matière organique des météorites

Les météorites peuvent contenir jusqu'à quelques pourcents de carbone qui, dans les chondrites, s'exprime principalement sous forme de composés carbonés plus ou moins organisés appelé matière organique. Dans les météorites métamorphisées (type ≥ 5) ou différenciées (uréilites, météorites de fer …), le carbone se trouve sous forme de graphite ou de matière organique très organisée (quasi-graphitique) généralement en association avec le métal (e.g. El Goresy 1965). Dans les chondrites primitives, la matière organique est présente en fin grains diffus dans la matrice mais l'on en trouve parfois également en association avec le métal sous forme quasi-graphitique (e.g. Mostefaoui et al. 1998). L'étude de la matière organique des chondrites a longtemps été réalisée sur le résidu organique obtenu après dissolution dans les acides des minéraux silicatés et des opaques. Depuis quelques années, grâce à l'avènement de nouvelles techniques d'analyse à haute résolution spatiale - NanoSIMS, Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution (HRTEM pour *High Resolution Transmission Electron Microscope*) - il est possible d'observer cette matière organique *in situ* dans le but de mettre en évidence les interactions avec son environnement proche (e.g. Rémusat et al. 2010, Le Guillou et al. 2011). Ces techniques ont également mené à des découvertes importantes concernant la

nature et la composition isotopique à l'échelle sub-micrométrique de la matière organique isolée sur lesquelles nous reviendront par la suite.

1.2.1. Description de la Matière Organique

Les études concernant la matière organique des chondrites distinguent généralement la matière organique soluble (SOM pour *Soluble Organic Matter*) de la partie insoluble (IOM pour *Insoluble Organic Matter*) dans l'eau et les solvants organiques. Ces études ont été menées majoritairement sur les chondrites carbonées du fait de leur forte concentration en carbone (et donc en matière organique) par rapport aux autres chondrites.

1.2.1.1. La matière organique soluble (SOM)

La SOM constitue la plus petite fraction (au maximum de 30 % pour les chondrites carbonées CM2) de la matière organique totale. Elle peut être constituée de nombreux composants comme pour les météorites de types CM Murray et Murchison (e.g. Cronin et al. 1983) : acides aminés, acides carboxyliques, hydrocarbures aromatiques et aliphatiques, alcools, aldéhydes et cétones, sucres, amines, amides, hétérocycles azotés (Pizarello et al. 2006). Les chondrites carbonées CI contiennent moins de composés ainsi que des abondances plus faibles de SOM. Des différences dans les proportions des différents acides aminés sont également observées. Les CR contiennent également beaucoup d'acides aminés et de composés azotés (ammoniac) mais moins d'hydrocarbures et de molécules carbonées riches en O comme les acides carboxyliques (Pizzarello et al. 2008). Ces chondrites contiennent également les plus forts enrichissements en deutérium trouvés pour la SOM (> 7200 ‰) dans des acides aminés (Pizzarello et al. 2008).

La composition isotopique (H, C, N) ainsi que la présence de mélanges racémiques[4] pour ces composants sont à la fois la preuve que ces composés sont bien extraterrestres (ne sont pas des contaminants terrestres) et, qu'à la différence de composés terrestres, ils proviennent de processus abiotiques. Du fait de la proximité spatiale entre la matière organique et les argiles formées lors de l'altération hydrothermale (Pearson et al. 2002), il a été suggéré que la synthèse des composés organiques solubles puisse être liée à celle des argiles (Monroe et Pizzarello 2011). Ces molécules solubles complexes et très réactives peuvent être formées à de nombreuses étapes de l'histoire du Système Solaire : par exemple lors de la photolyse UV des glaces (e.g. Bernstein et al. 2002) ou par décharges électriques dans un gaz (e.g. Lee & Wdowiak 1993). De nombreuses informations sur la production en laboratoire de matière organique et les observations dans le milieu interstellaire et le Système Solaire peuvent être obtenues dans la revue de Pendleton & Allamandola (2002).

1.2.1.2. La matière organique insoluble (IOM)

L'IOM est la partie organique du résidu obtenu après dissolution des phases minérales des météorites par passages successifs dans des acides HF-HCl (Robert et Epstein 1982) ou CsF-HCl (Cody et al. 2002). Ce résidu n'est pas constitué exclusivement de matière

[4] Mélange racémique : forme lévogyre et dextrogyre en proportion équivalente. Les acides aminés des êtres vivants sont tous lévogyres.

organique ; il contient également les minéraux n'ayant pas été dissous par le traitement tels que des sulfures de Fe, Cr et Ni, des oxydes (chromites, spinelles), des carbures (SiC), des nanodiamants et des minéraux formés lors du traitement acide par réaction entre le fluor et les atomes des phases dissoutes (fluorures type MgF_2) en quantité variant selon le protocole de traitement et la nature de la chondrite de départ (cf. Yang et Epstein 1983 et Lewis et al. 1975).

Le résidu constitue jusqu'à quelques pourcents de la météorite totale (3.5%, 1.9 % et 1.3 % poids pour les chondrites carbonées CI Orgueil, CM Murchison et CO Kainsaz, d'après les données de la Thèse de L. Rémusat) et contient une forte proportion de carbone (> 65 % poids pour Orgueil) mais aussi de l'hydrogène (~ 4% de l'IOM), de l'azote (~ 2.8 % de l'IOM), de l'oxygène et du soufre provenant à la fois de la matière organique et des minéraux non dissous. Du point de vue des compositions chimiques (H/C en fonction de O/C), l'IOM des chondrites carbonées (Orgueil, Murchison) est proche des kérogènes terrestres de type III mais sa structure moléculaire est sans contrepartie dans des molécules organiques naturelles terrestres.

De nombreuses techniques analytiques ont été employées afin de décrire les différents aspects de l'IOM (cf. Fig. 1. 5). On compte parmi elles :

- la spectroscopie infrarouge à transformées de Fourier (FTIR), la résonnance magnétique nucléaire (NMR) et la microspectroscopie d'absorption X (STXM) au seuil du carbone qui renseignent sur la nature des fonctions organiques de la macromolécule ainsi que sur les degrés de ramification des chaines carbonées, e.g. Gardinier et al. (2000), Cody et al. (2002),

- la pyrolyse point de Curie couplée à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (GC-MS) qui permet d'identifier les fragments organiques qui constituent la macromolécule de départ, e.g. Remusat et al. (2005),

- la résonance paramagnétique électronique (EPR) qui détecte la présence d'espèces radicalaires (molécules organiques possédant un ou plusieurs électrons non-appareillés), e.g. Binet et al. (2002),

- la spectroscopie Raman qui est indicative du degré d'organisation des fonctions carbonées par comparaison au spectre du graphite parfaitement organisé (structure 3D), e.g. Quirico et al. 2003, Bonal et al. 2006,

- la microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) qui permet d'observer l'organisation structurale de la matière organique à l'échelle nanométrique, e.g. Derenne et al. (2005).

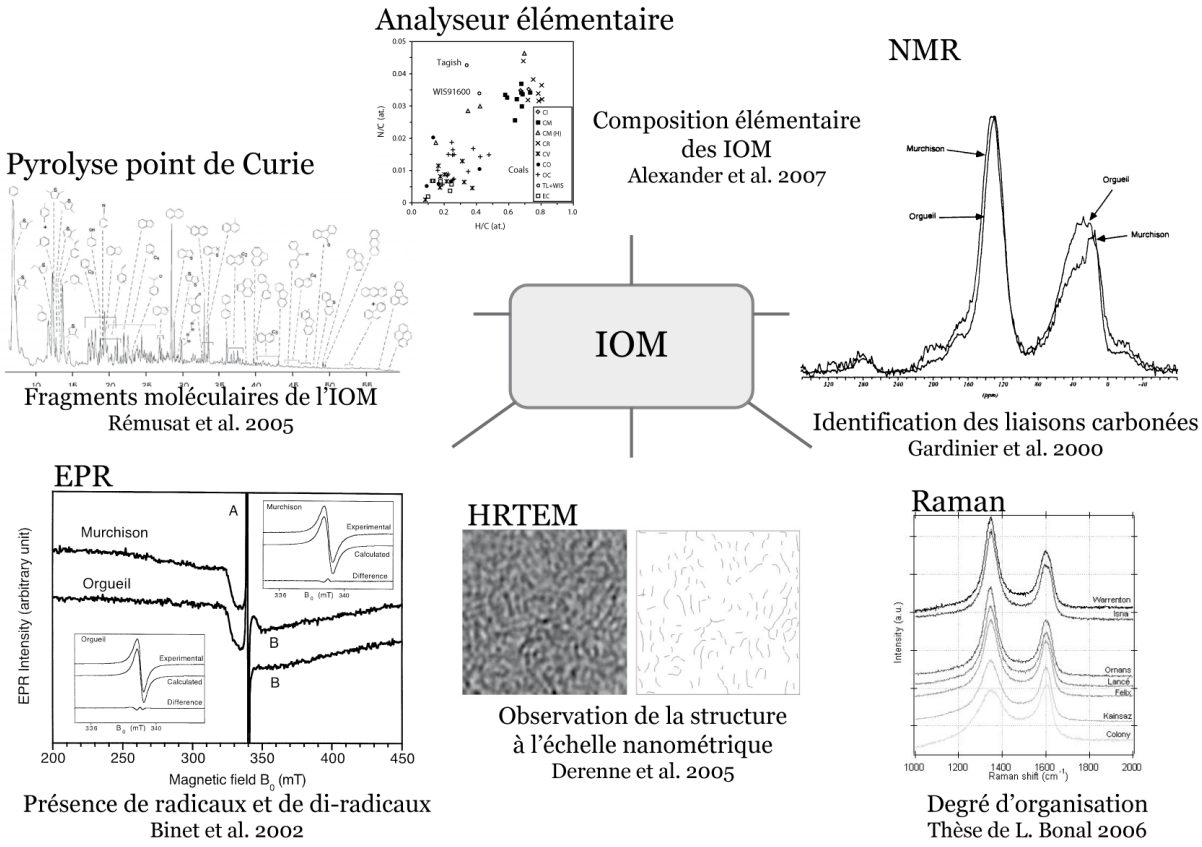


Fig. 1. 5. Schéma représentant les techniques analytiques utilisées pour l'étude de l'IOM des chondrites.

On possède donc, à l'heure actuelle, de nombreuses informations qualitatives et quantitatives sur la matière organique des chondrites carbonées primitives[5]. Cette matière organique est formée d'unités aromatiques (de 1 à 4 cycles) fortement ramifiées liées entre elles par de courtes chaines aliphatiques (de 2 à 7 carbones) également ramifiées (Rémusat et al. 2005). Elle contient des hétéroatomes : N sous forme de pyrrole[6] majoritairement et de nitrile, S sous forme thiophénique[7] ou aliphatique et O sur des fonctions carboxylées, carbonylées, esters et éther. Un modèle de la structure chimique de la matière organique de Murchison regroupant un grand nombre de ces informations a été récemment proposé par Derenne & Robert (2010) et est présenté en Fig. 1. 6.

[5] Les chondrites carbonées sont le principal objet d'étude de l'IOM du fait de leur fort contenu en carbone.
[6] Pyrrole : hétérocycle aromatique de formule C_4H_5N ; Nitriles : groupement -C≡N.
[7] Thiophène : hétérocycle aromatique de formule C_4H_4S.

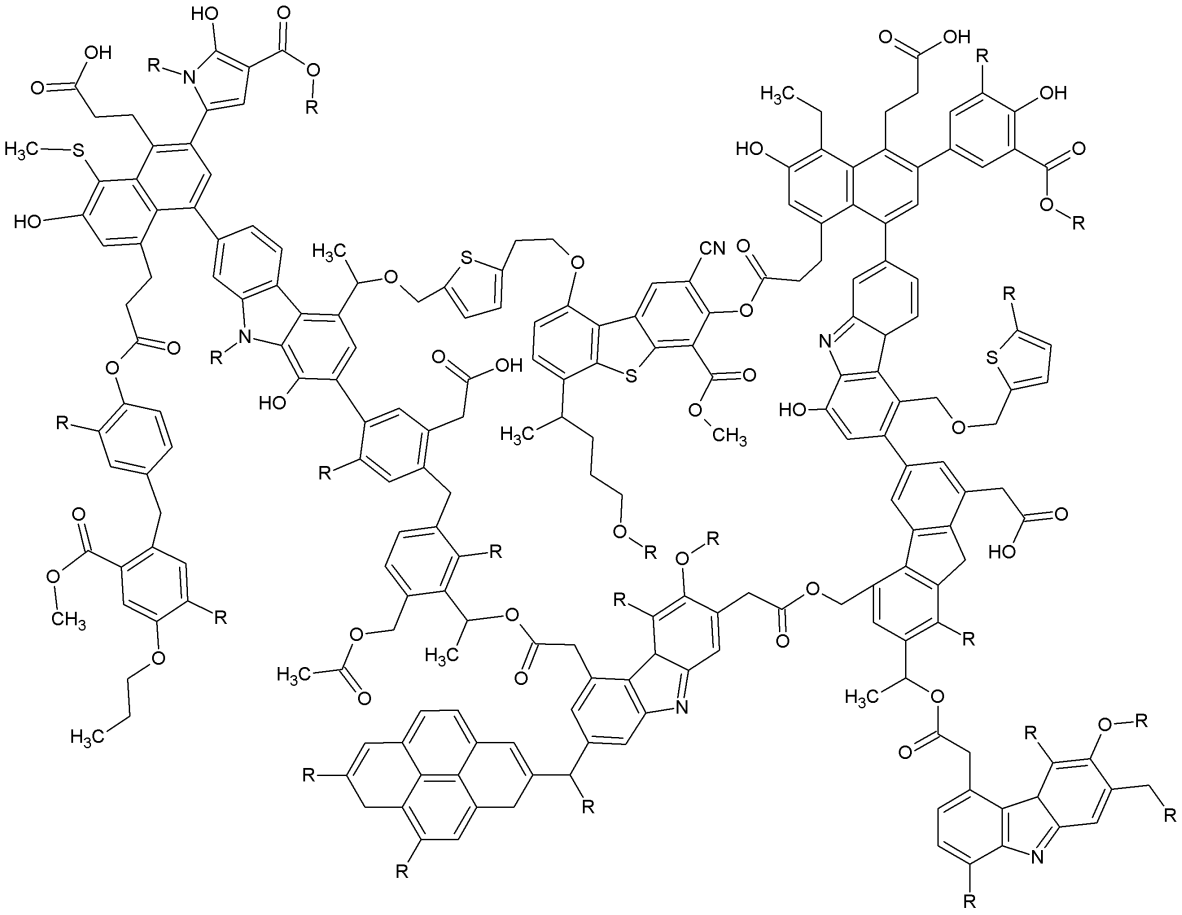


Fig. 1. 6. Modèle de la structure moléculaire de la matière organique de Murchison. D'après Derenne et Robert (2010).

L'observation de composés organiques dans le milieu interstellaire - Hydrocarbures PolyAromatiques(PAH pour *PolyAromatic Hydrocarbon)* (e.g. Pendleton & Allamandola 2002), fullerènes (e.g. Sellgren et al. 2010) etc.- a mené à considérer ces composés comme parents de l'IOM. Derenne et al. (2005) ont proposé, par exemple, que l'IOM, constituée de petites unités aromatiques, soit le produit de la fragmentation de PAH (dont le nombre de carbones aromatiques des unités est de l'ordre de 50 à 100) par photodissociation. Cette interprétation est remise en question par les observations récentes montrant que la plupart des PAH devraient être détruits lors de la formation du disque protosolaire (e.g. Siebenmorgen & Krügel 2010).

La nature fortement substituée des composés aromatiques de l'IOM a été reliée à celle fortement ramifiée des chaines aliphatiques (Derenne et Robert 2010). Les unités aromatiques pourraient découler de la cyclisation-aromatisation des chaines aliphatiques les plus longues qui sont instables à haute température (650 K). La synthèse de molécules organiques dans les parties chaudes de la nébuleuse protosolaire par réaction type Fisher-Tropsch a également été invoquée pour la production de l'IOM (Nuth et al. 2008) ; cette réaction, réalisée expérimentalement, produit un composé organique à partir de gaz de CO, H_2 et N_2 et à 500-900K est initiée par catalyse sur une surface de silicates de fer amorphe.

La formation de l'IOM ainsi que l'origine des radicaux (Binet et al. 2002) et di-radicaux (Binet et al. 2004) distribués de façon inhomogène, des gaz rares associés au résidu organique – phase Q – (e.g. Marrocchi et al. 2005) et des propriétés isotopiques de l'IOM (voir paragraphe suivant) sont l'objet de nombreuses études récentes et en cours.

1.2.1.3. Isotopie de la matière organique insoluble

L'IOM des météorites (principalement des chondrites carbonées) est, depuis les années 70-80, connues pour ses fortes variations isotopiques en hydrogène (Kolodny et al. 1980, Robert et Epstein 1980, 1982), en carbone (Smith & Kaplan 1970), et en azote (Robert et Epstein 1982). Récemment de forts enrichissements en isotopes lourds de l'oxygène (^{17}O et ^{18}O) ont également été mesurés avec l'instrument NanoSIMS dans l'IOM d'une chondrite carbonée CR (Hashizume et al. 2011). Jusqu'alors, les mesures isotopiques moyennes de l'oxygène dans les résidus organiques ont toujours correspondu à des valeurs solaires (voir par exemple Halbout et al. 1990).

Une partie de ces anomalies isotopiques sont contenues dans des grains dits « présolaires » résistants aux attaques acides : ces grains de nature diverses (carbures ou nitrure de silicium, nano diamants, graphites etc.) se seraient formés près d'étoiles antérieures à la formation de notre Système Solaire (Supernovae, AGB, géantes rouges) et auraient conservés leur propriétés isotopiques très particulières (voir par exemple la revue de Nittler 2003). Toutefois, ces grains ne représentent qu'une petite fraction du résidu organique dont le composant principal, la macromolécule organique décrite plus haut, peut contenir elle-même des compositions isotopiques locale ou globale très différentes de celles des autres matériaux du Système Solaire.

Les compositions isotopiques des IOM ont été estimées ou mesurées avec de nombreuses techniques : par combustion simple (e.g. Smith & Rigby 1981) ou par palier (e.g. Robert & Epstein 1980, Kerridge 1983), par pyrolyse par palier (e.g. Robert & Epstein 1982, Yang et Epstein 1983). Les valeurs obtenues en combustion simple sont des valeurs isotopiques moyennes des résidus organiques tandis que les combustions ou pyrolyses par palier permettent de différencier les valeurs isotopiques de phases plus ou moins résistantes à la température.

Alexander et al. (2007) ont isolé les IOM de 75 chondrites peu métamorphisées dont ils ont analysé les compositions élémentaires et isotopiques en carbone, hydrogène, oxygène et azote. Ce travail systématique (toutes les IOM ont été isolées et analysées de la même façon) constitue une base de données qui sera régulièrement utilisée dans cette thèse. Les histogrammes de la Fig. 1. 7 présentent la distribution des valeurs isotopiques mesurées dans les IOM des chondrites de cette étude. Dans cette figure, seules les compositions isotopiques du carbone sont rapportées en écritureδ, car elles varient peu dans les objets du Système Solaire et parce que la composition isotopique du standard PDB terrestre est proche des valeurs mesurées par spectroscopie dans l'atmosphère solaire (Scott et al. 2006) ou dans les phases de hautes températures des chondrites (Meibom et al. 2007). Ce n'est pas le cas pour l'azote et l'hydrogène pour lesquels la Terre et les objets du Système Solaire sont fortement enrichis en isotopes lourds par rapport aux valeurs solaires (Lellouch et al. 2001, Owen 2001) ; l'écriture δ rapportée aux valeurs terrestres a, dans ces deux cas, moins de légitimité.

Les IOM des chondrites possèdent des valeurs isotopiques du carbone solaire (la précision du $\delta^{13}C$ solaire est faible : $\delta^{13}C = 30^{+46}_{-44}$ ‰) et sont contenues dans la gamme de variation des roches terrestres (Fig. 1. 7. A). Les variations isotopiques observées dans les IOM peuvent s'expliquer par des processus physico-chimiques ayant lieu sur les corps parents tel que la maturation thermique durant le métamorphisme.

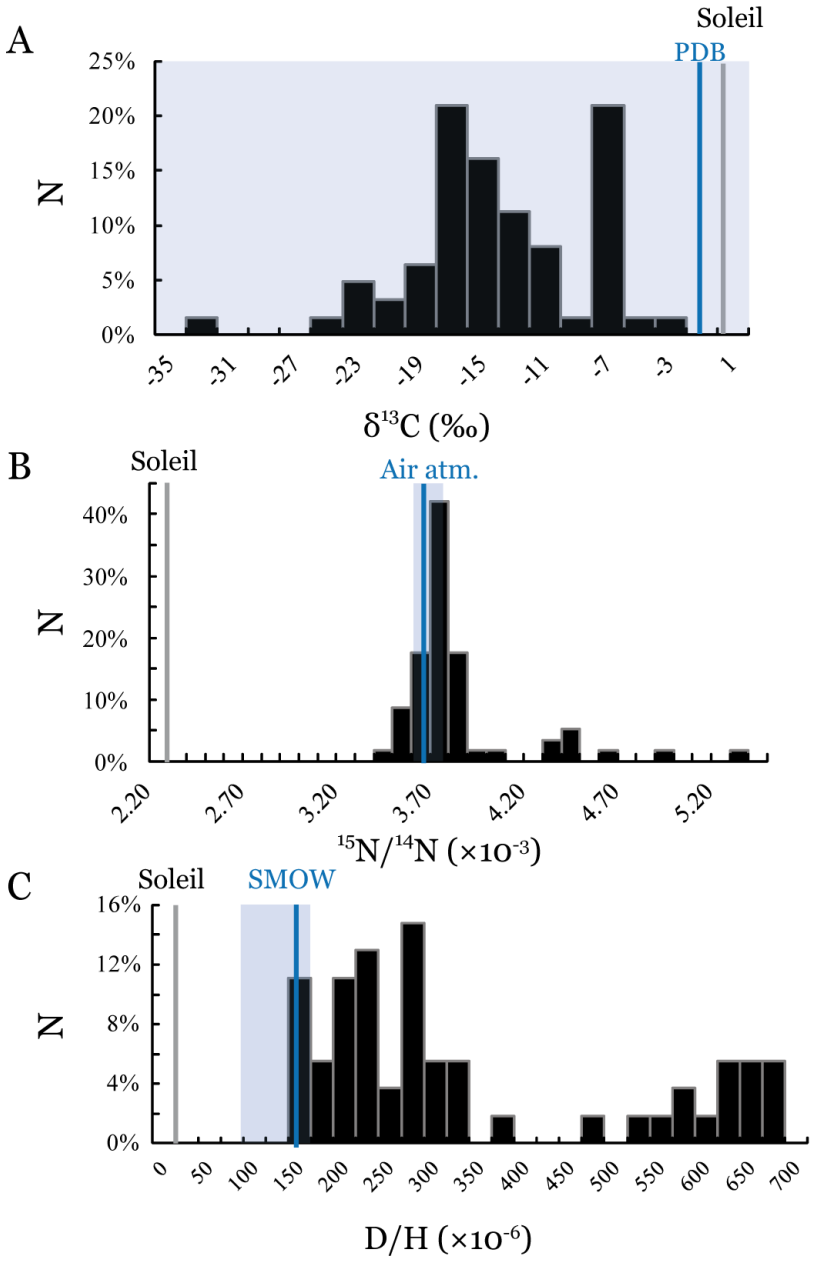
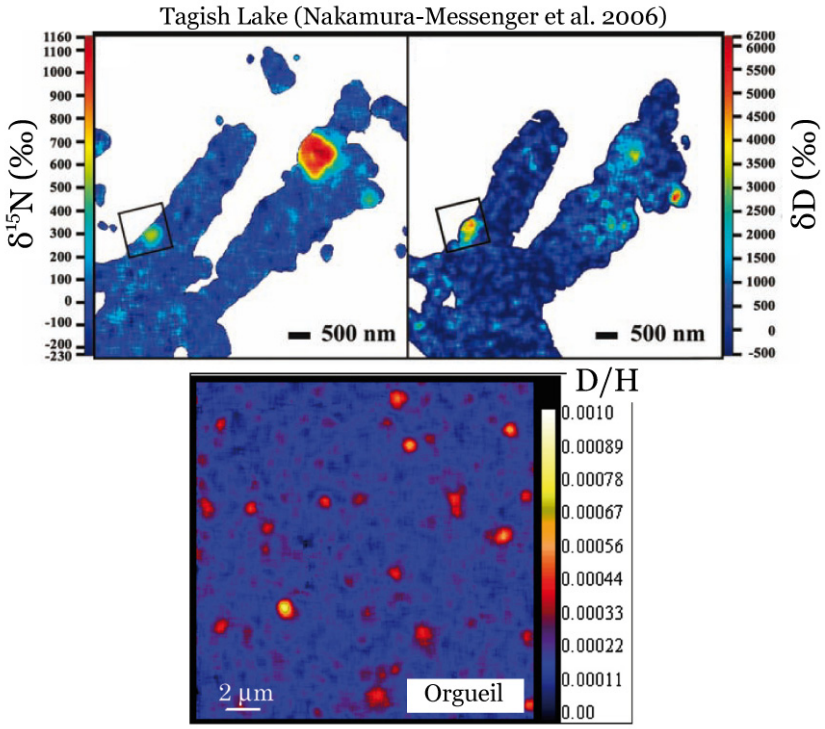


Fig. 1. 7. Distribution des valeurs isotopiques du carbone (notation δ), de l'azote et de l'hydrogène dans les IOM mesurées par Alexander et al. (2007). N correspond au pourcentage d'IOM mesuré sur 55 échantillons. Les traits gris indiquent les compositions du soleil: C (Scott et al. 2006), N (Owen et al. 2003) et H (Lellouch et al 2001). Les traits bleus indiquent les valeurs des standards terrestres et les cadres bleus, les domaines de variations des rapports isotopiques terrestres (d'après Faure, 1977). Les variations terrestres du $\delta^{13}C$ s'étendent au-delà des limites du diagramme. Il faut noter que la précision sur la composition isotopique du carbone solaire dépasse de part et d'autre les limites du diagramme ($\delta^{13}C = 30^{+46}_{-44}$ ‰).

Les rapports isotopiques de l'azote et de l'hydrogène des IOM sont fortement enrichis en isotopes lourds par rapport aux gaz solaires (Fig. 1. 7. B et C). Cette propriété se retrouve dans la majorité des liquides et les solides du Système Solaire. De plus, certaines IOM montrent de très forts enrichissements en ^{15}N et en D dépassant largement les gammes de variations terrestres. Pour l'azote, par exemple, l'IOM de la chondrite Bells (non-groupée) a un rapport $^{15}N/^{14}N$ moyen de 5.21×10^{-3} ($\delta^{15}N$ = 420 ‰) et les IOM des chondrites carbonées CR (type 3) possèdent dès $\delta^{15}N$ > 100 ‰. Pour l'hydrogène, les chondrites carbonées CR et les chondrites ordinaires non-équilibrées possèdent les valeurs moyennes de D/H les plus élevées : de 500 à 1100 $\times 10^{-6}$ (soit plus de 7 fois la valeur de l'eau des océans terrestres).

De plus, des variations isotopiques de l'azote et de l'hydrogène à l'échelle micrométrique et sub-micrométrique ont été mises en évidence grâce aux récents développements de technique d'imagerie isotopique par spectrométrie de masse à ion secondaire NanoSIMS. En effet, il existe au sein de l'IOM des chondrites carbonées des zones, de quelques micromètres au plus, très fortement enrichies en ^{15}N et en D (cf. Fig. 1. 8).



(Remusat et al. 2007)

Fig. 1. 8. Imagerie isotopique à la NanoSIMS en azote et hydrogène des IOM de la chondrite carbonée non-groupée Tagish Lake et de la CI Orgueil : de forts enrichissements en isotopes lourds sont visibles sur les images.

Ces enrichissements isotopiques localisés prennent la forme de points chauds au sein de l'IOM moins enrichie et sont habituellement appelés « hotspots ». Certains hotspots sont à la fois enrichis en ^{15}N et en D (Thomen et al. 2010). L'observation des hotspots de Tagish Lake au microscope électronique à transmission (Nakamura-Messenger et al. 2006), a montré qu'ils correspondaient à des globules carbonés de 100 nm environ creux et amorphes tels qu'observés par Garvie et Buseck (2004) dans des chondrites CM.

Cependant, tous les hotspots ne correspondent pas à des nanoglobules : certains prennent également la forme de particules de matière organique quasi-amorphe (Le Guillou et al. 2010, 2011, Floss et al. 2011). La présence de hotspots en D peut également être reliée à une forte concentration de radicaux libres : Gourier et al. (2008) ont montré, par l'utilisation de la EPR dans l'IOM, que les radicaux portent les plus forts enrichissements en D connus dans le Système Solaire (D/H=1.5 % ± 0.5 %).

Depuis, ces découvertes de nombreuses anomalies isotopiques de H et N ont été observées dans la matière organique de différentes chondrites et aussi de particules de poussières interplanétaires (IDP pour *Interplanetary Dust Particules*) et dans les micrométéorites. Certaines micrométéorites riches en matière organique, les UCAMM (pour *UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites*) possèdent de très forts enrichissements en deutérium (jusqu'à 30 fois la valeur terrestre) dans certains grains micrométriques ainsi que des plages de quelques centaines de micromètres carrés également enrichies en deutérium (Duprat et al. 2010). De larges plages, enrichies en ^{15}N cette fois, sont observées dans un claste de la chondrite carbonée CH/CB Isheyevo (Briani et al. 2009, Bonal et al. 2010) au sein de ces plages, des hotspots en ^{15}N portent des enrichissements correspondant à près de 6 fois la valeur terrestre. De forts enrichissements en ^{15}N sont également observés dans une particule de poussière cométaire – nanoglobule carboné - provenant de la comète Wild 2, échantillonnée par la mission Stardust (De Gregorio et al. 2010). La figure suivante (Fig. 1. 9) présente les valeurs isotopiques en hydrogène et azote mesurées dans certains objets du Système Solaire : les valeurs moyennes de l'IOM des chondrites carbonées et ordinaires, les anomalies isotopiques de Tagish Lake, des IDP, des clastes d'Isheyevo et des particules cométaires.

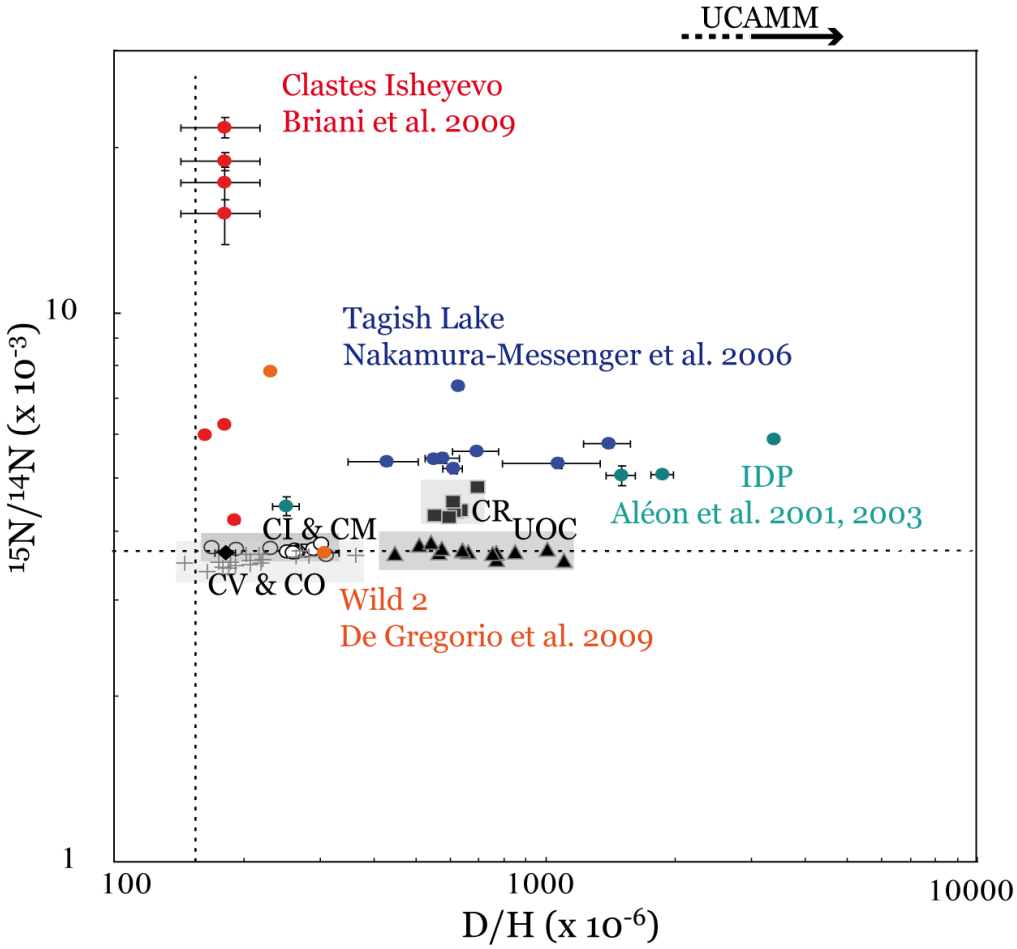


Fig. 1. 9. Valeurs isotopiques extrêmes en D et ^{15}N observées des IOM des chondrites carbonées CI, CM, CR CV, CO et ordinaires UOC, des hotspots de Tagish Lake dans les IDP, des grains carbonés de la comète Wild 2 (Mission de retour d'échantillon Stardust) et des clastes de la chondrite Isheyevo.

L'origine de ces hotspots est mal connue et fait l'objet de nombreux débats. D'abord considérés comme interstellaires du fait des très forts enrichissements en isotopes lourds D et ^{15}N observés dans certains nuages moléculaires denses (e.g. Millar 2002), il est maintenant couramment admis que les conditions nécessaires à l'enrichissement en deutérium (basses température et forte irradiation) lors de réactions ions-molécules en phase gazeuse puissent également être réunies dans les parties froides du disque protosolaire (e.g. Ceccarelli et al. 2008).

Des disparités de distribution du D/H ont été observées au sein de la macromolécule organique : les liaisons C-H de plus basses énergies (benzyliques) correspondent aux D/H les plus élevés tandis que les liaisons C-H de plus forte énergie (aliphatiques puis aromatiques) correspondent à des D/H de plus en plus faibles (Remusat et al. 2006). Ces observations ainsi que les forts rapports isotopiques mesurés pour les radicaux très réactifs suggèrent que les molécules organiques ont acquis leur D après leur formation et n'étaient pas initialement riches en D.

Robert et al. (2011) ont reproduit expérimentalement les disparités du D/H entre les liaisons benzyliques, aliphatiques et aromatiques en soumettant un composé organique

(2-Ethylnaphtalène) à un gaz de D_2 ionisé. D'après les constantes mesurées lors de ces expériences, les auteurs concluent que la deutération de la matière organique par interaction avec un gaz ionisé dans le disque protosolaire est un processus suffisamment efficace pour expliquer les D/H mesurés dans l'IOM.

De plus, la présence d'inclusions silicatées cristalline dans la matière organique riche en D des UCAMM supporte l'idée que la matière organique se soit formée au sein du Système Solaire (Duprat et al. 2010).

Si les anomalies isotopiques de l'hydrogène sont postérieures à la formation de la matière organique et sont produites dans le disque, les fortes anomalies isotopiques en ^{15}N non liées à de fortes anomalies en D (cf. Fig. 1. 9) ne sont peut être pas le produit de réaction ions-molécules. L'augmentation du rapport $^{15}N/^{14}N$ des météorites avec l'âge de formation des corps parents des chondrites carbonées suggère un enrichissement progressif en ^{15}N de la matière organique (Aléon 2010). Il n'y a actuellement pas de consensus sur la nature du processus responsable de l'enrichissement en ^{15}N.

Pour expliquer les compositions isotopiques de la matière organique dans les différents solides du Système Solaire (chondrites, IDP, particules de la comète Wild 2), J. Aléon (2010) propose que les matières organiques soient des mélanges en différentes proportions de 3 composants : un composant principal de composition isotopique similaire à celle des chondrites carbonées probablement formé par des réactions ions-molécules basses températures, un composant de même D/H mais enrichi en ^{15}N probablement au cours de réactions chimiques durant l'évolution de la nébuleuse protosolaire et un composant très riche en D probablement d'origine interstellaire particulièrement représenté dans les chondrites ordinaires où il pourrait atteindre ~1% atomique pour un D/H = 0.1.

1.2.1.4. Modification de l'IOM au cours des processus secondaires

L'IOM des chondrites est en partie modifiée par les processus secondaires. Avec l'augmentation de la température l'organisation structurale de la macromolécule organique est modifiée : les hétéro-éléments (H, N, O, S) sont perdus, les chaînes aliphatiques moins résistantes sont cassées et l'IOM devient de plus en plus aromatique. L'évolution structurale de la matière organique avec le métamorphisme thermique peut être étudiée en microscopie Raman (e.g. Quirico et al. 2003) ou en spectrométrie d'absorption XANES[8] (Cody et al. 2008). Ces techniques permettent parfois d'estimer les températures maximales atteintes lors du métamorphisme. L'augmentation de la température peut être responsable de la destruction d'anomalies isotopiques en D (Remusat et al. 2009) et de la disparition d'une partie des radicaux (Remusat et al. 2008). D'autre part, l'augmentation du rapport D/H a été observée lors d'expériences de chauffage de matière organique terrestre en milieu anhydre (Revue de Schimmelmann et al. 2006 et références associées). Cependant, la complexité de la macromolécule organique et de la distribution du D/H entre les différentes liaisons C-H rend délicate la comparaison avec d'autres types de matière organique. Entre les IOM de chondrites de même groupe, Alexander et al. 2007 observent des tendances à l'appauvrissement en isotopes lourds (D

[8] XANES : X-ray Absorption Near Edge Structure ou Spectroscopie de structure près du seuil d'absorption des rayons X, voir chapitre 4.

et ^{15}N) pour les chondrites carbonées et à l'enrichissement en D pour les chondrites ordinaires avec l'augmentation du métamorphisme.

L'action de l'altération hydrothermale sur la matière organique est peu connue (Schimmelmann et al. 2006). Dans les chondrites hydratées, la matière organique est couramment associée aux argiles formées par hydratation (Pearson et al. 2002). Les circulations hydrothermales pourraient être responsables de la distribution spatiale de la matière organique dans la matrice (Le Guillou et al. 2011). Comme la matière organique a été au contact de l'eau d'altération, on peut se demander si des interactions isotopiques, sous forme d'échanges ou de réactions chimiques[9], ont pu avoir lieu entre l'eau d'altération et la matière organique. Selon Alexander et al. (1982), les argiles pourraient jouer le rôle de catalyseurs dans les échanges isotopiques de l'hydrogène. Pourtant, de forts enrichissements en isotopes lourds sont mesurés dans les météorites fortement altérées telles que Murchison ou Orgueil (Remusat et al. 2009). L'observation de la matière organique *in situ* (étude NanoSIMS) montre, de plus, que la matière organique n'a pas été homogénéisée –les grains de matière organique ont des D/H différents– et aucune diffusion de l'hydrogène n'est observé entre les grains de matière organique riches en D et la matrice silicatée environnante pauvre en D (Rémusat et al. 2010). La préservation des radicaux, très réactifs en présence d'eau, par les phases environnantes pourrait expliquer leur abondance dans les roches les plus hydratées (Binet et al. 2002).

Des détails sur les effets de l'altération hydrothermale sont donnés dans le § 1.4.

Depuis une vingtaine d'années, de nombreuses informations sur la composition et la structure moléculaire de la matière organique des chondrites ont été obtenues. On dispose à présent d'un modèle moléculaire et de nombreuses informations isotopiques sur la matière organique des chondrites carbonées. La présence d'hétérogénéités structurales, chimiques et isotopiques à des échelles sub-micrométriques a été mise en évidence. L'évolution structurale de la matière organique lors du métamorphisme thermique est bien caractérisée. Pourtant, de nombreuses questions subsistent: celles de l'origine des hétérogénéités isotopiques (au sein des IOM et entre les IOM des différentes chondrites) et de l'existence d'un précurseur commun pour la matière organique du Système Solaire sont régulièrement au centre des débats.

L'étude détaillée de matières organiques provenant de différentes classes de chondrites devrait apporter des précisions importantes sur la nature de la matière organique du Système Solaire. De plus, on dispose à présent de techniques d'analyses haute résolution, telles que le NanoSIMS ou la microscopie électronique à transmission haute résolution. Bien que plus délicate que l'étude de l'IOM isolée, l'exploration de la matière organique in situ (c'est-à-dire au sein de la roche chondritique) devrait permettre de caractériser les interactions entre la matière organique et son environnement - silicates, métal, eau d'altération.

[9] L' «échange isotopique » caractérise une modification isotopique sans modification chimique ou structurale des réactants, tandis que les modifications isotopiques lors de « réaction chimique » peuvent être liées à l'ajout ou l'élimination d'H ou à des réarrangements de l'un ou l'autre des réactants.

1.3. MO et chondrites à enstatite

1.3.1. Les Chondrites à Enstatite (EC)

1.3.1.1. Etude des EC, historique

En 1920, Prior identifie un groupe de chondrites caractérisées par l'abondance de minéraux d'enstatite (pôle magnésien de l'orthopyroxène). Ce groupe de météorites correspond aux chondrites les plus réduites du Système Solaire. Elles comptent bon nombre de phases peu communes sur Terre comme dans les météorites, du fait de leur faible degré d'oxydation : de nombreux sulfures (troilite, niningérite, oldhamite, sphalérite, etc.), du phosphure de Fe-Ni (schreibersite), un siliciure de Fe-Ni (perryite), des nitrures etc.

A cette époque, Prior les considère comme les météorites les plus primitives, les autres chondrites en découleraient par oxydation, mais cette supposition est vite remise en question du fait de leur faible contenu en éléments lithophiles par rapport aux chondrites ordinaires et carbonées.

Yavnel (1963) et Anders (1964) les différencient en deux groupes (I et II) selon leurs compositions chimiques (en particulier la quantité de Fe et de S). Mason (1966) et Keil (1968), par des descriptions précises de la minéralogie et de la chimie des EC, retrouvent les différences chimiques mises en avant par Anders, mais mettent aussi en avant la présence de chondrites de composition « intermédiaire ». Une autre classification, proposée par Van Schmuss et Wood (1967) considère les EC comme un unique groupe de météorites aillant différents degrés de métamorphisme et allant de E3 (les moins recristallisées) aux E6 (les plus recristallisées). Il existe alors moins d'une vingtaine d'EC connues. En 1982, Sears et *al.* proposent une nouvelle classification pour les EC : par analogie à la nomenclature utilisée pour les chondrites ordinaires, ils proposent de différencier les EC en deux groupes –les EH (pour *High iron content*) et les EL (pour *Low iron content*) – afin de tenir compte de leur différences d'abondance en éléments sidérophiles et en éléments lithophiles. Les EH connues alors ont des types pétrologiques 4 et 5 tandis que toutes les EL sont de type 6. Les discussions sur la possibilité de former les EL6 par métamorphisme à partir des EH 3-4-5 sont nombreuses dans la littérature (e.g. Rambaldi & Cendales 1980, Sears et al. 1982, Kallemeyn & Wasson 1986) jusqu'à l'identification de EC de types EL3 (MAC 88136 et météorites associées au début des années 90), EL4, EL5 et de EH6. Grace aux campagnes de recherche de météorites en Antarctique (Antarctic Search for Meteorites, ANSMET), de nombreuses météorites se rajoutent aux collections existantes et le nombre d'EC connues augmente fortement (environ 70 en 2004). Aujourd'hui (référencement de mai 2011 de la Meteoritical Society), 164 EH (dont 9 chutes[10]) et 96 EL (dont 8 chutes) sont connues. Néanmoins, les EC restent parmi les plus rares et les moins connues des météorites.

Les chondrites à enstatite ont leur pendant achondritique : les aubrites. Ces achondrites bréchiques sont aussi rares (il en existe un peu plus d'une trentaine -

[10] Une « chute » est une météorite dont le trajet dans l'atmosphère terrestre a été observé par opposition à une « trouvaille ». Les chutes n'ont pas (ou peu) subi de dégradations sur Terre.

météorites appareillées exclues, dont une, Norton County tombée au Kansas en 1948 pèse plus d'une tonne) et présentent de fortes ressemblances avec les chondrites à enstatite : composition isotopique de l'oxygène, abondance d'enstatites quasi-pures, composition très réduite permettant la présence de sulfures d'éléments habituellement lithophiles comme Ca et Cr (oldhamite et daubréelite).

1.3.1.2. Particularités minéralogiques, chimiques et isotopiques des chondrites à enstatite

Les chondrites à enstatite sont caractérisées par l'abondance de minéraux d'enstatite quasi-pures, la présence de métal riche en silicium, de nombreux sulfures (troilite, oldhamite, niningérite, alabandite, daubréelite, sphalérite etc.) ainsi que l'existence de phases exotiques comme la schreibersite (phospure de Fe-Ni), la perryite (siliciure de Fe-Ni). Les chondrites les moins métamorphisées sont constituées de chondres silicatés, plus ou moins fragmentés et d'assemblages complexes d'opaques souvent de forme ronde (nodules), cf. Fig. 1. 10. La présence de sulfures d'éléments habituellement lithophiles comme Ca et Cr, la quasi-absence de fer sous forme oxydée et la forte proportion de phases non oxydées (siliciure, phosphure, sulfures, nitrures) attestent de la nature très réduite de ces chondrites (Keil 1968).

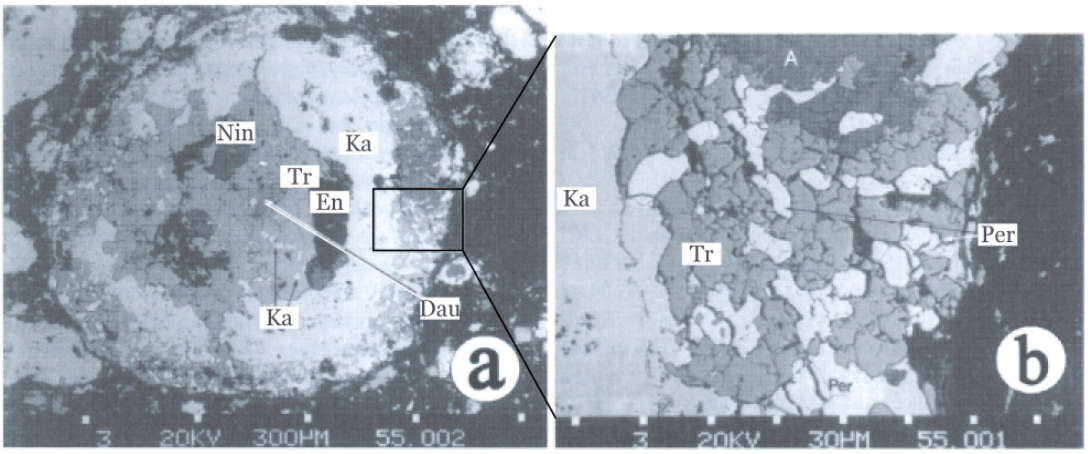


Fig. 1. 10. Image MEB en électrons rétrodiffusés de nodules opaques dans Qingzhen (EH3). Dau = daubréelite, En =enstatite, Ka = kamacite, Nin = niningérite, Per= perryite Tr= troilite. Photographies tirées Lin et El Goresy, 2002.

En 1984, Clayton et al. ont mesuré la composition isotopique en oxygène de 27 météorites à enstatite (EH, EL et aubrites). Ils remarquent que, (1) contrairement aux chondrites ordinaires, plus les chondrites sont métamorphisées, plus elles sont enrichies en isotopes lourds (seules des EH sont considérées car il n'existait pas, alors, d'échantillon de EL autres que des types 6), (2) contrairement aux chondrites ordinaires, les EL sont plus riches en isotopes lourds que les EH et (3) contrairement aux autres objets extraterrestres du Système Solaire, EH, EL et aubrites s'alignent sur une droite de fractionnement de masse dans le diagramme $\delta^{17}O$ vs. $\delta^{18}O$, de pente ~ ½ (ou TFL) et possèdent des valeurs de $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ semblables à celles des pyroxènes mantelliques. La Fig. 1. 11, tirée du papier de Clayton et al. (1984), montre la répartition des compositions

isotopiques des météorites à enstatite le long de la droite de fractionnement terrestre. Cette ressemblance avec les roches terrestres a fait des chondrites à enstatite des candidats de choix dans le rôle de matériau précurseur de la Terre.

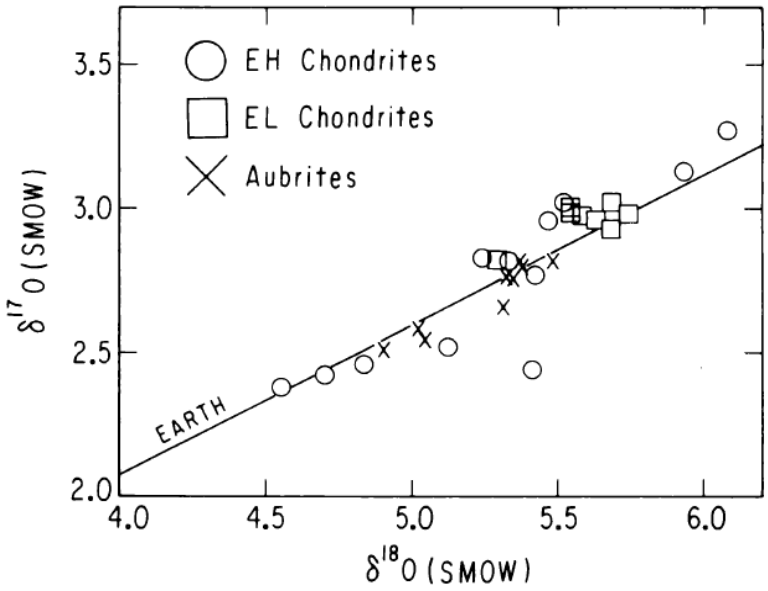


Fig. 1. 11. Les compositions isotopiques en oxygène des chondrites à enstatite et aubrites s'alignent sur la droite de fractionnement terrestre (EARTH). La taille des symboles de la légende est représentative de l'incertitude à 2 σ sur les points. Figure tirée de Clayton et al. 1984.

Plus récemment, Newton et al. (2000) ont analysé 53 météorites à enstatite comprenant, entres autres, des EH de types 3 à 5, des EL de types 3 à 6. De nouveau, leurs résultats indiquent que les météorites à enstatite s'alignent globalement sur une droite de fractionnement de masse. Les EL présentent une gamme de variation moins large que les EH ce qui peut être dû à un biais d'échantillonnage : les EL analysées étant pour la plupart plus métamorphisées que les EH. Les EL semblent s'enrichir en ^{18}O avec le métamorphisme. De plus, les EH ne s'alignent pas exactement sur la TFL mais plutôt sur une droite de pente de 0.67 ± 0.07 (intervalle de confiance à 95 %). Cette valeur de pente est proche de celle trouvée pour les chondres de trois EH mesurées par Clayton et Mayeda (1985). Pour expliquer la corrélation positive entre degré de métamorphisme et enrichissement en isotopes lourds de l'oxygène des chondrites à enstatite, les auteurs proposent plusieurs explications. Elle pourrait être le résultat de la disparition par chocs (en moyenne plus important pour les chondrites non-équilibrées) des verres plagioclasiques qui sont les phases les plus riches en isotopes lourds ; pourtant il n'y a pas de nette corrélation entre degrés de choc et valeurs isotopiques. La corrélation pourrait être la conséquence d'une distribution inhomogène du matériau précurseur. Les chondrites à enstatite de type 3 contiennent en particulier des silicates enrichis en FeO, phases oxydées en déséquilibre avec le milieu très réduit des chondrites à enstatite. Ces phases auraient pu provenir de milieux plus oxydés, et être, comme les chondrites ordinaires, moins riches en isotopes lourds. Pourtant, une étude de ces silicates riches en FeO de l'EH3 Sahara 97096 (Kimura et al. 2003) a montré que ces phases étaient identiques, pour l'isotopie de l'oxygène, au reste des silicates des chondrites à enstatite. Par comparaison aux chondrites ordinaires, qui montrent un net appauvrissement en

carbone lorsque le degré de métamorphisme augmente, les auteurs rejettent l'idée que les variations des compositions isotopiques des chondrites à enstatite soient le résultat de la réduction des silicates par le carbone (lui-même oxydé en CO ou CO_2).

Récemment, une étude isotopique détaillée dans les minéraux (pyroxène-olivine) des chondres de deux EH3 (Sahara 97096 et Yamato 691) et d'une E3 anomalique confirme et précise les observations précédentes (Weisberg et al. 2011). La plupart des enstatites, des pyroxènes riches en FeO (> 2% poids) et certaines olivines des chondrites à enstatite s'alignent sur la droite de fractionnement terrestre. Ceci implique que ces phases se sont toutes formées dans une même région du Système Solaire malgré leurs différences de degré d'oxydation. Les autres olivines analysées possèdent une large gamme de variation de l'écart à la droite de fractionnement terrestre avec un $\Delta^{17}O$ variant de -4 à +2 ‰ ($\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\ \delta^{18}O$) et qui définissent une droite de fractionnement de pente proche de 1. Au sein de certains chondres, les minéraux présentent des compositions hétérogènes, ce qui laisse penser à une fusion incomplète des chondres qui a permis la préservation des signatures initiales des précurseurs comme observé pour les chondrites carbonées de type CR (Libourel et Chaussidon 2011). Fait intéressant, toutes les olivines des E3 sauf une ont des valeurs de $\Delta^{17}O$ qui correspondent à trois des 4 modes définis par ces auteurs pour les olivines riches en Mg des chondrites carbonées et ordinaires : les olivines poecilitiques des EC pourraient provenir des même précurseurs que celles des autres types chondritiques. La pente de 0.67 observée par Newton et al. (2000) pour les EH peut également être liée à la présence d'une quantité non négligeable d'olivine de $\Delta^{17}O$ négatif au sein des chondrites de type EH analysées.

Contrairement aux chondres, les CAI des chondrites à enstatite ont des compositions isotopiques en oxygène identiques à celles des CAI des autres groupes chondritiques (Fagan et al. 2001). Le lieu et/ou les conditions de formation des CAI des chondrites à enstatite seraient donc communs à ceux des chondrites ordinaires et carbonées. Le transport au sein de la nébuleuse après la formation des CAI aurait donc été plus efficaces que celui opérant au moment de la formation des chondres (Weisberg et al. 2011).

En plus des isotopes de l'oxygène, de nombreux éléments des chondrites à enstatite sont présents dans des proportions isotopiques similaires à celles de la Terre ; ces ressemblances isotopiques sont à l'origine de modèles de formation de la Terre à partir des chondrites à enstatite (Javoy 1995, Javoy et al. 2010 et références associées).

1.3.1.3. Classifications EH / EL et sous-classifications

La classification de Sears (1982), qui différencie les chondrites à enstatite en deux sous-groupes, EH et EL, est couramment utilisée. Les chondrites de type EH correspondent globalement aux types I et intermédiaires décrits par Anders (1964) et Keil (1968), tandis que les EL correspondent au type II. Les principaux critères minéralogiques, pétrologiques et chimiques de différenciation entre chondrites à enstatite de type EH et EL sont résumés dans le Tableau 1. 1. Certains de ces critères ne s'appliquent que pour les chondrites peu métamorphisées.

Critères	EL	EH	Références
Abondances en ESNR[a] et ECMV[b]	faible	élevée	Sears et al. 1982
Diamètre moyen des chondres	550 µm (type PP)	220 µm (type PP, RP et C, rare POP)	Rubin et al. 1997a
Rapport métal/silicates	< 0.35 wt. %	> 0.35 wt. %	
Degré de choc	S2	S3-S4	Rubin et al. 1997a
Sulfure typique	Alabandite	Niningérite	Lin et El Goresy 2002
Si dans Kamacite	< 2 wt. %	> 2 wt. %	Keil 1968
Si dans perryite	< 12 wt. %	≥ 12 wt. %	Lin et El Goresy 2002
Température équilibration sulfures	700-1100 °C	800-1000°C	Zhang et Sears 1996
Age d'exposition	4 - 18 Ma	0.5 – 7 Ma	Sears et al. 1982
Isotopie de l'oxygène	Pente de 0.51 dans le diagramme 3 isotopes	Pente de 0.67 dans le diagramme 3 isotopes	Newton et al. 2000
Abondance d'opaques	Plus faible	Plus forte	Lin et El Goresy 2002
Présence de Sinoite	Oui	Non	Andersen et al. 1964
Localisation de la schreibersite	En bordure des nodules de métal	Bordures et inclusions dans kamacite et sulfure	e.g. Lin et El Goresy 2002

[a]ESNR = éléments sidérophiles modérément réfractaires
[b]ECMV = éléments chalcophiles modérément volatils

Tableau 1. 1. Différences minéralogiques, pétrologiques et chimiques entre les chondrites à enstatite de type EH et EL.

A partir de l'étude de différents thermomètres, Zhang et al (1995) et Zhang et Sears (1996) ont observé que si les textures minéralogiques sont liées au degré de métamorphisme, la composition chimique des phases opaques, elle, est révélatrice d'autres aspects de l'histoire des EC. Ces auteurs proposent donc de rajouter un symbole (α, β, γ ou δ)à la classification des EC pour tenir compte de ces différences, c'est -à-dire des températures d'équilibration des différentes associations minéralogiques. Les critères minéralogiques et texturaux de ces auteurs sont présentés dans le Tableau 1. 2 suivant.

	Types texturaux				
	3	4	5	6	7
Structure dominante du pyroxène	monocliniq ue	monocliniqu e	Ortho-rhombique	Ortho-rhombique	Ortho-rhombique
Composition pyroxène (FeO%)	≥4% des grains et >3%pds de FeO	<1%	<1%	<1%	<1%
Olivine %	<2	<1	Pas ou très peu	Pas ou très peu	Pas ou très peu
Verre des Chondres	peu	peu	Absent	Absent	Absent
Feldspath des chondres	Absent	Absent	Pas ou très peu	Pas ou très peu	Pas ou très peu
Délinéation des chondres	Nette	Nette	Facile à identifier		Très dur à identifier
Densité des chondres, nb/cm²	>40	>40	>40	<10	<5
	Types Minéralogiques				
		α	β	γ	δ
EH chondrites					
Si dans métal, mg/g		20-28	28-45	>45	>45
Ni dans métal, mg/g		<40	40-60	60-80	>80
Ni dans phosphure, mol %		200-140	140-120	120-100	<100
FeS dans niningérite, mg/g		<20	20-40	40-60	>60
Cr dans troilite, mg/g		<10	10-23	23-43	>43
Ti dans troilite, mg/g		<3	3-5	5-15	>15
EL chondrites					
Si dans métal, mg/g		<7	7-16	>16	>16
Ni dans métal, mg/g		<60	60-72	>72	>72
Ni dans phosphure, mol %		>300	200-300	100-200	<100
FeS dans niningérite, mg/g		<20	20-40	40-60	>60
Cr dans troilite, mg/g		<5	5-15	15-25	>25
Ti dans troilite, mg/g		<4	4-7	7-10	>10

Tableau 1. 2. Sous-types texturaux (pétrologiques) et minéralogiques des chondrites à enstatite proposé par Zhang et al. 1995.

1.3.1.4. Processus Secondaires

Les processus secondaires qui ont affecté le ou les corps parent(s) des chondrites à enstatite se bornent au métamorphisme (modéré à fort) et aux chocs. En effet, il n'existe aucune preuve de la présence d'eau liquide dans ces roches à aucun moment de leur histoire. L'absence d'altération aqueuse dans les chondrites à enstatite en fait des objets de choix pour l'étude du métamorphisme et des chocs, à la différence des chondrites carbonées et ordinaires.

Si toutes les chondrites à enstatite ont subi du métamorphisme, il existe quelques types 3 qui ont conservé des caractéristiques primordiales : chondres bien délimités, présence de silicates ferromagnésiens contenant plus de 3 % poids de fer, présence de plus d'un pourcent volumique d'olivine poecilitique (Binns 1967) et présence de quelques pourcents volumiques de matrice fine non recristallisée (Zhang et al. 1995). Ces chondrites de type 3 (EL et EH) sont qualifiées de « primitives » ou « chondrites à enstatite non-équilibrées ». Récemment, Quirico et al. (2011) ont précisé, par l'étude du degré d'ordre de la matière organique contenue dans la matrice, la classification de certaines de ces chondrites à enstatite primitives sur l'exemple du classement des chondrites ordinaires et carbonées (de 3.1 à 3.9). Parmi les chondrites mesurées, deux EH sont de type 3.1-3.4 (Sahara 97096 et Alan Hills 84206), deux EH sont de type 3.5 (Alan Hills 84170 et Parsa), une EL est de type 3.7 et trois EH/EL sont de type 3.6-3.7 (Qingzhen EH, MacAlpin Hills 88136 et 88184 EL).

En plus du métamorphisme thermique, les chondrites à enstatite sont subi un métamorphisme de choc globalement plus important que les chondrites carbonées et ordinaires. Rubin et al. (1997a) ont étudié l'influence des chocs sur de nombreuses chondrites à enstatite et étendu l'échelle de d'évaluation du degré de choc (Stöffler et al. 1991) à la minéralogie de ces météorites. Les degrés de chocs sont classés selon 6 catégories (S1 à S6) correspondant à des pressions de <4 à 90 GPa environ et sont attribués aux météorites selon des critères minéralogiques et pétrologiques : intensité des déformations des silicates (pyroxène, olivine, plagioclase) et présence de veines ou de poches fondues dues à la mobilisation du métal et des sulfures lors des chocs. Selon ces critères, les chondrites à enstatite de type EH sont globalement plus choquées (S3-S4) que les EL (S2-S3).

1.3.1.5. Origine et histoire thermique des EC

Depuis les années 60, de nombreuses études ont été menées dans le but d'expliquer la nature « exotique » des compositions minéralogiques et chimiques des météorites à enstatite et en particulier leur très faible degré d'oxydation. Le paragraphe suivant décrit brièvement les grandes lignes des modèles couramment évoqués dans la littérature.

Nous avons divisé les principaux modèles de formation en deux groupes selon la composition du milieu dans lequel se forment les phases minérales : formation à partir d'une composition (gaz, poussières) solaire – comme supposé pour les autres types de météorites – ou non-solaire. Un schéma présentant brièvement les principaux modèles est présenté en Fig. 1. 12. Les modèles partant de composition solaire proposent : (1) condensation à haute pression, c'est-à-dire ≥ 1 bar (Herdon et Suess 1976) ou (2) condensation des phases de haute température suivi d'un fractionnement d'une partie de

ces phases par transport radial (Blander 1971, Blander et al. 2009), par ségrégation latérale dans le plan du disque (Ikeda 1989), par l'isolement d'agrégats de minéraux qui ne réagissent plus avec le gaz (Petaev et Wood 1998). Le modèle de Blander et al. nécessite d'assez fortes pressions (≥0.1 bar) qui, d'après les auteurs, pourraient être atteintes dans le disque à environ 0.3 UA. Les modèles partant de compositions non solaires, s'appuient sur le fait que les séquences de condensation sont modifiées lorsque les rapports d'abondance de C, H, O ne sont pas « canoniques ». Ainsi les auteurs proposent que les météorites à enstatite se soient formées dans des environnements où : la pression partielle de O (Larimer et Buseck 1974) était faible, le rapport H_2O/H_2 était faible (Baedecker et Wasson 1975 ; Hutson et Ruzicka 2000), le rapport C/O était fort (Larimer et Bartholomay 1979) en comparaison des valeurs solaires. Wood et Hashimoto (1993) ont montré qu'il était possible de reproduire, par le calcul, les assemblages minéralogiques de chondrites à enstatite par une séquence de condensation dans un environnement solaire enrichi en poussières réfractaires et en matière carbonée. Avec ces modèles, les chondrites à enstatite ne peuvent pas s'être formées dans la ceinture d'astéroïdes comme les météorites de plus fort degré d'oxydation (chondrites ordinaires et carbonées). Une hypothèse souvent évoquée est celle de la formation des météorites à enstatite proche du soleil entre 1 et 0.3 UA ; cette localisation expliquerait l'appauvrissement en H_2O (e.g. Cyr et al. 1998) corrélée à l'augmentation du rapport C/O (Baedecker et Wasson 1975) et pourrait être la conséquence d'un enrichissement en poussières par rapport au gaz (Larimer et Bartholomay 1979). Les ressemblances isotopiques entre les météorites à enstatite et les roches terrestres vont dans le sens de cette hypothèse.

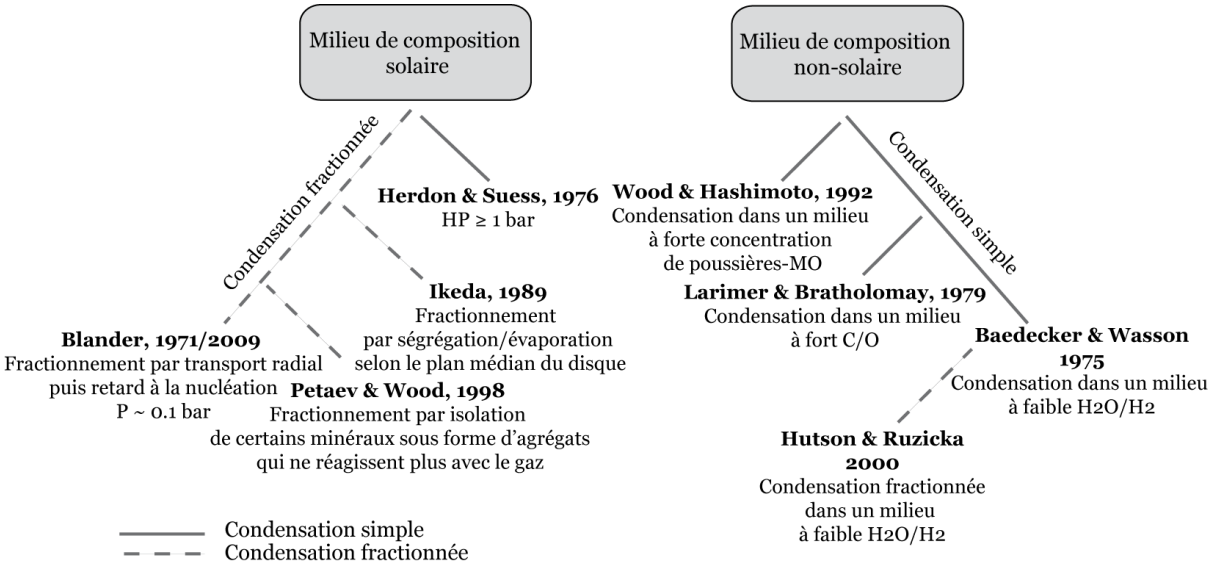


Fig. 1. 12. Résumé schématique des modèles de formation des météorites à enstatite selon la composition de l'environnement de départ : dans des milieux de composition solaire ou non-solaire. MO = matière organique.

Si ces modèles sont nombreux, aucun ne reproduit la globalité des caractéristiques (nombreuses et complexes) des météorites à enstatite, en particulier des chondrites primitives : compositions chimiques moyennes, minéraux aux domaines de stabilité très

variés avec de grandes différences de conditions d'oxydation, présence d'assemblages non équilibrés, minéraux reliques etc. L'étude détaillée des propriétés des chondrites à enstatite primitives entrées dans les collections durant ces dernières années apportera peut être des contraintes nécessaires à la validation et/ou la précision de ces modèles.

1.3.2. La matière organique des EC : une matière organique peu étudiée

1.3.2.1. Abondance et localisation

Le contenu en carbone des chondrites à enstatite est, en moyenne, plus important que celui des chondrites ordinaires (Moore and Lewis 1965, 1966 ; Alexander et al. 1998, 2007). Selon les techniques d'analyse utilisées le pourcentage poids de carbone des chondrites à enstatite primitives varie de 0.16 % poids (analyses élémentaires_ Alexander et al. 2007) ou 0.41 % poids (combustion par palier _ Grady et al. 1986). La figure suivante (Fig. 1. 13) répertorie les données de $\delta^{13}C$ en fonction du pourcentage de carbone de la météorite dans différentes études. Aucune tendance claire n'est discernable dans cette figure. La disparité des techniques (combustion totale ou par palier) et des types d'échantillons utilisés (roches totales et différents types de résidus acides) rend délicate la comparaison des différentes séries de données.

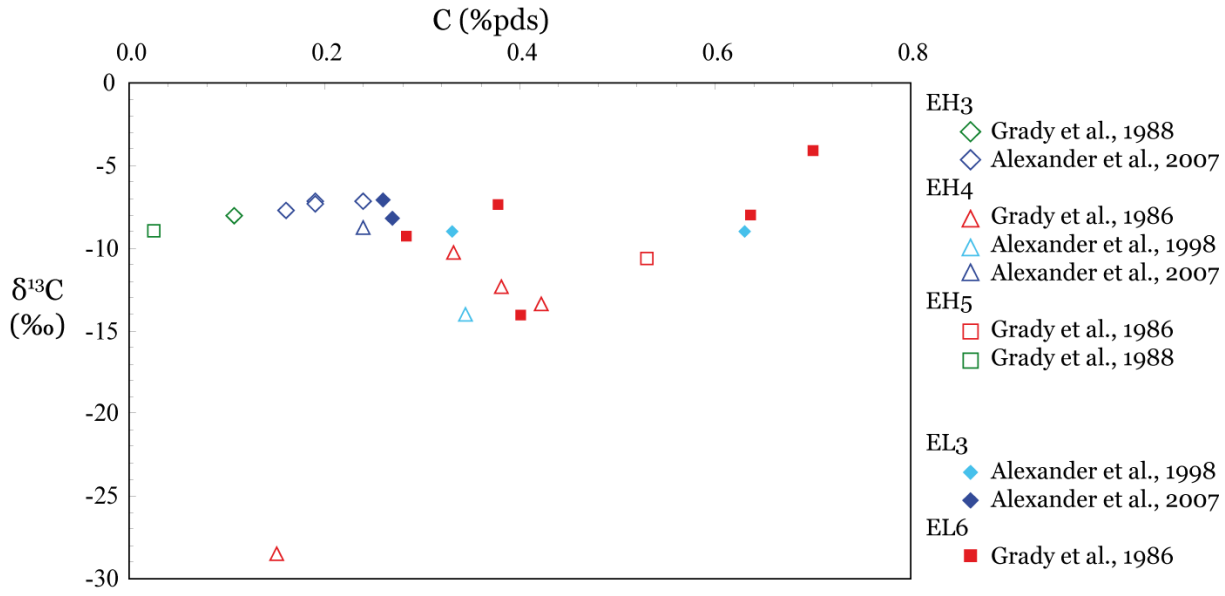


Fig. 1. 13. Graphique donnant le $\delta^{13}C$ en fonction de la quantité de carbone de chondrites à enstatite pour différentes études obtenus : combustion par palier sur la roche totale (Grady et al. 1986) et sur des résidus acides (Grady et al. 1988 ; Alexander et al. 1998), combustion totale (Alexander et al. 2007).

De plus, il existe différentes phases porteuses du carbone dans les chondrites à enstatite : graphite, cohénite (Fe_3C), carbures de silicium (SiC) et nano-diamants

présolaires ainsi qu'un composé carboné désordonné (Mason 1966 ; Keil 1968 ; Lin et al. 2002 ; Huss et Lewis 1995 ; Alexander et al. 1998, 2007 ; Quirico et al. 2010).

1.3.2.2. Quelques données isotopiques

La matière organique désorganisée des chondrites à enstatite n'a été que très peu étudiée. Elle est pourtant le constituant majoritaire de l'IOM obtenue après attaques acides sur les météorites. En dehors de Quirico et al. (2010) cité plus haut, les études ayant trait à la matière organique désorganisée des chondrites à enstatite sont des études comparatives regroupant plusieurs types de météorites sur la base de leurs abondances élémentaires et isotopiques (Yang et Epstein 1983 ; Grady et al. 1986, 1988 ; Alexander et al. 1998, 2007) ou de l'organisation structurelle à l'échelle nanométrique (Le Guillou et al. 2011a).

Du point de vue isotopique, l'IOM mesurée dans les chondrites à enstatite est proche des références terrestres. Par comparaison aux IOM des autres météorites, les chondrites les plus primitives mesurées par Alexander et al. (2007) possèdent:

le $\delta^{13}C$ (de ~ - 7.1 à -8.7 ‰) le plus élevé,

le $\delta^{15}N$ (de ~ -20.9 à +32.5 ‰) parmi les plus bas,

le δD (de ~ -160.0 à +299.0 ‰) parmi les plus bas en moyenne correspond également aux valeurs de δD les plus basses mesurées dans les météorites avec l'IOM de l'EH3 brèchique Abee : δD = -489 ‰, Yang et Epstein (1983).

La présence dans les chondrites à enstatite de différentes phases porteuses du carbone résistant aux attaques acides (matière organique désorganisée, graphite, diamant, carbures) est une limitation dans la compréhension des résultats obtenus sur la composition chimique et isotopique moyenne de l'IOM. Le Guillou et al. (2011a) observent en effet une forte hétérogénéité de l'IOM de SAH97096 (EH3) à l'échelle nanométrique par rapport à l'IOM des chondrites carbonées et ordinaires.

1.3.2.3. Matière organique graphitique dans le métal

De la matière organique graphitique (nommée « graphite » dans la littérature bien que la présence de la structure 3D caractéristique du graphite soit rarement vérifiée[11]) a été identifiée dès 1968 par K. Keil dans les chondrites à enstatite. Elle se présente principalement sous forme d'inclusion dans la kamacite et ressemble fortement aux inclusions graphitiques observées dans les météorites de fer (El Goresy 1965) ainsi que dans le métal des chondrites carbonées et ordinaires (Mostefaoui et al. 1998, 2000, 2005) et les achondrites primitives (Charon et al. 2011). Mostefaoui et al. (2000) ont observés des différences élémentaires et isotopiques (N et C) entre les inclusions graphitisées d'une même phase métallique chez les chondrites ordinaires. Au vu de ces observations, la formation des inclusions graphitiques par exsolution de graphite dans le métal à assez basse température (températures du métamorphisme par exemple) semble impossible car elle ne permet pas d'expliquer les hétérogénéités élémentaires et isotopiques.

[11] Busemann et al. (2007) ont analysé l'IOM de la chondrite à enstatite EH4 Indarch : bien qu'étant l'IOM la plus proche du graphite, le spectre Raman obtenu diffère du spectre d'un pur graphite (existence d'une bande de défaut).

Dans les chondrites à enstatite, cette matière graphitique a principalement deux aspects, on la trouve : (1) sous forme sphérulitique au sein de la kamacite pauvre en Ni des EH3 et (2) sous forme de veines dans la kamacite riche en Ni des EH4 (El Goresy et al. 1988). Aucune mesure isotopique n'a été faite *in situ* dans la matière graphitique des chondrites à enstatite et peu de contraintes existent sur la formation des sphérules.

Les chondrites à enstatite sont des météorites à la minéralogie et la chimie bien particulières et correspondent aux objets de plus faibles degrés d'oxydation du Système Solaire. Du point de vue isotopique, ces météorites sont similaires aux roches terrestres ; elles sont considérées comme proches des matériaux précurseurs de la Terre. Sur ces météorites, aucune trace de la présence d'eau n'a été observée. Par contre, elles ont été soumises, au cours de l'histoire de leur corps parents à du métamorphisme thermique et des chocs. La matière organique de ces météorites n'a été que peu étudiée bien qu'elles contiennent quelques dixièmes de pourcents poids de carbone. L'IOM de la chondrite à enstatite EH3 Abee possède un très faible rapport D/H : ce rapport qui se rapproche des valeurs solaires pourrait être un héritage primordial ou lié à l'histoire complexe de la météorite bréchique Abee. Depuis peu, les travaux sur les chondrites à enstatite bénéficient de l'arrivée de nouveaux échantillons dans les collections qui ouvre la porte à des études nouvelles. L'isolement et l'étude de la matière organique devient possible ainsi que son étude in situ grâce aux récentes techniques de mesures hautes résolutions. La comparaison des propriétés de la matière organique de ces météorites avec celle, bien mieux connue, des chondrites carbonées pourra être une aide précieuse pour comprendre les processus de formation et d'évolution de la matière organique du Système Solaire.

1.4. Altération hydrothermale et interactions entre l'eau et la matière organique

Ce paragraphe décrit brièvement le principe et les mécanismes du processus d'altération hydrothermale et ses conséquences sur la minéralogie et la chimie des chondrites primitives et s'appuie en particulier sur la revue de A. J. Brearley (2006). L'influence de ce processus sur l'isotopie de l'oxygène et de l'hydrogène des roches altérées est ensuite détaillée dans le cas des chondrites carbonées et des chondrites ordinaires non-équilibrées.

1.4.1. Altération hydrothermale : définition et description

En dehors du groupe des chondrites à enstatite, tous les groupes de chondrites possèdent des caractéristiques attestant que de l'eau liquide et/ou vapeur a interagi avec leurs constituants. Il est couramment admis que l'altération aqueuse est liée à l'accrétion simultanée de poussières et de glaces, tôt dans l'histoire du Système Solaire. La désintégration d'isotopes radiogéniques à courtes durées de vie présents au moment de l'accrétion constitue la source de chaleur permettant la fonte des glaces et la circulation des fluides sur le corps parent ainsi formé (Hutcheon et Hutchison 1989). Cette source de chaleur étant aussi responsable du métamorphisme thermique, les deux processus –

métamorphisme thermique et altération aqueuse– sont fortement liés : les fluides passeraient de l'état solide (glace), à l'état liquide puis à l'état vapeur, au fur et à mesure de l'augmentation de température. Le dégazage des fluides vaporisés laisserait place au métamorphisme thermique « anhydre ». Une seconde phase d'altération est possible par l'action des fluides provenant de la déshydratation ou déshydroxylation des minéraux formés pendant la première phase d'altération (CV3, Krot et al. 1998). Pour certains groupes de chondrites (CM, CR, CH) se pose la question de la localisation de l'altération aqueuse : ces météorites auraient pu subir différentes phases d'altération, une pré-accrétionnelle (probablement sur un corps -astéroïde ou planétésimal- ayant été détruit) et l'autre sur leurs corps parents (e.g. Bischoff 1998). La présence de quantité non négligeable d'^{26}Al est, avec l'utilisation de radio-chronomètres à courte durée de vie comme le système Mn-Cr, une contrainte importante pour dater et estimer la durée de l'altération aqueuse : elle aurait lieu dans les 10 millions d'années suivant la formation des CAI et pourrait durer plusieurs millions d'années ; les valeurs variant selon les météorites et les modèles considérés.

1.4.2. Evolutions minéralogiques et chimiques des chondrites lors de l'altération

1.4.2.1. Effets de l'altération, classification pétrographique

Lors de l'altération aqueuse, les fluides libérés interagissent avec les phases primaires, les dissolvent partiellement ou totalement et forment des phases secondaires pouvant contenir ou non de l'hydrogène. Toutes les phases primaires ne réagissent pas de la même façon à l'altération : la matrice à grains fins, les silicates amorphes, les sulfures et le métal vont réagirent vite tandis que les olivines magnésiennes et certains pyroxènes ne seront attaqués que dans les cas les plus extrêmes.

Les chondrites carbonées de type CI représentent les termes dont la minéralogie et la textures ont été les plus modifiés ; ces chondrites ont perdu toute signature de potentiel chondre ou CAI. Il est remarquable que ces objets très modifiés soient ceux dont les compositions chimiques sont les plus proches des valeurs solaires (Anders et Grevesse 1989). Les chondrites carbonées CM et CR ainsi que les CV, CO et chondrites ordinaires non équilibrées (UOC pour *Unequilibrated Ordinary Chondrites*) portent, elles-aussi, des marques d'altération par les fluides à différents degrés.

Dans la classification pétrographique des chondrites, les types 1 pour les plus modifiées à 3 pour les moins modifiées sont utilisés pour caractériser le degré d'altération aqueuse. On peut considérer cette classification comme une classification de premier ordre car elle ne différencie pas les météorites selon : les températures au moment de l'altération, les faibles degrés d'altération (cas des UOC, détaillé dans la partie suivante) et les processus consécutifs (altération aqueuse puis métamorphisme thermique, par exemple). Le Tableau 1. 3 donne les types pétrographiques, les températures de l'altération aqueuse, du métamorphisme et quelques remarques sur les principaux groupes et classes chondritiques.

Classe	Groupe	Types pétro-graphiques	Altération aqueuse	T Altération (°C)	T méta-morphisme (°C)	Remarques
Chondrites Carbonées (CC)	CI	1	Très forte	20 à 150°	~400°	Les plus altérées
	CM	1 - 2	Forte à Moyenne	~ 0 à <170°	~500 à 700°	
	CR	1 - 3	Moyenne	~25 à ~225° (CV3)		Groupes comportant les CC les moins modifiées
	CV	2 - 3	Faible	<100 à <~300° (CV3)	350 à ~1500°	Deux stades d'altération successifs Métamorphisme thermale en présence d'eau
	CO	3	Faible	<50°		
Chondrites ordinaires (OC)	H	3 – 7 (3.0 – 3.10)	Faible (postérieure au métamorphisme thermique)	<~260°	400 à ~742°	Types 3.2 ou 3.3 contiennent les matériaux les plus primitifs, 3.1-3.0 sont altérés par les fluides
	L	3 – 7 (3.0 – 3.10)			400 à ~820°	
	LL	3 – 7 (3.0 – 3.9)	Faible (principalement dans la matrice)		400 à ~960°	
Chondrites à enstatite (EC)	EH	3 – 7	Aucune	-	400 à ~950°	
	EL	3 – 6	Aucune	-	400 à ~950°	

Tableau 1. 3. Altération aqueuse et métamorphisme dans les principaux groupes de chondrites. Les températures (T) sont tirées de la compilation de Keil (2000).

En plus des conditions de température, de l'environnement chimique, et de la nature des phases primaires, la quantité et la nature des glaces accrétées peuvent varier d'un groupe chondritique à un autre. Il en résulte une large gamme de degrés d'altération parmi les chondrites.

1.4.2.2. Météorites fortement altérées

La classe des chondrites carbonées est celle qui possède les exemples les plus significatifs d'altération aqueuse (groupes de CI, CM, CR et pour quelques CV). Les chondrites de type CI peuvent contenir ~15 % d'eau (Orgueil) et les CM 8-13 % (Jarosewich 1990). L'effet le plus visible de cette altération est la formation de phases secondaires au détriment des phases primaires de la matrice, des phases opaques et des chondres.

Des minéraux argileux des groupes des serpentines et smectites sont les principaux produits d'altération des CI et des CR les plus hydratées (cf. Fig. 1. 14). Les minéraux de ces deux groupes sont des phyllosilicates hydratés se présentant en très petits cristaux (quelques micromètres). Leur structure est caractérisée par la superposition de couches

composées de feuillets tétraédriques (couches T : $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$) et de feuillets octaédriques (couches O à octaèdres de brucites $Mg(OH)_2$ ou de gibbsites $Al(OH)_3$) en ordre TO (pour la serpentine) et TOT (pour la smectite) entres lesquels peuvent se placer divers cations et espèces interfoliaires (Ca, Na, K, H_2O etc.). La smectite riche en Na et Al apparaît dès les faibles degrés d'altération ; la serpentine riche en Mg et Fe, est le produit d'altération des silicates ferromagnésiens et se trouvent donc dans les roches ayant subi un plus fort degré d'altération. Dans les CM, on trouve majoritairement la serpentine et la tochilinite (sulfure de Fe et Mg hydraté). D'autres phases secondaires sont également présentes : carbonates, sulfates, oxydes, sulfures, halogénures et oxyhydroxydes.

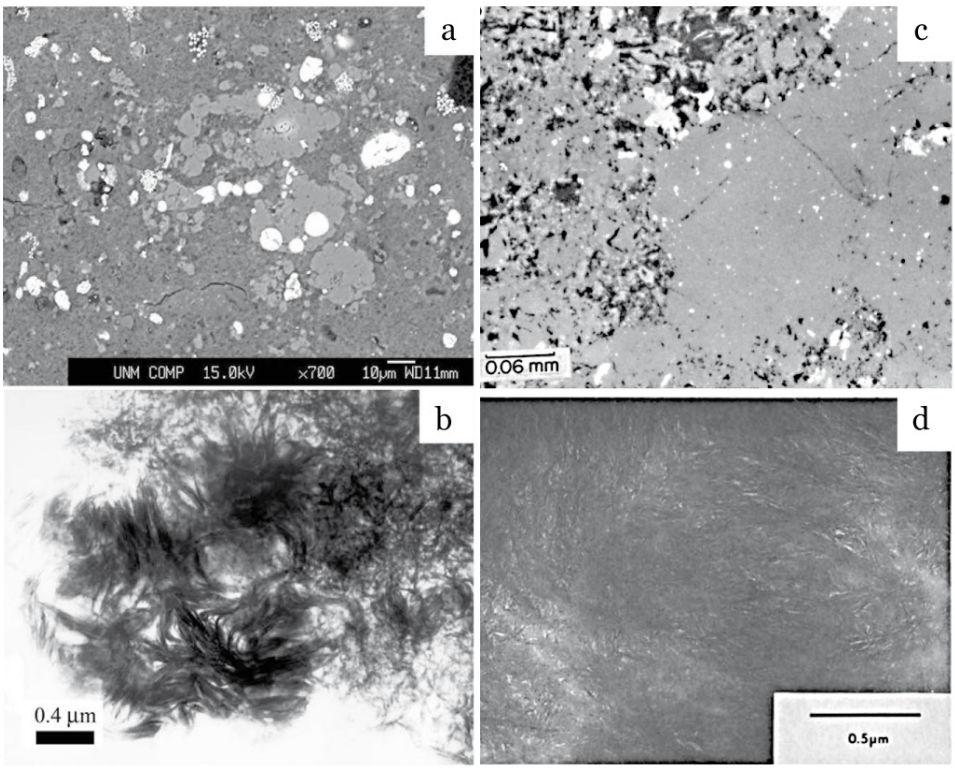


Fig. 1. 14. Effet de l'altération aqueuse dans une chondrite fortement altérée : (a) image de microscopie électronique (électrons rétrodiffusés) de la matrice de Ivuna (CI) et (b) imagerie en microscopie électronique à transmission des phyllosilicates (serpentine et saponite) dans la matrice de Ivuna et dans une chondrite faiblement altérée : (c) image de microscopie optique à lumière réfléchie de la matrice de Parnallee (LL3) et image en microscopie électronique à transmission des phyllosilicates (smectite) dans la matrice de Sémarkona (LL3.00). Les images (a) et (b) sont tirées de Brearley (2006), (c) de Huss et al. (1981) et (d) de Alexander et al. (1989).

1.4.2.3. Météorites faiblement altérées

Parmi les chondrites faiblement altérées, on compte les chondrites carbonées CO, qui contiennent quelques pourcents d'eau, les CV - moins de 1% d'eau - et les UOC - jusqu'à ~3% (Jarosewich 1990).

De faible traces d'altération sont observées dans certaines chondrites carbonées de type CO. Elles se cantonnent presque exclusivement à la matrice dans laquelle des phyllosilicates (serpentines et smectites) ont été observés (e.g. Brearley, 1993).

Les chondrites carbonées de type CV sont subdivisées en deux groupes, CV oxydées et CV réduites, selon leur rapport métal sur oxydes de fer et le contenu en Ni des sulfures. Des chondrites des deux sous-types possèdent des minéraux hydratés (serpentine et smectite) révélant la présence d'altération aqueuse. Certaines CV3 oxydées possèdent aussi de nombreuses phases secondaires anhydres rendant complexe l'étude des processus secondaires des CV. Krot et al. (1995) ont suggéré que l'altération aqueuse des CV a été suivie de métamorphisme thermique allant jusqu'à la déshydratation avec des températures de 400-500°C (Lee et al. 1996).

Les chondrites ordinaires les moins équilibrées (UOC) sont celles dont l'effet de l'altération est le plus marqué. Certaines UOC, comme Sémarkona (LL3.00), Bishunpur (LL3.15) et Chainpur (LL3.4) portent de nettes traces d'altération principalement dans la matrice où la smectite à grains très fins (cf. Fig. 1. 14. c et d) est le produit d'altération principal des phases silicatées et des sulfures primaires. La chondrite Sémarkona, très faiblement métamorphisée (température < 260°C, Alexander et al. 1989) est la première chondrite ordinaire dans laquelle la smectite a été observée par microscopie électronique à transmission (Hutchison et al. 1987). A partir des analyses chimiques (par analyse des rayonnements X) du matériel hydraté, les auteurs ont proposés une formule structurale pour cette smectite (fer octaédrique trivalent) :

$$(Na_{0.81}, K_{0.08}, Mg_{0.29}, Ca_{0.01})(Fe_{1.46}, Mg_{0.54})(Si_{3.05}, Al_{0.44}, Fe_{0.51}).O_{10}(OH)_2$$

La smectite terrestre la plus proche est la nontronite (smectite riche en Fe).

La maghémite (oxyde de fer), la calcite (carbonate de calcium), la pyrrhotite et la pendlandite (sulfures de fer et de fer-nickel) et des carbures sont également des phases secondaires qui peuvent être observés dans la matrice (Alexander et al. 1989).

1.4.3. Evolutions isotopiques des chondrites lors de l'altération

Lors de l'altération hydrothermale, la signature des fluides d'altération est enregistrée dans les minéraux secondaires formés. Si la roche n'a pas subi de fortes modifications postérieures (métamorphisme ou chocs), la nature et l'origine de l'eau d'altération ainsi que la nature des interactions entre l'eau et les phases primaires peuvent alors être appréhendées par l'étude isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène de ces phases d'altération.

1.4.3.1. Isotopes de l'oxygène

L'oxygène est un composant majeur de nombreuses phases et minéraux (matière organique, silicates, oxydes) ainsi que des fluides (CO et H_2O principalement). Les abondances relatives de ses trois isotopes dépendent de la nature des fractionnements isotopiques (dépendants ou indépendants de la masse) et des interactions entre les différents réservoirs du Système Solaire. Ils sont donc un outil de choix pour l'étude de l'altération aqueuse.

L'effet de l'altération aqueuse sur l'isotopie de l'oxygène peut s'observer à différentes échelles. Les différents groupes de chondrites carbonées contiennent des degrés

d'altération aqueuse croissants dans l'ordre CO, CV < CH, CR < CM < CI. On retrouve cet ordre dans le diagramme des isotopes de l'oxygène, où les groupes de chondrites les plus altérés sont les plus pauvres en ^{16}O (cf. Fig. 1. 15).

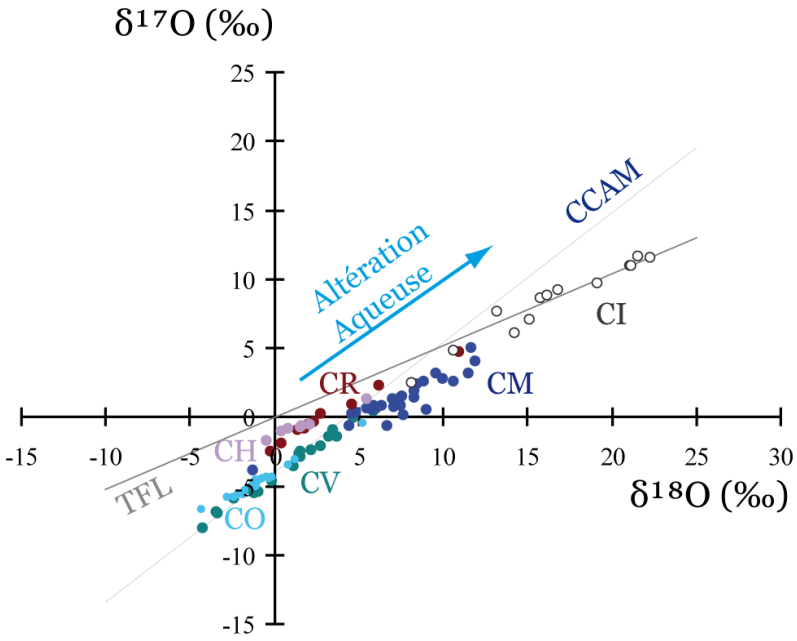


Fig. 1. 15. Diagramme des isotopes de l'oxygène des chondrites carbonées (roches totales). Données tirées de Clayton & Mayeda, 1999.

Pour les chondrites ordinaires, les valeurs moyennes de $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ recouvrent une plus faible gamme que pour les chondrites carbonées et sont croissantes avec le degré d'oxydation (cf. Fig. 1. 16). Le groupe contenant les marques les plus visibles d'altération aqueuse, les LL3, possèdent les valeurs les plus élevées de $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$. Les types 3 sont en générale plus riches en isotopes lourds que les chondrites de degré de métamorphisme plus élevés.

Au sein des chondrites, l'isotopie de l'oxygène peut également être liée au degré d'altération des phases : la matrice à grain fin, plus sensible à l'altération est enrichie en isotopes lourds par rapport aux chondres (cf. Fig. 1. 17).

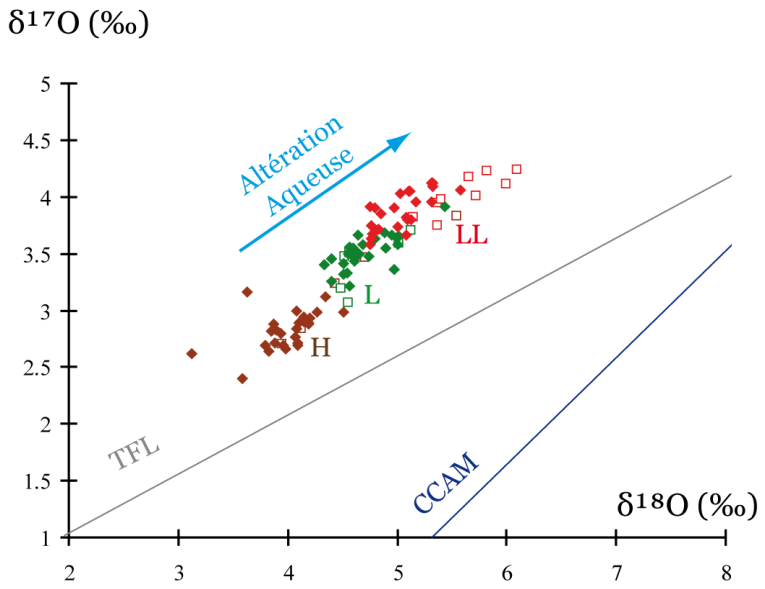


Fig. 1. 16. Diagramme des isotopes de l'oxygène des chondrites ordinaires : roches totales type 4, 5 et 6 en figurés pleins et type 3 en figurés creux. Données tirées de Clayton & Mayeda, 1991.

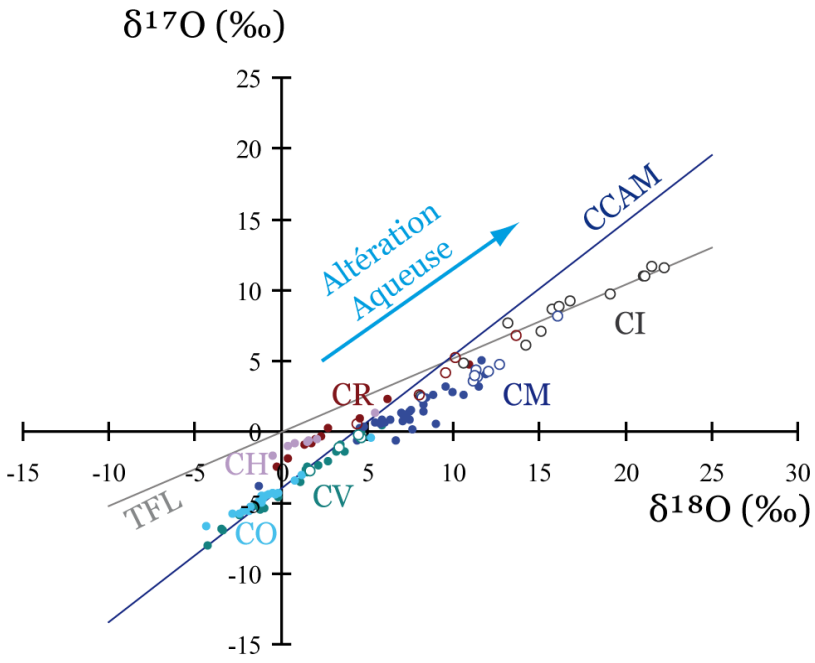


Fig. 1. 17. Diagramme des isotopes de l'oxygène des chondrites carbonées : roches totales (ronds pleins) et matrice (ronds vides). Les chondrites CI sont entièrement constituées de matrice. Données tirées de Clayton & Mayeda, 1999.

De plus, les phases secondaires typiques de l'altération (carbonates, sulfates, magnétites et hydroxyles ou phyllosilicates) sont souvent appauvries en ^{16}O et possèdent généralement desΔ ^{17}O plus élevées que les roches totales. Le graphique (Fig. 1. 18) correspond à une compilation de données publiées en 2008 par Yurimoto et al. Dans ce

graphique, le $\Delta^{17}O$ le plus élevé qui correspond aux valeurs les plus élevées de $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ est mesuré pour la magnétite de la chondrite ordinaire Sémarkona (LL3).

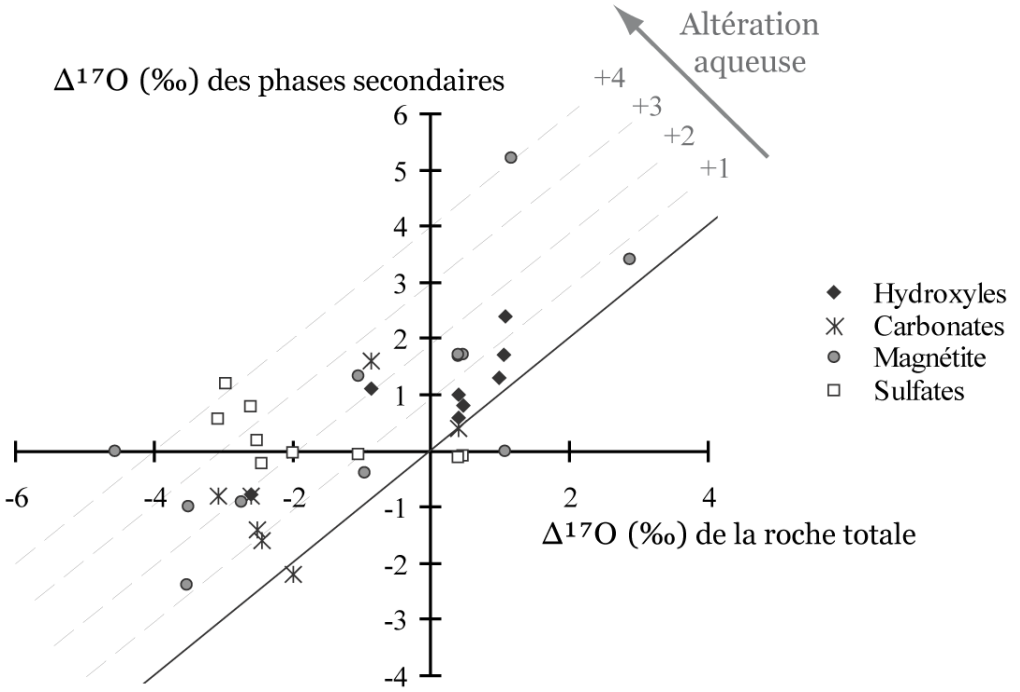


Fig. 1. 18. Comparaison des $\Delta^{17}O$ ($\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\delta^{18}O$) des phases secondaires formées par l'altération aqueuse et des valeurs roches totales de 16 chondrites carbonées et 4 chondrites ordinaires : roches totales (ronds pleins) et matrice (ronds vides). Le trait plein correspond au cas où le $\Delta^{17}O$ des phases secondaires est identique à celui de la roche totale. Les lignes tiretées indiquent les écarts entre le $\Delta^{17}O$ des phases secondaires et celui des roches totales. Les phases secondaires sont plus riches en isotopes lourds que la roche totale dans la majorité des cas. D'après la revue de Yurimoto et al. 2008.

Les relativement fortes valeurs enregistrées pour les phases secondaires liées à l'altération aqueuse montrent de façon robuste que les fluides d'altération étaient plus pauvres en ^{16}O et de $\Delta^{17}O$ plus élevées que les solides avec lesquels ils ont réagi. Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer les valeurs mesurées et estimer les valeurs isotopiques des fluides d'altération (Clayton et Mayeda 1999 ; Young 1999 ; Choi et al. 1998). Les estimations obtenues dépendent fortement des valeurs des paramètres tels que les proportions relatives de glace et de roche accrétées, les compositions isotopiques initiales des solides ainsi que des hypothèses de départ (système fermé, fractionnement à l'équilibre, température etc.).

Récemment, de nouvelles mesures ont repoussé les limites maximales de $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ connues pour les fluides. Sakamoto et al. (2007) ont mesuré de forts enrichissements en $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ dans des phases secondaires de la météorite Acfer 094 (non-groupée). Ces phases très pauvres en ^{16}O ($\delta^{17}O = \delta^{18}O \sim 170$ ‰) sont proches des assemblages à tochilinite – cronstedite appelés PCP (*Poorly Caracterized Phase*) couramment observés dans les chondrites carbonées hydratées de type CM.

En dehors des phases d'altération, de très forts appauvrissements en ^{16}O ont été mesurés dans des grains silicatés analysés par sonde ionique dans l'IOM de la chondrite carbonée CM Murchison (Aléon et al. 2005) et dans l'IOM d'une chondrite carbonée CR Yamato 793495 (Hashizume et al. 2011). Les mesures se répartissent de part et d'autre d'une droite de pente légèrement supérieure à 1 (1.057 ± 0.015, Hashizume et al. 2011); le recours à un fractionnement isotopique dépendant de la masse pour expliquer les variations au sein de l'IOM est donc impossible. C'est la première fois que des valeurs isotopiques de l'oxygène autres que solaires sont obtenues pour la matière organique.

Le retour de la mission Genesis et l'analyse des cibles sur lesquelles s'est implanté du vent solaire a permis de confirmer les forts enrichissements en ^{16}O des gaz solaires ($\delta^{17}O$ = -58.5 ‰ et $\delta^{18}O$ = -59.1 ‰) déjà mesurés à la surface de certains grains de métal lunaire (Hashizume et Chaussidon, 2005). De tels enrichissements en ^{16}O n'avaient été observés que dans des inclusions réfractaires (e.g. Liu et al. 2009) qui représentent au plus quelques pourcents des chondrites. La figure suivante (Fig. 1. 19) illustre l'état de l'art des variations isotopiques de l'oxygène observées dans le Système Solaire.

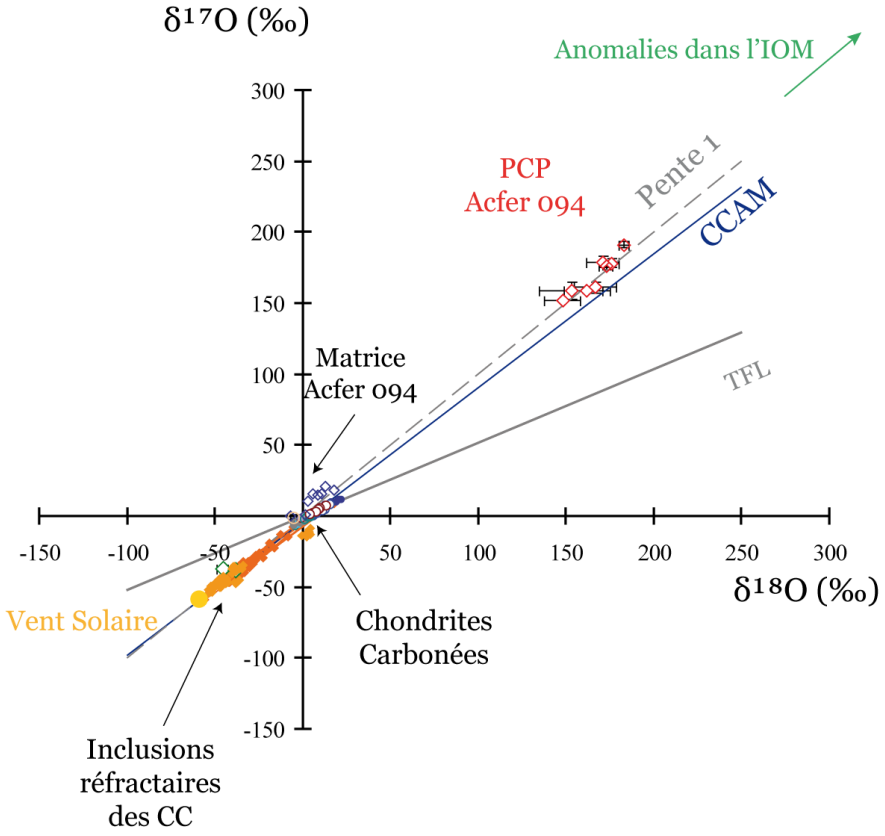


Fig. 1. 19. Diagramme des isotopes de l'oxygène des principales mesures du Système Solaire. Données de McKeegan et al. 2011, Clayton et al. 1991, Liu et al. 2009, Sakamoto et al. 2007.

L'alignement des inclusions réfractaires et des chondres des chondrites carbonées sur une droite de pente proche de 1 est souvent interprété comme le résultat d'un mélange entre deux réservoirs d'oxygène : le gaz nébulaire riche en ^{16}O et un second réservoir pauvre en ^{16}O (e.g. Clayton 2003, Krot et al. 2010). Suivant cette idée et les modèles d'altération aqueuse, les mesures récentes indiquent qu'il semble y avoir d'autres

réservoirs, dont sont issus les fluides d'altération pouvant être très pauvres en ^{16}O ($\delta^{17}O = \delta^{18}O > 170$ ‰).

En 1983, Thiemens et Heidenreich ont montré que les processus de synthèse de l'ozone, encore mal compris à l'heure actuelle, induisent des fractionnements non-dépendants de la masse produisant une droite de pente 1 dans le graphique $\delta^{17}O$ en fonction de $\delta^{18}O$. Le phénomène est responsable de forts appauvrissement en ^{16}O pour l'ozone de l'atmosphère terrestre ($\delta^{17,18}O \sim 100$‰) qui peuvent être transmis aux autres molécules présentent dans l'atmosphère comme CO_2 ou N_2O (Revue de Thiemens, 2006 et références associées).

Pour expliquer ce fractionnement indépendant de la masse, les auteurs avaient proposé le processus de *self-shielding*. Ce processus a été rapidement invalidé dans le cas de l'ozone atmosphérique (Navon et Wasserburg 1985). Le *self-shielding* ou auto-écrantage est la conséquence de la forte abondance de ^{16}O par rapport aux isotopes ^{17}O et ^{18}O : les photons ayant la longueur d'onde ultraviolet nécessaire pour photodissocier les molécules porteuses de ^{16}O sont saturés alors que ceux photodissociant des molécules gazeuses porteuses de ^{17}O et ^{18}O, plus rares, sont toujours actifs. Les atomes résultant de la photodissociation peuvent ensuite réagir avec H et former des glaces d'eau enrichies en isotopes lourds par rapport au gaz initial. L'idée du *self-shielding* a été reprise de nombreuses fois dans la littérature et est proposée dans différents types d'environnements de la nébuleuse protosolaire aux nuages moléculaires denses *e.g*. Clayton, 2002 ; Lyons et Young, nature, 2005 ; Yurimoto et kuramoto, 2004. Si le *self-shielding* permet d'expliquer la formation à partir d'un gaz solaire riche en ^{16}O de réservoirs appauvris, certains paramètres tels que la capacité à conserver les fractionnements créés ou l'influence du fractionnement isotopique produit lors de la dissociation restent des limites à la validation du modèle (Thiemens, 2006).

Finalement, si les isotopes de l'oxygène permettent de classifier et de révéler les relations entre les différents groupes et types de météorites, les processus à l'origine des fractionnements isotopiques observés restent mal compris. Néanmoins, l'altération aqueuse semble être systématiquement liée à un appauvrissement en ^{16}O des phases oxydées ou hydratées. Du fait de la conservation des compositions chimiques du soleil dans les CI très hydratées, on considère généralement que l'altération aqueuse a opéré en système fermé. Les valeurs isotopiques très variables mesurées dans ces phases hydratées semblent montrer que les fluides responsables de l'altération des différentes météorites n'étaient pas isotopiquement homogènes.

1.4.3.2. Isotopie de l'hydrogène, lien avec la matière organique

L'hydrogène est le second élément commun à l'eau et à la matière organique. Contrairement à l'oxygène, qui est un constituant majeur de nombreux minéraux, l'hydrogène est généralement présent sous forme de trace dans les solides des chondrites. Les principaux porteurs de l'hydrogène sont la matière organique et les minéraux hydratés formés lors de l'altération hydrothermale. L'hydrogène de la matière organique possède une très large gamme de compositions isotopiques : son rapport D/H varie d'un groupe de chondrite à un autre, selon le type pétrographique et également à l'échelle sub-micrométrique (cf. § 1.2).

Les valeurs isotopiques de l'hydrogène des phases hydratées des chondrites peuvent être obtenues par différentes méthodes et sur différents supports. Les premières mesures réalisées par Boato en 1954 sont des mesures isotopiques de la roche totale. Bien que la contribution d'une contamination terrestre ne puisse pas être exclue, les mesures montrent des enrichissements en D significatifs. Par la suite, différentes mesures du D/H des roches totales ont été réalisées (Briggs 1963, Robert et al. 1977, 1978, McNaughton et al. 1981, Kerridge 1983) et de grandes variations sont observées entre les différentes météorites (mesures de δD jusqu'à 3000 ‰ pour les chondrites ordinaires Sémarkona et Bishunpur tandis que d'autres chondrites ont des δD négatifs) et au sein d'une même météorite (δD de -130 à +420 ‰ pour la chondrite ordinaire Chainpur). Ces variations internes ont été explorées par le biais de séparations mécaniques des chondres et de la matrice (Robert et al. 1979 et plus récemment Eiler et Kitchen, 2004) : la matrice contient les D/H les plus élevées. L'isolement et l'analyse isotopique des composés organiques des chondrites après dissolution des minéraux par attaques acides débutent dans les années 80. Les valeurs de D/H mesurées dans les résidus organiques des chondrites carbonées sont systématiquement plus élevées que les D/H des phyllosilicates déduits par bilan de masse à partir des mesures en roche totale et sur la matière organique (Robert et Epstein 1982, Yang et Epstein 1983). Pour la plupart des chondrites analysées, Yang et Epstein (1983) estiment que le D/H des phyllosilicates (où autres minéraux porteurs de H non organiques) est proche de 139×10^{-6} (soit δD = -110 ‰). La chondrite carbonée CR Renazzo et les chondrites ordinaires Bishunpur et Semarkona font exception : le δD des phyllosilicates de Renazzo est estimé à +920 ‰ (pour une IOM à +2100 ‰) et le δD des phyllosilicates des deux chondrites ordinaires à +2200 et +4000 ‰ ce qui correspond à des valeurs supérieures à celles mesurées dans le résidu organique (+1500 et +2500 ‰ respectivement). La chondrite à enstatite Abee possède également une matière organique plus pauvre en D (δD = -489 ‰) que ces minéraux (δD ~ -110 ‰).

Parallèlement, les premières mesures de D/H extraterrestres par sonde ionique sont effectuées afin (1) de mesurer les valeurs de D/H des particules de poussières interplanétaires (10 - 20 μm le large) collectées dans la haute atmosphère -IDP- (ions primaires de Césium, Zinner et al. 1993) qui possèdent également des D/H élevés et (2) d'explorer les distributions isotopiques dans les chondrites en roche totale à l'échelle de ~15 μm^2 (ions primaires d'oxygène, Hinton et al. 1983). Les analyses *in situ* montrent que l'hydrogène se trouve majoritairement concentré dans la matrice et qu'il existe de fortes variations du D/H dans Semarkona - δD de +450 à +4000 ‰ environ pour les 5 points de mesures corrigées du fractionnement instrumental par des standards terrestres (basaltes et amphiboles)- mais pas dans la chondrite ordinaire LL3.6 Parnallee qui exhibe un D/H terrestre. Dans la continuité de ce travail, McKeegan et Zinner (1984) mesurent des variations du δD de -200 à +1000 ‰ dans Renazzo et de -200 à +3500 ‰ dans Semarkona. Ces valeurs restent inférieures à celles obtenues par combustion ou pyrolyse pour la matière organique et estimées à partir des mesures en roche totale pour les phyllosilicates. Les mesures de rapports C^-/O^- et H^-/O^- élevés pour les zones riches en D de Semarkona sont interprétées par McKeegan et Zinner (1984) comme un indice de la présence de matière organique. On pourrait aussi penser que ces zones sont riches en minéraux silicatés ou oxydes anhydres. Dans Renazzo, les zones riches en D ne correspondent pas à une augmentation du rapport C^-/O^- mais à de forts rapports OH^-/O^- et H^-/O^- contrairement aux zones de δ < 200 ‰ : les auteurs suggèrent que les zones

riches en D correspondent aux phyllosilicates. Ces deux interprétations sont opposées à celles de Yang et Epstein (1983).

Ainsi, il existe pour certaines chondrites de fortes variations du D/H à l'échelle de quelques dizaines de micromètres qui ne peuvent être observées que par des techniques d'exploration *in situ* comme les sondes ioniques. Toutefois, distinguer les contributions de la matière organique et des phyllosilicates sur le H total lors de ces mesures constitue un véritable challenge. En 1995, après avoir mesuré les rendements ioniques de H dans différents matériaux par sonde ionique, Deloule et Robert estiment que l'hydrogène, lorsqu'il est mesuré avec un faisceau primaire d'oxygène négatif dans la matrice des chondrites Semarkona et Renazzo, provient majoritairement des phyllosilicates (8 % de H en provenance de la matière organique au maximum). Ils réalisent alors des mesures dans ces chondrites et confirment le fait que les phyllosilicates de la matrice peuvent être fortement enrichi en D (δD des phyllosilicates allant jusqu'à +4600 ‰ pour Semarkona et supérieur au δD moyen de l'IOM, et ≥1050 ‰ pour Renazzo) et que les phyllosilicates ont des compositions isotopiques très variables (de -126 à + 4000 ‰ pour Semarkona d'après les valeurs du tableau 4 de l'article). Les possibles variations locales du D/H de la matière organique restent, par contre, inaccessibles.

Par conséquent, il existe une large gamme de D/H pour les phyllosilicates de la matrice des chondrites. Ces valeurs isotopiques reflètent, en première approximation, celles de l'eau à partir de laquelle se sont formés les phyllosilicates : les fractionnements isotopiques entre l'eau et les argiles n'excèdent pas 10% (Savin et Epstein, 1970). Les variations isotopiques locales (sur quelques dizaines de micromètres) sont incompatibles avec l'idée d'une circulation de fluide à grande échelle qui aurait conduit à une homogénéisation des compositions isotopiques des minéraux d'hydratation. Dans les chondrites ordinaires les rapports isotopiques des phyllosilicates sont plus élevés que ceux mesurés dans l'IOM. D'autre part, l'IOM est globalement riche en D et présente généralement des grandes hétérogénéités à petite échelle (§ 1.2). On ne connaît ni le lien spatial entre les hétérogénéités des deux phases ni la nature des interactions entre eau et matière organique.

Les mesures NanoSIMS *in situ* dans la matrice des chondrites carbonées CI, CM et CR autour des grains carbonés riches en D ne semblent pas indiquer la présence de diffusion de l'hydrogène lourd depuis les grains carbonés vers les silicates hydratés pauvres en D environnants (Rémusat et al. 2010).

A partir de nombreuses mesures isotopiques et élémentaires d'IOM par combustion simple, Alexander et al. (2010) observe que l'IOM des chondrites ordinaires a tendance à s'enrichir en D lorsque le rapport H/C diminue tandis que celle des chondrites carbonées suit plutôt la tendance inverse (cf. Fig. 1. 20). Il interprète ces tendances comme les conséquences de l'oxydation par l'eau du métal pour un milieu respectivement pauvre en eau (chondrites ordinaires) et riche en eau (chondrites carbonées). Il propose en effet que l'eau en oxydant le fer s'enrichisse en deutérium par distillation de Rayleigh. La proportion d'eau enrichie en D par rapport à la totalité de l'eau présente étant plus importante pour les chondrites les moins riches en eau, l'eau des chondrites ordinaires aura un D/H plus élevé que celui des chondrites carbonées. L'eau riche en D des chondrites ordinaires transmettrait ensuite son deutérium à la matière organique par le biais d'échanges isotopiques potentiellement catalysés par la présence d'argile (Alexander

et al. 1982). Notons que les réactions décrites par Alexander et al. (1982) sont des réactions d'échange en l'absence d'eau liquide ayant lieu entre l'hydrogène des molécules organiques et celui de l'eau adsorbée à la surface des feuillets des argiles. Aucun échange isotopique à proprement parler n'a pu être mesuré entre l'eau liquide et la matière organique (Sessions 2004, Robert et al. 2011).

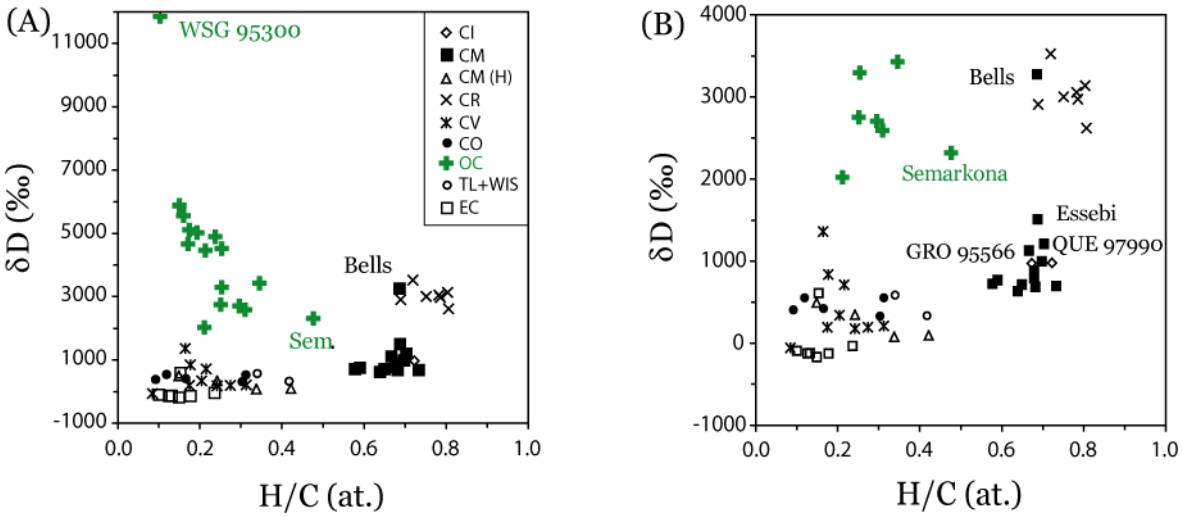


Fig. 1. 20. A. D/H en fonction de H/C dans les IOM de chondrites carbonées (CI, CM, CR, CV et CO), ordinaires (OC, figurés verts), à enstatite (EC) et non-groupée Tagish Lake (TL) et WIS91600 (WIS). B. Même graphique avec le δD limité à 4000 ‰. Figures tirées de Alexander et al. (2010).

Cette hypothèse implique donc que les enrichissements en D de l'IOM et de l'eau soient localement liés et nécessite la présence de fer comme agent réducteur. On peut cependant s'interroger sur la nécessité de faire appel à des réactions complexes sur le corps parent pour produire de l'eau lourde. L'eau accrétée sous forme de glace sur les corps parents des chondrites hydratées pouvait être, au moins en partie, initialement riche en deutérium (i.e. Deloule et al. 1998) ; cette eau lourde pourrait ensuite interagir avec la matière organique au cours du métamorphisme.

La présence d'eau au D/H élevé n'est plus à prouver dans le Système Solaire : on peut citer par exemple l'eau des comètes (cf. § 1.1), les minéraux hydroxylés dans des chondres (Deloule et al. 1998) ou très récemment l'eau des inclusions fluides des chondrites ordinaires H3-6 Zag (Fig. 1. 21) et H5 Manahans (Yurimoto et al. 2011). Il existe donc un ou plusieurs réservoir(s) d'eau riche en D dans le Système Solaire. Les mesures du D/H des inclusions fluides des chondrites ordinaires sont couplées aux mesures des rapports isotopiques de l'oxygène et procurent une occasion unique de mesurer les deux systèmes isotopiques dans un même minéral (Yurimoto et al. 2011). Les résultats obtenus se situent entre -400 et +1300 ‰ pour δD et -20 et +30 ‰ pour le $\Delta^{17}O$ et sont interprétées comme des mélanges entre une eau pauvre en isotopes lourds et une eau riche en isotopes lourds de type « cométaire ».

Fig. 1. 21. Photographie d'une inclusion fluide (Halite) dans la chondrite ordinaire Zag. La cavité mesure 1 mm. Photographie http://nyrockman.com/science/zag.htm.

L'altération hydrothermale a affecté la plupart des classes et groupes chondritiques en modifiant à différents degrés la minéralogie, la chimie et l'isotopie des roches. Ses effets sont particulièrement visibles dans les chondrites carbonées CI, CM et CR et les chondrites ordinaires LL peu métamorphisées.

L'étude isotopique des phases d'altération permet d'accéder à la nature des fluides et des processus physico-chimiques impliqués. De nombreuses études concernent les isotopes de l'oxygène : les roches les plus altérées sont les plus pauvres en ^{16}O. On retrouve la même tendance à l'appauvrissement en ^{16}O pour les minéraux altérés et secondaires (jusqu'à $\delta^{17}O = \delta^{18}O \sim {}^{17}O$ ‰ pour les PCP). Toutefois, les plus forts appauvrissements en ^{16}O sont mesurés dans des grains d'IOM d'une chondrite carbonée CR et dans des grains silicatés se trouvant dans l'IOM d'une chondrite CM. Les valeurs isotopiques des phases altérées et des grains des IOM pauvres en ^{16}O ne suivent pas une droite de fractionnement de masse.

La matière organique et les phyllosilicates formés lors de l'altération hydrothermale sont les principales phases porteuses de l'hydrogène dans les chondrites. L'isolement de l'IOM et son étude isotopique ont révélé la présence de fortes hétérogénéités isotopiques à différentes échelles. Les phyllosilicates possèdent eux-aussi de fortes différences isotopiques entre les groupes de chondrites et au sein de certaines chondrites. Les variations de leur D/H peuvent être mesurées in situ par l'utilisation d'une sonde ionique avec un faisceau primaire d'oxygène. L'analyse localisée à l'échelle micrométrique des rapports D/H de l'hydrogène des phyllosilicates et de la matière organique, si elle était possible, procurerait des contraintes fortes sur les éventuelles interactions entre l'eau d'altération et la matière organique et serait un atout précieux pour accéder aux caractéristiques initiales de ces composants.

Chapitre 2

La NanoSIMS

2.1. Introduction : principe général 51
2.2. Descriptif technique de la NanoSIMS 52
2.2.1. Source et colonne primaire 54
2.2.2. Chambre de l'échantillon 57
2.2.3. Optique ionique secondaire 58
2.2.4. Spectromètre de masse 59
2.2.5. Multicollection 60
2.3. Les différents modes d'analyses 62
2.3.1. Le mode image 62
2.3.2. Le mode isotope 63
2.4. Fractionnement instrumental et correction 63
2.4.1. Fractionnement instrumental 63
2.4.2. Identification et correction de l'effet QSA pour les images 64
2.5. Résolution en masse de l'instrument 64
2.5.1. Pouvoir de résolution en masse « théorique » 64
2.5.2. Définition standard pour la spectrométrie de masse 65
2.5.3. MRP : Sondes ioniques en monocollection 67
2.5.4. MRP : Sondes ioniques en multicollection et NanoSIMS 68
2.6. Intérêt de la NanoSIMS pour l'étude de l'IOM 72

2.1. Introduction : principe général

La spectrométrie de masse à ions secondaires (SIMS pour *Secondary Ion Mass Spectrometer*) est une technique développée au début des années 60 par R. Castaing et G. Slodzian de l'Université d'Orsay. Le principe de cette technique est l'analyse des ions (dits ions secondaires) émis localement par l'échantillon lorsqu'il est soumis à un bombardement d'ions primaires.

Les ions primaires sont des ions énergétiques, produits dans une source et focalisés à la surface de l'échantillon solide. L'impact provoque l'expulsion de diverses particules de l'échantillon dont des ions qui vont être accélérés et focalisés, triés en énergie dans un secteur électrostatique puis envoyés vers un secteur magnétique qui les triera selon leur rapport masse sur charge. Ils seront ensuite collectés par un système de comptage composé de cages de Faraday ou de multiplicateurs d'électrons. L'aire d'impact des ions primaires sur l'échantillon défini la résolution spatiale de l'analyse. Elle est typiquement de quelques dizaines de µm de diamètre pour les spectromètres de masse à ions secondaires (ou sondes ioniques) conventionnels (type Cameca 3-7f) et peut descendre jusqu'à 50-100 nm de diamètre pour les instruments de type NanoSIMS.

Cette technique d'analyse *in situ*, pouvant être utilisée pour tous les éléments de la classification périodique et permettant la mesure de compositions isotopiques est utilisée en Science de la Terre et de l'Univers depuis plus de 30 ans. Les sondes ioniques à secteur magnétique[1] sont commercialisées presque exclusivement par l'entreprise Caméca.

Depuis les années 90, l'entreprise Cameca, en accord avec différents groupes de chercheurs, a travaillé sur l'élaboration et le développement de deux nouveaux instruments SIMS. L'objectif était la mesure des compositions isotopiques précises à l'échelle spatiale des variations naturelles des échantillons.

Le premier, l'IMS 1270 (et son successeur l'IMS 1280) possède une géométrie semblable à celle des SIMS 3-7 f « conventionnelles » mais avec les avantages suivants : (1) une très grande résolution en masse pouvant grâce aux rayons des secteurs électrostatique et magnétique 5 fois plus grands que sur les sondes conventionnelles, (2) une transmission optimisée par un ensemble de quatre lentilles de couplage entre les secteurs électrostatique et magnétique et (3) la possibilité de travailler en multi-collection ce qui permet la mesure simultanée de plusieurs espèces ioniques. Il permet donc d'obtenir des mesures plus précises, plus rapides et à plus hautes résolution en masse que les sondes ioniques des séries antérieures. De nombreux détails sur la sonde et ses applications en cosmochimie et géochimie pourront être obtenus dans les travaux de thèse de J. Aléon, de L. Sangely ou de J. Villeneuve.

Le second, le NanoSIMS 50 puis 50L[2], développé par G. Slodzian, présente une géométrie différente. A la différence des sondes ioniques conventionnelles et IMS 1270-1280, le faisceau primaire et le faisceau secondaire suivent un même axe au niveau de l'échantillon : on parle d'une configuration coaxiale. Cette configuration garantie une

[1] Il existe des sondes ioniques à spectromètre de masse à temps de vol.
[2] L'instrument NanoSIMS 50L possède, entre autre, une plus large colonne de détection que le NanoSIMS 50 permettant la mesure simultanée d'espèces ayant un plus grand écart de masse (H et C par exemple) et la mise en place de deux détecteurs supplémentaires.

meilleure focalisation du faisceau d'ions primaires à la surface de l'échantillon menant à une résolution spatiale minimale de 50-100 nm, optimise la transmission et minimise la distorsion lors du balayage du primaire à la surface de l'échantillon. Ces spécificités font de cet instrument, un outil de choix pour l'imagerie élémentaire et isotopique à faible résolution spatiale. Bien sur, du fait de la faible taille de la surface analysée, la quantité d'ions collectés peut être assez faible, ce qui peut diminuer la précision analytique sur les espèces peu abondantes par rapport à d'autres sondes ioniques. La configuration coaxiale (1) nécessite l'usage d'ions primaire de signes opposés aux ions secondaires et (2) empêche l'utilisation de la fuite en O_2, qui permet d'améliorer certaines émissions ioniques. Comme l'IMS 1270, le NanoSIMS possède des secteurs électrostatique et magnétique à plus large rayon de courbure que les sondes conventionnelles (mais qui est inférieur aux IMS 1270 et 1280) ainsi qu'un système de multi-collection. Il existe actuellement une trentaine de NanoSIMS dans le monde.

2.2. Descriptif technique de la NanoSIMS

L'instrument NanoSIMS 50 du Muséum présente la particularité originale d'être un instrument de sexe féminin, ainsi durant la description technique qui va suivre, « la NanoSIMS » sera l'expression consacrée. Le schéma d'ensemble de la NanoSIMS est présenté en Fig. 2. 1 et Fig. 2. 2.

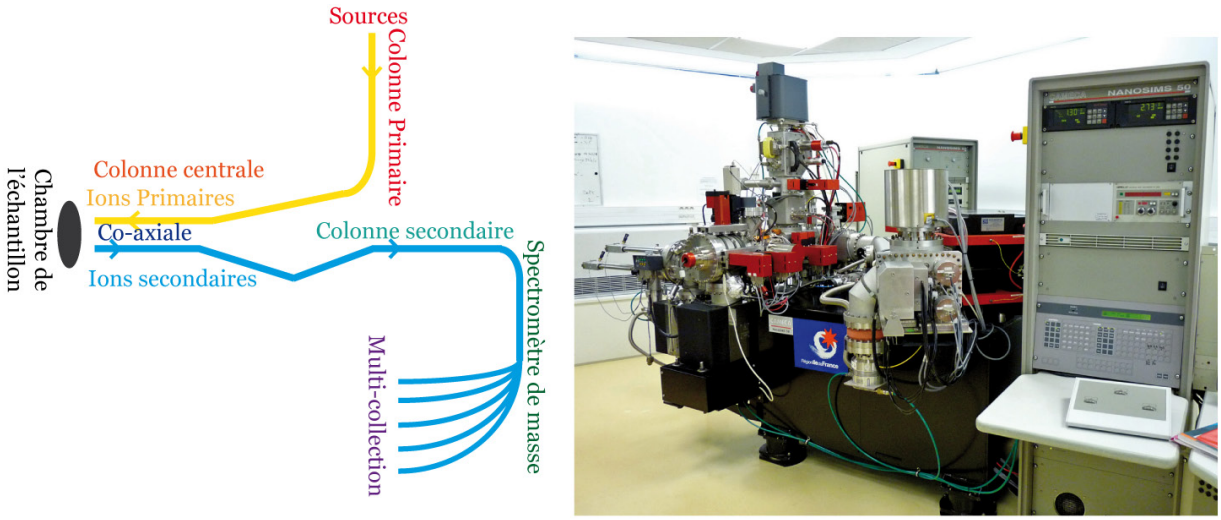


Fig. 2. 1. Schéma indiquant les grands ensembles constituants la NanoSIMS et photographie de la NanoSIMS du LMCM (MNHN Paris). Les composants de ces grands ensembles sont détaillés dans le schéma de la figure suivante.

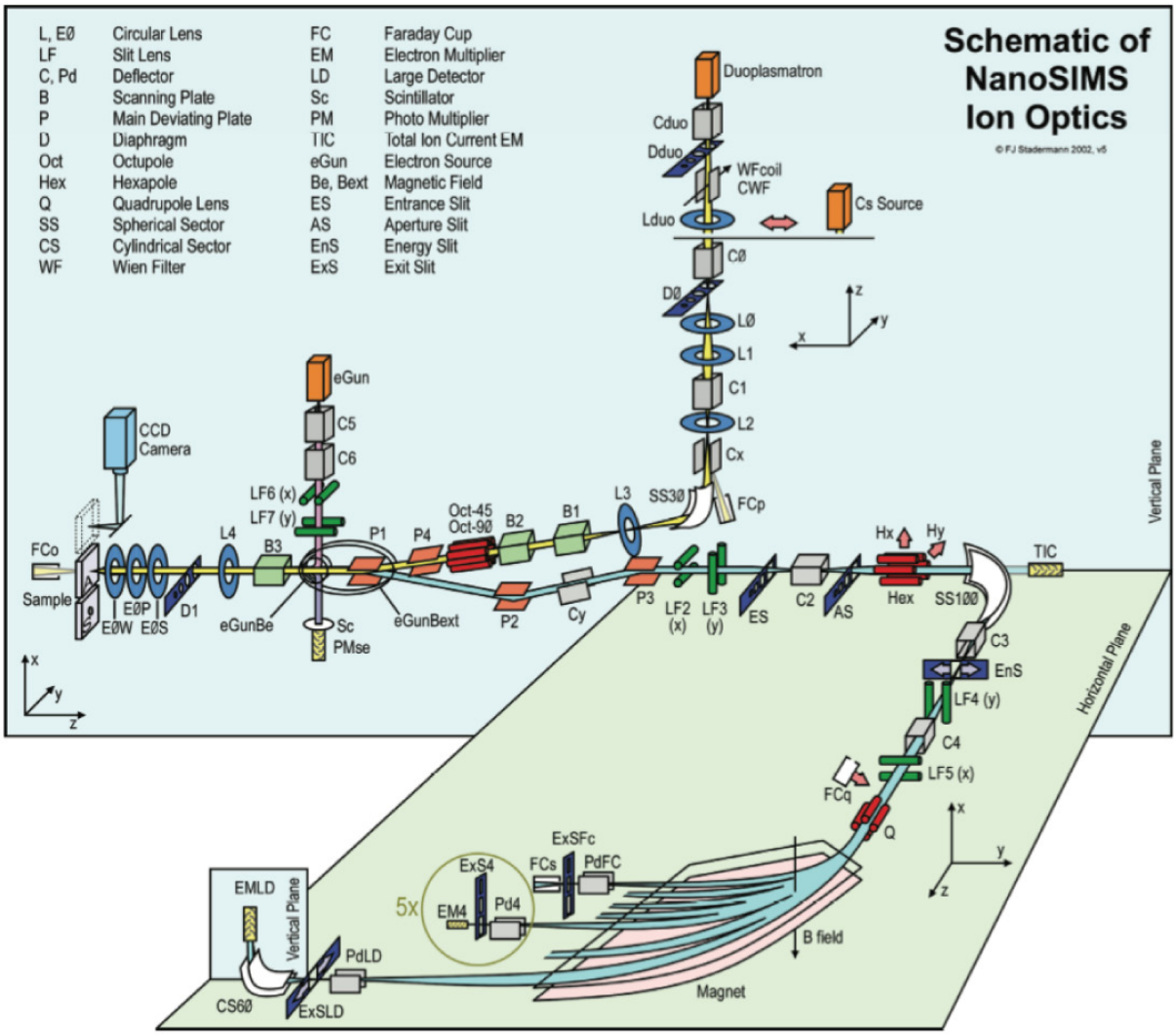


Fig. 2. 2. Résumé schématique des éléments constituant la NanoSIMS et schéma d'ensemble de la NanoSIMS 50 (Stadermann, 2002).

Comme le montre la Fig. 2. 2, le fonctionnement de la NanoSIMS, fait appel à un grand nombre de composants afin : (1) de produire les ions primaires, les accélérer et les focaliser (Source, colonne primaire, colonne centrale et coaxiale), (2) de contrôler la position de l'échantillon (chambre de l'échantillon), (3) d'accélérer et d'orienter les ions secondaires (coaxiale et colonne secondaire), (4) de les trier en énergie et en masse (spectromètre de masse) et (5) de les collecter (multicollection).

La plupart des composants agissants sur les faisceaux ioniques vont induire des effets parasites appelés aberrations et qui s'apparentent aux effets connus en optique photonique. Du fait de ces aberrations, les conditions du système s'éloignent des prédictions de l'approximation gaussienne pour les petits angles d'incidence. Les aberrations peuvent être chromatiques - elles sont alors fonction de l'énergie des ions- ou sphériques – elles jouent alors sur l'ouverture angulaire du faisceau. Des composants peuvent être rajoutés pour compenser certaines aberrations produites.

Les paragraphes suivants détaillent le fonctionnement de chacune des parties énumérées ci-dessus, avec un intérêt particulier pour les systèmes différant des sondes ioniques conventionnelles.

2.2.1. Source et colonne primaire

La NanoSIMS possède deux sources d'ions primaires couramment utilisées pour les sondes ioniques: (1) une source Duoplasmatron et (2) une source césium. Le fonctionnement détaillé de ces sources est décrit dans la documentation technique Cameca (NanoSIMS 50L User's Guide) et dans de nombreuses études et thèses utilisant les sondes ioniques (e.g. Thèse de J. Aléon, Thèse de L. Sangély).

Le Duoplasmatron, développée dans les années 50 par M. Van Ardenne, forme des ions provenant d'un plasma produit à partir d'un gaz. Sur la NanoSIMS, le gaz d'O_2 est couramment utilisé pour produire des ions O_2^+, O^- ou O_2^-. La sélection des ions s'opère à l'aide d'un filtre de Wien qui trie les ions issus de la source (et ayant la même vitesse) selon leur masse. La source césium forme des ions Cs^+ produits par ionisation du Cs gazeux obtenu par chauffage d'une pastille de chromate de césium (Slodzian et al. 1991). Le diaphragme D_0 permet de sélectionner les ions oxygènes à la sortie du filtre de Wien ou bien, limite l'ouverture angulaire du faisceau primaire lors de l'utilisation de la source Cs^+. Par la suite, on parlera simplement de source « DUO » ou « Cs » pour désigner l'utilisation de l'une ou l'autre de ces sources.

Du fait de la configuration géométrique de la NanoSIMS (faisceaux primaire et secondaire en coaxiale), il est impératif que les ions primaires et secondaires soient de signes opposés, ce qui exclu l'usage, par exemple, des ions O_2^+ pour la production d'ions secondaires positifs. Une molette de sélection permet de passer d'une source à l'autre sans ouverture de la colonne primaire. Sur la NanoSIMS contrairement aux sondes conventionnelles, la source DUO se trouve en position verticale. L'inconvénient de la disposition verticale du DUO est que, du fait de la gravité, il est beaucoup plus sujet à l'encrassage et doit donc être changé en moyenne toutes les deux semaines d'utilisation.

Une fois les ions primaires produits dans la source, ils parcourent la colonne primaire où vont être ajustées l'intensité et la focalisation du faisceau. La première partie de la colonne primaire de la NanoSIMS est verticale et contient les lentilles (L_0, L_1 et L_2) et des déflecteurs ($Co_{x/y}$, $C1_{x/y}$ et Cx). Elle est reliée à la colonne centrale par un secteur électrostatique – SS30, Fig. 2. 2 – qui dévie le faisceau primaire provenant de la source vers l'échantillon. Les lentilles L_0, L_1 et L_2 jouent sur l'intensité et la taille du faisceau d'ions primaires, tandis que les déflecteurs $Co_{x/y}$ et $C1_{x/y}$ centrent le faisceau sur l'axe optique. La tension de la lentille L_2 n'est pas modifiée en pratique. Le déflecteur Cx permet de dévier le faisceau primaire vers une cage de Faraday (Fcp) afin de mesurer l'intensité du faisceau primaire à la sortie de la source. Lors de la mesure du courant sur Fcp, les lentilles et déflecteurs de la colonne primaire prennent des valeurs définies ($L_0 = 0$, $L_1 = 1750$, $Co_{x/y} = 0$, $C1_{x/y} = 0$) permettant de centrer le faisceau dans Fcp afin d'estimer la qualité de l'émission de la source et non des centrages de la colonne primaire. Les courants typiques mesurés sur Fcp pour les deux types de source sont de ~ 300 nA pour O^- et de ~ 30 nA pour Cs^+.

La partie droite de la colonne centrale (où arrivent les ions primaires) est constituée d'une lentille L3, de déflecteurs B1, B2 et B3, d'un octopole (Oct-45, Oct-90, Fig. 2. 2) et de plaques de déviation P1 et P4.

L3 est une lentille de couplage entre SS30 et les plaques déflectrices P1/P4 afin que les déviations en énergie (aberrations chromatiques) de ces composants se compensent. Les déflecteurs B1 et B2 sont nécessaires à la constitution d'image. Ils induisent le balayage du faisceau primaire à la surface de l'échantillon. A chaque position du faisceau primaire, correspondra un pixel de l'image chimique reconstituée à partir de l'analyse des ions secondaires émis par l'échantillon à cette position. Le déflecteur B3 se trouve dans la partie de la colonne centrale où les deux faisceaux d'ions primaires et secondaires sont présents (coaxiale). Son action est synchronisée avec celle de B1 et B2 afin d'empêcher le déplacement du faisceau secondaire au niveau de la fente d'entrée. L'octopôle est utilisé pour diminuer les distorsions du faisceau primaire dans les deux directions orthogonales à l'axe optique. Les plaques déflectrices P1 et P4 ramènent le faisceau primaire sur la normale à l'échantillon. La plaque P1 va aussi dévier le faisceau secondaire dans le sens opposé du fait de l'opposition de charge des deux faisceaux.

Un ensemble supplémentaire a été ajouté à la colonne primaire (Slodzian et al. 1985) : il est constitué d'un canon à électron (e-gun), de couples de lentilles et déflecteurs, d'une bobine magnétique et d'un détecteur à électrons secondaires. Cet ensemble a deux modes de fonctionnement principaux.

(1) Un mode de compensation de charge qui consiste à générer des électrons avec l'e-gun et les diriger vers l'axe optique pour qu'ils soient envoyés à la surface de l'échantillon et compensent l'accumulation de charges positives due au départ des ions secondaires négatifs des échantillons isolants (en source Cs). Les lentilles L5 et L6 ainsi que les déflecteurs ($C6_{x/y}$, $C7_{x/y}$) sont utilisés pour centrer le faisceau d'électron tandis que la bobine magnétique permet de dévier leur trajectoire à 90° afin de les diriger sur l'axe optique de la colonne primaire. On peut jouer sur la quantité d'électrons envoyés et sur leur énergie cinétique pour adapter la compensation de charge aux différents échantillons.

(2) Un mode de détection des électrons secondaires provenant de l'échantillon (le canon à électron est alors à l'arrêt) qui permet d'obtenir une image en fausse couleur caractérisant les différences de relief de l'échantillon.

La seconde partie de la colonne centrale correspond à la partie coaxiale jouant à la fois sur le faisceau primaire et le faisceau secondaire. Sur la NanoSIMS, elle est constituée d'une première lentille L_4, d'un diaphragme D1 et d'un ensemble de trois couples d'électrodes EOS, EOP et EOW. Ce système coaxial joue un double rôle : (1) il l'accélère de 8 à 16 keV et focalise le faisceau d'ions primaires à la surface de l'échantillon et (2) il accélère les ions secondaires à la sortie de l'échantillon (rôle de la lentille d'immersion d'une sonde conventionnelle). La configuration coaxiale de la NanoSIMS est probablement inspirée de configurations coaxiales antérieures telles que celle décrite en 1972 par H. Liebl. La Fig. 2. 3, tirée de ce papier décrit l'influence sur les faisceaux primaire et secondaire d'une telle configuration.

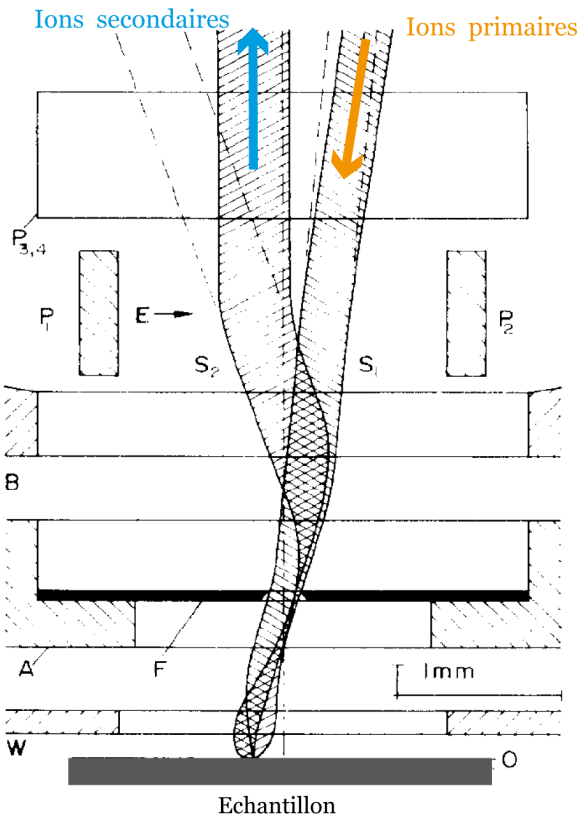


Fig. 2. 3. Schéma d'un système coaxial à trois couples d'électrodes W, A et B jouant le rôle de focalisation du faisceau primaire et de lentille d'immersion pour le faisceau secondaire. Les faisceaux primaires et secondaires sont coaxiaux entre ces trois électrodes. Figure modifiée d'après Liebl (1972).

Sur la NanoSIMS, EOW ou électrode Wehnelt est le couple d'électrodes le plus proche de l'échantillon, avec une tension de -8000 V en Cs (+ 8000 V en DUO). Il fixe la tension de l'échantillon. Lorsque les ions secondaires sont positifs, la tension de l'échantillon peut être modifiée par une accumulation de charges négatives si l'échantillon est isolant, dans ce cas la tension l'électrode EOW peut être légèrement modifiée pour compenser la perte d'énergie des ions secondaires jusqu'à quelques dizaines de volts.

La tension de EOP, le deuxième couple d'électrodes est fixée à environ +8000 V en Cs (- 8000 V en DUO). EOS, le dernier couple d'électrodes d'immersion, avec une tension d'environ -8000 V en Cs (+ 8000 V en DUO) permet de jouer sur la focalisation du secondaire dans le plan de la fente d'entrée.

L'échantillon doit être placé dans le plan focal du système coaxial afin que le faisceau primaire soit focalisé sur l'échantillon et que le faisceau secondaire soit focalisé en Z (sur l'axe optique[3]) dans le plan de la fente d'entrée. Comme la distance échantillon-lentilles, réglée en focalisant la CCD (voir partie suivante) n'est jamais optimale, on peut appliquer : (1) une légère modification de la tension de EOP pour ajuster la focalisation du faisceau primaire sur l'échantillon et (2) une légère variation de tension de EOS pour rattraper l'écart en Z en modifiant légèrement le plan de focalisation du secondaire. Un bit, c'est-à dire 2.55 V de variation sur EOS correspond à environ 1.5 µm en Z.

[3] L'axe Z correspond à l'axe optique. Les orientations des axes sont indiquées sur la Fig. 2. 2.

Le diaphragme d'ouverture D1 contrôle l'extension angulaire (i.e. la taille) du faisceau primaire sur l'échantillon. Sur la NanoSIMS, l'ouverture des fentes et diaphragmes n'est pas continue (mis à part la fente en énergie). D1 possède 5 positions correspondant à 5 largeurs d'ouverture (positions D1-1 à D1-5 ayant respectivement les largeurs 750, 300, 250, 200 et 150 µm). L'augmentation du courant primaire sur l'échantillon, lorsque l'on passe d'une largeur d'ouverture à une autre est proportionnelle au rapport des carrés des rayons. Par exemple, si le courant primaire est I_{D1-2} = 10 pA en D1-2, il sera de $I_{D1-3} = I_{D1-2} * (250^2 / 300^2)$ avec D1-3.

Dans les conditions optimales, c'est-à-dire avec de faibles courants et un diaphragme d'ouverture fin, la résolution spatiale de la NanoSIMS (taille du faisceau sur l'échantillon) est de 50-100 nm pour la source Cs et de 200 nm en DUO.

Derrière l'échantillon (en suivant l'axe optique dans le sens d'incidence des ions primaires) se trouve une cage de Faraday FCo permettant de mesurer le courant primaire à la surface de l'échantillon. Pour l'utiliser, il faut déplacer le porte échantillon verticalement afin de laisser passer le faisceau primaire dans la cage de Faraday. Ce déplacement est automatisé.

2.2.2. Chambre de l'échantillon

Pour la NanoSIMS, les objets à analyser se trouvent sur des portes échantillons pouvant contenir des échantillons de différentes tailles et en différents nombres (par exemple 8 sections de 1 cm de diamètre, ou 1 section de 2.54 cm et 4 sections de 1 cm), voir exemple Fig. 2. 4. Le porte échantillon est introduit dans le sas d'analyse sans en perturber le vide par l'intermédiaire de deux sas successifs atteignant des vides de plus en plus poussés : (1) le sas d'introduction *Airlock* où la pression descend jusqu'à ~ 10^{-7}-10^{-8} torr permet l'introduction d'un porte échantillon sans altérer le vide de la machine, (2) le sas de stockage *Vessel Chamber* où la pression est de l'ordre de 10^{-8} torr permet de conserver 6 à 8 porte-échantillons[4]. Dans le sas d'analyse, la pression est typiquement de 2 à 9.10^{-10} torr.

Fig. 2. 4. Exemple d'un porte échantillon contenant 8 sections de 1cm de diamètre.

Lors des analyses NanoSIMS, l'échantillon se trouve très proche du système d'immersion. En effet, la géométrie coaxiale permet de réduire drastiquement la distance échantillon – système d'immersion. Elle est fixée à 400 µm sur la NanoSIMS 50, ce qui

[4] Le Vessel contient 8 places mais une à deux places vacantes sont nécessaires pour réaliser les transferts d'échantillons entre les sas.

minimise la taille du faisceau primaire et ses aberrations et augmente la transmission des ions secondaires. La Caméra CCD utilisée pour repérer les zones à analyser sur l'échantillon a été positionnée de telle façon que la position en Z de l'échantillon permettant la mise au point de la caméra corresponde à peu près à la distance échantillon-système d'immersion utile pour l'analyse. L'utilisation de la caméra CCD nécessite le déplacement vertical du porte-échantillon afin d'aligner l'échantillon et la caméra.

2.2.3. Optique ionique secondaire

Les ions secondaires extraits de l'échantillon sont, à leur tour, accélérés et focalisés avant d'être triés en énergie et en masse dans les secteurs électrostatiques et magnétiques. Ils passent d'abord par la colonne centrale coaxiale avant d'être déviés et envoyés vers les secteurs électrostatiques et magnétiques.

Nous avons vu précédemment le rôle de l'ensemble coaxial (EOW, EOP, EOS et L4) sur le faisceau secondaire qui correspond aux lentilles d'immersion des sondes ioniques conventionnelles. D1 se trouve dans le plan image de l'échantillon et sert de diaphragme de champs pour les ions secondaires, c'est-à-dire, qu'il délimite la zone de l'échantillon dont les ions extraits vont être analysés. La position et la taille de D1 est en pratique déterminée par l'intensité et la taille souhaitées pour le faisceau primaire et n'est donc pas très discriminant pour le faisceau secondaire.

A la sortie du système d'immersion, l'énergie des ions secondaires est de 8 keV. Le faisceau va d'abord traverser B3 un déflecteur (4 plaques). B3 compense le mouvement du faisceau secondaire induit par B1 et B2 afin qu'il ne se déplace pas au niveau de la fente d'entrée. Le faisceau secondaire est ensuite dévié puis redressé sur l'axe optique par l'action des plaques P1, P2 et P3 afin de séparer les chemins des faisceaux primaires et secondaires avec de faibles angles pour minimiser la dispersion angulaire du faisceau secondaire (déviation achromatique). De petites variations de la tension des déflecteurs P2/P3 permettront de centrer le faisceau secondaire verticalement dans la fente d'entrée (ES) ainsi que de le centrer dans la lentille LF2 (voir ci-dessous). De même, le déflecteur Cy qui se trouve entre P2 et P3, permet de focaliser le faisceau secondaire horizontalement dans la fente d'entrée (ES) ainsi que dans la lentille LF3 (voir ci-dessous). Dans le plan de la fente d'entrée le faisceau secondaire est alors focalisé horizontalement (en Y) et selon l'axe optique (en Z) et centré et réduit à une taille minimum verticalement (en X), cf. Fig. 2. 5.

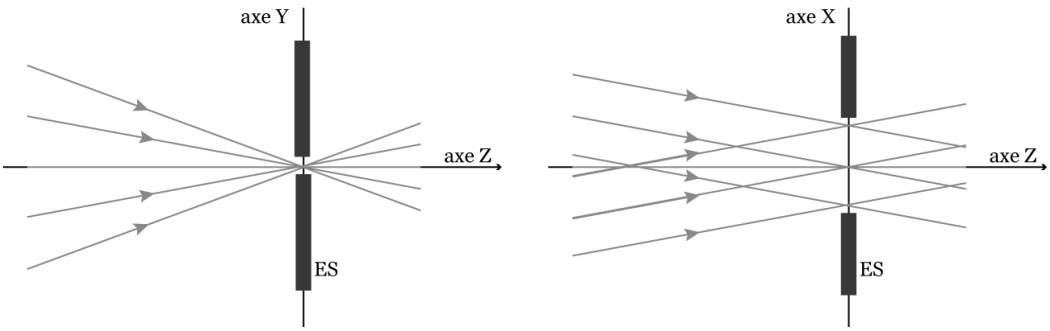


Fig. 2. 5. Schéma de la focalisation du faisceau secondaire dans la fente d'entrée : le faisceau est focalisé selon l'axe Y et Z.

Les lentilles unidirectionnelles LF2 et LF3 jouent sur la forme du faisceau secondaire (ouverture angulaire et dimension du faisceau dans les deux directions) et sa focalisation dans la fente d'entrée. Le faisceau secondaire doit être centré dans les lentilles LF2 et LF3, c'est le rôle des déflecteurs C2x et C2y. Un multiplicateur d'électron (TIC) placé sur l'axe optique après les fentes Es et As permet de vérifier le centrage du faisceau pour des valeurs extrêmes des lentilles LF2 et LF3.

Durant leur trajet jusqu'à la fente d'entrée, les ions secondaires peuvent être légèrement déviés en fonction de leur masse par les champs magnétiques résultants principalement des pompes ioniques utilisées pour maintenir le vide dans la chambre d'analyse et la chambre centrale (colonne centrale et spectromètre de masse). Pour compenser ces déviations dans les deux directions du plan focal, deux bobines sont ajoutées et doivent être réglées afin que les ions de différentes masses analysées soient tous centrés de la même façon dans la fente d'entrée.

2.2.4. Spectromètre de masse

Le spectromètre de masse correspond à l'association d'un secteur électrostatique et d'un secteur électromagnétique permettant de focaliser et trier les ions secondaires en énergie et en masse. L'action de ces deux secteurs est couplée par un ensemble de deux lentilles et d'un quadripôle (LF4, LF5 et Q).

La fente d'entrée (ES pour *Entrance Slit*) du spectromètre de masse est un diaphragme rectangulaire à 5 tailles différentes (cf. Tableau 2. 1)) situé dans le plan focal (Y, Z) du secteur électrostatique. Dans la fente d'entrée, les ions secondaires, quelle que soit leur nature se trouvent théoriquement sur un même axe X et sur un point dans le plan (Y, Z). En réalité les aberrations sphériques et chromatiques vont élargir le faisceau dans ce plan. La fermeture de la fente d'entrée selon l'axe Y permet de limiter l'extension spatiale du faisceau et son étalement latéral en énergie avant son entrée dans le secteur électrostatique. La taille choisie jouera fortement sur la résolution en masse finale.

La fente d'ouverture (AS pour *Aperture Slit*) limite l'extension angulaire du faisceau (réduit les aberrations angulaires de premier ordre). Elle possède aussi 5 tailles d'ouvertures (cf. Tableau 2. 1). L'hexapôle, en complément de la fente d'ouverture, améliore la résolution en masse en jouant sur les aberrations angulaires de second ordre. La position de l'hexapôle est déterminée par celle de la fente d'entrée. La fermeture de AS rend les bords du faisceau plus nets.

	1	**2**	**3**	**4**	**5**
ES	50 x 220	40 x 220	30 x 180	20 x 140	10 x 100
AS	350 x 250	200 x 200	150 x 150	80 x 80	40 x 40

Tableau 2. 1. Tailles en micromètre horizontales par verticales (Y×X) des fentes d'entrée et d'ouverture.

Le secteur électrostatique est formé de deux plaques hémisphériques concentriques ayant un rayon moyen de 100 mm. Entre ces deux plaques est appliquée une tension produisant un champ électrostatique circulaire et uniforme d'intensité E. La force électrostatique résultante va dévier les ions selon leur charge et leur énergie cinétique. Le rayon r (en m) de la trajectoire d'un ion de charge q (en C) et d'énergie cinétique Ec (en J) dans le secteur électrostatique de champ E ($N.C^{-1}$) est :

$$r = \frac{2 * Ec}{q * E} \qquad (1)$$

Ainsi à la sortie du secteur électrostatique, les ions de même charge seront séparés selon leur énergie cinétique initiale.

La fente en énergie (EnS pour *Energy Slit*) se trouve dans le plan focal du secteur électrostatique. Dans ce plan, les ions se trouvent théoriquement en un même point du plan focal s'ils ont un même rapport masse sur charge; ils sont uniquement séparés selon leur énergie cinétique. La fermeture de la fente en énergie permet de sélectionner une bande passante en énergie.

Q et LF4 couplent les secteurs électrostatique et magnétique afin de compenser les dispersions énergétiques et angulaires et permettent la focalisation horizontale des ions dans le plan focal du secteur magnétique. LF4 positionnée près de EnS aura moins d'influence sur la focalisation angulaire que Q. LF5 ajuste verticalement le faisceau d'ions secondaires. C3x permet de centrer le faisceau secondaire dans LF5 ; le balayage de C4x pour différentes valeurs de C3x permet la vérification du centrage et permet d'observer la forme du faisceau dans le plan vertical.

Le secteur magnétique possède un rayon de courbure de 500 mm et produit un champ magnétique B. La force électromagnétique résultante, perpendiculaire à la trajectoire du faisceau secondaires va dévier les ions selon leur rapport masse sur charge et leur énergie cinétique. Le rayon r (en m) de la trajectoire d'un ion de charge q (en C), de masse m (uma) et de vitesse v ($m.s^{-1}$) dans le secteur magnétique de champ B est :

$$r = \frac{m * v}{q * B} \qquad (2)$$

Grace au système de couplage, les dispersions énergétiques (selon la vitesse des ions) des secteurs magnétique et électrostatique se compensent. Ainsi à la sortie du secteur magnétique, les ions seront séparés uniquement selon leur rapport masse sur charge.

Le pouvoir séparateur en masse du spectromètre dépend, en plus du rayon de courbure de l'aimant, de la taille de la fente d'entrée ES, des aberrations angulaires et chromatiques résultant après le passage dans As, du réglage des lentilles de couplages et de la bande passante en énergie choisie.

2.2.5. Multicollection

La muticollection est constituée d'un ensemble de 5 détecteurs : 4 chariots mobiles et un détecteur fixe. La position des détecteurs dépend de la nature des ions à analyser (rapport masse sur charge) et de la valeur du champ magnétique. Dans le cas d'analyses réalisées avec un champ unique, l'intensité du champ magnétique est généralement déterminée par la nature de l'ion souhaité sur le cinquième détecteur (détecteur fixe). La taille de l'aimant et de la multicollection de la NanoSIMS offre la possibilité de mesurer simultanément 5 masses différentes avec des écarts de masse relatifs pouvant être élevés, comme le ^{12}C et ^{32}S.

Chaque détecteur est précédé d'un couple de plaques déflectrices et d'une fente de sortie (fente à 3 largeurs : 80, 45 et 25 µm ayant une hauteur fixe de 2400 µm). Les plaques déflectrices sont utilisées pour balayer et ajuster précisément chaque masse dans le plan horizontal au centre du détecteur ainsi que focaliser les faisceaux ioniques dans les fentes de sortie. La modification de la largeur des fentes de sortie des détecteurs 1 à 4 est automatisée mais complexe : un seul moteur sert au déplacement des fentes des détecteurs. Il faut donc déplacer plusieurs chariots dans la colonne de détection afin de mettre en contact le moteur avec la fourchette de déplacement des fentes (cf. Fig. 2. 6). Il faut ouvrir la multicollection pour changer manuellement la fente de sortie du détecteur 5.

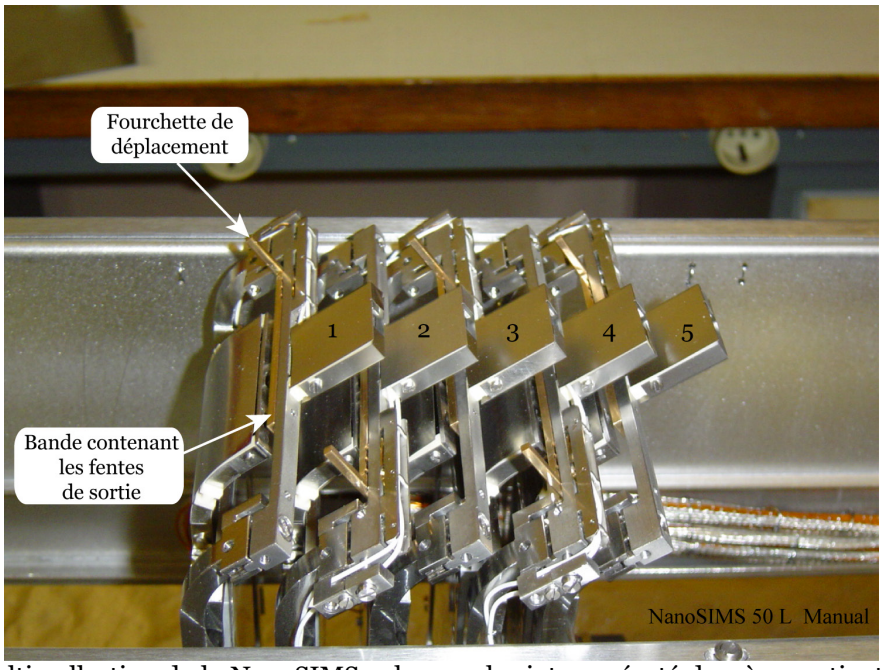


Fig. 2. 6. Multi-collection de la NanoSIMS : chaque chariot numéroté de 1 à 5 contient un EM, des plaques déflectrices, une bande trouée contenant 3 fentes de sortie et une fourchette permettant de faire glisser la bande afin de positionner la fente de sortie souhaitée en face du détecteur. Figure modifiée d'après une photographie Caméca.

Les détecteurs utilisés pour l'imagerie sont des multiplicateurs d'électrons (EM- pour *Electron Multiplier*) qui fonctionnent sur le même principe que pour les sondes ioniques conventionnelles. Chaque EM est constitué d'une succession de dynodes de potentiel croissant de l'entrée vers la sortie de l'EM (Fig. 2. 7).

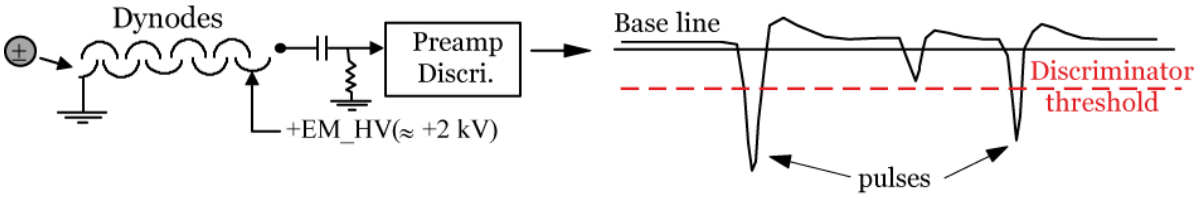


Fig. 2. 7. Schéma d'un multiplicateur d'électrons et du signal transmis sous forme de pulses par amplificateur opérationnel. Les pulses ne sont comptabilisés qu'au dessus d'un certain seuil de détection (*discriminator threshold*). Figure tirée du NanoSIMS User's guide.

Lorsqu'un ion secondaire impacte la surface du détecteur, des électrons secondaires sont émis. Ces électrons secondaires sont accélérés et multipliés au cours de leur passage dans les dynodes successives. Le courant à la sortie du détecteur est converti en un signal

électrique lisible par un système d'acquisition (un coup ou pulse correspond à une cascade d'électron, c'est-à-dire à un impact). Après chaque impact, il existe un temps de latence (appelé temps mort ou *dead time*) pendant lequel le détecteur n'est pas en mesure de collecter les ions suivants. Une correction des pertes de comptage dues à l'existence de ce temps mort (44 ns) est donc réalisée systématiquement. Le rapport du nombre de coups enregistré par un EM sur le nombre d'ion impactant la surface du détecteur diminue lorsque l'EM devient vieux (on parle d'effet de l'âge). Pour palier à ce problème, on peut augmenter la tension du détecteur afin d'augmenter son rendement. On peut également jouer sur la valeur du seuil de tolérance (*discriminator threshold* sur la Fig. 2. 7) du détecteur afin de minimiser la part du bruit de fond sur le signal total. Les EM de la NanoSIMS ont un bruit de fond typique de 0.02 $c.s^{-1}$.

Si deux ions arrivent sur le détecteur en même temps, ils ne sont alors comptabilisés que comme un impact unique. En général, la probabilité de cette arrivée simultanée est faible mais elle peut prendre des proportions importantes dans certaines conditions de mesures et pour certains ions comme le carbone $^{12}C^-$ dans la matière carbonée. Cet effet est appelé l'effet d'arrivée quasi-simultanée et l'acronyme anglais QSA est utilisé pour *Quasi-Simultaneous Arrivals* (Slodzian et al. 2004). L'effet QSA peut avoir des conséquences importantes sur la mesure de rapport isotopique : puisque seul l'ion portant l'isotope le plus abondant (par exemple le $^{12}C^-$ dans le cas du carbone) sera soumis à cet effet, le rapport isotopique de l'élément concerné sera artificiellement augmenté. Il faut donc, dans certains cas, quantifier cet effet avec les standards pour différentes valeurs du rapport du nombre d'ions secondaires par d'ion primaire incident et corriger les mesures des échantillons.

Sur la NanoSIMS, il est possible de remplacer ces EM par des cages de Faraday pour mesurer des intensités ioniques supérieures à 10^6 ions par seconde (utilisé par exemple pour la mesure des isotopes de l'oxygène où ^{16}O est ~ 2500 fois plus abondant que ^{17}O. L'utilisation des cages de faraday ne permet pas de faire d'imagerie ionique. Durant les analyses réalisées dans cette thèse, nous n'avons utilisé que les multiplicateurs d'électron.

2.3. Les différents modes d'analyses

L'instrument NanoSIMS a été développé pour l'imagerie ionique et isotopique à haute résolution. L'acquisition d'image (ou mode « image ») est donc couramment utilisée. Il existe d'autres modes d'analyse proposé par le logiciel d'acquisition. Nous ne détaillerons que le mode « isotope » qui peut être réalisé en sonde fixe et en balayage.

2.3.1. Le mode image

Contrairement aux sondes ioniques conventionnelles, il n'existe pas sur les instruments NanoSIMS de fonction microscope permettant d'observer directement l'image ionique d'un échantillon. Une image de l'échantillon ne peut être obtenue que par balayage du faisceau d'ions primaires à la surface de l'échantillon. A chaque position du faisceau primaire va correspondre une analyse qui associera un nombre de coups pour chaque ion mesuré à un pixel de l'image finale. L'opérateur choisit le nombre de pixel de l'image en fonction de la taille de la zone balayée et de la taille du faisceau primaire utilisé : par exemple pour une image de 20 × 20 μm^2 et un faisceau primaire de 100-200 nm, le nombre de pixel de 256 × 256 pourra être utilisé afin d'avoir une taille de faisceau légèrement supérieure à la taille du pixel. Lors d'une analyse, le faisceau primaire balaye

plusieurs fois l'échantillon : on parle alors de cycle d'analyse. Ces cycles sont généralement alignés puis sommés pour obtenir une image finale ayant une bonne statistique de comptage.

Une « image » de n × n pixels correspond donc à n × n analyses de chacune des espèces ioniques mesurées. La représentation du nombre de coups de chaque pixel sur une échelle de couleur donnée représentera l'image ionique de cette espèce.

Le taux de comptage par pixel est en général assez faible, c'est pourquoi les pixels sont en général regroupés en région d'intérêt (ROI pour *Region Of Interest*). Pour chaque ROI définie, les nombres de coups de chaque espèce ionique analysée peuvent être extraits et des rapports élémentaires et isotopiques peuvent être calculés. L'acquisition d'image offre un très grand nombre de possibilités de traitement des données obtenues.

Le logiciel de traitement d'image utilisé au MNHN est le logiciel Limage L'IMAGE développé par Larry Nittler (Washington University) pour les images NanoSIMS.

2.3.2. Le mode isotope

Dans certains cas, le mode d'image n'est pas le plus approprié : (1) les analyses à fort courant primaire ne permettant ou ne nécessitant pas une résolution spatiale particulière ou (2) les analyses très localisées sur des petites zones homogènes nécessitant un temps d'acquisition élevée. Les analyses sont alors réalisées en « mode isotope » ; ce mode consiste à cumuler automatiquement le nombre total de coups par cycle.

Ces analyses peuvent être réalisées en sonde fixe, c'est-à-dire sans mouvement du faisceau primaire sur l'échantillon, ou avec balayage sur un nombre de pixel et une taille choisis. Dans ce dernier cas, on peut choisir la zone dans laquelle seront collectés les ions au sein de la zone balayée et éliminer les ions provenant des bords souvent porteurs d'aberrations angulaires et chromatiques. Sur les sondes ioniques conventionnelles, le rôle de délimitation de la zone analysée est rempli par le diaphragme de champs.

2.4. Fractionnement instrumental et correction

2.4.1. Fractionnement instrumental

Les intensités ioniques et les rapports isotopiques mesurés avec les sondes ioniques ne sont pas des mesures directes de la concentration ou des rapports isotopiques des échantillons. Afin d'obtenir les concentrations et rapports isotopiques de l'échantillon, il est nécessaire de corriger les analyses par comparaison à un échantillon standard – dont on connaît la composition – mesuré dans les mêmes conditions. On réalise, en général, cette correction pour des rapports (élémentaires ou isotopiques) et on appelle fractionnement instrumental, la division du rapport élémentaire ou isotopique mesuré pour le standard dans les conditions d'analyse sur son rapport élémentaire ou isotopique vrai. Comme la plupart des processus physiques fractionnant les isotopes, les fractionnements instrumentaux des isotopes sont des fractionnements de masse, on parle alors de fractionnement de masses instrumentaux ou IMF (pour *Instrumental Mass Fractionation*) pour les rapports isotopiques.

$$IMF = \frac{R_{mesuré}}{R_{vrai}}$$ où R correspond à un rapport isotopique donné.

Les facteurs influents sur la pulvérisation, l'ionisation, la transmission et la collection des ions secondaires sont nombreux et contribuent aux fractionnements instrumentaux.

Par exemple, les conditions de mesures et en particuliers les réglages des différents composants de la colonne secondaire, du spectromètre de masse et des détecteurs vont fortement contribuer au fractionnement de masse.

De même, la matrice de l'échantillon va agir (1) sur la nature des collisions entre les ions incidents et les atomes de l'échantillon sur les premières couches atomiques de l'échantillon et donc sur le nombre de particules pulvérisées mais aussi (2) sur l'ionisation des différents espèces et isotopes. La nature du standard utilisé pour corriger les analyses doit donc être la plus proche possible de celle de l'échantillon.

2.4.2. Identification et correction de l'effet QSA pour les images

Pour les ions ayant un signal élevé comme le carbone ou l'azote dans la matière organique, il faut vérifier et corriger si nécessaire les intensités et les rapports isotopiques de l'effet QSA. Pour voir cet effet sur les images ioniques, on peut sélectionner des ROI contenant différentes proportions de l'ion de l'isotope majoritaire (par exemple $^{12}C^-$) et regarder l'évolution du rapport isotopique ($^{13}C^-/^{12}C^-$) en fonction de l'intensité de cet ion. Si le rapport isotopique augmente avec l'intensité ionique de l'ion de l'isotope majoritaire, l'effet QSA est identifié.

Pour corriger les rapports isotopiques de l'effet QSA, nous avons utilisé la méthode décrite par Slodzian et al. (2004). A partir des images du standard, on peut déterminer l'amplitude de l'effet dans les conditions de mesure en sélectionnant des ROI et calculant les paramètres de la droite donnant l'IMF en fonction de K_{cor} où K_{cor} correspond au nombre d'ions secondaires $^{12}C^-$ éjectés par ion primaire incident corrigé pour tenir compte du fait que tous les ions ne sont pas collectés. Ensuite, on calcule la valeur de K_{cor} pour chaque ROI sélectionnée de l'échantillon et on lui applique l'IMF correspondant. On obtient ainsi pour chaque ROI un rapport isotopique corrigé du fractionnement de masse instrumental et de l'effet QSA.

2.5. Résolution en masse de l'instrument

2.5.1. Pouvoir de résolution en masse « théorique »

Considérons deux ions de masses M1 et M2. La capacité de séparation de ces deux espèces par un spectromètre de masse peut être quantifiée par le rapport masse sur écart des masses appelé pouvoir de résolution en masse (MRP). Pour deux masses ponctuelles, le MRP « théorique » nécessaire pour séparer l'espèce 2 de l'espèce 1 est : $MRP_{th} = M1/|M2-M1|$. Dans un spectromètre de masse, il faut tenir compte du fait que les faisceaux ne sont pas ponctuels et préciser la définition du MRP. Afin de voir comment les masses se répartissent après leur sortie du secteur magnétique, on réalise une acquisition sur le détecteur en faisant varier les positions du faisceau dans la fente de sortie autour des masses souhaitées. La forme de ce spectre de masse obtenu est liée à la géométrie des fentes et du faisceau.

2.5.2. Définition standard pour la spectrométrie de masse

Le passage suivant concerne la mesure du MRP pour un spectromètre de masse et s'inspire du livre écrit par J. Roboz, 1968.

Soit ΔM l'écart de masse minimum entre deux masses pouvant être totalement séparées à la sortie d'un spectromètre de masse. Le pouvoir de résolution en masse correspond à l'inverse de l'écart de masse relatif:

$$MRP = \frac{M}{\Delta M} \qquad (3)$$

L'écart de masse relatif est lié à la dispersion h_M, ou écart entre les rayons des masses M et M+ ΔM, par la relation :

$$\frac{M}{\Delta M} = \frac{1}{2}\frac{R}{h_M} \qquad (4)$$

où R est le rayon correspondant au positionnement du centre du détecteur. Cette relation découle de la dérivation de l'équation (2) où la vitesse v des ions est remplacée par $\sqrt{2.q.V/M}$ afin de tenir compte de l'énergie cinétique constante acquise par les ions dans un champ électrostatique de potentiel V.

Le MRP dépend des spécificités physiques du spectromètre de masse (rayon de l'aimant, intensité du champ magnétique), de la taille du faisceau entrant dans le spectromètre de masse (taille de la fente d'entrée), de la dispersion du faisceau et de la taille de la fente de sortie. La séparation totale de deux masses se traduit, sur le spectre de masse, par une vallée d'intensité nulle entre les pics des deux masses. Elle nécessite que la fente de sortie soit de largeur h_S inférieure ou égale à la distance d entre les bords des faisceaux de chaque masse (cf. Fig. 2. 8).

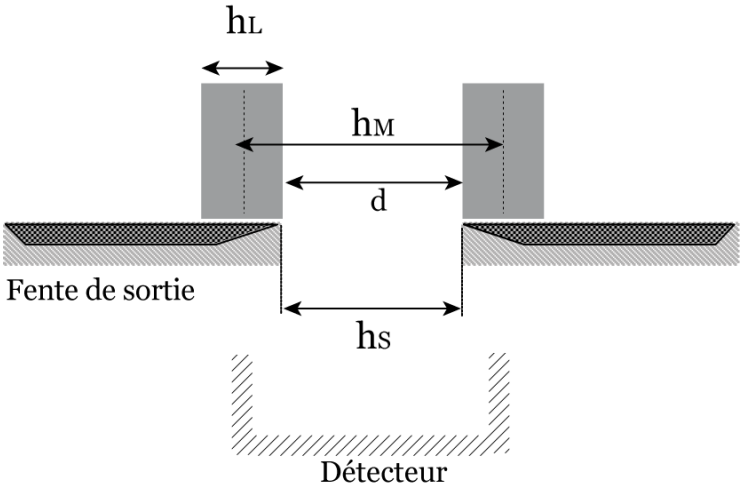


Fig. 2. 8. Schéma indiquant la relation entre la largeur de la fente de sortie h_S, la largeur des masses h_L et leur dispersion à la sortie du spectromètre de masse h_M (modifié d'après Caméca User's guide et Roboz book). d représente la distance minimale entre les bords des deux masses.

Ainsi on considère que deux masses seront séparées à la sortie du spectromètre de masse, si : $d = h_M - h_L > h_S$. Il faut pour cela que les masses soient séparées avant la fente

de sortie ce qui se traduit par : d>0. Le MRP minimum pour séparer ces masses sera alors :

$$MRP_0 = \frac{1}{2}\frac{R}{(h_S + h_L)} \quad (5)$$

Comme la forme du spectre de masse est liée à la géométrie des fentes et du faisceau, il s'agit maintenant de choisir des critères pour quantifier les grandeurs h_S et h_L en fonction du degré de séparation nécessaire à l'analyse.

Deux espèces ioniques de même charge sont totalement séparées, si la différence de rayon entre le centre des faisceaux de ces deux masses ($r_2 - r_1 = h_M$) est supérieure à deux fois la largeur du faisceau de chaque masse $h_L/2$. Ce qui se traduit sur le spectre de masse schématique, par une base de pic proportionnelle à $h_L + h_S$ et un pic plat proportionnel à h_S-h_L, illustré Fig. 2. 9.

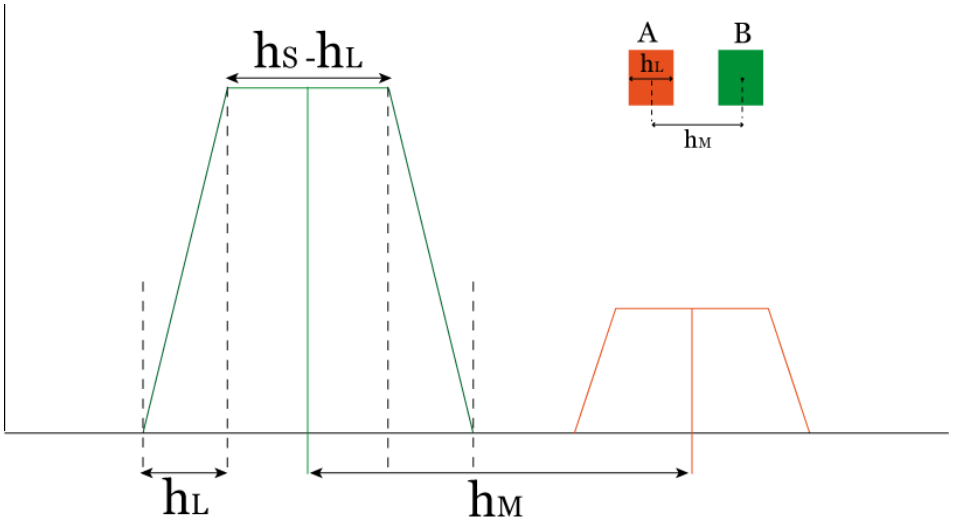


Fig. 2. 9. Schéma illustrant le lien entre la forme des spectres de masse et la taille de la fente de sortie h_S, la dispersion des masses avant la fente de sortie h_M et la taille du faisceau h_L. Les faisceaux sont supposés de sections rectangulaires et d'intensités uniformes.

La forme réelle des spectres de masse n'étant pas aussi simpliste, il faut définir des critères pour mesurer les largeurs h_L et h_S et calculer le MRP. Deux méthodes sont couramment utilisées. La première, la définition largeur de pic ou *peak width definition*, s'applique à un pic individuel en mesurant sa largeur à un certain pourcentage du maximum d'intensité (schéma 1 Fig. 2. 10). La seconde, la définition par pourcentage de vallée ou % *valley definition*, est calculée pour deux pics contigües de même intensité selon le pourcentage de l'intensité maximale atteint par la vallée entre les deux pics (schéma 2 Fig. 2. 10).

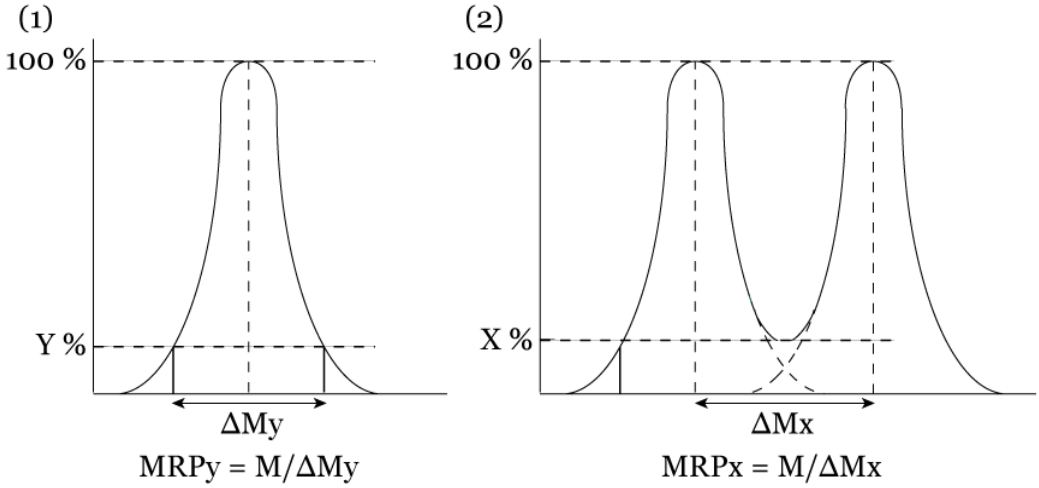


Fig. 2. 10. Définitions couramment utilisée pour le calcul du MRP : (1) « peak width definition » et (2) « % valley » définition.

2.5.3. MRP : Sondes ioniques en monocollection

Sur les sondes ioniques conventionnelles en monocollection, le centrage des masses, c'est à dire, le positionnement fin des masses dans le détecteur fixe à travers la fente de sortie, est réalisé en faisant varier finement le champ magnétique B. Dans l'équation 2, cela correspond à faire varier B pour faire coïncider le rayon de courbure r de la masse M souhaitée au rayon R permettant de faire rentrer la masse dans le détecteur fixe. Un spectre de masse est obtenu, il intègre l'intensité ionique mesurée par le détecteur au fur et à mesure du passage des masses devant le détecteur. La largeur de la fente de sortie est ajustée pour que la masse souhaitée soit centrée et isolée dans le détecteur Fig. 2. 11. Ainsi la taille de la fente de sortie est égale ou légèrement inférieure à la distance entre les bords des faisceaux des deux espèces ioniques des masses que l'on veut séparer et souvent proche de la taille du faisceau. Les pics formés sur le spectre de masse (Fig. 2. 11) sont constitués :

- d'une pente ascendante (et descendante) correspondant à l'entrée (et la sortie) du faisceau dans la fente lorsque B augmente ; la largeur de ces pentes correspond à celle des faisceaux [pas à l'échelle sur le dessin],

- d'un plat de pic correspondant au déplacement d'une masse unique dans la fente de sortie.

La figure suivante (Fig. 2. 11) illustre la formation des spectres de masse dans deux cas de figure différent : (1) lorsque les masses sont séparées, avant leur passage dans la fente de sortie et (2) lorsque qu'elles ne sont pas totalement séparées avant leur passage dans la fente de sortie. Dans ce dernier cas, aucune largeur de la fente de sortie ne permettra de séparer totalement les deux masses.

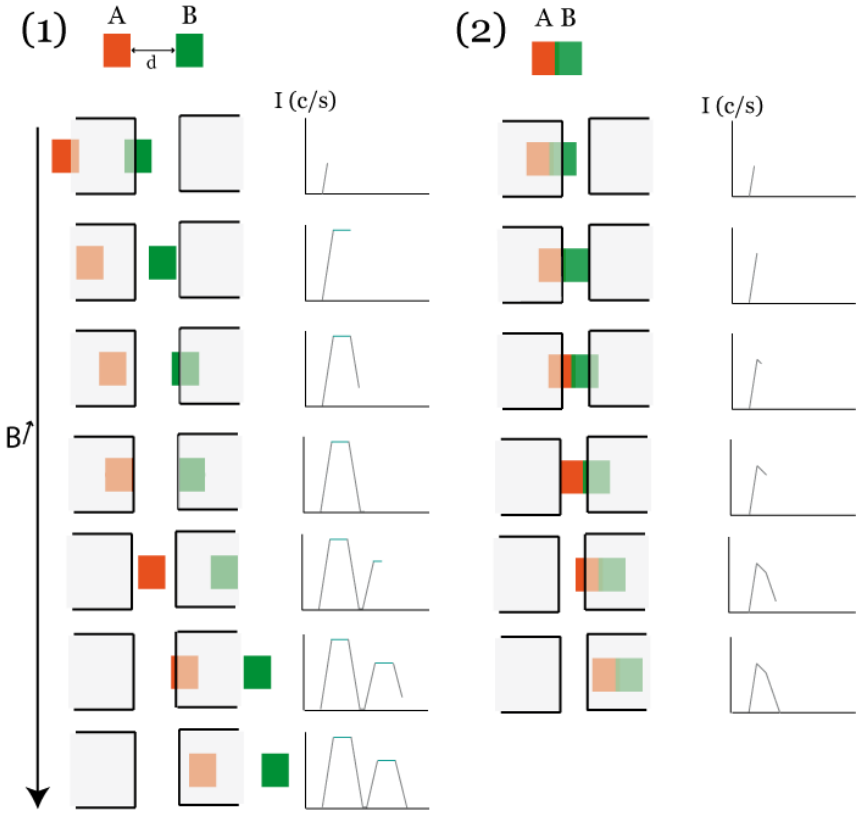


Fig. 2. 11. Cas d'une sonde ionique conventionnelle en monocollection. Formation des spectres de masse lors de l'augmentation progressive du champ magnétique pour deux faisceaux d'ions A et B. (1) Les masses sont séparées à la sortie du secteur magnétique, la largeur de la fente de sortie est choisie égale ou inférieure à la distance d qui sépare les bords des deux faisceaux que l'on veut séparer. (2) Les masses ne sont pas séparées à la sortie du secteur magnétique : pas de séparation entre les pics des deux masses, pas de plat de pic. Le seul plat de pic possible est celui correspondant au passage simultané des deux masses dans la fente de sortie si celle-ci est assez grande (voir cas NanoSIMS). Les faisceaux sont supposés de sections rectangulaires et d'intensité uniformes.

2.5.4. MRP : Sondes ioniques en multicollection et NanoSIMS

La géométrie de la multi-collection ne permet de disposer que d'un nombre fini et limité de tailles de fente de sortie (3 tailles sur les NanoSIMS et IMS 1270/1280). Cela impose un mode de centrage des masses différent puisque le positionnement de chaque masse devant son détecteur doit être ajusté indépendamment des autres et puisque les fentes de sortie devant chaque détecteur n'ont que trois dimensions possibles. Contrairement à la 1270-1280, il n'y a pas de mode monocollection avec une fente de sortie de largeur continument variable.

Sur la NanoSIMS, on travaille en général avec des fentes de sortie plus larges que l'écart entre les bords des deux masses, ce qui modifie la forme des spectres de masse obtenus (voir Fig. 2. 12) et nécessite des mesures supplémentaires afin d'estimer la contribution maximale d'une masse sur une masse adjacente. Notons que si les masses sont séparées avant la fente de sortie et que la largeur de cette fente est supérieure à la largeur du faisceau, il n'est pas nécessaire que la masse analysée soit centrée : il suffit de se positionner sur le plat de pic de la masse comme dans la sixième position Fig. 2. 12 (1).

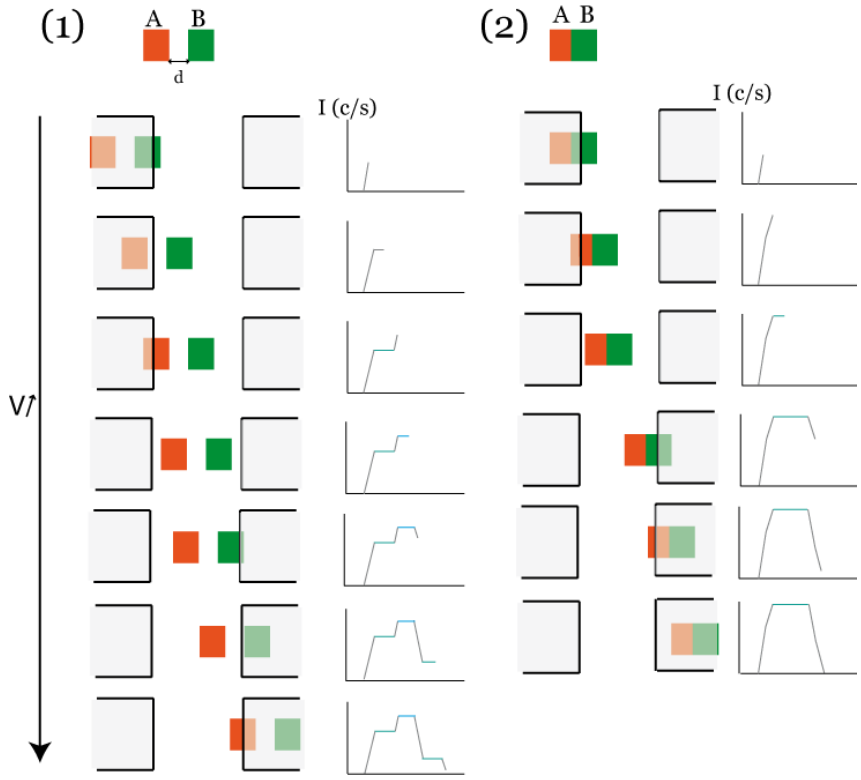


Fig. 2. 12. Cas de la NanoSIMS. Formation des spectres de masse lors de l'augmentation progressive de la tension des plaques déflectrices à la sortie du secteur magnétique pour deux faisceaux d'ions A et B. (1) Les masses sont séparées à la sortie du secteur magnétique, la largeur de la fente de sortie est plus large que la distance d qui sépare les bords des deux faisceaux que l'on veut séparer. (2) Les masses ne sont pas séparées à la sortie du secteur magnétique : pas de séparation entre les pics des deux masses, pas de plat de pic. Le seul plat de pic possible est celui correspondant au passage simultané des deux masses dans la fente de sortie si celle-ci est assez grande. Les faisceaux sont supposés de sections rectangulaires et d'intensités uniformes.

De ce fait, le calcul standard du pouvoir de résolution en masse donne de faibles valeurs. Par exemple, pour le carbone $^{13}C^-$ mesuré à la NanoSIMS avec une fente de sortie de 50µm (en Es2, AS1, filtrage en énergie de 15-20% autour du maximum), Fletcher et al. (2008) estime leur MRP à 2725 à 1% du maximum d'intensité alors que le pouvoir de résolution en masse théorique pour séparer les masses ponctuelles $^{13}C^-$ et $^{12}CH^-$ est de 2910.

Afin de tenir compte de cette limitation, une autre définition du pouvoir de résolution en masse a été proposée dans la documentation NanoSIMS Caméca (NanoSIMS User's guide) :

$$MRP_{cam} = R \Big/ 4 \times L_{10-90} \quad \textbf{(6)}$$

Avec R le rayon du trajet circulaire d'un ion à travers le champ magnétique uniforme et $L_{10\text{-}90}$ la largeur contenant 80% de l'intensité totale du faisceau. Si on suppose le faisceau homogène en intensité, la largeur totale du faisceau h_L est donc égale à $L_{10\text{-}90}/80\%$ soit $h_L = L_{10-90} \Big/ 0.80$.

Voyons ce qu'implique cette définition. Son point de départ, l'équation 4, est semblable à celui de la définition standard. On suppose que les faisceaux ont une section carrée et une intensité uniforme.

Comme on ne peut pas changer mécaniquement/réellement la taille de la fente de sortie, il est nécessaire de définir un paramètre non modifié par la taille de la fente de sortie et de trouver un cas où le MRP_0 peut être exprimé uniquement en fonction de ce paramètre. Le paramètre utilisé ici est la largeur $L_{10\text{-}90}$ définie plus haut.

On se place dans le cas de deux masses de même intensité M et M+ΔM. Le MRP limite permettant de séparer ces deux masses pourra être exprimé en fonction du paramètre $L_{10\text{-}90}$ si on suppose que la largeur de la fente de sortie h_S est telle qu'elle laisse passer 80% de l'intensité maximale et que, dans ces conditions de fermeture de la fente, les deux pics sont séparés par une vallée dans laquelle l'intensité n'est pas nulle, mais égale à 25% de l'intensité des pics coupés (voir Fig. 2. 13).

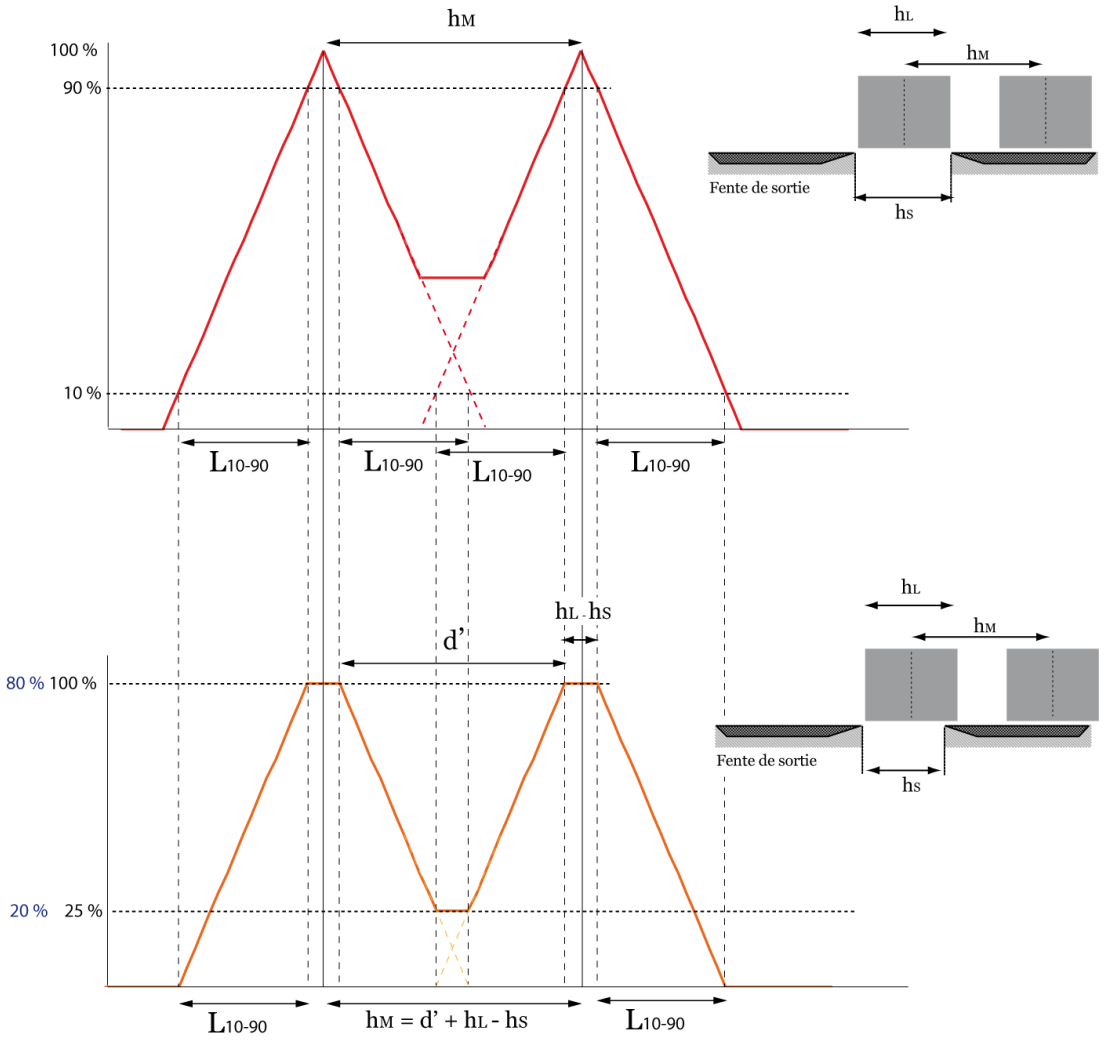


Fig. 2. 13. Vue schématique du spectre de masse des pics des deux masses de même intensité (1) avant la réduction d'intensité, la largeur de la fente de sortie est égale à la largeur du pic ($h_L = h_S$) ; les pics se coupent à 20% de leur intensité (pourcentage de vallée de 40%) (2) après la réduction de la taille de la fente de sortie de largeur h_S ne laisse passer que 80% du maximum d'intensité. Les pics des masses se coupant à 10% de leur intensité totale, le pourcentage de vallée est de 20/80 =

25% et la distance entre les deux masses h_M est égale à deux fois le demi plat de pic formé par le passage d'une masse uniforme de largeur h_L dans une fente de taille $h_S < h_L$ additionnée de la distance d' entre les bords des deux pics d'intensité 80 %.

Puisque la fente de sortie coupe 80% de l'intensité des pics :

$$h_S = L_{10-90} \text{ et } h_L = {}^{L_{10-90}}\!/_{0.80}$$

La largeur d'/2 correspond à la largeur $L_{10\text{-}90}$ à laquelle on doit soustraire 12.5% correspondant à la superposition des deux pics (2 × 12.5 =25 %).

Ainsi,

$$d' = 2\,(L_{10-90} - \frac{12.5}{100} \times L_{10-90}) = 1.75 \times L_{10-90}$$

et

$$h_L - h_S = (L_{10-90} - \frac{1}{0.8} \times L_{10-90}) = 0.25 \times L_{10-90}$$

soit,

$$h_M = 2 \times L_{10-90}$$

Dans ce cas précis, on peut remplacer dans l'équation 4, h_M par 4 × $L_{10\text{-}90}$ et écrire la MRP limite :

$$MRP_{cam} = {}^{R}\!/_{4L_{10-90}}$$

Ainsi comme on peut sur tout spectre de masse mesurer $L_{10\text{-}90}$, on peut estimer, pour un rayon R donné, un MRP équivalent à la séparation de deux masses à un pourcentage de vallée de 25%.

MRP_{cam} est une valeur indicative qui est utile, par exemple lors de l'alignement du faisceau secondaire. Pour indication, la valeur de MRP_{cam} dans le papier de Fletcher et al. (2008) est de ~8000, soit plus de 3 fois le MRP standard calculé à 1% d'intensité maximale.

MRP_{cam} ne permet pas de s'assurer de la totale séparation de deux masses avant leur passage dans la fente de sortie. Dans les cas où les deux pics ne sont pas séparés après la fente de sortie, il faut estimer la contribution maximale sur la masse analysée de la masse adjacente en tenant compte de la position d'analyse. On peut utiliser le critère $d = h_M - h_L > 0$. En mesurant h_L à un certain pourcentage X de contribution du pic interférant et si $d_x = h_M - h_{Lx} > 0$, alors il existe une distance dx du plat de pic de la masse analysée où elle subira au maximum X% de contribution du pic adjacent (voir illustration Fig. 2. 14).

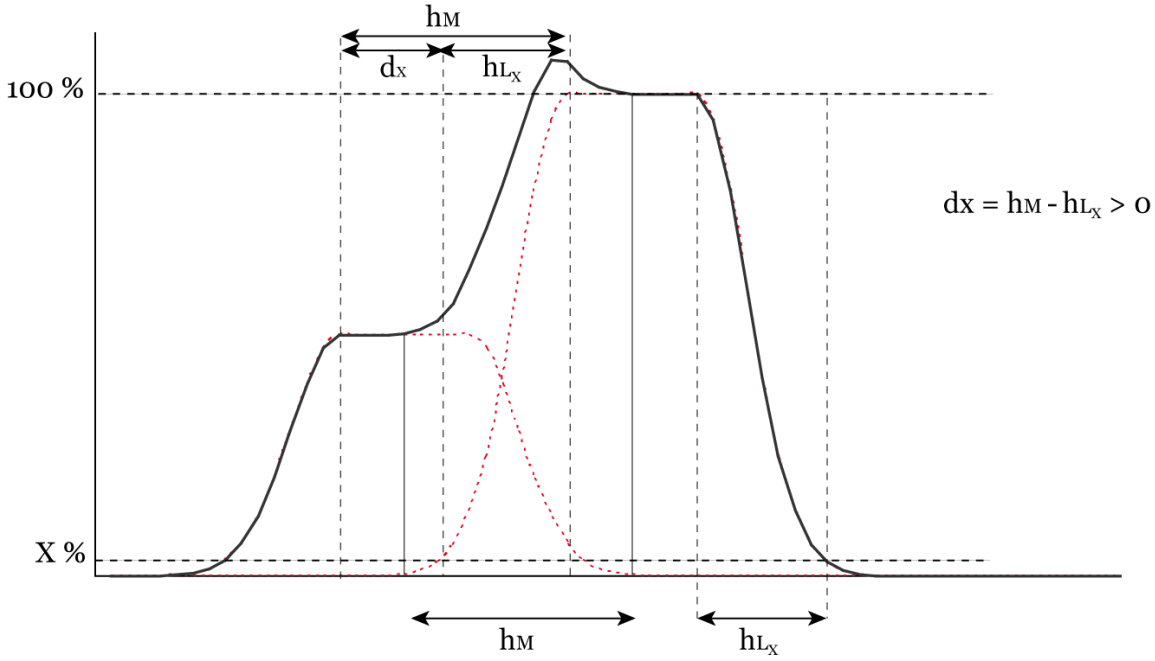


Fig. 2. 14. Illustration du calcul du pourcentage de contribution maximale d'une masse sur la masse adjacente dans le cas de l'utilisation d'une fente de sortie large. h_M distance entre le centre des deux masses, h_X largeur du faisceau estimée à X% de l'intensité du pic, d_X largeur de la configuration où la contribution du pic adjacent est au maximum de X% du maximum d'intensité.

2.6. Intérêt de la NanoSIMS pour l'étude de l'IOM

L'instrument NanoSIMS a été développé pour répondre à des besoins analytiques, en particuliers dans le domaine de la biologie (Lechene et al. 2006). Les prérogatives de l'analyse de marquages subcellulaires étaient de pouvoir réaliser des images isotopiques quantitatives de haute résolution spatiale en ayant à la fois une bonne résolution en masse et une forte transmission.

L'utilisation du NanoSIMS en cosmochimie à partir de 2001 (à la Washington University à St. Louis et au Max-Planck-Institute for Chemistry à Mayence), a mené à de nombreux résultats sur la nature et la composition isotopique des grains présolaires (e.g. Messenger et al. 2003) observés dans les des particules de poussière interplanétaires (IDP) et certaines chondrites. L'identification de ces grains de taille variant entre 100 et 400 nm était rendu possible par la haute résolution spatiale du NanoSIMS. Cet instrument est maintenant couramment utilisé en cosmochimie pour diverses applications (voir la revue de Hoppe et al. 2006) : radioactivités éteintes (e.g. Mostefaoui et al. 2005), composition chimique et isotopique des IDP et des micrométéroites (e.g. Duprat et al. 2010), anomalies isotopiques analysées *in situ* dans des chondrites (e.g. Briani et al. 2009), dans les grains cométaires rapportés par la mission spatiale Stardust (e.g. Sandford et al. 2006). De nouvelles informations structurales sont apportées par l'utilisation couplée du NanoSIMS et de la microscopie électronique à transmission (e.g. Stadermann et al. 2005).

Pour l'étude chimique et isotopique des composés organiques solides, le NanoSIMS regroupe de nombreux atouts :

- le carbone, l'hydrogène, l'azote, l'oxygène et le soufre, principaux composants de la matière organique, sont des éléments facilement ionisables sous un faisceau d'ions primaires, mais dont certains isotopes sont très peu abondants : la forte transmission du NanoSIMS garanti de bons rendements ioniques pour les isotopes de ces espèces,

- la taille de l'aimant et de la colonne de détection du NanoSIMS 50 (ou 50L) permet de mesurer simultanément le carbone (^{12}C, ^{13}C), l'azote (^{14}N, ^{15}N par le biais des ions $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$), l'oxygène 16 et le silicium (le NanoSIMS 50L peut également mesurer simultanément H et ^{12}C, ^{13}C),

- une haute résolution en masse, permettant de séparer, entre autres, le carbone $^{13}C^-$ du ^{12}CH, le $^{12}C^{15}N^-$ du $^{13}C^{14}N^-$,

- l'acquisition d'images de hautes résolutions spatiales permet de mettre en évidence des anomalies isotopiques et/ou chimique sub-micrométriques, en particuliers pour la matière organique extraterrestre.

La matière organique insoluble (IOM), obtenue après dissolution des phases minérales des chondrites, présente de fortes variations isotopiques en H et N à l'échelle sub-micrométrique. L'existence de ces anomalies isotopiques a été révélée grâce à la haute résolution spatiale du NanoSIMS (Busemann et al. 2006, Nakamura-Messenger et al. 2006, Rémusat et al. 2009). Depuis peu, l'observation de la matière organique *in situ*, c'est-à-dire au sein de la matrice minérale des chondrites a été observée (Remusat et al. 2010) et des études couplées NanoSIMS-microscopie électronique à transmission en cours permettent l'identification de grains carbonés anormalement riches en ^{15}N ou D et leur caractérisation structurale (Le Guillou et al. 2010, Le Guillou et al. 2011, Floss et al. 2011).

L'instrument NanoSIMS est le seul instrument à pouvoir identifier des anomalies isotopiques sub-micrométriques de l'IOM des chondrites. Il présente, de plus, de grands avantages pour l'étude de la matière organique *in situ* qui ne sont égalés par aucune autre technique à ce jour.

Chapitre 3

Structure, composition et localisation de la matière organique de la chondrite à enstatite Sahara 97096 (EH3)

3.1. Problématique 77
3.2. Démarche 79
3.3. Introduction 81
3.4. Experimental 82
3.4.1. Whole rock preparation and *in situ* analyses 83
3.4.1.1. Sample preparation 83
3.4.1.2. Distribution and structure of the organic matter in SAH97096 84
3.4.1.3. Isotopic analysis of the organic matter in SAH97096 whole rock 85
3.4.2. The Insoluble Organic Matter 86
3.4.2.1. Isolation of the IOM 86
3.4.2.2. Bulk and molecular analysis of the IOM 86
3.4.2.3. Isotopic analyses of the IOM 86
3.5. Results 88
3.5.1. Organic matter occurrences within SAH97096 88
3.5.2. Isotopic and elemental distributions of the *in situ* IOM imaged with the NanoSIMS 92
3.5.3. Bulk and molecular structure of the IOM 94
3.5.4. Isotopic and elemental distributions of the IOM imaged with the NanoSIMS 98
3.6. Discussion 101
3.6.1. Comparison between weathered and non-weathered part of SAH97096 101
3.6.2. Comparison between SAH97096 and organic matter of carbonaceous chondrites 102
3.6.3. What could be the carrier of the ^{15}N-hotspots? 105
3.6.4. Inclusions in the metallic nodules of SAH97096 106
3.7. Concluding remarks 107
3.8. Perspectives 108

3.1. Problématique

Dans ce chapitre, sont détaillés et discutés les résultats obtenus par différentes techniques d'analyse sur la matière organique d'une chondrite à enstatite peu métamorphisée. Cette étude s'inscrit dans la continuité de nombreuses investigations sur la matière organique insoluble (IOM) des chondrites carbonées ayant permis d'en déduire la composition chimique, la nature moléculaire, la composition isotopique etc. (cf. § 1.2). En quelques mots, l'IOM est une macromolécule composée d'unités aromatiques liées entre elles par de courtes chaines aliphatiques, contenant des hétéro-éléments (O, N et S) et parfois des radicaux ou diradicaux. Les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote de l'IOM sont très variables à l'échelle des différents groupes chondritiques mais également au sein même de l'IOM des chondrites carbonées : de fortes variations isotopiques sont observées à l'échelle sub-micrométrique dans les résidus organiques.

Les IOM des autres classes chondritiques (chondrites à enstatite et chondrites ordinaires) n'ont pas bénéficié d'étude chimique, structurale et isotopique détaillée et sont de ce fait moins bien connues. On dispose néanmoins d'informations « sporadiques » provenant principalement d'études comparatives entre les IOM de différentes météorites.

Face aux questions sur l'origine et l'unicité de la matière organique du Système Solaire soulevées par l'étude de l'IOM des chondrites carbonées, la comparaison détaillée des IOM de météorites formées en différents lieux et âges de la nébuleuse, bien que plus délicate, semble nécessaire.

L'étude de l'IOM des chondrites à enstatite présente deux principales difficultés :

- il existe très peu d'échantillon de chondrite à enstatite étant à la fois, peu altéré par leur séjour sur Terre et d'un poids suffisant pour qu'il soit possible d'en extraire la quantité d'IOM nécessaire à la réalisation de différentes analyses chimiques et isotopiques (dissolution de 10 g de météorite au minimum),

- beaucoup de chondrites à enstatite ont perdu la majeure partie de leur signature originelle à la suite des forts degrés de métamorphisme subi sur le corps parent : l'IOM étant irrémédiablement modifiée par le métamorphisme thermique, il est nécessaire d'utiliser une chondrite peu métamorphisée pour l'étude de l'IOM.

La découverte dans le désert Saharien en 1997, de 28 kg au total[1] d'une chondrite à enstatite EH de type 3 (classification réalisée par M. Bourot-Denise, Grossmann 1998) dont la majeure partie est très faiblement modifiée par l'altération terrestre est une chance unique pour l'étude des chondrites à enstatite et de leur IOM. Sahara 97096 (nommée SAH97096 par la suite du texte) est un morceau de 2.52 kg de cette chondrite à enstatite dont ~450 g de matériau préservé de l'altération se trouve au Muséum d'Histoire Naturelle de Paris. L'altération terrestre est visible dans les parties externes (Fig.3.1.1.A, 2 morceaux à gauche), mais l'intérieur de la météorite (Fig.3.1.1.A, échantillons de droite et agrandissement sur ce morceau Fig.3.1.1.B) ne possède que des traces mineures d'altération autour de certains grains métalliques (météorite classée W1, grade le plus bas de la classification de l'altération terrestre, Wlotzka 1993). La préservation de l'oldhamite, est surement la meilleure preuve de la faible altération de la partie interne : l'oldhamite est un sulfure de calcium très hydrophile qui se décompose en présence d'eau ou en présence d'air humide. L'oldhamite,

[1] 57 morceaux différents formant 28 kg au total.

particulièrement visible par cathodoluminescence[2], est un des principaux sulfures qui constituent la chondrite à enstatite (cf. Fig.3.1.2). Il est nécessaire, pour observer les oldhamites au microscope par exemple, de nettoyer la surface des sections polies au diamant ou à l'alumine de granulométrie fine (1/4 µm) pour supprimer l'oxydation en surface qui la recouvre au bout de quelques jours.

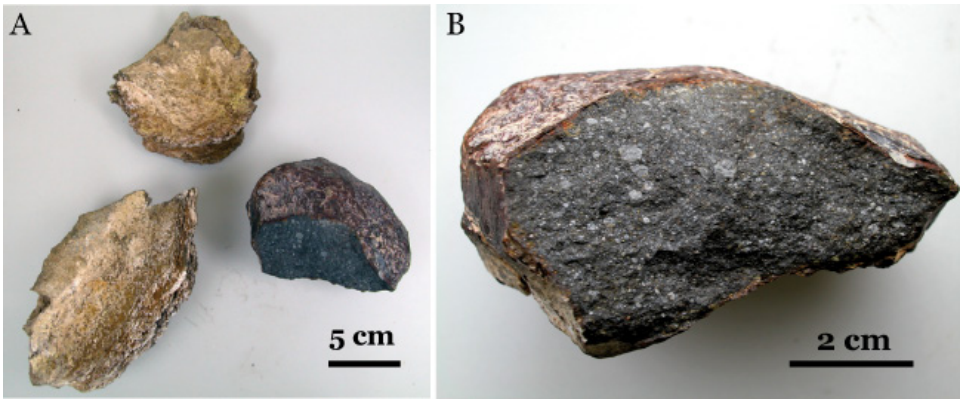


Fig.3.1.1. Photographies (A) de 2 morceaux rouillés et un échantillon bien préservé et (B) vue grossie du morceau bien préservé de la chondrite SAHARA 97096 (échantillons et cliché MNHN).

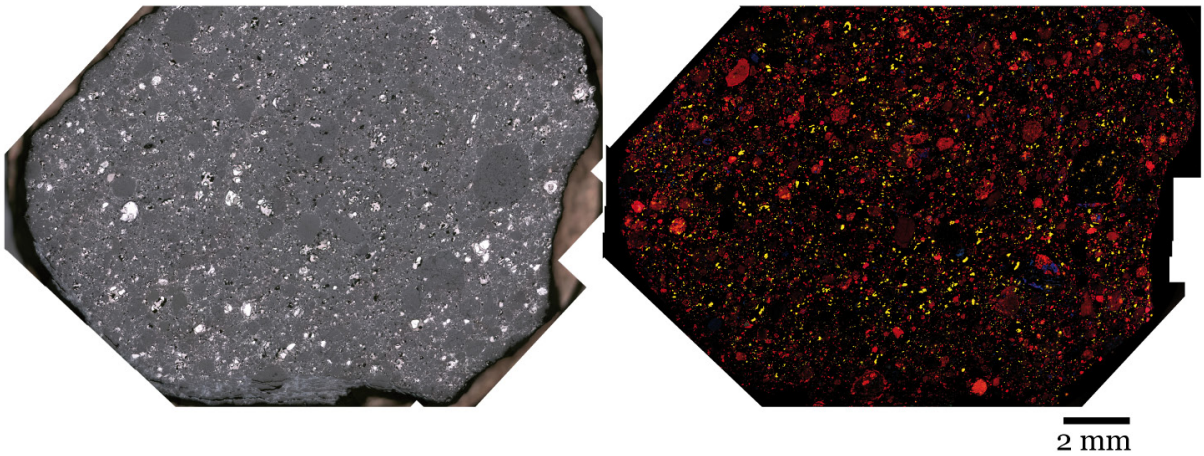


Fig.3.1.2. Photographie au microscope optique et en cathodoluminescente d'une section polie de la chondrite SAHARA 97096. L'oldhamite est caractérisée en luminescence par la couleur jaune-orangée (Keil 1968). Les enstatites apparaissent roses ou bleues selon leur composition chimique. Les photographies en cathodoluminescence ont été réalisées avec l'aide de Marc de Rafélis au laboratoire Biominéralisation et paléoenvironnements de l'université Paris VI.

La chondrite SAH97096 contient des chondres d'enstatite (~60 % du volume total) et des nodules d'opaques (~30%) biens délimités. L'orthopyroxène (enstatite quasi-pure : 0.2 à 2.7 % poids, Grossmann et al. 1998) représente 58 % de la section en volume, 5 % d'olivine, 8 % de verre feldspathique, 4 % de silice, 10 % de kamacite, 0.7 % de taenite, 9 % de troilite, 2 % de niningérite, 1 % d'oldhamite 0.3 % de schreibersite et 1.4 % de perryite selon Weisberg & Prinz (1998). Les sulfures, le métal et les silicates de certains nodules d'opaques sont organisés de façon concentrique. Les zones de matrice fine sont rares et étroites (bandes de 10-20 µm autour de certains chondres) et représentent un petite partie du volume total (de

[2] La cathodoluminescence est l'émission de photons visibles due au bombardement d'un faisceau électronique sur un matériau semi-conducteur (cf. www.jebiomin.upmc.fr/Matos/CATHODO.HTM).

l'ordre de 5%). La kamacite contient une forte quantité de silicium (2.4 % poids, Grossmann et al. 1998).

La présence de chondres et nodules bien délimités, de reliques d'olivine, de nodules concentriques et de zones de matrice fine indique que SAH97096 est une des chondrites à enstatite les moins métamorphisées actuellement connues. L'observation en microscopie Raman de l'organisation structurale de la matière organique dans la matrice d'une série de 9 chondrites à enstatite EH3 et EL3 (Quirico et al. 2011) a montré que SAH97096 était l'une des deux chondrites analysées à avoir subi le moins de métamorphisme. Ces auteurs ont attribué à ces 2 météorites le sous-type pétrographique 3.1-3.4. Par leurs caractéristiques structurales, Komatsu et al. (2010) identifient deux chondrites à enstatite antarctiques moins métamorphisées que SAH97096 : ALHA81189 et Y-691. La première, ALHA81189, n'a pas été préservée de l'altération terrestre (fortement rouillée, grade C de la classification de l'altération des météorites antarctiques[3]), la seconde, dont le degré d'altération n'est pas donné, ne compte que 715 g. Ces deux exemples montrent la grande particularité de la chondrite SAH97096 (et des chondrites appareillées) et l'opportunité que constitue la trouvaille des 28 kg de cette météorite pour l'étude de l'IOM des chondrites à enstatite.

3.2. Démarche

Plus de 17 g d'une partie préservée de la chondrite à enstatite SAH97096 ainsi que 60 g de la partie altérée ont été mis à notre disposition par le Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris. Du fait de sa dispersion dans la matrice fine des chondrites, l'étude de l'IOM est, en général, réalisée sur la matière organique isolée du reste de la roche par dissolution acide des minéraux. Dans cette étude, nous avons cherché à identifier et analyser également la matière organique *in situ*, c'est-à-dire au sein de son environnement minéralogique. Un morceau de la partie préservée a été utilisé pour réaliser une section polie de l'échantillon sans utiliser de résine afin de minimiser les sources de pollution (cf. § 3.4.1.1). Sur cette section, nous avons caractérisé la localisation, l'organisation structurale et la composition isotopique de la matière organique.

La matière organique insoluble a été extraite par Sophie Latouche des deux parties – partie préservée et altérée – de la chondrite. La comparaison des propriétés des IOM provenant de chacune des deux parties a été réalisée (cf. § 3.6.1). Nous avons caractérisé la composition chimique, les caractéristiques moléculaires, l'organisation structurale et la composition isotopique de l'IOM de SAH97096 et réalisé une comparaison détaillée des propriétés de cette IOM avec celles des chondrites carbonées peu métamorphisées (§ 3.6.2).

Les protocoles de mesures, les descriptions et discussions des résultats obtenus sur la matière organique de SAH97096 ont fait l'objet d'un article publié dans la revue *Meteoritics and Planetary Science* (Piani et al. 2012) qui constitue la suite de ce chapitre.

[3] Description des grades : http://curator.jsc.nasa.gov/antmet/amn/weather.htm

Structure, composition and location of organic matter in the enstatite chondrite Sahara 97096 (EH3)

L. Piani[1], F. Robert[1], O. Beyssac[2], L. Binet[3], M. Bourot-Denise[1], S. Derenne[4], C. Le Guillou[5], Y. Marrocchi[6], S. Mostefaoui[1], J.N. Rouzaud[5], A. Thomen[1]

[1]Laboratoire de Minéralogie et Cosmochimie du Muséum, CNRS-MNHN, UMR7202, Case 52, 57 Rue Cuvier, 75005 Paris, France (contact : lpiani@mnhn.fr),

[2]Institut de minéralogie et de physique des milieux condensés, UMR 7590, CNRS-UPMC, Campus Jussieu, 4 place Jussieu - 75005 PARIS, France.

[3]Chimie ParisTech, Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, CNRS, UMR 7574, ENSCP, 11 rue Pierre et Marie Curie 75231 Paris cedex 05

[4]BioEMCo, CNRS-UPMC, UMR 7618, 4 place Jussieu, 75252 Paris, France.

[5]Laboratoire de Géologie de l'Ecole normale supérieure, CNRS-ENS, UMR 8538, 24 Rue Lhomond, 75231 Paris, France.

[6]Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - Nancy Université, CNRS, UPR 2300, 15 Rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandœuvre-lès-Nancy, France.

Abstract

The insoluble organic matter (IOM) of an unequilibrated enstatite chondrite Sahara97096 has been investigated using a battery of analytical techniques. As the enstatite chondrites are thought to have formed in a reduced environment at higher temperatures than carbonaceous chondrites, they constitute an interesting comparative material to test the heterogeneities of the IOM in the Solar System and to constrain the processes that could affect IOM during Solar System evolution.

The Sahara97096 IOM is found *in situ*: as sub-micrometer grains in the network of fine-grained matrix occurring mostly around chondrules and as inclusions in metallic nodules, where the carbonaceous matter appears to be more graphitized. IOM in these two settings has very similar $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$; this supports the idea that graphitized inclusions in metal could be formed by metal catalytic graphitization of matrix IOM.

A detailed comparison between the IOM extracted from a fresh part and a terrestrially weathered part of Sahara97096 shows the similarity between both IOM samples in spite of the high degree of mineral alteration in the latter.

The isolated IOM exhibits a heterogeneous polyaromatic macromolecular structure, sometimes highly graphitized, without any detectable free radicals and deuterium-heterogeneity and having mean H and N isotopic compositions in the range of values observed for carbonaceous chondrites. It contains some sub-micrometer-sized areas highly enriched in ^{15}N ($\delta^{15}N$ up to 1600‰).

These observations reinforce the idea that the IOM found in carbonaceous chondrites is a common component widespread in the Solar System. Most of the features of Sahara97096 IOM could be explained by the thermal modification of this main component.

3.3. Introduction

Insoluble organic matter (IOM) constitutes the major part of the carbon found in various primitive objects of the solar system such as carbonaceous chondrites or interplanetary dust particles (IDP). Acid treatments (HF-HCl) are commonly used to isolate the IOM from meteorites by dissolving most of the minerals. The chemical, macromolecular and isotopic compositions of the IOM have yielded new constraints on the origin and formation mechanisms of this IOM (*e.g.*, Robert and Epstein 1982; Kerridge et al. 1987; Alexander et al. 1998, 2007; Binet et al. 2004a, 2004b; Cody et al. 2008; Remusat et al. 2005, 2006, 2010; Bonal et al. 2006, 2007; Busemann et al. 2006, 2007; Gourier et al. 2008; Quirico et al. 2009; Derenne and Robert 2010, Duprat et al. 2010). However, some important issues are still debated in the literature, namely: (1) did the IOM originate from the circum-solar (*e.g.*, Remusat et al. 2007) or from the interstellar medium (*e.g.*, Busemann et al. 2006)? (2) Does a common precursor exist for the IOM present in a wide variety of primitive materials (*e.g.*, Quirico et al. 2009; Alexander et al. 2007)? (3) What is the influence of parent body processes on the evolution of the IOM (*e.g.*, Hanon et al. 1998; Yabuta et al. 2007; Quirico et al. 2009; Alexander et al. 2010; Remusat et al. 2010)?

It seems likely that some answers to these open issues may be found in looking at new, non-carbonaceous chondrite groups having distinct formation and evolutionary contexts. Since enstatite chondrites were formed in environments quite distinct from those of the carbonaceous chondrites (in terms of temperature and oxygen fugacity), the aim of the present study is to determine the macromolecular structure, the chemical and isotopic compositions of their IOM. The comparison with IOM from carbonaceous chondrites may bring new information on the nature and distribution of organic carbon in the solar system at the time of parent body accretion.

In previously published papers, the IOM from enstatite chondrites was compared to the IOM from carbonaceous chondrites on the basis of their chemical and/or isotopic compositions (Yang and Epstein 1983; Deines and Wickman 1985; Busemann et al. 2007; Alexander et al. 1998, 2007; Cody et al. 2008). In the present paper, the organic matter isolated from one of the most primitive enstatite chondrites (Weisberg and Prinz 1998), Sahara 97096 (hereafter SAH97096), is investigated by a battery of analytical techniques. This organic matter is considered to be the least subjected to post-accretion parent body metamorphism in enstatite chondrites, as petrologic type 3.1-3.4 was recently assigned to SAH97096 by comparing the signal from its IOM with Raman spectroscopy to IOM from different EH3 and EL3 (Quirico et al. 2011).

Different techniques were used to study whole rock polished sections and isolated IOM: (1) *in situ* observations of the polished sections were done by reflected light optical microscopy, scanning electron microscopy (SEM) and electron probe micro-analysis (EPMA), (2) hydrogen, carbon and nitrogen elemental composition of the IOM was measured by thermal conductivity - gas chromatography, (3) macromolecular properties of the IOM were documented by Curie-point pyrolysis coupled with gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) analysis and electron paramagnetic resonance (EPR), (4) structural organization of the IOM was documented by Raman microspectroscopy, (5) visual observation of the structural organization at the nanometer scale was achieved by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and (6) isotopic and elemental distributions were imaged by secondary ion mass spectrometry (SIMS).

Some specific questions related to enstatite chondrites were investigated in this study, namely: *(i)* Is there evidence for any textural relationships between the organic matter and surrounding minerals? *(ii)* What are the structural, macromolecular and isotopic similarities and differences between the IOM from enstatite and carbonaceous chondrites? *(iii)* Is the enstatite chondrite IOM chemically and isotopically homogeneous? *(iv)* Are any heterogeneities in the IOM related to the petrographic location of the carbonaceous matter in the rock?

We will show in this paper that the IOM from the enstatite chondrite SAH97096 is comparable in many respects to the IOM isolated from the thermally processed carbonaceous chondrites. It is located in the fine grained matrix and as inclusions within metal nodules. Although the structural organisation is different, no isotopic differences were observed between the organic matter present in matrix and in metal. The IOM also contains small areas ($\leq$ 300 nm^2) significantly enriched in ^{15}N. Thus it seems that IOM was a common compound in the inner solar system, *i.e.* where chondrites formed. The observed variations in the molecular structures or in the chemical compositions of the disordered IOM isolated from various classes of meteorites can be simply accounted for by variations in their accretion or metamorphism temperatures.

3.4. Experimental

This study focused on the organic matter of SAH97096, an enstatite chondrite found in 1997 in the Sahara (country unknown). The meteorite (2.52 kg) and its pairing group weighing ~ 28 kg were classified as EH3 on the basis of their petrography (firstly by M. Bourot-Denise in Grosmann 1998 and by Weisberg and Prinz 1998). Two fragments of the meteorite – one from the outer part exposed to the terrestrial weathering and one from the fresh inner zone of the rock– were used to provide information on the effects of the terrestrial alteration on the IOM structures and compositions. The weathered part (60 g) is a rusty powder while the pristine part (17 g) from the inner zone is a solid rock with no visible alteration at the naked eye. Both fragments and polished sections were provided by the MNHN Paris. Sample preparation and analytical procedures are described below and summarized in the flow chart reported in Fig.3.4.1.

Techniques	Abbreviations
H, C, N elemental analysis	H, C, N
Curie Point pyrolysis coupled with Gas chromatography Mass spectrometry	Flash pyrolysis
Raman microspectrometry	Raman
High resolution transmission electron microscopy	HRTEM
Electronic paramagnetic resonance	EPR
NanoSIMS imaging session 1, 2 or 3	NanoSIMS #1, 2 or 3
Optical reflection microscope	Optic
SEM/EDX mapping	SEM
Electron probe micro-analysis	EPMA

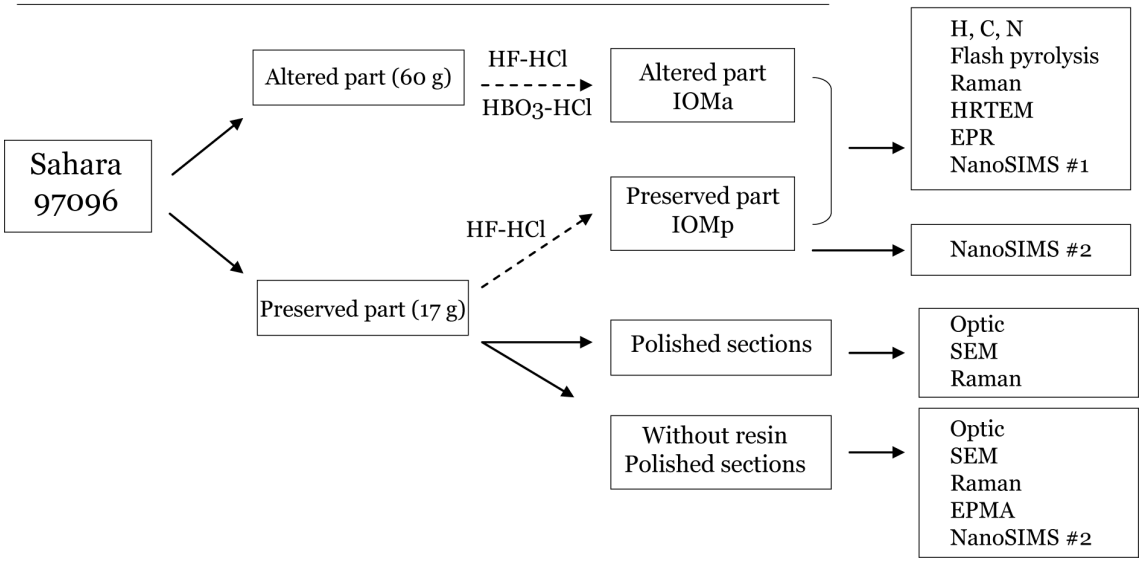


Fig.3.4.1. Flow-chart of the experimental process with links toward the related method paragraphs.

3.4.1. Whole rock preparation and *in situ* analyses

3.4.1.1. Sample preparation

The fresh part of SAH97096 was used to perform *in situ* observations and analyses. Polished sections from the MNHN collection were used for optical observations and Raman spectroscopy measurements. In order to avoid the problem of hydrogen and nitrogen contamination introduced during polishing due to epoxy and lubricant, we prepared a "special" rock section for isotopic measurements. This section was cut and polished under alcohol with diamond spray (but without using epoxy) as follows : (1) a slice of the pristine part of SAH97096 (around one square centimeter with a thickness of ≈ 2 millimeter) was glued with Canada balsam over a mounting (Fig.3.4.2 a) to be polished successively with 3, 1 and 0.25 µm diamond spray using exclusively alcohol instead of a common lubricant, (2) the polished slice was unstuck by heating and fixed with spackle to an aluminum support as shown on the Fig.3.4.2 b, (3) the conductive connection between the sample and the aluminum support was provided by a link made with silver paint (Fig.3.4.2 c), (4) the assemblage was finally coated with 20 nm of gold.

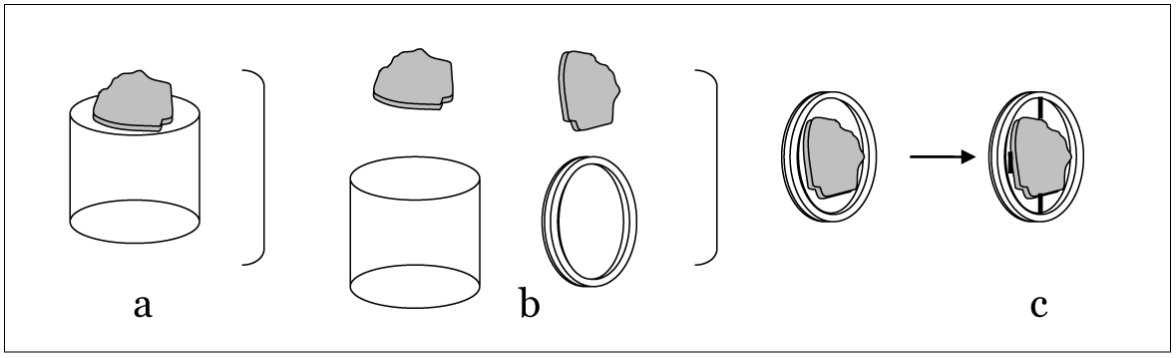


Fig.3.4.2. (a) The sample was pasted over a support for polishing; (b) it was unstuck and fixed on an aluminium disk with an aluminium ring, (c) silver paint permits to avoid the charging effects.

After NanoSIMS analyses and before SEM, Raman microscopy and EPMA, the section was re-polished with the 1 and 0.3 μm Al_2O_3 polishing powder to remove the possible diamond grains trapped in the porosity of the section and some metal oxidation, which might be created by the fine polishing under alcohol. The obtained polished surface is rougher and large holes appear within the chondrules.

3.4.1.2. Distribution and structure of the organic matter in SAH97096

The polished sections of SAH97096 were first documented by optical microscopy. SEM was used to produce backscattered electron (BSE) images –with a 20 kV accelerating voltage, a 10 nA electronic current and a working distance of ~8 or ~39 mm. Energy-dispersive X-ray spectrometry (EDS) was used to map the elemental composition of the different areas of the samples to provide indications on their chemical composition with a spatial resolution of ~1 μm.

The sub-micrometric grain size and/or low concentration of this organic matter within the mineral matrix preclude its detection by conventional techniques. An alternative is Raman microspectroscopy which is extremely sensitive to aromatic carbon phases, allowing the mapping of the organic matter within the matrix at a micrometric scale. Raman microspectroscopy mapping, either point by point or in dynamic line-scanning mode, was performed on different polished sections of SAH97096 (including the epoxy-free section) using a Renishaw inVia Raman Microspectrometer (IMPMC Paris). All analyses were obtained with an argon laser (514.5 nm; Laser Physics) focused through a Leica DMLM microscope with a 50x or 100x objective (numerical aperture = 0.75 or 0.85 respectively) yielding a lateral spatial resolution of ~ 1 μm with a ~1 mW laser power at the surface of the sample; for technical details regarding Raman mapping see Bernard et al. (2008). After map acquisition, each spectrum was compared with a reference spectrum to build a false-colour map using a direct classical least squares component (DCLS) analysis method provided by the Renishaw software "Wire 3.2". Long time acquisition spectra measured *in situ* for enstatite, graphite and in isolated IOM for disordered organic matter were used as reference spectra. A correlation index was calculated indicating the degree of similitude between complete similitude (correlation index = 1) and the total absence of similitude (correlation index = 0). If the correlation index with a given reference spectrum was higher than 0.7, the color representing the phase was given to the pixel. The majority of the maps were done in the range of wavelength going from 900 to 2900 cm^{-1}: only the organic matter bands (at

about 1350 and 1600 cm^{-1}) and the major enstatite signal band (at ~ 1100 cm^{-1}) were recorded. The uncolored pixels correspond to phases that are poorly Raman active or that have no Raman bands in the spectral window used for mapping – mainly metal and sulfides. Most of these phases were identified with other techniques (SEM or optical microscopy). Moreover, possible effects of polishing on the structure of the disordered organic matter in the matrix were investigated by measuring some spectra of pristine organic matter located beneath transparent enstatite minerals following Beyssac et al. (2003b). No structural difference was observed between spectra from organic matter located beneath the enstatite or at the surface of the polished section, confirming the lack of polishing effects on the structure of such very disordered carbonaceous material.

The abundance of carbon dissolved or present as sub-micrometer inclusions within the Fe-Ni phases was measured with a CAMECA SX-100 electron microprobe (UPMC Paris). Two electron beam conditions were used: an accelerating potential of 15 kV and a current of 10 nA to analyze Co, Ni, Si, Fe and accelerating potential of 10 kV and a current of 300 nA to analyze Cr, P, S and C. Three NIST reference materials were used as standards of metal: SRM 665, 661 and 664 containing respectively 0.008, 0.39 and 0.87 weight percent of carbon. Again these samples were polished without epoxy, mounted over an aluminium support and gold-coated. In these conditions, the possible sources of carbon contamination are minimized for the reference materials as they were for the meteorite polished section. The results for the standards are given in Table 3.1 and discussed in the results section of the article (cf. §3.5.1).

Sample	Wt.% C [a]	Wt.% C measured	Standard Deviation	N [b]
SRM 665	0.008	0.82	± 0.18	16
SRM 661	0.39	1.43	± 0.27	4
SRM 664	0.87	1.57	± 0.52	12
Kamacite		0.76	± 0.09	22

(a) from NIST database
(b) N stands for the number of measurements

Table 3.1. Carbon abundance measured by EPMA in three NIST reference materials and in 22 Fe-Ni metal grains in Sahara 97096.

3.4.1.3. Isotopic analysis of the organic matter in SAH97096 whole rock

Nitrogen and carbon isotopic compositions and C, H, N and Si distributions were imaged and quantified by NanoSIMS 50 analyses on the polished section (without resin) previously studied by optical microscope. The NanoSIMS analytical conditions are similar to the ones of the second IOM session (see below in section 3.4.2.3), but performed on a 15 x 15 μm^2 surface divided into 128 x 128 pixels with a 6 pA primary ion beam (~250 nm) after 10 minutes of presputtering at 12 pA over a surface of 18 x 18 μm^2. This procedure, along with a relatively low primary current, permits to obtain a reasonable counting statistic for $^{12}C^{15}N^-$ for the total image *i.e.* with a statistic error of ≤ 2 ‰ for the $^{15}N/^{14}N$ ratio. The number of cycles depends on the images and varied from 100 to 350.

3.4.2. The Insoluble Organic Matter

3.4.2.1. Isolation of the IOM

After extraction of soluble compounds in water and organic solvents, the IOM was isolated from SAH97096 using the standard HF/HCl treatment (Gardinier et al. 2000). IOM isolated from the weathered sampled was subjected to HBO_3/HCl (0.9N/6N, 2:1 ratio by volume, 3hr at room temperature) in order to dissolve fluorides formed during the acid treatment. Thereafter, the IOM isolated from the preserved and altered parts of SAH97096 are referred to as IOMp and IOMa, respectively (subscripts p and a stand for *preserved* and *altered*).

3.4.2.2. Bulk and molecular analysis of the IOM

The elemental concentrations were determined by gas chromatography with a thermal conductivity detector (for H, C, N) and by ionometry for F at the SGS MULTILAB laboratory and the Analysis Central Centre of the CNRS (France).

The IOM was pyrolyzed through 650°C Curie-point pyrolysis by a Fisher 0316 M pyrolyser coupled with a GC-MS. The GC-MS used was a Hewlett Packard HP 5890 N gas chromatograph and Hewlett Packard HP 5973 mass spectrometer with electron energy 70 eV, ion source temperature 120°C, scanning from 40 to 650 a.m.u., 2 scan/s. Helium was used as carrier gas. The temperature of the GC oven was raised from 50°C to 300°C at 4°C.min^{-1}. A fused silica capillary column RTX-5sil MS (30 m x 0.25 mm internal diameter x 0.5 µm film) was used to separate the products of pyrolysis. Compounds were identified by GC-MS based on mass spectra, GC retention times, and comparison with library mass spectra.

The EPR measurements were carried out with a Bruker Elexsys E500 spectrometer (Chimie ParisTech, Paris) operating at a microwave frequency ~9.4GHz. The measurements were performed at room temperature and atmospheric pressure conditions. EPR allows the identification of species having unpaired electron spins like *e.g.* organic radicals or ferromagnetic minerals.

Point analyses on the IOM by Raman microspectroscopy were performed using the configuration described in § 3.4.1.2.

Transmission Electron Microscopy (TEM) images were acquired on a JEOL 2011 operating at 200kV and using a LaB_6 filament (UPMC Paris). The IOM powder was dispersed in ethanol on TEM grids covered by a lacey amorphous carbon films. HRTEM images were taken from the thinnest edges of the particles, across holes of the carbon film. The structural organization was directly imaged by using the "high resolution" mode (300-600 kx magnification, resolution of about 0.144 nm). In these images, each fringe represents the edge-on profile of a polyaromatic layer.

3.4.2.3. Isotopic analyses of the IOM

The hydrogen and nitrogen isotopic composition and the hydrogen, carbon, nitrogen and silicon distributions of the IOM were imaged and quantified by scanning ion imaging at high mass resolution with the NanoSIMS 50 (MNHN Paris). We performed these analyses on aliquots from the pristine and weathered fractions of SAH97096 (IOMp and IOMa) as well as on two terrestrial kerogens (a type I from the Green River Shale formation and a type III coal) used as reference samples. All samples were pressed in gold foils. We had three different sessions of analyses with a 16 keV Cs^+ primary ion beam. Each session consists of a

set of ion images recorded during the same period with the same analytical conditions. For the three sessions, the type III kerogen was used as standard. This standard was measured regularly (bracketing at least each two ion images of the samples). The type I kerogen was used only in the first session. Data processing of the NanoSIMS images was performed with the L'IMAGE software package (Larry Nittler, Carnegie Institution Washington).

The errors given for the isotopic ratios include the statistical ion counting error and the reproducibility on the type III kerogen standard. The statistical ion counting error corresponds to the square root of the number of counts for each analysis (Poisson error) and the reproducibility corresponds to the standard deviation of the measured isotopic ratios for the kerogen III over one session. All the error bars are given at 2σ.

Session #1 was conducted on both IOMa and IOMp by coupling multi-collection to magnetic peak switching in three steps having three distinct magnetic fields. The D/H ratio, $^{15}N/^{14}N$ ratio and H-, C-, N-elemental distributions were measured in the same analytical session in order to observe possible relations between hydrogen and nitrogen isotopic anomalies, often observed in IOM from carbonaceous chondrites (Busemann et al. 2006; Thomen et al. 2009). The ions measured for each magnetic field were: H^- and D^- on the detectors 1 and 2 with the first magnetic field, $^{12}C^{14}N^-$ and $^{12}C^{15}N^-$ on detectors 4 and 5 with the second magnetic field and $^{13}C^-$ and $^{13}CH^-$ on the detectors 2 and 3 with the third magnetic field. In order to separate the major interferences ($^{13}C^-$ from $^{12}CH^-$ and $^{13}C^{14}N^-$ from $^{12}C^{15}N^-$), the mass resolution power of the machine defined by $MRP_{cameca} = 0.25 \cdot R \cdot \Delta M_{10\text{-}90}$, where R is the radius and $\Delta M_{10\text{-}90}$ is the mass span of 80% of the peak flank, see Fletcher et al. (2008) for details, was up to 8500. A 10-15 minutes pre-sputtering was done with a ~ 125 pA primary beam on a 25 x 25 μm² surface to eliminate superficial contamination and to approach the sputtering steady-state regime. Then, a primary ion beam of ~ 50 pA giving on a spatial resolution of ~ 500 nm was swept over a surface of 20 x 20 μm² divided into 256 x 256 pixels. The time of measurement per pixel in one cycle was 1 ms and each image is constituted of 80 cycles to obtain a satisfying number of counts for D^-. Using these parameters, the time to obtain one ion image was 7 hours. For this session the reproducibility for the isotopic ratios in the terrestrial standard, the type III kerogen, is given in Table 3.2. Isotopic composition are reported as ratios and/or as delta values, δD, $\delta^{15}N$ and $\delta^{13}C$, representing the deviation from the terrestrial reference values in part per thousand. The terrestrial reference values are standard mean ocean water for hydrogen ($D/H = 155.76 \times 10^{-6}$), the marine carbonate standard Pee Dee Belemnite for carbon ($^{13}C/^{12}C = 1.2375 \times 10^{-2}$) and atmospheric air for nitrogen ($^{15}N/^{14}N = 3.6765 \times 10^{-3}$).

Session	D^-/H^-			$C^{15}N^-/C^{14}N^-$			$^{13}C^-/^{12}C^-$		
	Repro	IMF	N	Repro	IMF	N	Repro	IMF	N
#1	± 4.1 %	0.75	17	± 3.7 %	1.02	17	---	---	---
#2	---	---	---	± 1.6 %	1.00	25	± 1.9 %	1.03	8

Table 3.2. Reproducibility (Repro) at 2σ (*i.e.* twice the ratio of the standard deviation to the mean of the N measured isotopic ratios) and Instrumental Mass Fractionation (IMF) for the type III kerogen used as a standard for the NanoSIMS imaging; $IMF = R_{Measured} / R_{known}$ (with R the isotopic ratio).

Session #2, where the IOM and the whole rock were analyzed (see the section 3.4.1.3), was performed with the aim of improving the precision on the nitrogen isotopic ratios and searching for possible relations between ^{15}N-enrichments and elemental silicon. Ions collected by muticollection on the 5 electron multiplier detectors were $^{12}C^-$ (detector #1), $^{13}C^-$

or $^{12}CH^-$ depending on the analysis (detector #2), $^{12}C^{14}N^-$ (detector #3), $^{12}C^{15}N^-$ (detector #4) and ^{28}Si (detector #5). For this session, the mass resolution power (MRP_{cameca}) for $^{12}C^{14}N^-$ was around 10,000. A 12 pA primary ion beam (~ 300 nm of diameter) was swept on 20 x 20 µm² surfaces and each surface was imaged 150 times (around 3 hours of measurement). Since the spatial homogeneity of the D/H distribution was observed during the first session, the H^- and D^- were not measured during this second session. The use of a single magnetic field drastically reduced the time of analyses for session #2 in comparison with the session #1. For this session #2, the reproducibility on the terrestrial standard (the type III kerogen) was ± 1.6 % for the $^{15}N/^{14}N$ ratio (c.f. Table 3.2).

The data processing employed to quantify the H^-, C^- and N^- variations in the images for session #1 and #2 is described below. For each image, only the last 10 to 50 cycles were used to insure that the extraction steady state is obtained for all ion yields. The H/C and N/C ratios for each image were corrected for instrumental mass fractionation using the kerogen analyses. Then, the part of the image containing the carbonaceous matter was divided into regions of interest (ROI) having approximately the size of the primary beam. Finally, histograms of frequency were calculated containing the values of all the ROI of a same sample.

Session #3 was performed to test the validity of our observations of small ^{15}N-rich anomalies in the IOM. Because the $^{12}C^{15}N^-$ used to measure the $^{15}N/^{14}N$ ratio is under abundant, it is highly exposed to isobaric interferences. Ignoring the $^{13}C^{14}N^-$ interference that is clearly resolved at our mass resolving power, the major interference at 27 amu is the boron oxide ion $^{11}B^{16}O^-$; the mass resolution power ($M/\Delta M$ where ΔM is the mass difference between $^{11}B^{16}O^-$ and $^{12}C^{15}N^-$) required to separate $^{11}B^{16}O^-$ from $^{12}C^{15}N^-$ is theoretically 6600. Following the protocol proposed by Thomen et al. 2010, we measured $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$ and $^{11}B^{18}O^-$ distributions in the IOM with the 5.8 pA Cs^+ primary ion beam over 20 x 20 µm² surfaces and each surface was imaged 110 times with a mass resolution power (MRP_{cameca}) of 10,000-12,000. No correlation was found between the $^{15}N/^{14}N$ ratio and the $^{11}B^{18}O^-$ rich areas. This observation excludes the possibility that any of the ^{15}N anomaly could be caused by the boron oxide isobaric interference.

3.5. Results

3.5.1. Organic matter occurrences within SAH97096

Using optical microscopy in reflected light and SEM-EDX imaging on the polished sections of SAH97096, we observed the main mineral assemblages reported from other unequilibrated enstatite chondrites (*e.g.*, Keil 1968). The meteorite consists of an assemblage of enstatite chondrules, chondritic fragments and opaque nodules with a fine grained matrix filling the interstices. Rubin et al. (2009) distinguished three distinct types of matrix in EH3 chondrites consisting of: (1) metal, sulfides and phosphides in coarse fragments and polycrystalline assemblages, (2) coarse-grained silicate assemblages and (3) a fine-grained component enriched in volatile elements with sub-micrometric grains. These distinct types of matrix are present in SAH97096. The fine-grained matrix is mainly located around the chondrules. As this article is focused on the IOM, we considered the fined-grained matrix as the most promising area for containing such IOM grains and it will be termed “matrix” in the following.

The main crystalline phases in SAH97096 are near pure enstatite, silicon-rich kamacite, nickel-poor troilite, feldspathic glass, SiO_2, Mg-olivine, other sulfides like niningerite (Fe,Mg,Mn)S, oldhamite CaS, daubreelite $FeCr_2S_4$, sphalerite (Fe,Zn)S, djerfisherite $(K,Na)_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$, the silicide perryite $(Ni,Fe)_5(Si,P)_2$, and the phosphide schreibersite $(Fe,Ni)_3P$. The chondrules consist mostly of enstatite phenocrysts in a mesostasis of plagioclase-like composition. We observed poikilitically enclosed forsteritic olivine in some enstatite chondrules. Sulfides are either associated with kamacite in nodules or isolated in the matrix. Schreibersite is found as inclusions in the different types of sulfides, in the metal and isolated in the matrix. The perryite is mainly imbricated with troilite in association with metal. Nodules are often a complex association of troilite-perryite, kamacite, sulfides and various inclusions. Note that the petrographic description holds only for the pristine part of SAH97096, the corresponding textures of the altered part being barely recognizable.

SAH97096 exhibits localized shock features (molten metal and sulfide veins, melt pockets etc.). Quirico et al. (2011) proposed a S3-4 shock degree based on criteria defined for enstatite chondrites by Rubin and Scott (1997). For the following *in situ* observation and analysis, we chose areas with no apparent shock features.

As found in previous studies on enstatite chondrites (Weisberg and Prinz 1998; Rubin et al. 2009), we located the IOM at two main locations in SAH97096.

Location 1 The organic matter was found as intimately mixed with silicates, sulfides and phosphides and located within the matrix areas, mainly occurring as thin rinds (10-30µm) around chondrules (Fig.3.5.3). Raman microspectroscopy was used for the mapping of the organic matter within the matrix at a micrometric scale.

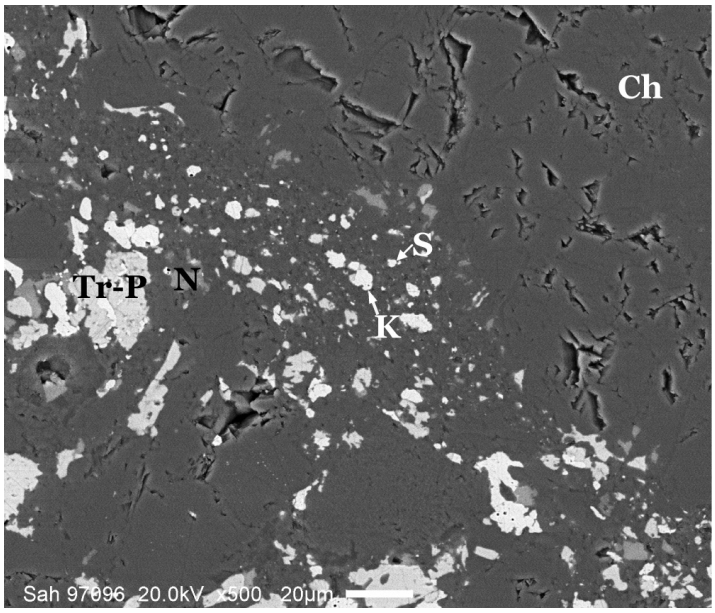


Fig.3.5.3. SEM picture of the fined grained matrix located around a chondrule (Ch) and composed of silicates (S), kamacite (K), sulphides (Tr: troilite, O: oldhamite, N: niningerite), schreibersite (Sch) and perryite (P).

Among the other phases contained in SAH97096, only enstatite has a well defined Raman signature. Opaque phases like sulfides, kamacite, schreibersite and perryite are weakly Raman active (cf. Fig.3.5.4), but their identification was done easily with optical and scanning electron microscopes. In the Raman maps, the first order vibration bands (D and G bands) of the disordered carbonaceous matter are clearly observed all over the largest matrix

areas. At the scale of the Raman analysis, IOM is widespread in the matrix and between chondrules, chondrule fragments and opaque nodules. Fig.3.5.4 shows one of these Raman maps along with spectra of disordered IOM in matrix area, graphitized IOM inclusion within metal and some representative spectra of minerals. The spectra of minerals were recorded with higher laser intensity (x 3) and a longer acquisition time (x 5) than used during the map acquisition. Subtle variations in the width of the IOM Raman bands and more generally in the shape of the Raman spectra of IOM among all the spectra in the map could be observed, suggesting that minor structural variations of the IOM occur at the Raman scale of observation (µm). Additionally, the Raman spectra obtained for the IOM are similar to those measured in SAH97096 (Quirico et al., 2011) confirming the structural homogeneity at the Raman scale. Some rare occurrences of more organized IOM with spectra close to the spectra of graphitized IOM in metal are observed. All these occurrences seem to be spatially linked with metal or sulfide.

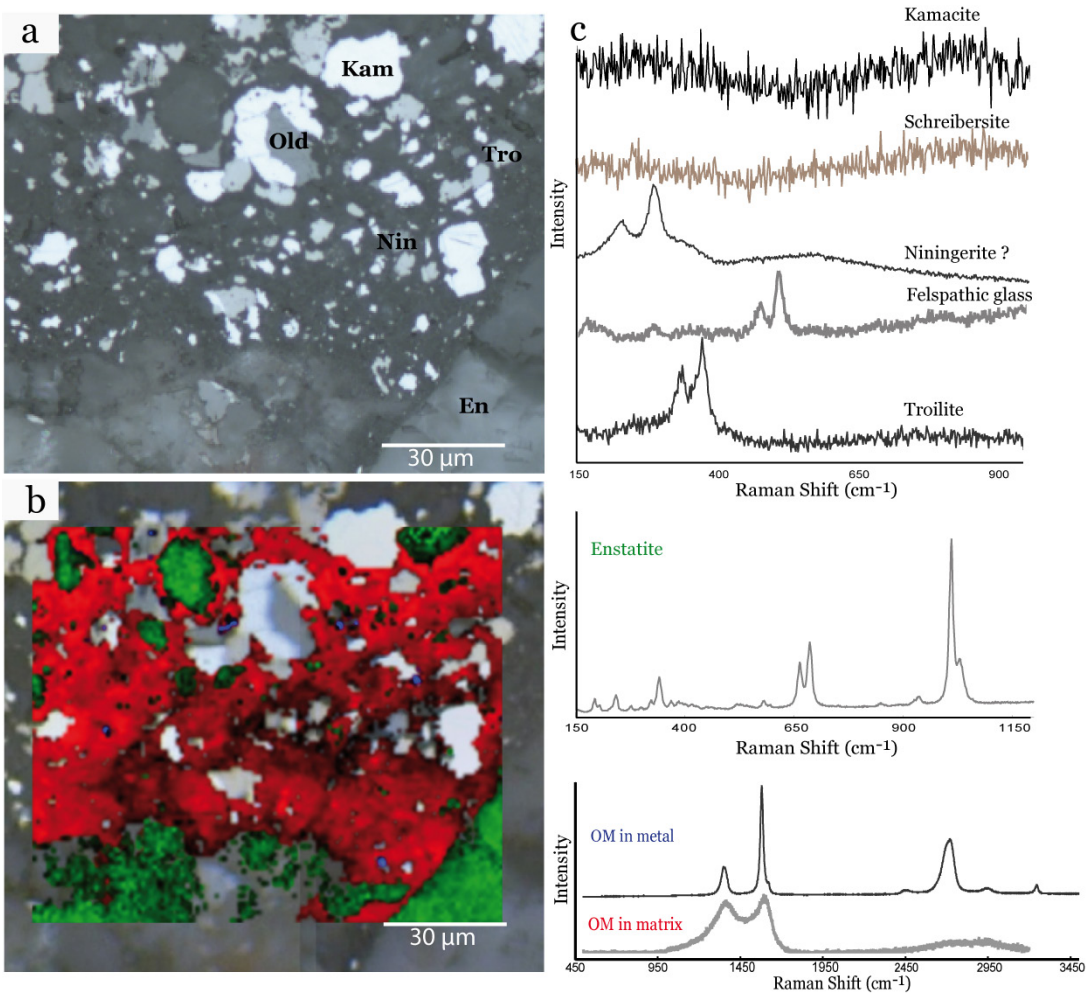


Fig.3.5.4. (a) Optical microscopy image and (b) the corresponding Raman map of a matrix area of Sahara 97096 showing the location of the organic matter (red or blue) and the enstatite (green). Green pixels characterize enstatite by the presence of the main vibrational band of the enstatite at ~1010 cm^{-1}, blue pixels the presence of graphitized organic matter with a sharp and intense vibrational band at 1600 cm^{-1} and weak defect bands, and red pixels the presence of disordered organic matter with large vibrational bands having a similar intensity (1350 and 1600 cm^{-1}). Graphitized organic matter (blue pixels) is found next to metal or sulfides. (c) Representative Raman spectra of different mineral phases in Sahara 97096. The Raman spectrum of the organic matter inclusion in metallic nodules is compared

with an organic matter spectrum obtained in the fine grained matrix: organic matter in metal shows a highly graphitized structure compared to that of matrix organic matter.

Location 2 The other host for the organic matter is the metal and metal-sulfide nodules and was first mentioned in SAH97096 by Weisberg and Prinz (1998). Such occurrences were already studied in some other enstatite, ordinary and carbonaceous chondrites (Rubin and Keil 1983, Mostefaoui et al. 1998, 2000, 2005) and in primitive achondrites (Charon et al. 2009, 2010). In the St Marks enstatite chondrite, graphite was found showing book-like morphology (*i.e.* with well stacked sheets, like the pages of a closed book) in association with metal, silicates or troilite (Mostefaoui et al. 2005). Such book shaped morphology of graphite is found exclusively in silicates in the Abee enstatite chondrite breccia. In SAH97096, we did not find this book shaped graphite but spherulitic or granular graphite-like and rarer lamellar graphite-like inclusions within the kamacite or, to a lesser part, within the troilite-perryite assemblages. The largest occurrence of graphitized carbon found in metal (diameter ~ 25 μm) is shown in a back scattered electron (BSE) picture (Fig.3.5.5a). Two other graphitized carbon inclusions are shown on secondary electron pictures (Fig.3.5.5b and 5c). In the SEM pictures of the resin-free polished section, which correspond to a total area of ~ 6.5 mm^2, we observed 51 metallic nodules with a diameter ≥ 100 μm. The largest diameter reaches 500 μm. Eleven of these nodules, which present an assemblage of kamacite, troilite and perryite and schreibersite, contain visible graphitized inclusions in the kamacite. Two nodules possess inclusions within their troilite-perryite imbrications. Considering the mean size of the inclusions (1-2 microns) and the fact that only a cross section of each nodule is visible on the polished section, it is plausible that each nodule in SAH97096 contains such inclusions of graphitized material. Raman microspectroscopy on the graphite-like inclusions indicates that this material is highly graphitized, with an intense and very sharp G band and low intensity D_1 and D_2 bands (Fig.3.5.4). All the spectra were analyzed at the surface of the polished section as the surrounding kamacite is highly opaque and does not allow for measuring graphite at depth within the thin section thickness. As shown in Mostefaoui et al. (2000) and Ammar et al. (2011), the polishing could induce structural defects to graphite inclusions and because the laser does not penetrate in the black carbon, Raman spectroscopy is highly sensitive to the surface defects. Therefore, the defect bands may be an artefact introduced by the polishing.

EPMA was used to obtain a semi-quantitative estimate of the concentration of carbon dissolved or present as submicrometer-inclusions in the metal of the nodules. The carbon concentration obtained for 22 different analyses on 16 different nodules were compared to the three NIST metal analyses (Table 3.1). Of the 16 nodules, only 7 have visible organic inclusions. Using the regression line obtained from the NIST references and taking the standard deviation of each reference into account, we calculated the C concentration for each analysis in the metal. With a carbon concentration of -0.08 ± 0.52 wt.%, the kamacite contains virtually no carbon. Only 4 of the 22 metal analyses give a carbon concentration higher than the lowest carbon concentration of the NIST references (0.08 wt.% of C). There is no correlation between the presence of visible organic inclusion and the C concentration of the kamacite.

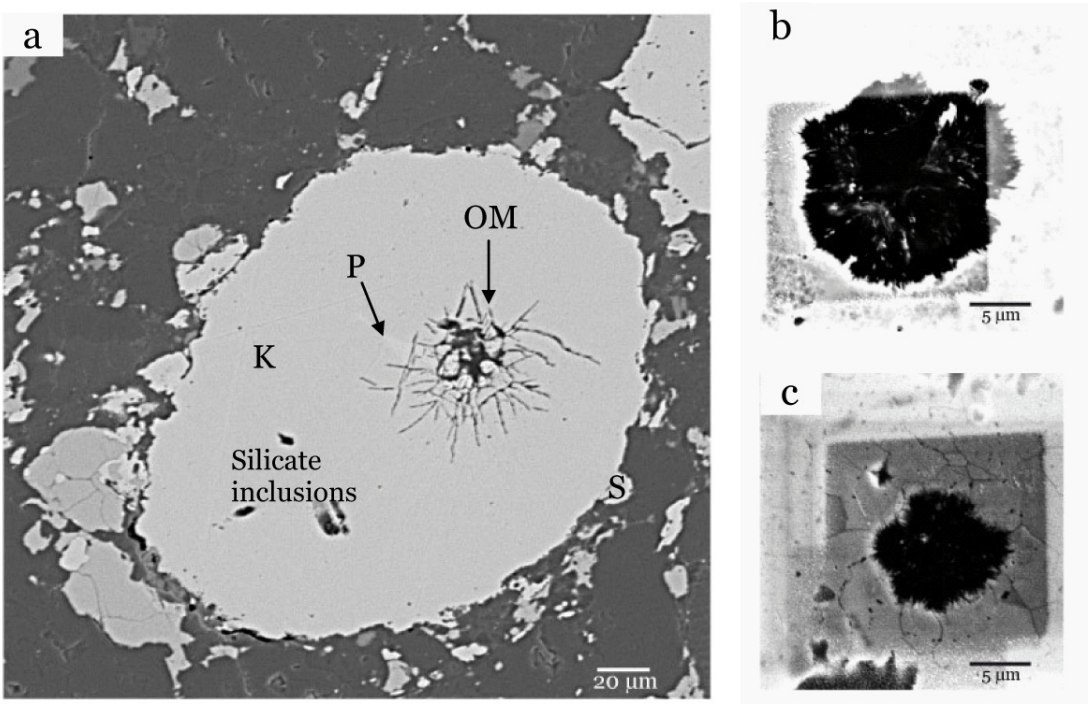


Fig.3.5.5. SEM images of graphitized carbon inclusions in metal: (a) BSE image of a kamacite (K)-perryite (P)-schreibersite (S) nodule, (b) and (c) two spherulitic graphitized inclusions in metal (the grey squares on (b) and (c) are due to the NanoSIMS imaging).

3.5.2. Isotopic and elemental distributions of the *in situ* IOM imaged with the NanoSIMS

Isotopic and elemental NanoSIMS imaging was performed in similar types of locations – matrix and metallic nodules – where the IOM was detected on the resin-free polished section. The N and C isotopic values of the IOM for each image are given in Table 3.3. The 15 x 15 µm² NanoSIMS images of the matrix show the distribution of the IOM: it appears as isolated micro- to sub-micrometer sized grains enriched in C, H and N. NanoSIMS images of the carbon and silicon in the matrix are shown in Fig.3.5.6a and 6b. These small grains could not be isotopically distinguished from one another considering the error bar; thus the isotopic values given in Table 3.3 stand for average values of the IOM in the image. Within error, the $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios are the same for the IOM in all the different matrix areas.

On the NanoSIMS images of four large graphitized inclusions (with diameters ≥ 10 µm) in metallic nodules, no clear N or C isotopic hotspots were observed. Their mean isotopic compositions are given in Table 3.3 and the NanoSIMS images of the $^{15}N/^{14}N$ ratio and of the silicon distribution in one of the four graphitized inclusion are shown in Fig.3.5.6c and 6d. This inclusion is also shown on the SEM picture Fig.3.5.5c. Once again, the $^{15}N/^{14}N$ ratio of the inclusions is the same for the 4 inclusions.

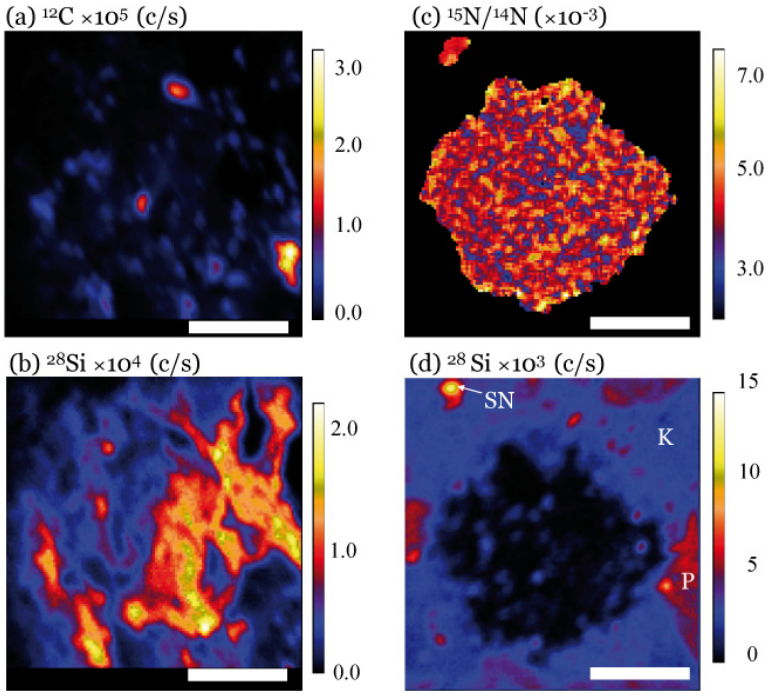


Fig.3.5.6. *In situ* images (15 x 15 µm²) of chemical and isotopic ratios calculated from the NanoSIMS analysis of the Sahara 97096 whole rock: (a) carbon and (b) silicon distribution of a matrix area. Sub-micrometer carbonaceous grains are widespread within the silicates of the matrix. (c) nitrogen isotopic distribution and (d) silicon distribution of a graphitized carbon inclusion in a metallic nodule with kamacite (K), perryite (P) and silicon nitride (SN). A Si-rich inclusion (probably silicon nitride) can be observed on the top left corner of the NanoSIMS images. Scale bars = 5 µm.

Organic matter	$^{15}N/^{14}N$ ($\times 10^{-3}$)	$^{13}C/^{12}C$ ($\times 10^{-3}$)
in matrix		
1-	3.69 ± 0.15	
2-	3.72 ± 0.09	
3-	3.72 ± 0.11	11.13 ± 0.23
4-	3.69 ± 0.11	10.94 ± 0.12
Average	**3.70 ± 0.05**	**11.04 ± 0.13**
	($\delta^{15}N$= 6 ± 11 ‰)	($\delta^{13}C$= -17 ± 12 ‰)
in metal		
1-	3.66 ± 0.08	
2-	3.67 ± 0.07	
3-	3.75 ± 0.07	
4-	3.77 ± 0.09	11.18 ± 0.05
5-	3.73 ± 0.10	11.24 ± 0.06
Average	**3.72 ± 0.04**	**11.21 ± 0.04**
	($\delta^{15}N$= 12 ± 11 ‰)	($\delta^{13}C$= -2 ± 4 ‰)

Table 3.3. N- and C-isotopic ratios of the organic matter measured in the matrix and in the metal (the number of the data stands for the number of ion image). The error bars are given at 2σ.

The mean value of the $^{13}C/^{12}C$ ratio that we found for IOM in the matrix of SAH97096 (Table 3.3) is, within errors, in the range of values found by Deines and Wickman (1985) for EH4 to 6 and for IOM of EH3 to 4 in Alexander et al. (2007). Grady et al. (1986) analyzed

EH4, EH5 and EL6 chondrites using stepped pyrolysis. They found a large range of $^{13}C/^{12}C$ ratio including the value we found for SAH97096 IOM and that disordered IOM (released at low temperature < 600°C) possesses a lower $^{13}C/^{12}C$ ratio than graphite (released at higher temperatures) –typical variation for $\delta^{13}C$ from -25 ‰ to 0 ‰.

The elemental H, C and N distributions were studied using the protocol described in § 3.4.2.3. Fig.3.5.7 contains the frequency histogram of distribution of the N/C ratio in the graphitized inclusions. The distribution of graphitized inclusions in metal shows an over abundance of N (right foot of the peak in Fig.3.5.7), that demonstrates the presence of a N-rich component localized in metal. Moreover on the NanoSIMS images, we observed such N/C-rich zones as isolated inclusions in the metal (Fig.3.5.6c and 6d). We noted that these zones are also Si-rich and do not contain C and N isotopic anomalies. They probably correspond to the silicon nitrides observed as inclusions in the metallic nodules of the EH3 Qingzhen (Alexander et al. 1994; Russell et al. 1995) and considered as precipitates exsolved during the metamorphism from the Si-bearing phases: kamacite, schreibersite or perryite.

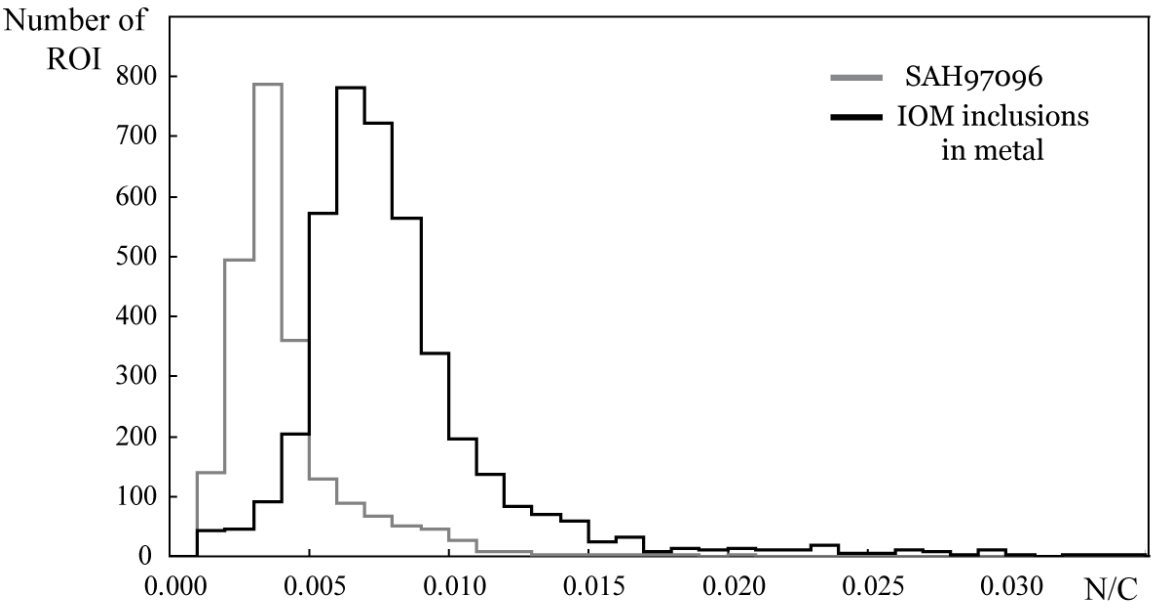


Fig.3.5.7. Distribution of the N/C ratio in the ROI from 6 ion images of the Sahara 97096 IOM (4213 ROI) and from 4 ion images of the graphitized organic matter in metallic nodules (2237 ROI) on frequency histograms with bin sizes of 0.01. Each ROI is ~ 0.35 μm².

3.5.3. Bulk and molecular structure of the IOM

The proportion of soluble and insoluble organic matter along with the inorganic content (in wt. %) and the relative H, C, N and F atomic fractions in the acid insoluble residues isolated from the EH3 SAH97096 are reported in Table 3.4. The soluble organic matter (SOM) constitutes less than 2% of the total organic matter (IOM and SOM) for both part of SAH97096. Therefore we will consider hereafter that the organic matter found *in situ* is IOM.

	Whole Rock		Acid residues				
Sahara 97096	SOM (wt.%)	IOM (wt.%)	C (wt.%)	F (wt.%)	Ash content (wt.%)	H/C at.	N/C at.
Pristine part	0.011	0.603	27.2	3.5	49.0	0.311	0.005
Altered part before HBO_3	0.006	1.223	11.8	26.5	53.3	1.723	*N under d.l.*
Altered part after HBO_3	-	0.434	36.6	2.0	n.d.	0.180	*N under d.l.*

d.l. = detection limit, n.d.= not determined

Table 3. 4. Chemical analyses of SAH97096 for the bulk sample (columns 1-2) and for the HF-HCl residues (columns 3-7). In successive columns: (1) the concentration of the soluble organic matter (SOM); (2) the concentration of the insoluble organic matter (IOM; for the altered part the value was obtained before and after the HBO_3 treatment); (3-4-5) the carbon, fluorine and ash; (6-7) the H/C and N/C atomic ratios.

In addition to the standard HF/HCl treatment, the acid residue of SAH97096 isolated from the altered part, IOMa, has undergone an additional acid treatment (HBO_3/HCl). In this paragraph, we will detail the composition of this residue before and after the boron treatment. The inorganic matter constitutes around 53 and 49 wt.% of the acid residues, respectively, in the IOMa and IOMp and is mostly composed of indigenous oxides and sulfides known to survive the acid treatment together with fluorides formed during the acid treatment. Before the boron treatment, IOMa had a lower C content than IOMp (12% instead of 27%) and a much higher F content (up to 26% instead of 3.5%). After the boron treatment, the composition of IOMa reveals the efficiency of the HBO_3/HCl treatment in reducing the fluoride content (F decreases from 26 wt.% to 2 wt.%) and increasing the proportion of carbonaceous matter in the residue (C increases from 12 to 37 wt.% C). The carbon concentration and the elemental H-C-N contents of the IOMp and IOMa (after HBO_3 treatment) are consistent with the values found in the literature for other enstatite chondrites (Grady et al. 1986; Alexander et al. 2007).

With Curie point pyrolysis/GC-MS, only a few types of aromatic compound were detected in the SAH97096 IOM as shown in the Fig.3.5.8. Identical compounds are observed in the pyrolysate of IOMa and IOMp. These compounds are mostly aromatic (toluene, ethenylbenzene, naphthalene, phenol, 4-(methylthio)phenol, 3-methyl- and benzo-thiophene) and some contain sulphur in their aromatic cycles. The possibility that carboxylic compounds may be terrestrial contaminants cannot be ruled out even though they were found in both preparations.

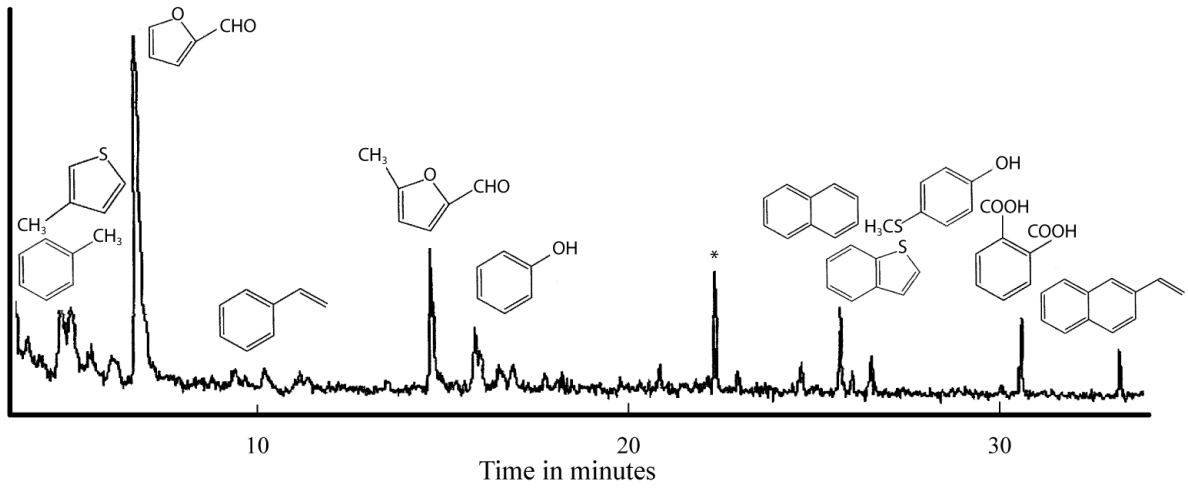


Fig.3.5.8. The 650°C Curie point pyrochromatogram of SAH97096 IOMp. Pyrolysis products are mostly aromatic hydrocarbons. Star indicates a non identified peak. Carboxylic acids could be terrestrial contaminants.

EPR was performed on the IOM was performed to search for organic free radical or diradical species as observed in the IOM of Orgueil and Murchison (Binet et al. 2002, 2004b). On the EPR spectra (EPR intensity vs. magnetic field) of the carbonaceous chondrite IOM, two signals are superimposed: a broad feature (several hundreds of Gauss wide) from residual magnetic minerals in the IOM, which corresponds to a ferromagnetic resonance signal and a sharp signal of the organic radicals (only a few Gauss wide). For the 1 mg of SAH97096 IOM presently analyzed, only a broad signal (500 G wide) of superparamagnetic mineral nanoparticles appears on the EPR spectra (see Fig.3.5.9a). Fig.3.5.9b is an expanded view of the EPR spectra corresponding to the field range where the signal of the radicals in the IOM should appear. Since no signal of the radicals is observed for SAH97096 IOM, their lowest spin concentration is lower than ~10^{13} radicals per gram.

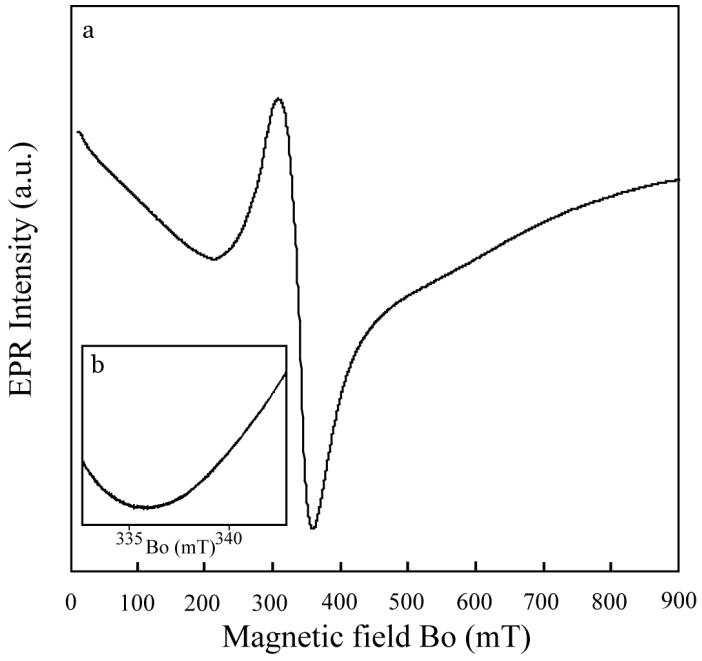


Fig.3.5.9. (a) Room temperature EPR spectra of the Sahara 97096 IOM and (b) expanded view of the field range corresponding to the radicals. Their signal is not detected.

Raman microspectroscopy was used to investigate the structural order degree of the organic matter by comparing relative intensity and width of the two main bands called G for "graphite band" and D for "defect band". The G region around 1600 cm^{-1} includes the G band *sensu stricto* due to the stretching vibration of C atoms in aromatic planes and, if the carbon is not a perfect graphite, a defect band D_2 at ~1620 cm^{-1}. This D_2 band appears as a shoulder on the G band which might be as intense as the G band in very disordered CM chondrite IOM which results in a broad G massif centered at about 1610 cm^{-1}. The D band at ~1355 cm^{-1} is the major band corresponding to structural defects within the graphitic network (*e.g.*, Tuinstra and Koenig 1970, Bény and Rouzaud 1985, Bernard et al. 2010). Its surface increases with the degree of disorder. The Raman spectra obtained in different locations in the IOM pressed in gold foils are composed of the two main massifs –bands G and D– having almost the same intensity (Fig.3.5.10). Low intensity bands around 700 cm^{-1} certainly correspond to oxides remaining in the IOM (Wang et al. 2004). The G band demonstrates for the aromatic nature of the IOM from SAH97096 inferred from aforementioned techniques, but the prominent defect bands reflect the highly disordered character of the aromatic structure. In SAH97096 IOM, the small variations in the relative intensities and shapes of the two bands could be due to the presence of a major component that dominates the Raman signal and mixed with particles having various structural forms.

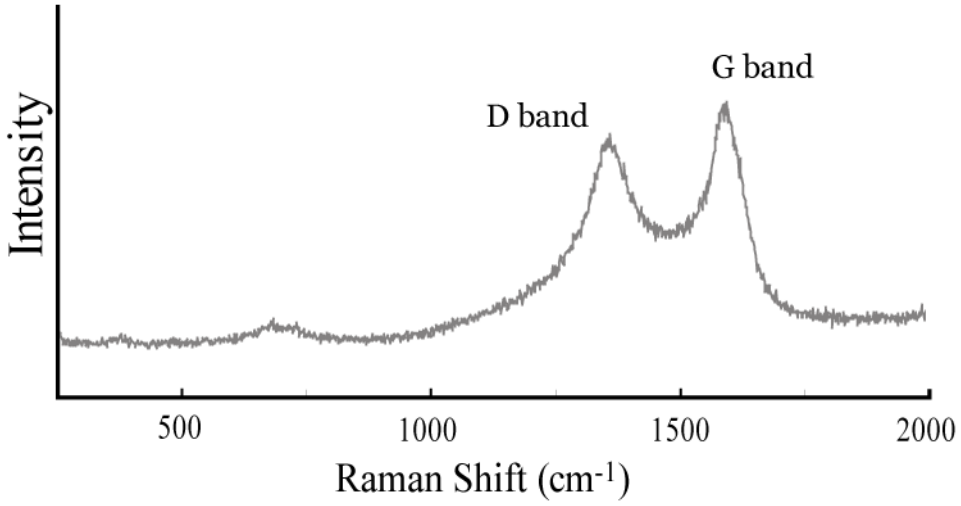


Fig.3.5.10. Raman spectrum of the IOM in the isolated IOM with the two main bands: D band at ~ 1355 cm^{-1} and the G and D2 bands composing the broad band around 1600 cm^{-1}.

HRTEM shows a wide structural heterogeneity at the nanometer scale. Disordered carbon – stacked polyaromatic units as observed in carbonaceous chondrites – is the main phase with variable fringe length from about 1 nm up to 10 nm (Fig.3.5.11a; Le Guillou et al. 2011b). This observation is coherent with the averaged structure of the IOM recorded by Raman spectroscopy in the matrix. Moreover, particles showing various structural forms are distinguishable: graphite or highly graphitized lamellae of a few hundreds of nanometers observed along the 002 axis (Fig.3.5.11b), nanoparticles of diamonds or sulfides coated by 1 to 3 layers of carbons (Le Guillou et al. 2011b) and 10-20 nm sized onion-like carbon. Moreover, one aggregate of amorphous-like carbonaceous spheres with diameters of a few hundreds of nanometers (Fig.3.5.11c) was also observed. These latter look quite similar to the so-called nanoglobules observed by Garvie and Buseck (2004) and Nakamura-Messenger et al. (2006), but do not exhibit a hollow core. Graphite or highly graphitized lamellae

probably correspond to the highly graphitized inclusions observed by Raman microspectroscopy in the metallic nodules.

Such a heterogeneity causes the semi-quantitative structural data of this IOM – that is the layer length, the interlayer spacing and the number of stacked layers – difficult to assess (in contrast see for example, Derenne et al. 2005 for Orgueil and Murchison or Remusat et al. 2008 for Kainsaz where more quantitative average structural information were obtained).

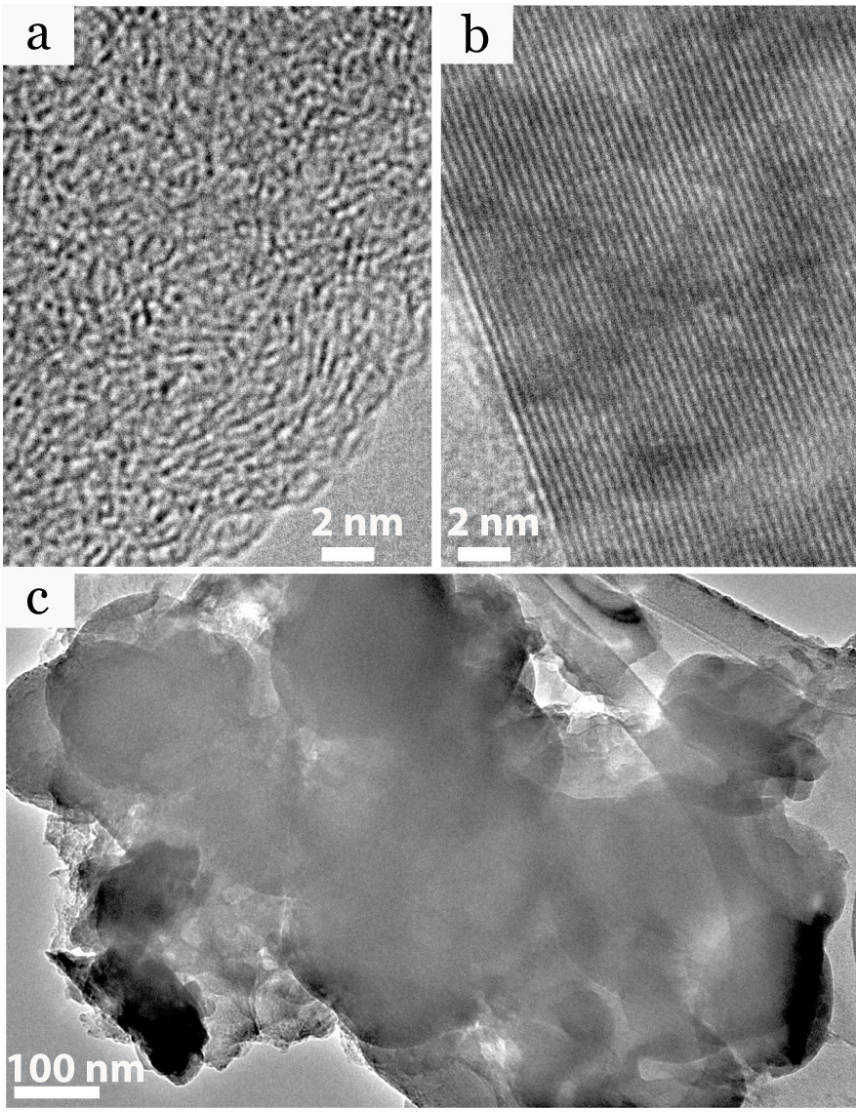


Fig.3.5.11. HRTEM images of the IOM from SAH97096: (a) disordered organic matter, (b) highly graphitized lamellae and (c) the aggregate of pseudo-amorphous carbonaceous spheres.

3.5.4. Isotopic and elemental distributions of the IOM imaged with the NanoSIMS

Fig.3.5.12a, b, c and d shows four images for one NanoSIMS analysis of IOMa obtained during the first session of analyses. These images show: (1) the relatively homogeneity of the C/H ratio except in some micron-sized areas having higher C/H and C/N ratio that most probably correspond to areas with highly graphitized particles seen with HRTEM

(Fig.3.5.12a), (2) the heterogeneity of the C/N ratio with small areas (1-2 µm) exhibiting very low ratios (< 5% of the mean value) (Fig.3.5.12c), (3) the homogeneity of the D/H ratio (within ± 20 %)(Fig.3.5.12b), (4) the heterogeneity of the $^{15}N/^{14}N$ ratio that exhibit "anomalies" *i.e.* areas as small as ~ 1 µm enriched or depleted in ^{15}N relative to the average value (Fig.3.5.12d). The most nitrogen-rich areas do not correspond to the ^{15}N-anomalies.The non-altered sample (IOMp) does not show any significant differences with the aforementioned features.

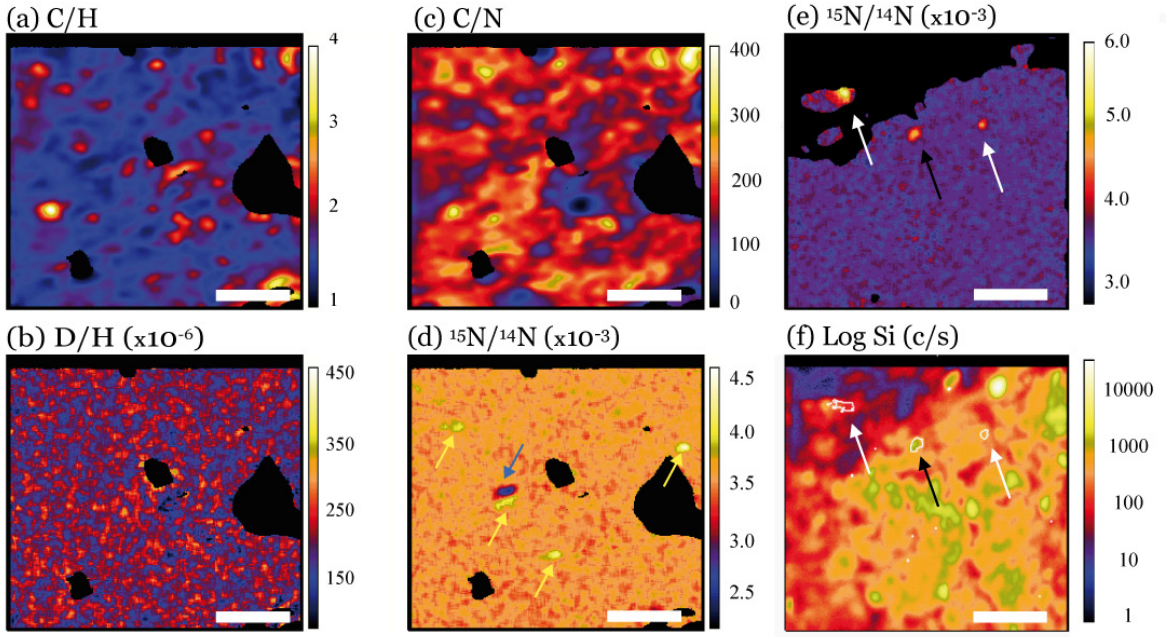


Fig.3.5.12. Images (20 x 20 µm²) of chemical and isotopic ratios calculated from the NanoSIMS analysis of the Sahara 97096 IOM (altered part): (a) C/H ratio, (c) C/N ratio, (b) D/H and (d) $^{15}N/^{14}N$ ratio. The elemental ratios and isotopic ratios are expressed relative to a terrestrial type III kerogen from Mahakam Delta and used as an internal standard. ^{15}N-hospots (yellow arrows) and ^{15}N-coldspot are shown on (d). The black portion on the images corresponds to the non-organic parts that contain less than 15% of the maximum carbon concentration in the image (expressed in counts per second of $^{12}C^-$). Scale bars = 5 µm.

Images (20 x 20 µm²) of chemical and isotopic ratios calculated from the NanoSIMS analysis of the Sahara 97096 IOM (preserved part): (e) Nitrogen isotopic distribution and (f) silicon distribution in the IOM of Sahara 97096 obtained by NanoSIMS imaging during the second session of analyses, reveal two types of hotspots: a silicon-rich with a low ^{15}N enrichment (black arrow) and two silicon-poor with high ^{15}N enrichment (white arrow). The image is the result of the sum of 100 cycles obtained during the analysis. Scale bars = 5 µm.

Variations (standard deviation over the mean value of the image) of the H/C and N/C ratios within an image are reported in Table 3.5 for SAH97096 IOM, the type III Kerogen, Murchison and Orgueil IOM. SAH97096 IOM shows the highest variations for the H/C and N/C ratios. This high heterogeneity could be partly due to the presence of graphitized organic matter within the disordered IOM. Frequency histograms of the N/C distributions for SAH97096 IOM and for the IOM inclusions in metal are reported in Fig.3.5.7. The data processing employed to quantify the H-, C- and N-variations within a NanoSIMS image is described in § 3.4.2.3.

As for the graphitized inclusions in metal, the isolated IOM histogram has a tail toward the high N/C values. The tail accounts for the presence of a N-rich component mixed with the IOM: it is certainly the silicon nitride observed *in situ* that remains in the residue after acid treatment.

	$H^-/^{12}C^-$	$^{12}C^{14}N^-/^{12}C^-$
SAH97096 IOM	26.7 %	60.0 %
Kerogen III	12.4 %	23.4 %
Orgueil IOM	9.7 %	17.6 %
Murchison IOM	8.4 %	21.3 %

Table 3. 5. H^-, N^- and C^- relative variation within NanoSIMS images for SAH97096 IOM, the type III Kerogen, Orgueil and Murchison IOM : the reported values correspond to the standard deviation over the mean of the H/C and N/C ionic ratios over the ROI defined in the images. They permit us to compare the heterogeneity of the H/C and N/C ionic ratios in various samples.

The mean D/H ratio for the pristine part, IOMp, [183 ± 10] $x10^{-6}$ (δD = + 179 ± 24 ‰) obtained over 5 images (~ 2000 µm²) is significantly lower than for the altered part, IOMa, [206.30 ± 4.58] $x10^{-6}$ (δD = + 324 ± 56 ‰) obtained over 3 images (~ 1200 µm²). On the other hand, the $^{15}N/^{14}N$ ratios are similar in IOMp and IOMa when we consider 2σ errors. The mean values for the fresh part [3.65 ± 0.04] $x10^{-3}$ ($\delta^{15}N$ = -6 ± 11 ‰) and for the altered part is [3.68 ± 0.03] $x10^{-3}$ ($\delta^{15}N$ = -0.2 ± 7.0 ‰) are identical to the value found *in situ* (Table 3.3). These isotopic ratios are in agreement with the data previously reported for enstatite chondrites (Grady et al. 1986 using stepped pyrolysis and combustion; Alexander et al. 2007 using elemental analysis).

We defined the isotopic hotspots or coldspots according to the definition given by Busemann et al. (2006): their sizes are of the same order as the spatial resolution and they have an isotopic ratio R_{spot} such as: $|R_{spot} - R_{average}| > 3 \times \sigma_{spot}$. Following this definition, no deuterium hotspots were detectable, which is consistent with Fig.3.5.12b. However, some $^{15}N/^{14}N$ images reveal an occurrence of several coldspots and hotspots (Fig.3.5.12d and 12e). The coldspots are rare: only 3 were detected over 12 NanoSIMS images of the IOM. Only one of the three was observed when Si was analysed (session #2). Its $^{15}N/^{14}N$ ratio reaches [2.78 ± 0.115] $x10^{-3}$ ($\delta^{15}N$ = -245 ± 32 ‰) and it is spatially correlated with the silicon signal (registered as $^{28}Si^-$). Hotspots are more frequent: 13 observed over the 12 images. Based on our analytical conditions (see § 3.4.2.3), the volume sputtered during the analysis is larger than the one in Busemann et al. (2006); nevertheless, the relative fractions of hotspots in Busemann et al. (2006) and in the present study being similar (*i.e.* ~ 0.1 vol.%), the hotspots concentration in SAH97096 can be estimated to be ≤ 0.1 vol.%.

Two groups could be differentiated among these hotspots as shown for example in the NanoSIMS image Fig.3.5.12e: a moderately ^{15}N-rich type ($\delta^{15}N$ = 223 ± 27 ‰) spatially correlated with a silicon-rich zone (one occurrence is shown as an example with a black arrow in Fig.3.5.12e and 12f) and visible in the image during 80 cycles and a highly ^{15}N-rich type ($\delta^{15}N$ = +829 ± 42 ‰ and $\delta^{15}N$ = +1658 ± 82 ‰) not spatially correlated with the silicon-rich zone (cf. two occurrences shown with white arrows in Fig.3.5.12e and 12f) and visible during the restricted number of 15 cycles. Note that the $\delta^{15}N$ values given for the latter two hotspots are underestimated because their sizes are smaller than the size of the primary beam (around 300 nm). As a comparison, the ^{15}N-hotspots found by Thomen et al. (2009) with similar

NanoSIMS settings (images of 20 x 20 μm², 256 x 256 pixels, primary beam of 19 pA and ~ 1 min per cycle) in the IOM isolated from the carbonaceous chondrites Orgueil and Murchison exhibit lower $\delta^{15}N$ values (maximum +480‰) with a minimal thickness corresponding to 60 cycles. Moreover, we observed a systematic N enrichment relative to C and H during the cycles in which the ^{15}N enrichment is visible: the measured N/C ratio increases up to 50 % mostly due to the N-enhancement.

3.6. Discussion

Results on the organic matter found in the enstatite chondrite SAH97096 are summarized with the aim of performing two comparisons: between the IOM from the altered and the pristine parts of SAH97096 to decipher the effects of terrestrial weathering and between the IOM from enstatite chondrites and from carbonaceous chondrites to infer a possible distribution of the IOM in the early solar system. Then, we will discuss on the possible carrier for the ^{15}N-hotspots as well as the occurrences of carbonaceous inclusions in metal nodules.

3.6.1. Comparison between weathered and non-weathered part of SAH97096

It seems that terrestrial weathering did not transform the structure, the chemistry and the isotopic compositions of IOM in SAH97096. Indeed, comparing the IOM isolated from both parts of SAH97096 (IOMa to IOMp), we observed (1) similar nanometer scale structure, (2) similar H, C, N composition, (3) similar $^{15}N/^{14}N$ bulk value, (4) a lack of deuterium to hydrogen ratio heterogeneity, (5) the occurrence of ^{15}N-anomalies, (6) similar aromatic pyrolysates and (7) a lack of radical species. Nevertheless, two differences are notable. The first difference appears during IOM isolation. It was necessary to submit the weathered part to an additional acid treatment with boron acid to avoid the fluorides formed during the HF-HCl treatment. The presence of these fluorides is certainly linked to the mineralogy of the meteorite that changed due to the terrestrial oxidation and hydration of the meteorite. The altered minerals seem to react more easily with HF to form fluorides than minerals from the preserved fraction.

The other difference deals with the nature of the acid residue: the average D/H ratio for the weathered part is higher than for the preserved part. This difference cannot be explained by terrestrial contamination or isotopic exchange between terrestrial water and IOM as proposed by Ash and Pillinger (1995) for CR carbonaceous chondrites and ordinary chondrites (OC). If that were the case, the D/H ratio of the IOM from the altered part ([206 ± 5] $x10^{-6}$) would have been closer to the terrestrial water D/H ratio (156 $x10^{-6}$) than to the one for the pristine part IOM ([184 ± 10] $x10^{-6}$). By contrast, IOMp has higher F content and H/C ratio and lower C content than IOMa after boron treatment. This indicates that IOMp contains more inorganic residue than IOMa. These inorganic residues (containing fluorides) could contribute to the total budget of H in the IOMp, increasing the H/C ratio and decreasing the D/H ratio of IOMp.

The strong similarity between the altered and the non-altered part of SAH97096 contrasts with the observations of Ash and Pillinger (1995). These authors have observed that CR carbonaceous chondrites and ordinary chondrites found in the Sahara were depleted in light elements (C, N, H) by 21 to 45% relative to CR chondrites and ordinary chondrite falls or

from Antarctic. They estimated up to 80 % of the organic material was lost due to the Saharan weathering. For SAH97096, the IOM loss between the non-altered and altered parts is 28 % (calculated from the wt. % IOM given in Table 3.4). This percentage is probably overestimated when taking into account the higher fluorine content in the non-altered part. The pronounced aromatic nature of the IOM in SAH97096 compared with the rather aliphatic-rich IOM in carbonaceous chondrites, is likely the cause for this selective preservation. According to Ash and Pillinger (1995), the loss of organic matter of the Saharan meteorites tends to decrease the bulk D/H ratio compared with other CR chondrites and ordinary chondrites. We observed the reverse tendency for SAH97096. Therefore the D/H ratio measured for the pristine part (IOMp) is probably an underestimation of the real D/H ratio of the IOM due to the contribution of terrestrial phases remaining in the acid residue.

3.6.2. Comparison between SAH97096 and organic matter of carbonaceous chondrites

Links between organic matter of enstatite and of carbonaceous chondrites, if any, could bring information on the distribution of organic grains in the early solar system. We now review differences and similarities between the IOM isolated from SAH97096 and the carbonaceous chondrites IOM.

In comparison with the IOM of the Orgueil and Murchison primitive carbonaceous chondrites, the IOM of SAH97096 exhibits differences in composition, in macromolecular structure, in degree of organization and in the isotopic anomalies.

Indeed, the pyrolysates of SAH97096 reveal the low aliphaticity of the macromolecule. They exhibit the limited number (~ 10) and nature of the pyrolysed organic molecules – mostly aromatic– and mark the difference with those of Orgueil and Murchison IOM, which show a diversity of aromatic and aliphatic products (Remusat et al. 2005). The H/C and N/C ratios of the SAH97096 IOM reach 0.310 and 0.005, respectively. In comparison with the IOM of the primitive carbonaceous chondrites Orgueil (H/C = 0.67 and N/C = 0.035) and Murchison (H/C = 0.59 and N/C = 0.033), SAH97096 IOM is clearly depleted in hydrogen and nitrogen relative to carbon. By contrast, the composition of SAH97096 IOM is in the range of values measured for CO and CV IOM (Alexander at al., 2007).

The SAH97096 IOM has a higher degree of organization than observed for primitive carbonaceous chondrites when comparing the G band and D band parameters on the Raman spectra (Quirico et al. 2011). Moreover, the fringe lengths (up to 10 nm) measured from the HRTEM pictures in the disordered material of SAH97096 IOM are on average longer than in Orgueil or Murchison IOM (Derenne et al., 2005).

Contrary to the IOM of primitive carbonaceous chondrites, we do not observe any deuterium hotspots. Furthermore no signal for radicals is observed in the EPR spectra for SAH97096 IOM. Radicals, if present in SAH97096 IOM, are almost five to six orders of magnitude below the radical concentrations in the IOM of carbonaceous chondrites.

The highest ^{15}N-rich hotspots occurring in the SAH97096 IOM are distinct from those observed in carbonaceous chondrites. They are less abundant and less resistant under the primary ion beam of the NanoSIMS. They show high 15N-enrichment and higher N/C ratio than the mean IOM. A discussion on the possible carrier of these anomalies is given in a following section.

The major similarity between the IOM of both types of meteorites concerns its H, C, N global isotopic distribution. Indeed, the D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios found for the isolated IOM and the $^{15}N/^{14}N$ and $^{13}C/^{12}C$ ratios found for IOM in situ for SAH97096 are in the range for carbonaceous chondrite IOM (e.g., Geiss and Reeves 1981; Robert 2002; Alexander et al. 2007). In particular, comparison of the D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios for SAH97096 and carbonaceous and ordinary chondrites (Fig.3.6.13; data from Alexander et al. 2007) indicates that SAH97096 IOM is far from the domain defined by UOC and CR chondrites but lies in those of the CV-CO and CM-CI chondrites. More precisely, the D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios of SAH97096 are similar to those defined by the thermally processed CO and CM chondrites. Moreover, the SAH97096 IOM is fairly similar to CO and CV chondrite IOM according to their D/H vs. H/C ratios and their $^{15}N/^{14}N$ vs. C/N ratios (cf. Alexander et al. 2007). As SAH97096 is one of the least metamorphosed enstatite chondrites known, its D/H ratio is probably one of the least modified since accretion. Indeed, its H/C and D/H ratios have among the highest values found for enstatite chondrites (Alexander et al. 2007), which implies that the H/C and D/H lower ratios previously reported in the literature for IOM of enstatite chondrites (Alexander et al. 2007; Grady et al. 1986) should be regarded as resulting from secondary processes. A similar evolution is observed between primitive CM chondrites and heated CM chondrites (Alexander et al. 2007).

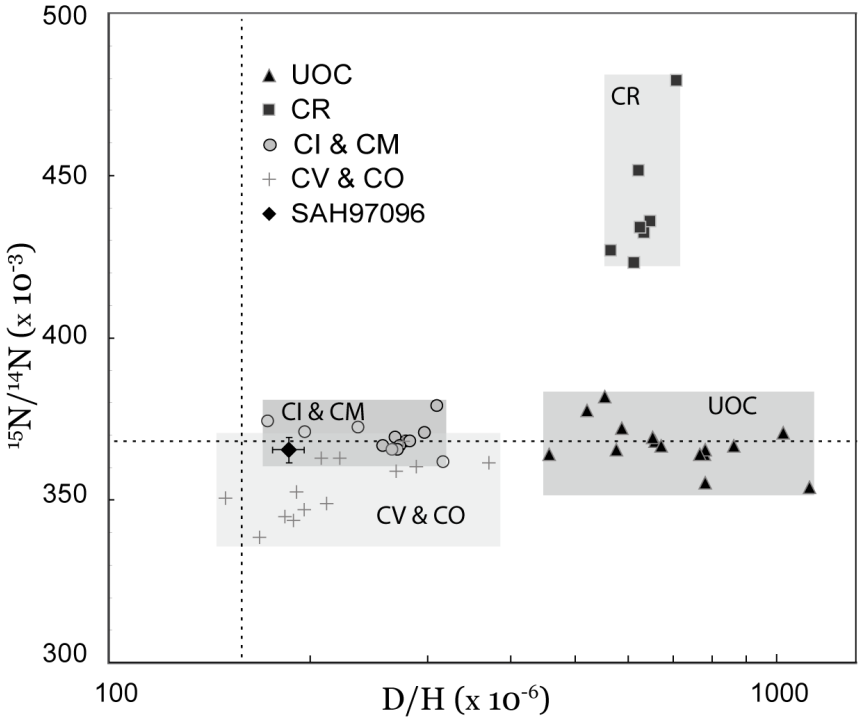


Fig.3.6.13. The D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios of SAH97096 IOM are compared with those of carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrite IOM (from Alexander et al. 2007). The presence of SAH97096 in the CI & CM domain and in the CV & CO domain reinforces the idea that SAH97096 corresponds to a thermal evolution of primitive CI-, CM-like IOM. Dashed lines indicate the terrestrial standard references for D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios (the standard mean ocean values and atmosphere value respectively).

In addition to these isotopic features, both SAH97096 and a few carbonaceous chondrites exhibit disordered carbon located in the matrix that accounts for the major part of the IOM and highly graphitized organic matter present as inclusions within the metal nodules. In situ

observations by Raman spectroscopy confirm the presence of IOM widespread within the matrix and between chondrules, chondrules fragments and opaque nodules (at the scale of the Raman mapping) as inferred from the single point Raman spectra of the matrix performed by Quirico et al. 2011. Homogeneous distribution of the IOM below the micron scale was observed in the matrix of CR, CM and CI chondrites by HRTEM and is likely a consequence of fluid circulation (Le Guillou et al. 2010, 2011a). In SAH97096, as in other enstatite chondrites, no evidence for liquid water circulation was observed so far. The homogeneous distribution of IOM observed by Raman spectroscopy in the whole rock SAH97096 suggests that such a distribution could predate the fluid circulation for carbonaceous and ordinary chondrites, but requires smaller scale investigation (as done for CR, CM and CI chondrite matrix).

If the isotopic and in situ location properties of the IOM in SAH97096 link the IOM of enstatite and carbonaceous chondrites, significant differences still exist. Are these differences inherited from different precursors for IOM in enstatite and carbonaceous chondrites or are they produced by secondary processes in the parent body? Based on different criteria (texture, enstatite-metal-CaS assemblage, composition of opaque assemblages etc.), Zhang et al. (1995) have proposed a thermal history for EH chondrites: (1) high temperature equilibration of chondrules, metal and sulfides (troilite – oldhamite) around 800-1000°C before accretion corresponding probably to the chondrule forming event, (2) thermal metamorphism on an onion like parent body (< 600 °C for the EH3), (3) a probable brecciation stage that induced a rapid cooling fixing the mineral composition and (4) possible supplementary superficial thermal event after formation and cooling of the parent body. The noticeable degree of organization of the SAH97096 IOM, together with the loss of heteroelements and the low aliphaticity suggest a thermal transformation of the IOM as already observed for the higher metamorphic grade CO 3.6 Kainsaz meteorite (C/H = 0.16) (Bonal et al. 2007; Remusat et al. 2008). As shown previously (Binet et al. 2002; Gourier et al. 2008), the deuterium hotspots in Orgueil are located in radical-rich regions. By NanoSIMS imaging, it was observed that the deuterium hotspots were absent in Kainsaz IOM (Remusat et al. 2008) and that the deuterium hotspots were thermally destroyed at 600 °C under vacuum in Murchison IOM (Remusat et al. 2009), while EPR showed that Kainzas IOM was strongly depleted in radicals, with concentrations being two orders of magnitude lower than in Orgueil and with no detectable diradicaloid. It is thus possible that, if any D/H ratio anomalies and radicals occurred in the IOM of SAH97096, they were destroyed by temperature. The structure of the IOM trapped in the matrix, observable with Raman spectroscopy and HRTEM, is irreversibly modified by thermal metamorphism (e.g., Deurbergue et al. 1987, Beyssac et al., 2002, 2003a; Bonal et al. 2006, 2007; Busemann et al. 2007; Quirico et al. 2011). In particular, Quirico et al. (2011) studied the structural order of a series of type 3 enstatite chondrites including SAH97096. In many respects, our study concurs with their observations, namely: the structural evolution of the enstatite chondrite IOM with metamorphism is comparable with similar observations in unequilibrated ordinary chondrites or in CO and CV carbonaceous chondrites; it probably results from the existence of a similar precursor for the IOM of these different meteorites, and the highly reduced environment does not influenced the IOM structural evolution.

To conclude, the SAH97096 IOM is in many respects comparable to the IOM of moderately metamorphosed carbonaceous chondrites as already suggested in preliminary studies (Piani et al. 2009, 2010). This observation is in agreement with the idea of a common precursor suggested by Alexander et al (1998) based on the abundance of presolar

nanodiamonds in IOM. The following section addresses the specific question of the rare and small 15N-hotspots (sizes less than to 500 nm) with high N/C, apparently different from those in carbonaceous chondrites. These 15N-hotspots have survived the various thermal events linked to the history of the enstatite chondrites (Zhang et al. 1995).

3.6.3. What could be the carrier of the ^{15}N-hotspots?

The organic matter found in meteorites as well as water and organic matter on Earth are systematically enriched in D and ^{15}N relative to the solar values *i.e.* D/H = [20.0 ± 3.5] x10^{-6} (δD = -872 ± 23 ‰) (Geiss and Gloeckler 2003) and ^{15}N/^{14}N = [2.26 ± 0.67] x10^{-3} (δ^{15}N = -375 ± 185 ‰) (Marty et al. 2010). Moreover, carbonaceous chondrite IOM contains D and/or ^{15}N-rich anomalies (the so-called hotspots) at the micrometer scale. The ^{15}N-enrichments of these hotspots range from δ^{15}N = 135 ‰ to 480 ‰ in Orgueil and Murchison (Thomen et al. 2009) and up to δ^{15}N ~2000 ‰ in CR chondrites (Floss and Stadermann 2009 and Busemann et al. 2006). They exceptionally reach δ^{15}N up to 3200 ‰ in the CM2 Bells (Busemann et al. 2006) and up to 4000 ‰ within clasts in the CB/CR Isheyevo (Briani et al. 2009; Bonal et al. 2010).

The carrier of the ^{15}N-hotspots is rarely identified. Some of these ^{15}N-hotspots could be related to organic nanoglobules observed in the IOM for the carbonaceous chondrite Tagish-Lake (Nakamura-Messenger et al. 2006). However, thanks to an HRTEM-NanoSIMS coordinated study of the matrix of the CR3.0 MET 00426 (described by Abreu and Brearley, 2010), Le Guillou et al. (2010) and Floss et al. (2011) have observed that all ^{15}N-hospots do not correspond to nanoglobules. Indeed, some hotspots are made of pseudo-amorphous homogeneous organic matter particles with vein shapes located between the silicate groundmass.

As in carbonaceous chondrites, the SAH97096 IOM is enriched in D and ^{15}N relative to the solar values. Hotspots in SAH97096 IOM are either Si-rich with low δ^{15}N (less than 300 ‰) or Si-poor with high δ^{15}N (up to 1600 ‰). ^{15}N-coldspots are rare and probably Si-rich (only one was observed in session #2). Neither hotpots nor coldspots have any deuterium enrichment compared to the mean value of the IOM (δD around 180 ‰) unlike the nanoglobules observed by Nakamura-Messenger et al. (2006). Recently, De Gregorio et al. (2010) reported nitrogen isotopic measurements for nanoglobules from Murchison and from particles of the Comet 81/Wild 2 of the Stardust collection having +289‰< δ^{15}N< +470 ‰ and up to +1120 ‰, respectively. The nanoglobule of Comet81/Wild 2 richest in ^{15}N is the most aromatic and has N/C ratio from 0.1 to 0.15 significantly higher than the bulk IOM in comet particles and the IOM of primitive CM, CR and CI chondrites (Alexander et al. 2007). Hydrogen isotopic compositions for these nanoglobules appear to be uncorrelated with the ^{15}N-enrichment. Nanoglobules from the comet Wild 2 and Si-poor ^{15}N-hotspots in SAH97096 show similar properties: high ^{15}N content, higher N/C ratio than the bulk IOM and no D-enrichment. In the course of this study, one aggregate of hundreds-of-nanometer-sized globules was observed on the HRTEM pictures in the SAH97096 IOM. It is therefore possible that similar nanoglobules exist in SAH97096 and in Stardust (De Gregorio et al. 2010).

Other carriers are possible for the ^{15}N hotspots. Nittler (2003) reported three types of presolar grains that could be enriched in ^{15}N: (1) silicon-carbide (SiC-X or SiC Nova type), (2) graphite and (3) silicon-nitride (Si_3N_4). In the enstatite chondrites, the presence of silicon-carbides was reported in Qingzhen and Indarch (Huss and Lewis, 1995). Type X, B and

mainstream SiC were also observed in SAH97166, paired with SAH97096 (Marhas et al., 2004). Presolar silicon-carbides are probably the carriers of the Si-rich hotspots and coldspots observed in our study. Nevertheless, the ^{15}N-richest hotspots in SAH97096 contain no silicon and are depleted in carbon relative to nitrogen; none of the known presolar grains appears to be a promising candidate.

To the best of our knowledge, the carrier of these hotspots might correspond either to a type of nanoglobules as found by De Gregorio et al. (2010) in the Stardust particles or to a phase that has not been identified so far as the carrier of ^{15}N-anomaly in other chondrites.

We have not been able to locate the N isotopic anomalies in whole-rock sample. This lack of detection may be only due to the low concentration of hotspots in the IOM and the low content of consistent IOM patches in matrix areas. Because it was easier to image large area of organic matter included in metal nodules and because this organic matter was isotopically homogeneous, we could assume that these ^{15}N-hotspots are probably located within the matrix.

3.6.4. Inclusions in the metallic nodules of SAH97096

Inclusions of silicon nitride associated with organic matter were observed in the metal and could explain the C/N heterogeneities measured in the isolated IOM. Based on petrologic and thermodynamic calculations, Alexander et al. (1994) proposed that these euhedral nitrides (0.3 to 2.5 μm in size) could be exsolutions formed during the metamorphism on the EH3 Qingzhen and EH4 Indarch parent body. In contrast to the small size of nitrides, organic inclusions in kamacite nodules are often spheroidal and up to 30 μm in diameter. These inclusions possess a highly graphitized structure observable by Raman spectroscopy. According to the precision of the NanoSIMS analysis, the nitrogen and carbon (only two inclusions were measured for the ^{13}C/^{12}C ratio) isotopic compositions are the same for all the inclusions. They also show the same ^{15}N/^{14}N ratio as the IOM in matrix and a slight enrichment in ^{13}C relative to this matrix IOM.

Organic matter inclusions in metal were first observed a long time ago in highly reduced meteorites such as iron meteorites (El Goresy 1965) or enstatite chondrites (Keil 1968). At present, they are also known to occur in the metal of primitive chondrites (carbonaceous and ordinary chondrites) (Mostefaoui et al. 1998, 2000, 2005) and primitive achondrites (El Goresy et al. 1995; Charon et al. 2009, 2010). Different processes are inferred for the formation of graphite: (1) direct nucleation and crystallization from carbon dissolved in a metal-carbon melt, (2) preliminary crystallisation of carbide (cohenite) that decomposed into metal and graphite (Brett 1967), (3) dissolution of the pre-existing IOM in liquid metal followed by the crystallisation of the carbon as graphite (Oya and Otani 1979) and (4) solid state exsolution through carbon diffusion.

In the case of enstatite chondrites, El Goresy et al. (1988) observed two types of graphite associated with the metal: graphite spherules in the Ni-poor kamacite of the EH3 and graphite veins in the Ni-rich kamacite of EH4. They proposed that graphite spherules could have formed by decomposition of cohenite during cooling of the metal (decreasing the Ni content of the metal by adding Fe) while the graphite veins would be exsolution products formed during metamorphism. Based on the elemental and isotopic variations between the inclusions from the same metal nodule or from different metal nodules, Mostefaoui et al. (2000) argued that these graphitized organic grains would have a homogeneous isotopic

composition if they were formed from carbon dissolved in metal. They proposed that they could have formed from pre-existing heterogeneous IOM particles that were involved in the silicate reduction processes to a different extent.

The morphology of the carbon inclusions in kamacite (Fig.3.5.5) is comparable with that observed by El Goresy et al. (1988) in EH3 chondrites, *i.e.* highly-graphitized with a spheroidal shape. This morphology does not suggest an exsolution process (no euhedral shape, no carbon in vein or in grain boundary) but, by contrast, spheroids of graphite are commonly produced in foundry material from liquid-state metallic alloy or by carbide decomposition (*e.g.*, Tartera et al. 2009).

Therefore the graphitized carbon inclusions likely formed through catalytic graphitization by the molten metallic alloy (direct nucleation or dissolution-rejection) involving a temperature above 1000°C or through the decomposition of cohenite involving a temperature around 600°C (Brett 1967). Consequently, their formation seems to be linked to high temperature event (such as chondrule formation, Zhang et al. 1995) incompatible with temperatures reached by the SAH97096 during its metamorphism.

The precursor of the carbon inclusions in metal could be the disordered matter found in the matrix. This latter suggestion is compatible with the similar N-isotopic compositions measured in the IOM of the matrix and in the metal inclusions and by the slight ^{13}C enhancement in the graphitized carbon relative to the more disordered carbon in enstatite chondrite (Grady et al., 1986) that would result from evaporation/sublimation.

3.7. Concluding remarks

The IOM in the enstatite chondrite SAH97096 was studied using a battery of observational and analytical techniques. This study yielded information on different aspects of the organic matter distribution and evolution. A comparison between the two parts of the meteorite – a rusty part altered by terrestrial weathering and a well preserved part – shows that thermal fluctuations in the Sahara as well as oxidation did not affect the IOM structure, the H, C, N-chemistry, or the H and N isotopic composition. Interestingly, this observation raises the possibility of identifying extraterrestrial organic matter in terrestrial sedimentary rocks. Since all biologically derived insoluble organic matter on Earth show D/H values lower than SMOW (e.g. Schimmelmann et al., 2006), higher D/H ratios would signal the presence of preserved extraterrestrial IOM in sedimentary rocks.

In many respects, the IOM of SAH97096 could be considered as IOM from a moderately metamorphosed carbonaceous chondrite. The bulk H, N and C isotopic compositions are in the range of values found for carbonaceous and ordinary chondrite IOM. Several features of the SAH97096 IOM could be obtained by thermal metamorphism of an organic precursor having the properties of the primitive carbonaceous chondrite IOM, namely: the IOM structure shows a significantly higher degree of organization than for primitive carbonaceous chondrites, the IOM possesses higher C/N and C/H ratios, radicals and deuterium heterogeneities are missing. Although no trace of water circulation was observed in any enstatite chondrite, IOM in SAH97096 seems to be widespread within the matrix and between chondrules, chondrule fragments and opaque nodules, as in carbonaceous chondrites. Highly graphitized organic matter with spheroidal shape was found as inclusions in metal nodules. The nitrogen (and carbon) isotopic composition of these graphitized

inclusions is the same as that of the matrix IOM indicating that it could be the result of a catalytic graphitization of the matrix IOM by the metal.

Occurrences of ^{15}N-hotspots (rarer, smaller than observed in carbonaceous chondrites IOM but with high ^{15}N-enrichments) could be inherited from a pre-accretion mixing between the chondritic organic precursor and a nitrogen rich source enriched in ^{15}N. The carrier of these ^{15}N-anomalies – potentially nanoglobules – has not been definitely identified.

ACKNOWLEGMENT

We gratefully thank the Muséum National d'Histoire Naturelle (Paris, France) and in particular B. Zanda for providing us samples of the SAH97096 for IOM isolation and resin-free section preparation. Christine Fiéni, Christelle Anquetil, Laurent Rémusat, Roger Hewins and Anders Meibom are thanked for their help in sample preparation, manuscript corrections and discussions. We are really grateful to A. Rubin and B. de Gregorio for their comments and reviews that helped us to clarify and improve the manuscript, and to associate editor Scott Sandford for careful editing. The Raman spectrometer at IMPMC was funded by an ANR JCJC Grant (project GeoCARBONS, PI O. Beyssac). This work has been supported by the Programme national de Planétologie (PNP INSU) and the ANR T-Tauri Chem.

3.8. Perspectives

L'IOM de SAH97096 présente des caractéristiques chimique, structurale ou isotopique communes aux matières organiques des chondrites carbonées métamorphisées. La singularité majeure de cette IOM est la présence de hotspots en ^{15}N rares et qui disparaissent très rapidement sous le faisceau. Ces deux caractéristiques rendent très délicate l'identification du porteur de ces anomalies.

Une hypothèse pourrait expliquer le caractère très labile de ces hotspots : le porteur des hotspots en ^{15}N pourrait être un gaz NH_2 ou N_2 piégé dans le réseau de la matière organique. Si tel est le cas, on pourrait envisager d'extraire ce gaz azoté par oxydation séquentielle sous vide de la matière organique (*Closed System Stepped Etching* ou CSSE) sur le principe utilisé par Busemann et al. (2000) pour les gaz rares. L'inconvénient de cette technique est qu'elle nécessite une grosse quantité de matière organique et qu'une nouvelle isolation (qui pourra être réalisée sur les parties altérées de SAH97096) sera sans doute nécessaire.

Compte tenu des développements technologiques récents, il semble que les perspectives de cette étude doivent également se tourner vers les observations *in situ* des inclusions graphitiques et de la matière organique.

Les sphérules de matière organique graphitique se trouvant dans les nodules opaques de SAH97096 semblent s'être formées au moment de la formation du métal lorsque celui-ci était liquide. Il est possible que la source de ces sphérules soit la matière organique désorganisée que l'on trouve dans la matrice et qui possède la même composition isotopique. Dans l'industrie métallurgique, la production de sphérules graphitiques dans les fontes dites « à graphites sphéroïdaux » nécessite des conditions bien particulières (ajout de certains composés permettant la nucléation des sphérules, vitesses de refroidissement contrôlées etc.). Une étude plus détaillée de la morphologie de ces sphérules dans le métal de SAH97096 et d'autres chondrites à enstatite de degrés pétrographiques différents permettrait d'identifier l'influence du métamorphisme sur leur développement. Par exemple, les

inclusions dans le métal des chondrites à enstatite EL6 sont parfois entourées d'une couronne qui pourrait être du « graphite » formé par diffusion du carbone dans le métal solide durant le métamorphisme (Fig.3.8.1.A). La figure suivante (Fig.3.8.1.B) présente une sphérule de graphite de fonte (Tartera et al. 2009) : les auteurs mettent en avant la différence de morphologie entre le graphite formé lorsque le métal est liquide (au centre) et celui formé par diffusion du carbone dans le métal solide (à l'extérieur).

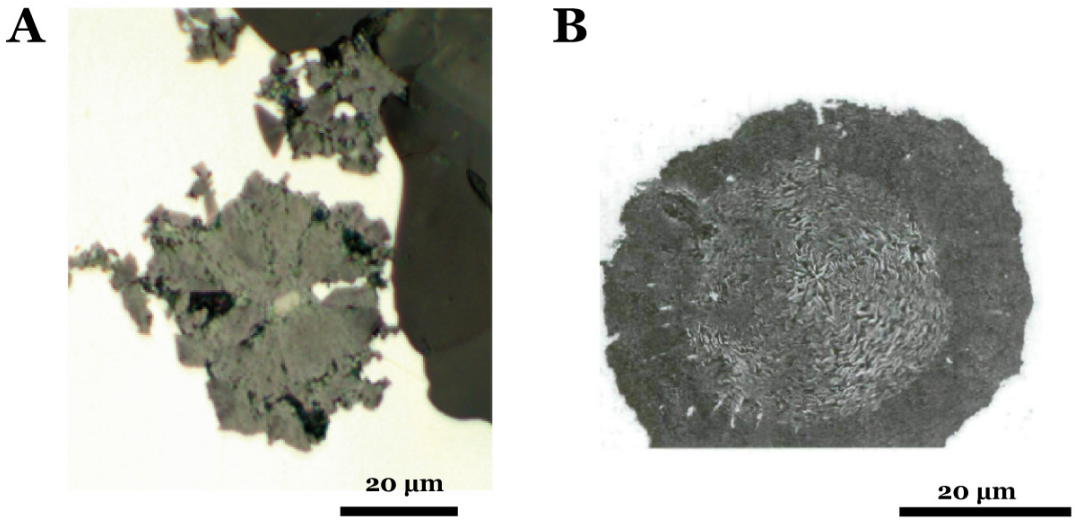


Fig.3.8.1. Photographie au microscope optique d'une sphérule dans la kamacite de Pillistfer une chondrite à enstatite EL6 et image en électrons rétrodiffusés d'une sphérule de fonte tirée de Tartera et al. 2009. Comme à l'extérieur de la sphérule de fonte, il semble y avoir une bordure différente du centre pour la sphérule de Pillistfer. On peut voir au centre un petit grain plus clair qui pourrait correspondre à une impureté ayant permis la nucléation du graphite.

Le couplage de ces observations avec des expériences de laboratoire sur le modèle du travail de thèse d'Emeline Charon[4] pourrait contraindre à la fois les conditions physico-chimique lors du métamorphisme des chondrites à enstatite mais également lors de la formation du métal par condensation dans la nébuleuse (voir par exemple Lin & El Goresy 2002 et références associées).

L'étude *in situ* des relations entre la matière organique et les minéraux de la matrice par microscopie électronique à transmission (TEM) haute résolution a été initiée par Garvie & Buseck (2004) sur l'impulsion de différentes études mentionnant la possibilité d'un lien spatial entre matière organique et minéraux d'altération. En 2007, les mêmes auteurs observent de fortes relations entre la matière organique et les argiles dans les chondrites carbonées CI et dans Tagish Lake (Garvie & Buseck, 2007). L'utilisation d'une nouvelle technique de préparation d'échantillon, par sonde ionique focalisée ou FIB pour *Focussed Ion Beam*, permettant la préparation de coupes très minces (~100 nm) de roches utilisables au TEM haute résolution, donne accès à la sélection des zones d'intérêt et facilite l'analyse de ces zones par différentes techniques : TEM et SIMS par exemple (Zega et al. 2007). Des études sur coupes FIB actuellement en cours s'intéressent aux relations entre la matière organique et les minéraux dans la matrice des chondrites CR, CM et CI et sont couplées à des analyses isotopiques (Le Guillou et al. 2010, 2011 et Floss et al. 2011) : la matière organique

[4] Le travail de thèse d'Emeline Charon est consacré à l'étude des inclusions graphitiques dans les achondrites primitives. Au cours de sa thèse, elle a reproduit expérimentalement ces inclusions graphitiques dans le métal et en a étudié l'organisation structurale et l'isotopie.

est finement associée aux minéraux hydratés en particulier dans les chondrites ayant subi une forte altération hydrothermale (association < 10 nm). Les auteurs proposent que la matière organique accrétée simultanément aux glaces ait subi une redistribution spatiale lors de l'altération sur le corps parent.

Nous disposons d'un échantillon de chondrite à enstatite, SAH97096, ayant à la fois subi relativement peu de métamorphisme thermique et dont la matière organique est bien caractérisée structuralement et isotopiquement. Cette chondrite possède des zones de matrice relativement larges (bandes 20 µm de large autour de certains chondres) qui contient de la matière organique peu organisée (cf. résultats Raman *in situ* § 3.5.1). L'observation *in situ* des relations entre matière organique et minéraux dans la matrice de SAH97096 par TEM haute résolution sur des coupes FIB permettrait de définir la localisation spatiale de la matière organique en environnement anhydre et les liens possibles avec les minéraux envioronnants. Contrairement aux chondrites carbonées dans lesquelles la matière organique a pu être redistribuée par l'altération hydrothermale, l'observation TEM de SAH97096 permettrait peut être de voir les associations primordiales, c'est-à-dire pré-accrétionnelles de la matière organique.

Chapitre 4

Etude de la matière organique insoluble de GRO95502 et d'autres chondrites ordinaires

4.1. Problématique 113
4.2. Démarche 114
4.3. Protocoles analytiques 115
4.3.1. Préparation des échantillons 115
4.3.1.1. IOM de la chondrite GRO95502 115
4.3.1.2. Autres IOM étudiées 116
4.3.1.3. Tableau récapitulatif 118
4.3.2. Microscopie optique et électronique 119
4.3.3. Analyses NanoSIMS 119
4.3.3.1. Mesure des compositions isotopiques de la matière organique de GRO95502 119
4.3.3.2. Mesure des compositions isotopiques des IOM de chondrites ordinaires 121
4.3.4. La microspectroscopie d'absorption X ou STXM 122
4.4. Résultats 123
4.4.1. Description pétrographique de GRO95502 123
4.4.2. Etude de la matière organique insoluble 125
4.4.2.1. Composition chimique du résidu organique 125
4.4.2.2. Composition isotopique de la matière organique insoluble de GRO95502 127
4.5. Discussions et Perspectives 138
4.5.1. Nature de la matière organique de GRO95502 138
4.5.2. Isotopie de la matière organique insoluble des chondrites ordinaires : présence de hotspots et distribution hétérogène 139

4.1. Problématique

Ce chapitre présente les résultats d'une étude en cours sur l'IOM de la chondrite GRO95502 et sur plusieurs IOM de chondrites ordinaires. Tout comme l'étude présentée dans le chapitre précédent, il s'agit de caractériser par différents moyens la matière organique de chondrites non-carbonées afin d'obtenir des informations sur l'origine, la nature et la distribution de la matière organique dans la nébuleuse protosolaire.

A la différence des chondrites carbonées CI, CM et CR, l'altération hydrothermale n'a eu que peu d'influence sur les chondrites ordinaires non-équilibrées. On trouve la marque de cette altération dans la matrice fine des termes les plus primitifs (Semarkona LL3.00, Bishunpur LL3.15 et Chainpur LL3.4). La matière organique de Semarkona se distingue par son faible degré d'organisation comparé aux autres matières organiques de chondrites ordinaires étudiées par spectroscopie Raman (Quirico et al. 2003). Le degré d'organisation des matières organiques étudiées augmente avec le degré de métamorphisme thermique ce qui laisse à penser que la matière organique accrétée par les chondrites ordinaires était, à l'origine, proche de celle de Semarkona et a évolué sur le corps parent.

A notre connaissance, il n'existe pas d'étude détaillée se focalisant sur l'IOM de chondrite ordinaire. Le Guillou et al. (2011), lors d'une étude comparée des IOM de différentes chondrites, ont observé au microscope électronique à transmission (TEM) haute résolution les IOM des chondrites ordinaires Semarkona LL3.0 et Tieschitz H/L3.6. L'IOM de Semarkona, comme les IOM de chondrites carbonées de type 1 et 2, correspond majoritairement à de la matière organique aromatique fortement désorganisée ; elle possède des nanoglobules et des grains métalliques recouverts de matière carbonée. Pour Tieschitz comme pour les autres chondrites de type 3.6, l'IOM a été modifiée par le métamorphisme thermique. Les valeurs élémentaires moyennes des IOM des chondrites ordinaires réalisées par Alexander et al. (2007) indiquent que ces IOM contiennent une plus faible quantité de H et N que les chondrites carbonées CR, CI et CM et se trouvent plutôt dans les gammes de valeurs obtenues pour les chondrites carbonées CV et CO. D'après ces études, l'IOM des chondrites ordinaires ne possède pas de particularité chimique ou structurale permettant de la différencier de l'IOM des chondrites carbonées.

Cependant, les valeurs isotopiques moyennes mesurées dans les IOM de chondrites ordinaires montrent que ces IOM ont de très forts δD (jusqu'à +6000 ‰ dans la H3.3 WSG 95300) tandis que leurs $\delta^{15}N$ se situent autour de 0 ‰ (entre -34 et +38 ‰ environ). Dans un article récent, de nouvelles mesures ont été réalisées dans le but de réduire l'influence de l'eau adsorbée sur l'échantillon lors de la mesure. Le δD maximal obtenu pour l'IOM de la chondrite ordinaire WSG 95300 est de + 11 850 ‰ (Alexander et al. 2010). Les auteurs ont également réalisé des images de la distribution du δD dans l'IOM de la chondrite Krymka (LL3.2) par imagerie à la SIMS 6f avec une résolution de 1.5 µm et n'observent pas d'hétérogénéité isotopique. Les forts rapports isotopiques observés dans les IOM des chondrites ordinaires ne semblent donc pas liés à l'abondance de hotspots riches en D.

Ainsi du point de vue isotopique, les chondrites ordinaires sont très singulières : leurs IOM sont très riches en D et ne montrent pas, à la différence des chondrites carbonées CR,

ni d'hétérogénéités isotopiques pour l'hydrogène -seul l'IOM de Krymka a été observée- ni d'enrichissements particuliers en ^{15}N et leurs phases d'altération sont également enrichies en D (e.g. phyllosilicates de Semarkona, Deloule et Robert 1995). L'absence d'hétérogénéité isotopique (hotspot) ne peut pas être expliquée par le métamorphisme thermique mais pourrait être liée à la nature des réservoirs de matière organique échantillonnés pendant l'accrétion.

Afin de mieux comprendre l'origine des compositions isotopiques des chondrites ordinaires et de savoir si les chondrites carbonées (et les UCAMM) sont les seules météorites à posséder des grains d'IOM portant des anomalies isotopiques en D, il est nécessaire de faire une étude plus systématique de la distribution isotopique des IOM des chondrites ordinaires. On peut se demander également si, au-delà des hotspots sub-micrométriques, la matière organique des chondrites ordinaires est ou non homogène en D/H, $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$ et si des anomalies en ^{15}N peuvent être identifiées. Si oui, ces anomalies sont-elles semblables à celles observées dans les chondrites carbonées ou à celles, plus rares, plus fragiles mais plus riches en ^{15}N, observées dans l'IOM de la chondrite à enstatite SAH97096 ?

4.2. Démarche

Ce travail, encore en cours, sur les IOM des chondrites ordinaires, se divise en deux parties.

La première consiste en une étude détaillée de l'IOM d'une chondrite ordinaire peu métamorphisée GRO95502. Cette météorite antarctique a été choisie pour deux raisons principales : son poids (> 5 kg) permettant la demande d'une quantité suffisante pour en isoler la matière organique (~15-20 g) et le fait que la composition élémentaire et isotopique moyenne de son IOM soit connue (δD = 3297 ‰, Alexander et al. 2007). Malheureusement, la quantité d'IOM isolée après dissolution des minéraux est assez faible (50 mg) et restreint fortement les possibilités d'analyse. La NanoSIMS présente un double avantage face à ce problème : c'est une technique peu destructrice qui permet d'investiguer les échantillons à très petite échelle (échelle sub-µm). L'usage de cette technique renseigne sur la composition élémentaire et isotopique des composés organiques et sur leur distribution à l'échelle micrométrique. Deux autres techniques ont été employées afin d'obtenir des informations sur les composants du résidu acide (microscopie électronique à balayage) et sur la nature moléculaire du composé organique (microspectrométrie des rayons X ou STXM).

La deuxième partie correspond à l'étude de la distribution des compositions isotopiques de l'hydrogène de différentes IOM de chondrites ordinaires à la NanoSIMS. Les IOM des chondrites ordinaires Semarkona, Chainpur, Bishunpur et GRO95502 ont été analysées. L'analyse de ces échantillons ainsi que des IOM des chondrites carbonées Orgueil et Murchison et des kérogènes terrestres a permis de mettre au point une calibration des rapports D/H pour les mesures des échantillons riches en D. Les valeurs du rapport D/H des IOM et de leurs anomalies isotopiques sont corrigées avec cette calibration.

4.3. Protocoles analytiques

4.3.1. Préparation des échantillons

Cette partie décrit les protocoles de concentration de la matière organique insoluble de la chondrite ordinaire GRO 95502 et présente les différents échantillons étudiés.

4.3.1.1. IOM de la chondrite GRO95502

La chondrite ordinaire Grosvenor Mountains 95502 (GRO 95502) est une chondrite ordinaire du groupe L de type pétrographique 3.2 (Grossman et al. 2005). Un peu plus de 5 kg de cette météorite ont été trouvés sur le site Grosvenor Mountains en Antarctique. Les compositions isotopiques (δD, $\delta^{15}N$, $\delta^{13}C$ et $\delta^{18}O$) et élémentaires (% massique de C, H/C, N/C, O/C et S/C) de l'IOM de cette météorite ont été mesurées par Alexander et al. (2007). Comme la plupart des IOM de chondrites ordinaires, l'IOM de GRO95502 est fortement enrichie en deutérium par rapport aux échantillons naturels terrestres (δD = 3297 ‰ ou D/H = 669×10^{-6}).

GRO95502 présente différents avantages pour l'étude de l'IOM des chondrites ordinaires : elle est relativement peu métamorphisée, possède un fort enrichissement en deutérium et elle est présente en relativement grosse quantité (5.36 kg). Nous avons obtenu 22 g de cette météorite auprès du Johnson Space Center (NASA). Quelques grammes de cet échantillon ont été conservés pour une future étude de la pétrologie et de la matière organique *in situ* (sur le modèle de SAH97096, cf. chapitre 4). Une section polie (avec résine) a été préparée pour l'étude pétrographique de l'échantillon.

Le protocole d'isolement de la matière organique est identique à celui utilisé par Gardinier et al. (2000) et Remusat et al. (2005).

Extraction de la matière organique soluble

La poudre de GRO95502 (20 g) est placée dans une ampoule de 100 mL avec 50 mL d'eau ultra pure. Le ballon est placé dans un bain d'huile à ~110-120°C et agité sous reflux pendant 48h. Le mélange est centrifugé pour la phase aqueuse du reste de la poudre. La poudre humide est lyophilisée pour éliminer l'eau résiduelle (l'échantillon est congelé dans l'azote liquide puis mis sous vide durant une nuit). Après cette opération, il reste 15g de poudre. Il est probable qu'une partie ait été perdue lors des transferts (1g) et que de la poudre ait pu être aspirée par la pompe lors de la sublimation de l'eau. Certains minéraux ont pu aussi être dissous dans l'eau chaude.

La poudre a ensuite subi deux extractions successives aux solvants organiques acétone et mélange dichlorométhane–méthanol en proportion volumique 2/1 [DCM : MeOH (2 :1)]. Un système d'extraction accélérée par solvant, l'ASE (acronyme anglais pour *Accelerated Solvent Extractor*), a été utilisé avec un programme d'extraction à 100 bar et 100°C.

Après concentration à l'évaporateur rotatif, les extraits ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (Agilent technologies 6890N network GC system) couplée à un spectromètre de masse (Agilent 5973 Network, mass selective detector).

L'étude des spectres obtenus n'ayant pas permis l'identification de composés autres que de possibles contaminants terrestres, elle ne sera pas détaillée.

Séparation de la matière organique insoluble

La séparation de la matière organique insoluble est effectuée par dissolution successive des minéraux : dans de l'acide chlorhydrique (HCl) afin de supprimer les carbonates, dans l'acide fluorhydrique (HF) afin de dissoudre les silicates et de nouveau de l'acide chlorhydrique à chaud afin de supprimer les fluorures néoformés lors du traitement à l'HF.

La poudre de GRO95502 (13.97 g) est placée dans deux tubes en Teflon de 30 mL avec de l'HCl à 37% sous flux d'azote pendant 24h (l'HCl est renouvelé une fois). Après neutralisation à l'eau, la poudre est mise dans le mélange HF : HCl (2 :1) sous flux d'azote et laissé pendant 24h (le mélange d'acide est renouvelé une fois). La poudre est neutralisée et de nouveau placée dans du HCl à 70°C sous azote pendant 4h puis neutralisée.

Une nouvelle extraction aux solvants est nécessaire afin d'éliminer la matière organique soluble qui a pu être libérée lors de la déminéralisation. La poudre est extraite aux ultrasons dans l'acétone puis dans le DCM : MeOH deux fois 1/2h. Après cette dernière étape la séparation solide liquide par centrifugation avec la centrifugeuse de paillasse du laboratoire (3500 tr/min, 23907 g) n'est pas suffisante. Nous avons utilisé une centrifugeuse plus puissante (7900 tr/min, 10000 g) avec des tubes de 50 mL.

Après ces étapes de déminéralisation, il reste 1.759 g de poudre. D'après les données de Alexander et al. (2007), la quantité d'IOM pour 20 g de GRO95502 devrait être au maximum 260 mg. De plus, le passage de la poudre au diffractomètre à rayons X et au MEB (par Serge Miska et Sylvain Pont, LMCM) permet d'identifier deux minéraux présents en forte quantité : la pentlandite (sulfure de fer-nickel) et la sellaite (fluorure de magnésium). Il est donc nécessaire de faire un second cycle de déminéralisation.

Après ce second cycle, il reste 726 mg de poudre. L'observation de cette poudre au microscope électronique à balayage, montre qu'elle contient encore une grande quantité de fluorure (plus de 25% atomique de F d'après les analyses semi-quantitatives réalisées au MEB) ainsi que des oxydes (chromites) et des sulfures qui ne sont pas supprimés par l'attaque acide. Une attaque supplémentaire au HCl à chaud a donc été réalisée. Il reste finalement 51.2 mg de poudre et l'observation au MEB montre une forte diminution des fluorures observés. La concentration d'IOM obtenue est de 2.7 mg/g de météorite soit environ 5 fois moins que pour la chondrite carbonée Murchison.

Une portion de l'IOM destinée aux mesures NanoSIMS (3 mg) a été chauffée sous azote à 200 °C pendant 2h afin de minimiser la pollution par l'eau terrestre pouvant subsister après les traitements acides.

4.3.1.2. Autres IOM étudiées

Les compositions isotopiques (δD et $\delta^{15}N$) et les distributions élémentaires d'IOM de différentes chondrites ordinaires et carbonées font l'objet d'une étude NanoSIMS en cours. Seule la partie concernant les mesures isotopiques de l'hydrogène et de l'azote sera présentée dans cette thèse.

Il s'agit des IOM des chondrites ordinaires LL3.00 Sémarkona, LL3.15 Bishunpur et LL3.4 Chainpur de la chondrite carbonée CM2 Murchison isolées par Yang et Epstein (Yang et Epstein, 1983) ainsi que de l'IOM de la chondrite carbonée CI Orgueil isolée par Laurent Rémusat (cf. thèse Laurent Remusat). Les IOM ont été isolées par des procédés semblables (attaques HF-HCl) mais avec des protocoles différant légèrement (températures, de durées etc). Ces différences ainsi que la nature des phases minérales de chaque météorite mènent à des résidus acides plus ou moins riches en matière organique (cf. quantité de carbone Tableau 4. 1).

Météorite	H (%m)	C (%m)	H/C (at)	Composés inorganiques (%m)	Références
Orgueil (CI)	4.11	66.65	0.74	11.9	Thèse L. Rémusat
Murchison (CM2)	3.22 1.78	>15 23	0.93	43 57	Yang et Epstein HF-HCl (1 ou 2)a
Chainpur (LL3.4)	1.03	> 2	6.19	56	Yang et Epstein HF-HCl (1)
Sémarkona (LL3.00)	0.84	2.7	3.73	89	Yang et Epstein HF-HCl (4)
Bishunpur (LL3.15)	1.22	39	0.38	45	Yang et Epstein HF-HCl (2)

[a] Le traitement acide utilisé pour isoler l'IOM de Murchison n'est pas connu, il s'agit de l'un des deux traitements HF-HCl (1 ou 2) utilisé sur cette météorite par Yang et Epstein (1983).

Tableau 4. 1. Composition chimique des IOM isolées par Yang et Epstein (1983) et Laurent Rémusat (2006). %m = pourcentage massique.

Les valeurs moyennes pour les IOM de toutes les météorites étudiées, i.e. les rapports isotopiques moyens (δD, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) ainsi que les rapports élémentaires moyens (H/C, N/C, O/C et quantité de carbone) ont été mesurées par Alexander et al. (2007). Les IOM isolées dans cette étude sont plus riches en matière organique que celles obtenus par Yang et Epstein (1983). Nous utiliserons les valeurs isotopiques et élémentaires d'Alexander et al. (2007) pour la calibration de nos analyses pour les raisons suivantes : (1) toutes les IOM ont été isolées et analysées de façon identique, (2) les images NanoSIMS nous permettent de sélectionner des plages riches en carbone qu'il semble plus évident de comparer aux résidus acides contenant la plus forte quantité de carbone et (3) cette étude est la seule à proposer des valeurs isotopiques pour l'IOM de la chondrite ordinaire GRO95502 que nous utilisons. Le Tableau 4. 2 répertorie les mesures réalisées sur les IOM par Alexander et al. (2007).

Météorite	C (%m)	H/C (at)	N/C (at)	O/C (at)	S/C (at)	δD	$\delta^{13}C$	$\delta^{15}N$
Orgueil	67.0 ± 0.7	0.673 ± 0.014	[3.49 ± 0.01] × 10^{-2}	0.181 ± 0.002	[2.8 ± 1.4] × 10^{-2}	972 ± 2	-17.05 ± 0.04	30.7 ± 0.2
Murchison	66.5 ±0.6	0.588 ± 0.0016	[3.27 ±0.03] × 10^{-2}	0.183 ± 0.003	[1.8 ± 1.2] × 10^{-2}	777 ± 27	-18.91 ± 0.01	13.2 ± 0.6
GRO 95502	61.2	0.253	[0.71] × 10^{-2}	0.185	-	3297	-11.90	-3.7
Chainpur	44.8	0.296	[1.70] × 10^{-2}	0.315	-	2708	-16.86	8.2
Sémarkona	56.3	0.476	[1.49] × 10^{-2}	0.289	[7.4] × 10^{-2}	2322	-23.67	26.9
Bishunpur	57.7	0.251	[1.49] × 10^{-2}	0.228	-	2749	12.1	-16.65

Tableau 4. 2. Valeurs isotopiques et élémentaires mesurées par Alexander et al. 2007 sur les IOM d'Orgueil, Murchison, Sémarkona, Bishunpur et Chainpur. %m = pourcentage massique

4.3.1.3. Tableau récapitulatif

Le Tableau 4. 3 suivant répertorie les différents échantillons de cette étude ainsi que les acronymes utilisés dans la suite du texte.

Echantillon	Détails	Acronyme
Kérogène	Type III, IFP 166 286	Ker
IOM GRO95502	IOM extraite par traitement HF-HCl (cf. Partie IOM GRO95502)	IOM
IOM Orgueil	IOM extraite par traitement HF-HCl (cf. Thèse L. Rémusat)	IOM-Org
IOM Murchison	IOM extraite par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Mur
IOM Bishunpur	IOM extraite par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Bish
IOM Semarkona	IOM extraite par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Sem
IOM Chainpur	IOM extraite par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Ch
Charbon de Bois	Charbon de bois	Charbon

Tableau 4. 3. Liste des différents échantillons ainsi que de leur acronyme utilisés dans la suite de l'étude.

4.3.2. Microscopie optique et électronique

La section polie de GRO95502 a été observée au microscope optique à réflexion, puis un microscope électronique à balayage (MEB) a été utilisé pour produire des images en électrons rétrodiffusés (BSE pour *Backscattered Electron Microscopy*) avec une tension d'accélération de 20 kV, un courant d'électron de 10 nA et une distance de travail de 15 à 39 mm. La spectrométrie par dispersion des rayons X (EDS pour *Energy Dispersive Spectrometry*) a été utilisée pour obtenir des cartographies de la composition élémentaire avec une résolution spatiale de 1-3 µm.

4.3.3. Analyses NanoSIMS

4.3.3.1. Mesure des compositions isotopiques de la matière organique de GRO95502

Conditions de mesures

Des analyses NanoSIMS ont permis d'acquérir successivement des images 15 × 15 µm² de la distribution des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$ (ions $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$ et $^{28}Si^-$) et du rapport isotopique D/H (ions H^- et D^-).

Les images en ions $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$ et $^{28}Si^-$ sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 200 µm (D1-3). L'utilisation de la lentille L0 permet d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 3 pA pour une taille de faisceau de 200 nm environ. La fente de 20 µm de large (ES4) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 150 µm de large (As3). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, les ions $^{13}C^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ sont collectés à environ 300 000 et 80 000 c/s sur le kérogène et le pouvoir de résolution en masse (MRP_{cam}) est d'environ 8000 sur $^{12}C^{14}N^-$. La fente de sortie la plus petite est utilisée pour l'ion $^{12}C^{15}N^-$, le pouvoir de résolution en masse à 10% d'intensité (cf. chapitre 2) est alors de 5600. Les centrages fins de la tension de EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur $^{12}C^{14}N$.

Les images en H^- et D^- sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 200 µm (D1-2) et un réglage de la lentille L0 permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 6 pA et une taille de faisceau de 400 nm environ. La fente de 30 µm de large (ES3) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 200 µm de large (As2). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, l'ion H^- est collecté à environ 150 000 c/s et le pouvoir de résolution en masse (MRP_{cam}) est d'environ 5500. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur H.

La zone pulvérisée est un carré de 15 × 15 µm² divisé en 256 × 256 pixels; le temps de comptage par pixel est de 2 ms à chaque cycle.

Traitement des images

Les images acquises à la NanoSIMS sont constituées de 20 cycles qui correspondent chacun à un échantillonnage de la totalité de la zone analysée. Après alignement, le nombre de coups par pixel sur l'ensemble des cycles est sommé pour chaque élément. Les images de l'IOM ont été divisées en 121 régions d'intérêt (ROI pour *Region Of Interest*) de 20 × 20 pixels soit 1.6 × 1.6 µm². Pour chaque ROI, les rapports $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ mesurés sont corrigés du fractionnement instrumental déduit à partir des mesures du kérogène.

Pour la mesure du rapport $^{13}C/^{12}C$, nous avons identifié la présence d'un effet QSA sur nos mesures (cf. Chapitre 2). Pour voir cet effet sur les images ioniques, on peut sélectionner des ROI contenant différentes proportions de carbone et regarder l'évolution du rapport isotopique en fonction de l'intensité du carbone 12. La Fig. 4. 1 montre cette évolution pour l'image du kérogène pour laquelle l'effet QSA est maximal : l'effet QSA induit des variations isotopiques de ~15 ‰ dans les images.

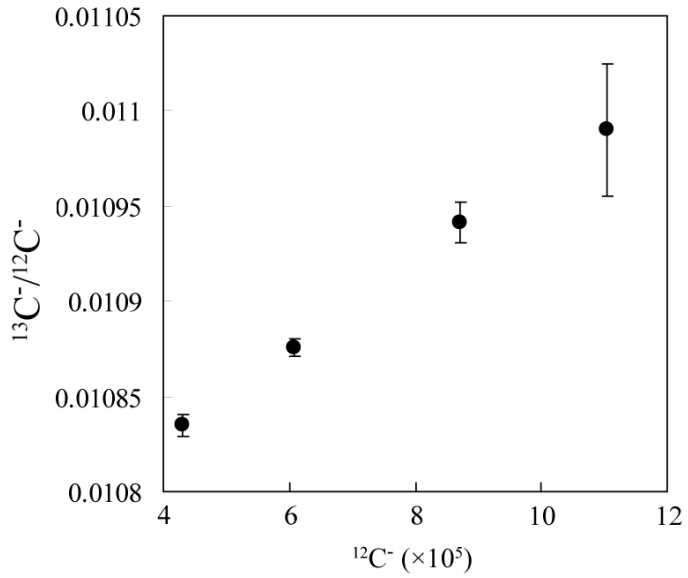


Fig. 4. 1. Evolution du rapport isotopique du carbone pour des zones sélectionnées d'une image NanoSIMS ayant des intensités de carbone différentes (c/s) : mise en évidence de l'effet QSA sur le carbone.

Pour corriger cet effet nous avons utilisé la méthode décrite par Slodzian et al. (2004) : à partir des images du kérogène, on peut déterminer les paramètres de la droite de régression dans le diagramme donnant le coefficient de fractionnement instrumental (IMF = $(^{13}C^-/^{12}C^-)_{mesuré}/(^{13}C/^{12}C)_{vrai}$) en fonction de K_{cor}. K_{cor} correspond au nombre d'ions secondaires de ^{12}C éjectés par ion primaire incident corrigé pour tenir compte du fait que tous les ions ne sont pas collectés. Les paramètres de cette droite ont été calculés par la méthode de Mahon et al. (1996) en tenant compte des erreurs sur les rapports isotopiques et de l'incertitude sur la mesure du courant primaire (±0.1 pA) : la pente est de 0.6024 ± 0.0262 et l'ordonnée à l'origine de 0.9740 ± 0.0002. Ensuite, on applique à chaque ROI de l'IOM, l'IMF calculé à partir des coefficients de cette droite. L'erreur pour chaque ROI tient compte des erreurs sur les paramètres de la droite ainsi que de la statistique de comptage et est inférieure 10‰.

Moyenne, écart-type et erreur sur la moyenne à 95 % de degré de confiance sont calculés sur l'ensemble des ROI pour les rapports corrigés du fractionnement instrumental $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$.

4.3.3.2. Mesure des compositions isotopiques des IOM de chondrites ordinaires

Les conditions analytiques des mesures réalisées à la NanoSIMS sur les différentes IOM sont détaillées ci-dessous. Ces mesures s'inscrivent dans une étude comparatives des distributions élémentaires (H/C, N/C) et isotopiques (δD et $\delta^{15}N$) à haute résolution spatiale (~100-300 nm) d'IOM de différentes chondrites carbonées et ordinaires actuellement en cours de réalisation. Les chondrites étudiées sont les chondrites carbonées Orgueil (CI) et Murchison (CM2) et les chondrites ordinaires Sémarkona (LL3.00), Bishunpur (LL3.15) et Chainpur (LL3.4). Deux échantillons de matière organique terrestre sont utilisés comme standards pauvres en deutérium : le kérogène de type 3 et un charbon de bois. Les valeurs moyennes pour toutes les IOM, c'est-à-dire les rapports isotopiques (δD, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) ainsi que les valeurs élémentaires (H/C, N/C, O/C et quantité de carbone) ont été mesurées par Alexander et al. (2007).

Des analyses NanoSIMS ont permis d'acquérir successivement des images 20 × 20 μm² de la distribution élémentaire (ions H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$ et $^{28}Si^-$), du rapport isotopique D^-/H^- (ions H^- et D^-), du rapport $^{15}N/^{14}N$ (ions $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$ et $^{32}S^-$) et du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (ions $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{32}S^-$). La mesure du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ ainsi que son intérêt cosmochimique fait l'objet du chapitre 5 de cette thèse et ne sera pas détaillé ici.

Les images en ions H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$ et $^{28}Si^-$ sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 200 μm (D1-3) permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 1.4 pA et une taille de faisceau de 200 nm environ. Deux champs magnétiques sont utilisés pour collecter H^- d'une part et $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$ et ^{28}Si, d'autre part. La fente de 50 μm de large (ES1) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 250 μm de large (As1). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, l'ion H^- est collecté à environ 15000 c/s et le pouvoir de résolution en masse (MRP_{cam}) est d'environ 5000 sur ^{12}C. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur $^{12}C^-$.

Les images en H^- et D^- sont réalisées, sur les mêmes zones, avec un diaphragme d'ouverture de 200 μm (D1-3) et des paramètres de lentilles L0, L1 permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 7.7 pA et une taille de faisceau de 400 nm environ. Un champ unique permet de collecter H^- sur le détecteur 1 et D^- sur détecteur 2. Les mesures des ions H^- et D^- ne requièrent pas une résolution en masse élevée (pas d'interférences). La fente de 50 μm de large (ES1) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 250 μm de large (As1). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, l'ion H^- est collecté à environ 225 000 c/s et le pouvoir de résolution en masse (MRP_{cam}) est d'environ 5000. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur H.

Les images en ions $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$ et $^{32}S^-$ sont réalisées, sur les mêmes zones, avec un diaphragme d'ouverture de 200 µm (D1-3) et des paramètres de lentilles L0, L1 permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 3.6 pA et une taille de faisceau de 200 nm environ. La fente de 20 µm de large (ES4) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 200 µm de large (As2). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, l'ion $^{12}C^{14}N^-$ est collecté à environ 170 000 c/s sur le kérogène et le pouvoir de résolution en masse (MRP_{cam}) est d'environ 9400 sur $^{12}C^{14}N^-$. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur $^{12}C^{14}N^-$.

La zone pulvérisée est un carré de 20 × 20 µm² divisé en 256 × 256 pixels; le temps de comptage par pixel et par cycle est de 2 ms.

Les images en $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{32}S^-$ sont réalisées, sur les mêmes zones que précédemment. Seuls les échantillons contenant des grandes plages de matière organique ont été analysés (Ker, charbon, IOM (GRO95502), IOM-Org, IOM-Mur et IOM-Bish).

Les images en $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{32}S^-$ sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1-2) permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 60 pA et une taille de faisceau de 600 nm environ. Un champ unique permet de collecter $^{12}C^-$ sur le détecteur 2, $^{16}OH^-$ sur le détecteur 3, $^{16}OD^-$ sur le détecteur 4 et $^{32}S^-$ sur détecteur 5. Les conditions sont les mêmes que dans la session de « juillet 2011 OH » (Es5, As3, voir Chapitre 5, § 5.3.2). La fente de sortie du détecteur 4 est en position 2 (ne change pas la dimension du plat de pic de $^{16}OD^-$).

La zone pulvérisée est divisé en 128 × 128 pixels ; le temps de comptage par pixel et par cycle est de 3 ms.

Pour chaque zone, quatre ROI carrées de 5.9 × 5.9 µm² (75 pixels de côté pour les images de H^- et D^- et 37 pixels pour les images de $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{32}S^-$) sont sélectionnées au centre des images. Les plages ne contenant pas de carbone dans chaque ROI (inférieur à 20 % du maximum de carbone) sont supprimées. Les valeurs moyennes, écart-types et erreurs sur la moyenne à 95 % de confiance sur les différentes ROI de chaque échantillon de matière organique sont ensuite calculées.

Comme l'IOM de GRO95502 a été utilisé comme standard riche en deutérium, nous disposons de nombreuses mesures du D/H. Les conditions de mesure des sessions d'octobre 2010, février 2011, juillet 2011 et octobre 2011 sont détaillées dans le chapitre 5 (§ 5.3.2) de ce manuscrit.

4.3.4. La microspectroscopie d'absorption X ou STXM

La microspectroscopie d'absorption X ou STXM (Scanning Transmission X-ray Microscopy) est une technique non destructrice de microscopie en transmission par rayonnement synchrotron. De nombreux détails sur cette technique et son application à l'étude de la matière carbonée se trouvent dans la thèse de S. Bernard (2008). Ici, le principe de cette technique sera brièvement détaillé avant de présenter les conditions expérimentales utilisées pour l'IOM de GRO95502.

Lors des analyses STXM, l'échantillon fin (une centaine de nanomètres) est traversé par un faisceau monochromatique de rayons X émis par un rayonnement synchrotron. Les photons sont en partie absorbés par l'échantillon. Lorsque l'énergie des photons est égale à l'énergie permettant d'expulser un électron du cœur d'un atome, l'éjection de l'électron produit un saut dans le spectre d'absorption appelé « seuil d'absorption ». Aux alentours de ce seuil, de fines différences énergétiques, existent selon l'environnement électronique de l'atome considéré. Le spectre obtenu pour l'IOM de GRO95502 est un spectre d'absorption dans la région proche du seuil du carbone ; on peut alors connaitre les principaux groupements chimiques auxquels appartient le carbone dans la molécule organique.

Les mesures sur l'IOM de GRO95502 ont été réalisées par Sylvain Bernard sur le STXM situé sur la ligne synchrotron 10ID-1 au CLS (Canadian Ligne Source). Ce STXM fonctionne dans la gamme des rayons X mous (130 -2500 eV) générés avec un onduleur polarisé elliptique relié à l'un anneau de stockage synchrotron de 2.9 GeV pour un courant de 250-100 mA. Le faisceau monochromatique est focalisé sur l'échantillon et le balaie en x et y afin de produire des images dont le contraste est fonction de l'absorption du faisceau par l'échantillon. Des cartographies hyperspectrales peuvent également être collectées : une série d'image est collectée tous les 0.1 eV sur la gamme d'énergie couvrant le seuil d'absorption du carbone (de 280 à 320 eV). On obtient ainsi un jeu de données en 3 dimensions : à chaque couple de coordonnées (x, y) est associé un spectre d'absorption discrétisé.

L'intensité du faisceau transmis est mesurée par une photodiode située à l'arrière de l'échantillon. L'enceinte du STXM est pompée à 100 mTorr puis remplie d'hélium. La calibration en énergie est effectuée sur les pics de la transition 1s→3p de Rydberg du CO_2 gazeux à 294.96 eV. L'alignement des images ainsi que l'extraction des spectres sont réalisés avec le logiciel AXis2000[1]. Les spectres sont normalisés à l'absorption de 320 eV (après le seuil du carbone), qui est proportionnelle à la quantité de carbone.

4.4. Résultats

4.4.1. Description pétrographique de GRO95502

La météorite GRO95502 se compose de nombreux chondres et fragments de chondres de tailles variables (jusqu'à 3.3 mm, selon Benoit & Sears (2002) se trouvant au sein d'une matrice opaque contenant de petite quantité de métal (Fe-Ni) et de troilite (FeS). A partir de l'étude pétrographique et de la composition des minéraux (olivine Fa2-24 et pyroxène Fs1-28), elle a d'abord été estimée comme appartenant au type pétrologique 3.5 (Brian Mason, Meteoritical Society Website : www.lpi.usra.edu/meteor/). Des analyses en cathodoluminescence (Benoit et al. 2002) ont montré que cette météorite était probablement moins métamorphisée (fortes similitudes avec la chondrite ordinaire LL3.1 Krymka). Grossman et Brearley (2005) ont proposé un nouveau classement pétrologique à partir de la composition en Cr des olivines riches en FeO (qui augmente avec le

[1] Logiciel AXis2000 (ver2.1n – disponible sur unicorn.mcmaster.ca/aXis2000.html)

métamorphisme des types 3.0 à 3.2) : ils proposent d'assigner à GRO95502 le type 3.2 qui est maintenant celui recommandé par la Meteoritical Society.

La section polie que nous avons observé contient de nombreuses traces d'altération terrestre (mentionné également par Benoit et al. 2002) : comme nous n'avions pas observé, pour la chondrite à enstatite SAH97096, de modification de la matière organique dans les parties très altérées (Chapitre 3, Piani et al. 2011), nous n'avons pas souhaité obtenir spécifiquement de morceaux non-altérés de GRO95502 pour en isoler la matière organique. L'altération semble avoir majoritairement mobilisé les sulfures laissant de nombreux grains métalliques ainsi que la mésostase des chondres intacts. Une photographie de la section obtenue au microscope optique est présentée en Fig. 4. 2. A.

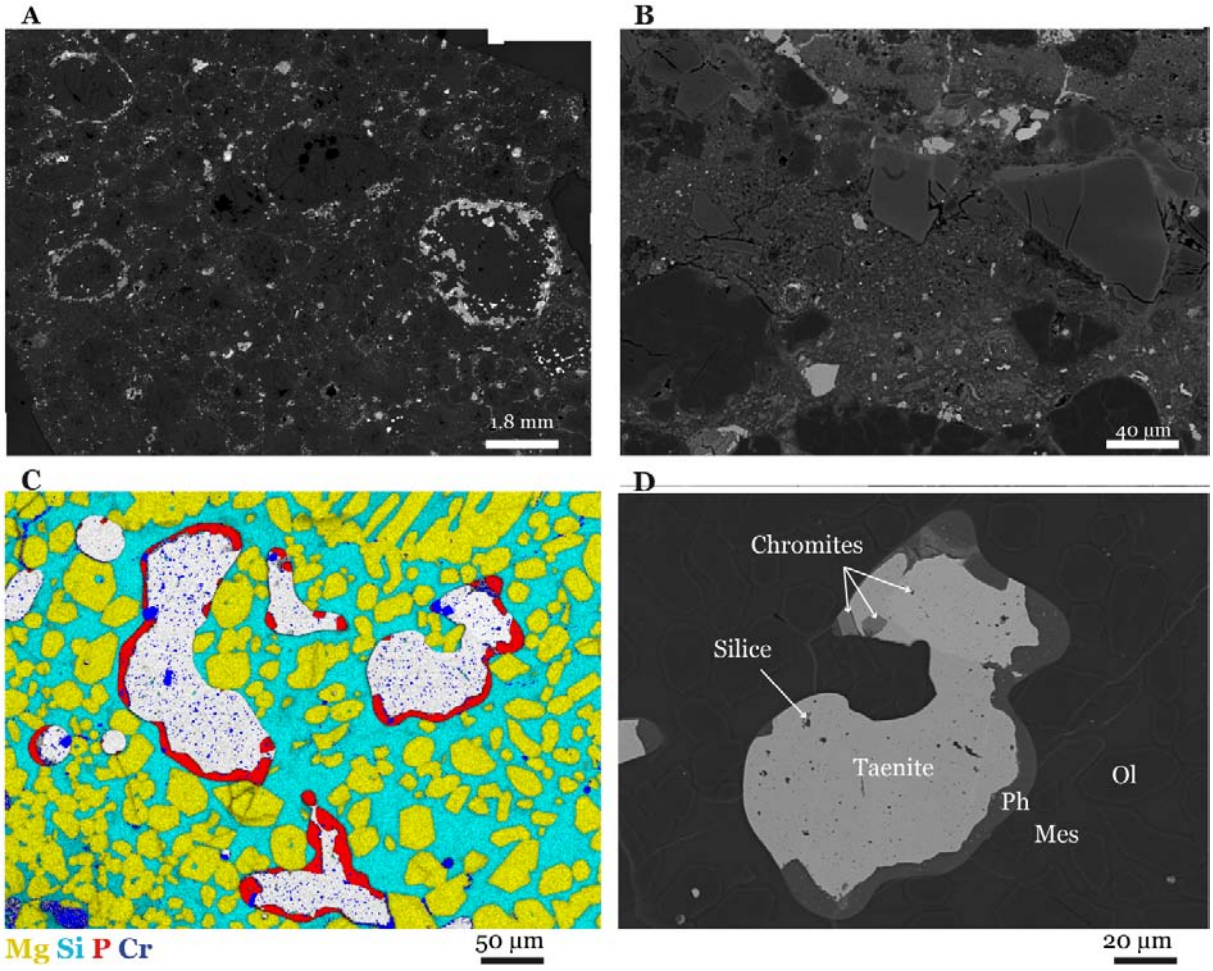


Fig. 4. 2. A. Photographie d'ensemble au microscope optique de la chondrite GRO95502, B. Image en électrons rétrodiffusés d'une large zone de matrice fine, C. Cartographie X montrant la répartition du Mg, Si, P et Cr (métal en blanc) dans un chondre de type I : le métal riche en Nickel contient de nombreuses inclusions de chromite et de silice et est entouré d'une bordure de phosphate. D. Image en électrons rétrodiffusés des inclusions dans un nodule des métalliques cartographiés. Ph = phosphates, Mes = mésostase, Ol = olivine.

Sur cette figure, on observe : les nombreux chondres et fragments de chondres entouré d'une matrice fine et des phases opaques en nodules isolés ou dans les bordures de

chondres. Nous avons cherché des indices du type pétrologique de la météorite et trouvé plusieurs indices attestant de son faible degré de métamorphisme:

- au sein des chondres de type I, les olivines très magnésiennes ne contiennent pas de zonations visibles en FeO, qui diffuse depuis l'extérieur vers le centre lors du métamorphisme (e.g. Huss et al. 2006),

- les zones de mésostases des chondres de composition plagioclasique apparaissent très limpides et sont probablement vitreuses,

- des zones de matrice à grain fin larges de plusieurs centaines de micromètres, telle que celle de la Fig. 4. 2. B sont observées couramment dans la section,

- les nodules de métal des chondres de type I contiennent de nombreuses inclusions de chromites ≤ 1µm (Fig. 4. 2. C et D), de silice et une bordure micrométrique de phosphates de calcium (parfois continue autour du grain de métal). Zanda et al. (1994) ont observé de telles inclusions dans le métal de chondrites de faible degré de métamorphismes (3-4): ces inclusions sont formées dès les faibles degrés de métamorphisme par oxydation du Cr et du P initialement dissous dans le métal, grossissent et migrent en périphérie du métal si le métamorphisme augmente. Par comparaison aux chondrites étudiées par Zanda et al (1994), la morphologie des inclusions de GRO95502 semble être liée à un degré de métamorphisme supérieur à celui de Renazzo (CR2) et Sémarkona (3.00) et comparable à celui de Leoville (CV3) et Tieschitz (H/L3.6). Aucune chondrite de type intermédiaire (3.1-5) n'a été étudiée dans ce travail et ne peut donc être comparée à GRO95502.

Ainsi, l'observation pétrologique réalisée sur la section polie de GRO95502 confirme le faible degré de métamorphisme proposé pour cette météorite dans laquelle on peut noter la présence de zone de matrice à grain fin pouvant contenir de la matière organique.

4.4.2. Etude de la matière organique insoluble

Comme nous ne disposons que d'une faible quantité d'IOM de GRO95502 (50 mg), les possibilités d'analyse de cette matière organique sont réduites. Les analyses élémentaires et isotopiques par spectroscopie conventionnelle ne sont pas réalisables sans faire disparaitre la totalité de l'échantillon. Il faut donc trouver des techniques d'analyse non ou peu destructrices pour caractériser cette IOM.

4.4.2.1. Composition chimique du résidu organique

Microspectrometrie des rayons X (STXM)

Une cartographie STXM d'un agrégat de grains d'IOM de quelques micromètres de large a été obtenue sur l'IOM de GRO95502. La Fig. 4. 3 est une image STXM collectée à 288.5 eV. Sur cette image apparaissent donc les particules contenant des groupements carboxyliques. Les différents spectres obtenus sont très similaires au spectre d'absorption présenté en Fig. 4. 3. B. Ces spectres indiquent la présence de groupements aromatiques (285.2 eV), carboxyliques (288.6 eV) et d'une faible quantité de groupements aliphatiques (épaulement peu visible à 287.7 eV). L'absence de transition excitonique à 291.5 eV, typique des spectres de graphite et de composés graphitiques, souligne la nature peu graphitique de cette matière organique. Contrairement à la majorité des spectres d'IOM

(e.g. Cody et al. 2008, De Gregorio et al. 2010), le spectre de l'IOM de GRO95502 ne montre pas la présence de phénols ou de cétones. Ce spectre est proche des spectres de l'IOM de Sémarkona (LL3.0) et ALHA77307 (CO3.0), qui sont parmi les météorites les moins métamorphisées.

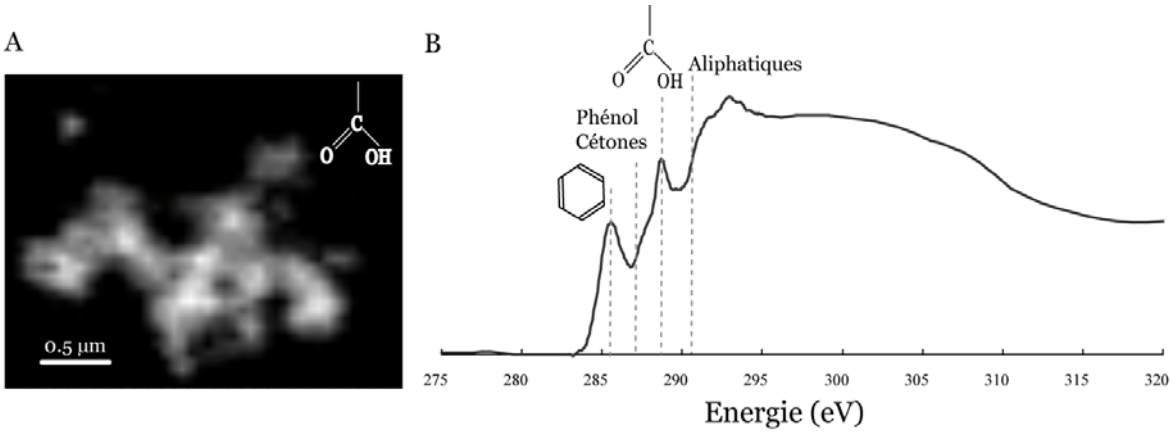


Fig. 4. 3. A. Image STXM d'un agrégat de grains de l'IOM de GRO95502, collectée à 288.6 eV. Les particules contenant des groupements carboxyliques au sein des grains d'IOM apparaissent en blanc. B. Spectre d'absorption typique de l'IOM de GRO95502 montrant la présence de composés aromatiques, carboxyliques et aliphatiques. Cette IOM ne semble pas (ou très peu) contenir de fonctions de type phénol ou cétone.

Microscopie à balayage (MEB)

Des images en électrons rétrodiffusés ont été réalisées sur l'IOM de GRO95502. Elles montrent la présence de phases blanches (fort numéro atomique moyen) micrométriques à sub-micrométriques au sein de la matière carbonée. Les spectres des rayons X indiquent que ces phases sont riches en oxygène, en chrome et en fer (probablement oxyde type chromite) ou soufre, chrome et fer (probablement sulfures de fer ou daubréelite). Sur les spectres, on observe aussi les raies caractéristiques du fluor, du magnésium et de l'aluminium. Les fluorures de magnésium sont des constituants typiques des IOM formés durant le traitement acide.

Images ioniques (NanoSIMS)

Les images NanoSIMS des ions H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{28}Si^-$ et $^{32}S^-$ nous renseignent sur la taille et l'abondance des phases contenues dans l'IOM (cf. Fig. 4. 4).

Les images ioniques révèlent les distributions élémentaires à l'échelle de quelques centaines de nanomètres : le carbone, l'azote et l'hydrogène sont collectés dans une large partie de l'image, il existe néanmoins des zones de tailles < 4 µm qui ne contiennent pas ou peu de ces ions. Environ 20 % de l'hydrogène moyen de l'image est présent dans les zones ne contenant pas de carbone. Parmi ces zones pauvres en C, N et H, les plus grosses sont riches en oxygène (jusqu'à 4 µm) tandis que les autres, sub-µm à 2 µm et plus nombreuses sont riches sont riches en fluor. Le silicium apparaît en pépites de taille inférieure au micromètre et peu intenses ; il apparaît également de façon diffuse. Le soufre apparaît en pépites très intenses de tailles inférieures au micromètre.

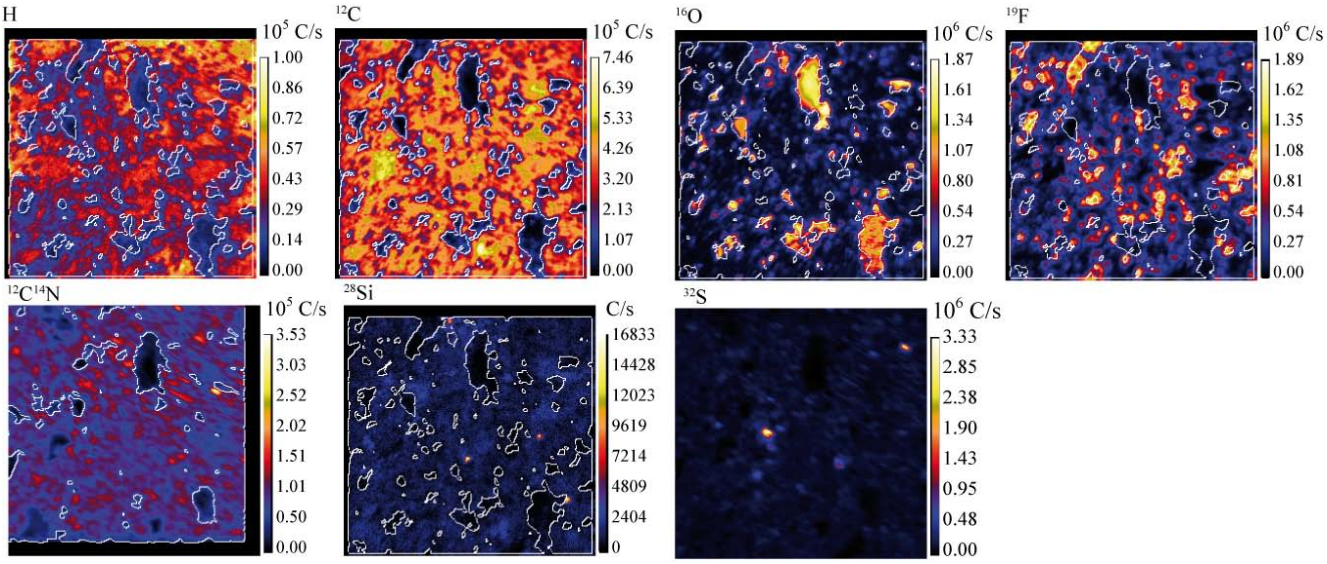


Fig. 4. 4. Images ioniques 20× 20 µm² montrant la distribution des ions H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{28}Si^-$ et $^{32}S^-$ dans l'IOM de GRO95502. Les limites blanches entourent les zones contenant plus de 20% du maximum de carbone dans l'image.

Les images des distributions du rapport H/C sont homogènes dans les zones contenant du carbone. Sur les images des distributions de N/C certaines zones micrométriques rares (3-4 par images) possèdent des rapports N/C jusqu'à 15 fois plus petits que le reste de l'image. Nous n'avons pas identifié ces phases très pauvres en N : elles ne semblent pas correspondre à du graphite puisqu'elles ne montrent pas de diminution en H/C (comme dans l'IOM de SAH97096, cf. Chapitre 3). De plus, les spectres STXM ne montrent pas la présence de graphite.

4.4.2.2. Composition isotopique de la matière organique insoluble de GRO95502

Dans un premier temps, les résultats des analyses NanoSIMS des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$ de l'IOM de GRO95502 sont présentés. La mesure de la composition isotopique de l'hydrogène de l'IOM de GRO95502 est ensuite discutée et comparée aux résultats obtenus sur les différentes IOM présentées précédemment. La résolution spatiale des images NanoSIMS permet de mettre en avant des variations isotopiques de l'hydrogène à différentes échelles (de quelques micromètres à sub-micrométriques) dans les IOM des chondrites ordinaires.

Mesure des rapports $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$ dans l'IOM de GRO 95502

Les rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$ mesurés dans l'IOM de GRO95502 (mesures d'août 2011) sont présentés dans le Tableau 4. 4.

	Moyenne	Ecart Type	erreur sur la moyenne
$^{13}C/^{12}C$	0.01088	0.00012	1.3×10^{-5}
$\delta^{13}C$	-32.07	10.95	0.58
$^{15}N/^{14}N$	0.00364	0.00012	1.2×10^{-6}
$\delta^{15}N$	-7.27	32.13	1.70

Tableau 4. 4. Valeurs moyennes, écart-types (1σ) et erreurs sur la moyenne à 95 % de degré de confiance des rapports $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$ dans l'IOM de GRO95502.

Les deux images supplémentaires réalisés dans l'étude des différentes ROI ont des valeurs moyennes de $^{15}N/^{14}N$ de 0.00367 ± 7.5 $\times10^{-6}$ [$\delta^{15}N$ = -0.13 ± 2.03] et 0.00363 ± 10.4 $\times10^{-6}$ [$\delta^{15}N$ = -9.89 ± 2.83].

Les distributions isotopiques des deux rapports sont homogènes pour les trois images 20 × 20 μm² réalisées en août (Fig. 4. 5). Pour ces trois images, aucun hotspot[2] ni coldspot n'a été identifié.

A contrario, sur chacune des deux images réalisées dans l'étude sur les différentes IOM, on peut identifier un hotspot de $^{15}N/^{14}N$ de 0.00515 ± 1.88 $\times10^{-4}$ [$\delta^{15}N$ = +404 ± 51] et un de 0.00546± 1.74 × 10^{-4} [$\delta^{15}N$ = +490 ± 47]. Ces anomalies ne sont pas localisées dans des zones contenant de l'oxygène, ce qui permet d'exclure la présence d'oxyde de bore ($^{11}B^{16}O^-$) venant interférer sur le pic du $^{12}C^{15}N^-$. De plus, ces anomalies positives en azote 15 sont spatialement corrélées à certaines des anomalies positives en deutérium (cf. Fig. 4. 6). La valeurs corrigée des anomalies en deutérium est discuté dans la suite du texte. Ces anomalies isotopiques ne semblent pas correspondre à une distribution élémentaire particulière des ions H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{28}Si^-$ et $^{32}S^-$ (cf. Fig. 4. 4).

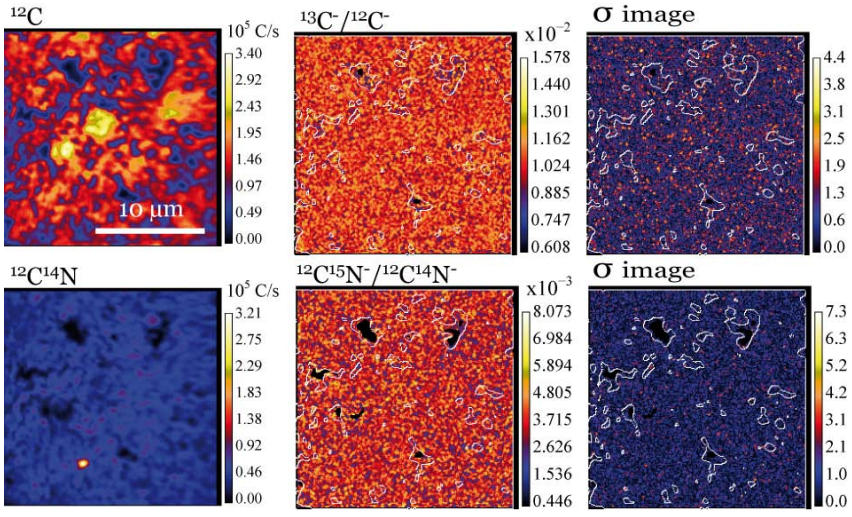


Fig. 4. 5. Images NanoSIMS de la distribution du carbone et de l'azote ainsi que des rapports isotopiques mesurés $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ et images sigma correspondantes. Les images

[2] Les hotspots (ou coldspots) correspondent à des zones micrométriques à sub-micrométriques fortement enrichies (ou appauvries) en isotope lourd. On considère généralement les zones dont l'écart à la valeur isotopique moyenne est supérieur à trois fois l'erreur.

isotopiques sont lissées (3 × 3 pixels) pour supprimer les pixels anormaux. Les images sigma associent à chaque pixel le rapport de la différence entre valeur isotopique du pixel et moyenne de l'image sur l'erreur statistique du pixel et permettent de mettre en évidence, si elles existent, les zones de l'image significativement anormales. Sur les images de GRO95502 de telles zones n'ont pas été observées pour les rapports $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C^{15}N^-/^{12}C\,^{14}N^-$.

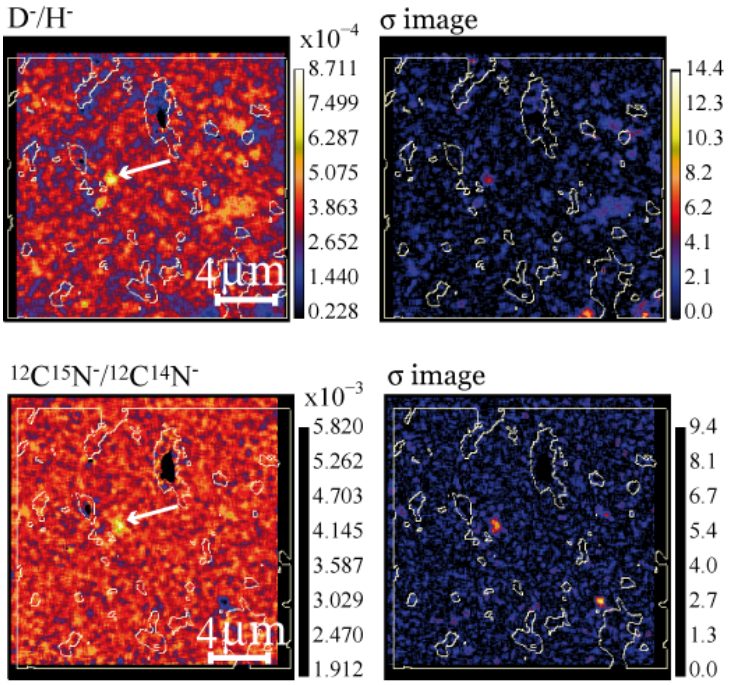


Fig. 4. 6. Images NanoSIMS de la distribution de l'azote ainsi que des rapports isotopiques mesurés $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ et les images sigma correspondantes. Les images isotopiques sont lissées (5 × 5 pixels) pour supprimer les pixels anormaux. Les images sigma associent à chaque pixel le rapport de la différence entre valeur isotopique du pixel et moyenne de l'image sur l'erreur statistique du pixel et permettent de mettre en évidence, si elles existent, les zones de l'image significativement anormales. Les flèches blanches indiquent la présence d'un hotspot en ^{15}N et en D.

Mesure du D/H dans l'IOM de GRO95502

L'IOM de GRO95502 a été utilisée comme référence en tant que matière organique riche en deutérium dans l'étude suivante qui fait l'objet du Chapitre 5. De ce fait, nous disposons de nombreuses mesures (images et analyses en mode isotopes[3]) du D/H de cet échantillon. Les différentes sessions de mesures et les D/H obtenus après correction du fractionnement instrumental sont listées dans le Tableau 4. 5 suivant ainsi que les conditions d'analyse (Césium ou DUO, image ou mode isotope, IOM chauffée ou pas), les standards utilisés, les rapports isotopiques considérés. Les valeurs corrigées du rapport isotopique dans les différentes conditions sont présentés en Fig. 4. 7.

[3] « Mode isotope » : ce mode consiste à cumuler automatiquement le nombre total de coups par cycle sur l'ensemble ou une partie de la zone balayée (cf. Chapitre 2).

Session	Détails	Rapport	Standard	IMF	D/H corrigé $(\mu \pm \sigma\mu) \times 10^{-6}$	N
Oct 2010 IOM Chauffée	Cs/pas d'image	D/H	Ker III	0.766 ± 0.073	483.3 ± 86.4	2
Oct 2010 IOM Chauffée	Cs/pas d'image	OD/OH	Ker III	1.338 ± 0.101	400.4 ± 38.8	2
Dec 2010 IOM Chauffée	Cs/ images $20 \times 20\ \mu m^2$	D/H	Ker III	0.823 ± 0.007	461.3 ± 14.8	2
Fevr 2011 IOM Chauffée	DUO/pas d'images	D/H	Ker III	0.611 ± 0.027	390.9 ± 25.0	2
Juill 2011 IOM Chauffée	Cs/images $10 \times 10\ \mu m^2$	D/H	Ker III	0.889 ± 0.031	382.5 ± 10.9	52
Juill 2011 IOM Chauffée	Cs/images $10 \times 10\ \mu m^2$	OD/OH	Ker III	1.451 ± 0.037	325.0 ± 10.3	60
Août 2011 IOM non Chauffée	Cs/images $15 \times 15\ \mu m^2$	D/H	Ker III	0.795 ± 0.016	336.5 ± 10.4	3
Oct 2011 IOM Chauffée	Cs/images $20 \times 20\ \mu m^2$	D/H	Ker III	0.811 ± 0.008	464.4 ± 16.6	4
Oct 2011 IOM Chauffée	Cs/images $20 \times 20\ \mu m^2$	D/H	Charbon de bois	0.758 ± 0.016	496.5 ± 28.3	4
Oct 2011 IOM Chauffée	Cs/images $20 \times 20\ \mu m^2$	OD/OH	Ker III	1.435 ± 0.026	324.6 ± 7.1	4
Oct 2011 IOM Chauffée	Cs/images $20 \times 20\ \mu m^2$	OD/OH	Charbon de bois	1.399 ± 0.029	333.0 ± 7.7	4

Tableau 4. 5. Conditions de mesure, rapport isotopique considéré, standard et coefficient de fractionnement instrumental (IMF) utilisés pour la mesure du D/H (moyenne μ et erreur sur la moyenne σμ à 95% de confiance). N représente le nombre de ROI ou images considérées.

Les deux standards utilisés diffèrent principalement par leur rapport atomique H/C de 0.75 pour le kérogène et de 0.30 pour le charbon de bois. D'après Alexander et al. (2007), le rapport atomique H/C de l'IOM de GRO95502 est de 0.253, le charbon de bois semble donc être le standard le plus approprié pour la correction du fractionnement instrumental de GRO95502. Néanmoins, au vu des mesures (Fig. 4. 7, « oct 2011 »), les D/H calculés à partir des deux standards donnent des résultats identiques pour notre précision de mesure. De ce fait, nous utilisons préférentiellement le kérogène de type 3, plus riche en hydrogène qui permet d'obtenir plus rapidement une statistique de comptage souhaitée (le nombre de coups par seconde est typiquement augmenté d'un facteur 3 environ).

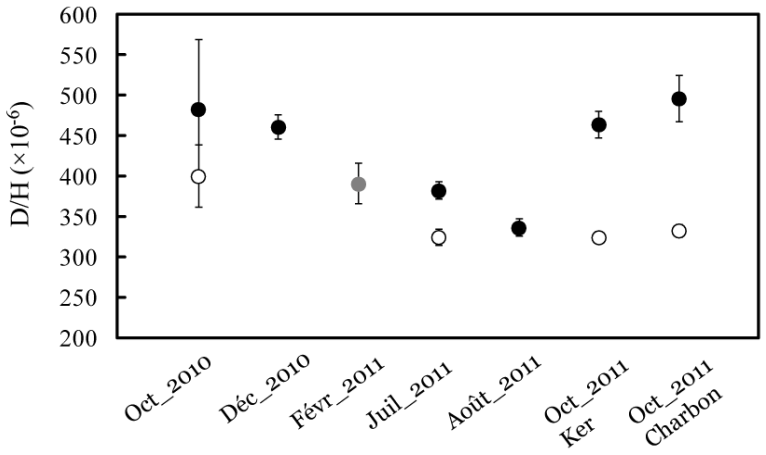


Fig. 4. 7. D/H mesurés selon les sessions d'analyse. Les points noirs pleins correspondent aux D/H obtenus en césium à partir du rapport D^-/H^-, les points vides avec le rapport OD^-/OH^- et le rond gris au D/H obtenus en DUO à partir du rapport D^+/H^+.

Le rapport isotopique obtenu sur la portion d'IOM n'ayant pas été chauffée (Fig. 4. 7, « août 2011 ») est le plus bas de ceux estimés à partir du rapport D^-/H^- mesuré en césium : il est ~120 ‰ inférieur à la mesure la plus basse réalisée dans l'IOM ayant été chauffée. Il semble donc que le chauffage de l'IOM ait éliminé au moins une partie d'un constituant pauvre en D se trouvant dans le résidu organique.

La moyenne des rapports isotopiques D/H obtenus sur la portion d'IOM chauffée à partir du rapport D^-/H^- mesuré est de $[457.6 \pm 49.7] \times 10^{-6}$ (erreur sur la moyenne des valeurs du Tableau 4. 5 à 95 % de degré de confiance). La forte erreur sur la moyenne des mesures peut être la conséquence d'une hétérogénéité du résidu organique. Le rapport D/H obtenu à partir des analyses en DUO se trouve dans la gamme de valeur des mesures en Cs.

Les valeurs de D/H obtenues à partir de la mesure du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ donnent systématiquement des valeurs plus faibles que celles obtenues à partir du rapport D^-/H^-. La nature du standard utilisé ne modifie pas les valeurs obtenues. La moyenne du D/H obtenu dans ces conditions est $[345.8 \pm 50.8] \times 10^{-6}$. Il est possible que la présence d'oxygène en quantité variable dans les différents composants (matière organique, contaminants terrestres comme hydroxy-fluorures) influe sur la formation des ions H^- et $^{16}OH^-$ provenant de chaque composant : le D/H obtenu à partir du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$, plus influencé par les contaminants riches en oxygène, serait alors plus proche du rapport terrestre.

Les valeurs de D/H obtenues sont systématiquement inférieures à la valeur mesurée par Alexander et al. (2007) de 669×10^{-6}. Cette différence peut être liée à plusieurs facteurs : (1) la nature des résidus organiques utilisés pour les deux études : ces résidus n'ont pas été isolés avec les mêmes protocoles, (2) l'existence d'hétérogénéités propres à l'échantillon, (3) un problème de calibration dû à la différence de composition chimique (effet de matrice) entre les standards terrestres utilisés et l'IOM de GRO95502 ou (4) un biais systématique lié à au type de mesure.

Les résultats obtenus sur les différentes IOM peuvent nous permettent d'éliminer certains de ces facteurs.

D/H dans différentes IOM de chondrites ordinaires

Calibration du rapport D/H : mise en évidence d'une contamination systématique

Les résultats des analyses isotopiques des IOM de Orgueil, Murchison, Sémarkona, Bishunpur, Chainpur et GRO95502 sont présentés dans le Tableau 4. 6 suivant.

		D^-/H^- ($\times 10^{-6}$)				OD^-/OH^- ($\times 10^{-6}$)			
	D/H_{ref}	μ	σ	$\sigma_{\mu\ 95\%}$	N	μ	σ	$\sigma_{\mu\ 95\%}$	N
KER	141.5	114.7	3.1	2.6	8	203.0	9.8	3.5	8
Charbon	143.0	108.4	5.1	5.4	6	200.0	9.1	3.7	6
IOM-Org	307.0[a]	182.1	10.5	9.0	8	367.2	28.9	10.2	8
IOM-Mur	276.8[a]	135.8	7.2	6.1	8	235.4	2.7	1.4	4
IOM (GRO95502)	669.0[a]	376.5	12.3	10.4	8	465.9	18.0	6.4	8
IOM-Bish	583.9[a]	241.2	66.1	43.9	12	405.6	52.7	18.6	8
IOM-Sem	517.4[a]	321.7	90.7	60.2	12				
IOM-Ch	577.6[a]	223.7	31.4	50.3	4				

[a] D'après Alexander et al. 2007 ($D/H \times 10^{-6}$)

Tableau 4. 6. Moyenne, écart-type, erreur sur la moyenne à 95 % de confiance et nombre de ROI de 5.9 × 5.9 μm² des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans les IOM des chondrites Orgueil, Murchison, Sémarkona, Bishunpur et Chainpur et GRO95502, du kérogène et du charbon de bois. La première colonne indique les valeurs isotopiques de référence.

Sur la Fig. 4. 8, on peut voir la correspondance entre les rapports isotopiques mesurés pour chaque ROI dans les différentes matières organiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction du rapport isotopique mesuré par Alexander et al. 2007 (le terme « valeurs de référence » sera employé par la suite du texte pour nommer ces valeurs).

Durant cette session, les mesures effectuées dans les standards terrestres et dans les IOM de Murchison et de GRO95502 varient au maximum de 10% autour de leur valeur moyenne (variation 2σ). Les mesures dans l'IOM d'Orgueil montrent une variation légèrement supérieure pour D^-/H^- (11.5 %) et plus élevée pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (15.7%).

Pour ces échantillons, il existe une forte corrélation entre la moyenne des valeurs mesurées et les valeurs de références tant pour le rapport D^-/H^- (coefficient de corrélation de Pearson de 0.99) que pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (coefficient de corrélation de Pearson de 0.94). Par contre, les droites de régression calculées à partir des moyennes des points (Fig. 4. 8) possèdent une ordonnée à l'origine non nulle, ce qui indique qu'un processus de fractionnement isotopique instrumental ne peut, seul, expliquer les droites obtenues.

L'existence de ces corrélations permet de favoriser l'hypothèse (4) proposée précédemment pour expliquer les différences de D^-/H^- obtenues pour l'IOM de GRO95502. En effet, l'écart est visible pour tous les échantillons et ne semble donc pas lié, ni à la différence de préparation des résidus organiques (les protocoles utilisés pour

préparer les différentes IOM étant eux-mêmes différents), ni à une hétérogénéité de l'IOM de GRO95502. De même, l'existence d'effets de matrice influant sur le rapport isotopique mesuré ne permettrait pas d'obtenir une telle corrélation. Ainsi, les écarts de mesures ne semblent pouvoir être expliqués que par un biais systématique propre à l'une des deux études.

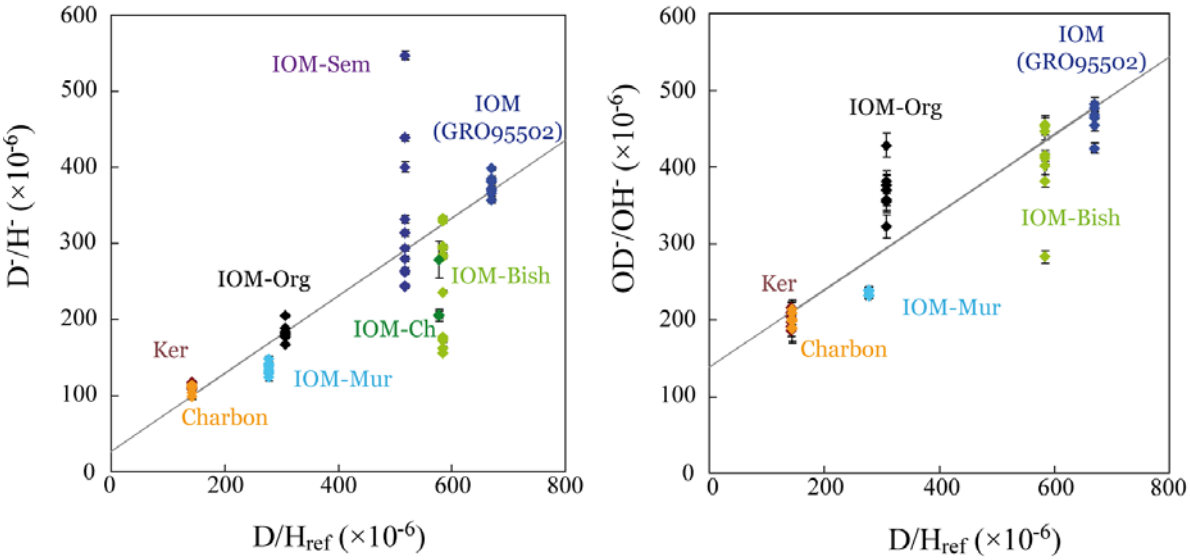


Fig. 4. 8. Rapports isotopiques mesurés D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ pour chaque ROI de 5.9 × 5.9 µm² en fonction du rapport isotopique de référence (Alexander et al. 2007). Les rapports isotopiques de référence sont des valeurs moyennes des rapports des IOM (mesure sur 0.2 à 0.5 mg). Les valeurs isotopiques mesurées à la NanoSIMS dépendent des variations isotopiques à une échelle < 6 µm. Certains échantillons montrent peu de variation : les IOM d'Orgueil, de Murchison et de GRO95502 ainsi que le kérogène et le charbon. Le trait gris est une régression linéaire simple basée sur les moyennes de ces échantillons homogènes.

La présence d'une ordonnée à l'origine non nulle pour les régressions linéaires des deux graphiques de la Fig. 4. 8 suggère la présence d'une autre source d'hydrogène (appelée par la suite « contamination ») s'ajoutant dans des proportions identiques à toutes les matières organiques analysées. Il est fort probable que cette contamination soit terrestre et provienne : d'une contamination systématique des échantillons lors de leur préparation, du H résiduel soit dans la chambre d'analyse, soit adsorbé à la surface de l'échantillon ou du H pouvant s'être déposé sur le système d'immersion (e.g. Mosenfelder et al. 2011).

De plus, il est important de noter que les rapports D/H des échantillons naturels ne sont pas connus de façon absolue. L'écart de la droite de calibration à une droite strictement proportionnelle peut donc résulter de toute une série de biais expérimentaux introduits dans la détermination de l'écart isotopique entre l'échantillon et un standard de référence - lui-même calibré relativement à la valeur moyenne du rapport D/H des océans terrestres (le SMOW). Il est donc impossible de faire la part entre la contamination qui affecte nos mesures à la NanoSIMS et celle qui affecte les mesures que nous utilisons comme des « références » (Robert 1978). Cependant, les mesures NanoSIMS, donnant systématiquement des D/H plus proches des D/H terrestres que les mesures par spectrométrie conventionnelle, sont certainement plus affectées par cette contamination.

Voyons l'effet que peut avoir une telle contamination sur les rapports isotopiques mesurés dans la matière organique. Supposons que la contamination est terrestre et a pour D/H celui de l'atmosphère à nos latitudes (D/H =142 × 10^{-6}). Supposons également que ce D/H subit le même fractionnement de masse instrumental dans la machine que l'hydrogène provenant réellement des IOM. Considérons maintenant l'équation régissant l'ajout d'un pourcentage de contamination systématique de l'IOM :

$$\left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{mesuré} = x_c \times \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_c + (1-x_c) \times \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{IOM} = x_c \times \alpha_{IMF} \times \left(\frac{D}{H}\right)_c + (1-x_c) \times \alpha_{IMF} \times \left(\frac{D}{H}\right)_{IOM}$$

$$\text{, soit } \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{mesuré} = a \times \left(\frac{D}{H}\right)_{IOM} + \quad b \text{ avec } a = (1-x_c) \times \alpha_{IMF} \quad et \quad b = x_c \times \alpha_{IMF} \times \left(\frac{D}{H}\right)_c$$

avec x_c le pourcentage de H provenant de la contamination, $(D/H)_c$ le D/H de la contamination (atmosphérique) et $(D/H)_{IOM}$ le D/H de l'IOM. Les rapports D^-/H^- sont des rapports mesurés.

En utilisant les coefficients de la droite de régression sur les différentes matières organiques (Kérogène, Charbon, IOM d'Orgueil et IOM de GRO95502), on peut calculer les valeurs du pourcentage de contamination x_c et du coefficient de fractionnement de masse instrumental : on obtient x_c = 34 % et α_{IMF}=0.76 pour le rapport D^-/H^- mesuré. En faisant le même traitement avec le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$, on obtient x_c = 68 % et α_{IMF}=1.57. Le calcul est illustré en Fig. 4. 9. Ces valeurs sont indicatives et dépendent des hypothèses formulées ci-dessus.

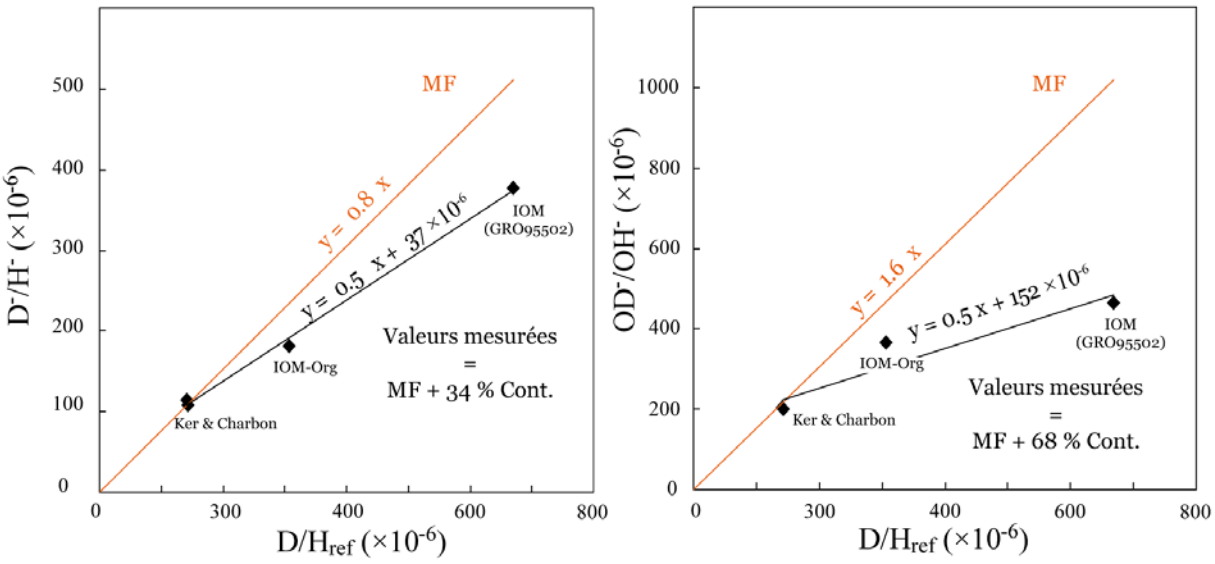


Fig. 4. 9. Illustration de l'action de la contamination sur les valeurs de D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurées : les droites oranges (MF) représentent les droites de fractionnement de masses si il n'y avait aucune contamination. Les droites noires sont les régressions linéaires simples effectuées sur les mesures (losanges noirs) dans les différentes matières organiques et correspondent respectivement à un pourcentage d'hydrogène de 34 et 68 % provenant d'un contaminant de D/H atmosphérique.

L'IOM de Murchison, se trouvant en dessous de la droite de régression dans le diagramme de D/H, est celle dans laquelle l'intensité d'hydrogène est la plus faible

(74 000 c/s contre > 160 000 c/s pour les autres IOM). Le fait qu'elle n'appartienne pas à la droite pourrait donc être expliqué par une proportion de contamination plus élevée.

Dans le domaine des variations isotopiques terrestres, cette observation a peu de conséquences lors de la correction des rapports isotopiques mesurés (R_{mes}). Dans le cas des échantillons extraterrestres dont les compositions isotopiques sont très éloignées du domaine terrestre, la contribution de l'ordonnée à l'origine b dans la droite de calibration $\{R_{corrigé} = a\ R_{mes} + b\}$ ne peut plus être négligée. Par exemple, pour un rapport D^-/H^- mesuré de 300×10^{-6}, les rapports corrigés obtenus sans tenir compte de la contamination (370×10^{-6}) et en tenant compte de la contamination (520×10^{-6}) diffèrent de plus de 900 ‰. Pour corriger les rapports isotopiques, il nous faut donc analyser systématiquement deux échantillons (ou plus) de D/H connus et suffisamment différents pour calculer une droite de calibration du D/H valable pour ces échantillons.

Correction des rapports D^-/H^- (et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$) obtenus pour les IOM des chondrites ordinaires

Les valeurs isotopiques obtenues dans les chondrites ordinaires sont très variables. Du fait de la faible portion d'IOM analysée à la NanoSIMS pour ces météorites (800 à 2000 μm^2) et de la forte variation d'une portion de l'image à l'autre, il est peu probable de pouvoir estimer les valeurs moyennes des IOM et donc d'utiliser les moyennes mesurées pour corriger les différentes zones des images. Nous avons utilisé comme droite de calibration, la droite passant par les matières organiques terrestres et les IOM de Murchison, Orgueil et GRO95502 (cf. Fig. 4. 10). L'équation de la droite de régression est recalculée par la méthode des moindres carrés incluant les erreurs à 95 % de confiance sur le rapport D^-/H^- : la pente est de 0. 49 ± 0.02 et l'intercepte de $[43.7 \pm 2.2] \times 10^{-6}$.

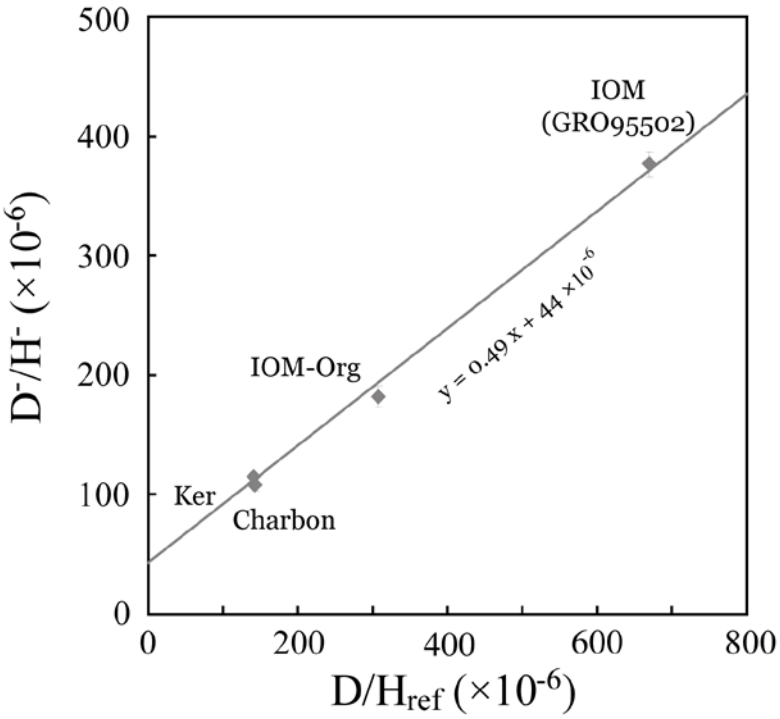


Fig. 4. 10. Graphique illustrant la relation entre le D^-/H^- moyen mesuré et le rapport D/H de référence dans les IOM des chondrites GRO95502, Orgueil, le kérogène et le charbon.

Variation du D/H dans les IOM des chondrites ordinaires

A partir de la droite de calibration calculée et présentée ci-dessus, nous avons corrigé du fractionnement instrumental les valeurs isotopiques mesurées pour les IOM des chondrites ordinaires et obtenues à partir de ROI carrées de 75 × 75 pixels soit 5.9 × 5.9 μm^2 (Tableau 4. 7).

Météorite	Image	D/H ± 2σ (×10^{-6}) Min - Max	δD ± 2σ (‰) Min - Max
Bishunpur	1	487 ± 22 – 516 ± 23	2126 ± 139 – 2314 ± 148
	2	228 ± 12 – 273 ± 13	165 ± 74 – 750 ± 82
	3	267 ± 13 – 591 ± 26	716 ± 83 – 2795 ± 169
Sémarkona	1	451 ± 26 – 551 ± 28	1897 ± 157 – 2540 ± 181
	2	407 ± 19 – 446 ± 22	1613 ± 122 – 1865 ± 140
	3	588 ± 31 – 1029 ± 47	3681 ± 266 – 5609 ± 303
Chainpur	1	329 ± 32 – 479 ± 101	1115 ± 203 – 2077 ± 648

Tableau 4. 7. Valeurs minimales et maximales du D/H pour les ROI de chaque image des IOM des chondrites ordinaires Bishunpur, Sémarkona et Chainpur. D/H et erreur à 2σ associées sont corrigées en utilisant la droite de calibration la pente est de 0. 49 ± 0.02 et l'intercepte est de [43.7 ± 2.2] × 10^{-6}.

Ainsi à l'échelle d'une trentaine de micromètres carrés, on enregistre de fortes variations du rapport D/H dans les résidus organiques : d'environ 2000 ‰ pour l'IOM de Bishunpur, d'environ 4000 ‰ pour l'IOM de Sémarkona et d'environ 1000 ‰ pour l'IOM de Chainpur bien que l'erreur (700 ‰) rende les variations moins significatives pour cette météorite.

Il est intéressant de noter que des trois IOM du Tableau 4. 7, l'IOM de Sémarkona est celle qui possède les plus fortes valeurs moyennes et valeurs maximales ainsi que les plus fortes variations. Ces variations sont visibles à l'échelle de l'image (cf. Fig. 4. 11. et tableau ci-dessus) où, sur quelques micromètres, on observe des écarts de plus de 2000 ‰. Ces variations isotopiques ne se présentent pas systématiquement sous la forme de hotspots ou coldspots comme dans l'IOM des chondrites carbonées (Rémusat et al. 2007, Busemann et al. 2006) mais en plages plus ou moins riches en hydrogène.

Dans les deux images réalisées sur l'IOM de GRO95502, on observe trois hotspots de taille < μm (deux sont visibles en Fig. 4. 11. A) : les D/H de ces hotspots sont de [1446 ± 280] × 10^{-6}, [1391 ± 133] × 10^{-6} et [1160 ± 117] × 10^{-6} (soit δD = 8282 ± 1798, 7307 ± 790 et 6445 ± 748 ‰). Certains de ces hotspots riches en deutérium sont également enrichis en ^{15}N.

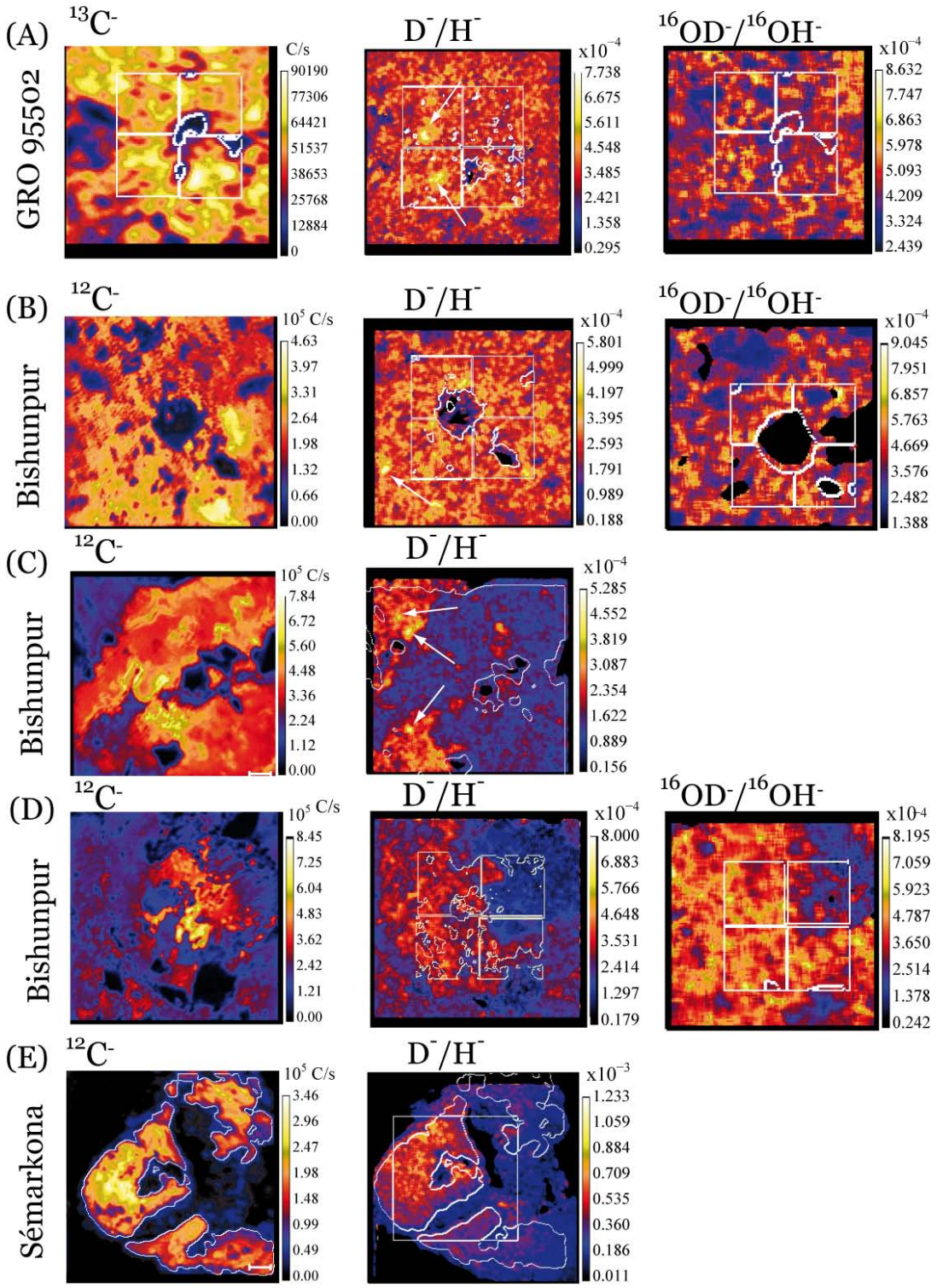


Fig. 4. 11. Images NanoSIMS de la distribution du carbone et des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans les IOM des chondrites ordinaires GRO95502 (A), Bishunpur (B, C et D) et Sémarkona (E). Les flèches blanches indiquent la position des hotspots.

Dans l'IOM de Bishunpur et Sémarkona, certaines plages larges de plusieurs micromètres sont enrichies en D/H par rapport au reste de l'image (cf. Fig. 4. 11). On enregistre des variations pouvant aller jusqu'à un facteur 2 dans les zones riches en

carbone de Sémarkona ; la zone la plus riche en D des zones carbonées fait environ 80 μm^2 (Fig. 4. 11. E) et ne correspondent pas à des zones intenses en O, F ou Si. Dans une autre image de Sémarkona, un hotspot de 1-2 µm est présent avec une valeur de [1101 ± 137] × 10^{-6} (soit δD = 6068 ± 877 ‰). Les zones les plus riches en D du résidu acide de Bishunpur (Fig. 4. 11. C) font environ 26 et 32 μm^2 et ont un signal de $^{12}C^-$ plus faible que dans le reste de l'image, par contre la quantité d'hydrogène est identique. Au sein de ces zones, on peut identifier quatre hotspots de taille < µm (1 visible en Fig. 4. 11. B et trois en Fig. 4. 11. C) : les D/H de ces hotspots sont de [988 ± 221] × 10^{-6}, [818 ± 150] × 10^{-6}, [734 ± 12] × 10^{-6} et [724 ± 61] × 10^{-6} (soit δD = 5344 ± 1420, 4249 ± 964, 3715 ± 763 et 3646 ± 793 ‰).

4.5. Discussions et Perspectives

4.5.1. Nature de la matière organique de GRO95502

Les analyses réalisées sur l'IOM de GRO95502, sont, pour le moment, principalement des analyses isotopiques. Toutefois, les images au microscope électronique à balayage ainsi que les images ioniques des différents éléments (H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{28}Si^-$, $^{32}S^-$) montrent que le résidu obtenu après attaque acide est composé majoritairement de matière organique mais révèlent aussi la présence de fluorures et d'oxydes micrométriques. Ces minéraux sont pauvres en hydrogène par rapport à la matière organique. Les spectres STXM de l'IOM de GRO95502 confirment la présence de fonctions aromatiques, carboxyliques et aliphatiques habituellement observées dans les IOM et ressemblent plutôt à ceux des IOM peu métamorphisées (absence de l'exciton du graphite). L'absence de signal correspondant aux groupes phénols ou cétones est une particularité de cette matière organique.

L'accord de ces résultats avec ceux des IOM des chondrites ordinaires observées en microscopie Raman (Quirico et al. 2003), en microscopie électronique à transmission (Le Guillou et al. 2012) et en STXM (Cody et al. 2009) sur différentes IOM dont celle de Semarkona confirme le faible degré de métamorphisme subi par certaines chondrites ordinaires. En particulier, la comparaison, au premier ordre, des observations en STXM avec les spectres obtenus par Cody et al. (2009) indiquent que l'IOM de GRO95502 est plutôt proche de celle de Semarkona que de celle de chondrites de plus haut degré de métamorphisme.

Une caractérisation plus poussée de l'IOM de GRO95502 pourra être obtenue par l'utilisation de différentes techniques d'analyse. Parmi les moins destructrices, on peut citer :

- la spectroscopie Raman qui permettra de comparer le degré d'organisation de cette IOM avec celui des différentes IOM de chondrites ordinaires observées par Quirico et al. (2003) et de conclure sur son degré d'organisation ; cette technique est non destructrice,

- l'observation HRTEM qui pourra être couplée à une étude isotopique afin de déterminer la nature des porteurs des hétérogénéités isotopiques en D et ^{15}N ; cette technique nécessite une très petite quantité de poudre (< mg),

- la résonance paramagnétique électronique qui pourra identifier la présence d'espèces radicalaires si le signal n'est pas masqué par la présence de minéraux magnétiques ; cette technique est non destructrice,

- la pyrolyse au point de Curie qui permettra d'identifier les fragments moléculaires libérés lors de la pyrolyse ; cette technique est destructrice et nécessite environ 5 mg de poudre.

La spectrométrie par résonance magnétique nucléaire, qui permet de déterminer l'environnement des atomes de carbone (type de liaison) n'a donné aucun résultat sur l'IOM de GRO95502 probablement à cause de la présence de minéraux paramagnétiques ou de la trop faible teneur en matière organique du résidu.

4.5.2. Isotopie de la matière organique insoluble des chondrites ordinaires : présence de hotspots et distribution hétérogène

Contrairement à ce qui avait été observé dans l'IOM de Krymka (LL3.2) à la sonde ionique IMS-6f (Alexander et al. 2010), les rapports isotopiques des IOM des chondrites ordinaires que nous avons analysées ne sont pas toujours homogènes.

Les hétérogénéités s'expriment à l'échelle des ROI (6 × 6 µm²) et s'observent sur les images des rapports isotopiques sur des plages de plusieurs dizaines de µm² (D/H) et sous la forme de hotspots micrométriques. Le Tableau 4. 8 résume les observations réalisées dans les IOM. Les valeurs de l'IOM de Chainpur ne sont pas reportées car les larges incertitudes ne permettent pas de mettre en évidence une éventuelle hétérogénéité isotopique sur cette IOM: une seule image a pu être mesurée et très peu de signal de H (et de D) a pu être collecté.

		Semarkona LL3.0	**Bishunpur LL3.15**	**GRO95502 L3.2**
Zone analysée		1200 µm²	1200 µm²	1900 µm²
D/H min/max		400-1000 × 10^{-6}	200-600 × 10^{-6}	640-730 × 10^{-6}
Larges hétéorgénéités D/H		Oui (80 µm²)	Oui (20-30 µm²)	Non
Hotspots	D/H	1 (1100 × 10^{-6})	4 (700-1000 × 10^{-6})	3 (1100-1500 × 10^{-6})
	$^{15}N/^{14}N$	n.t.	n.t.	2 (400-500 × 10^{-3})
	D/H & $^{15}N/^{14}N$	n.t.	n.t.	2

Tableau 4. 8. Hétérogénéités isotopiques dans l'IOM des chondrites ordinaires : tailles totales analysées, D/H minimal et maximal des ROI, présence/absence de larges zones enrichies en D et taille des zones, nombres de hotspots identifiés et valeurs typiques. n.t. = données non traitées.

Malgré la faible quantité d'IOM analysée à la NanoSIMS pour chaque météorite, on observe de fortes variations isotopiques. L'IOM de Semarkona possèdent de larges plages de matière organique très enrichies en D (D/H ~ 1000 × 10^{-6}) mais également des plages de D/H plus modestes. Dans l'IOM de Bishunpur, les plages de plus fort rapport D/H sont moins riches en carbone que le reste de l'image. Pour GRO95502, nous n'observons pas de plage de D/H différent mais seulement quelques hotspots micrométriques. Nous observons dans l'IOM de GRO95502, deux hotspots portant à la fois des anomalies en D et ^{15}N. Le pourcentage de hotspots observés dans ces météorites (< 0.3 % surfacique) est bien inférieur à celui des chondrites carbonées CR (2.4 % surfacique, Busemann et al. 2006).

Les résultats des mesures isotopiques ne confirment pas les tendances observées en moyenne sur les IOM par Alexander et al. (2007, 2010). Nous n'observons pas d'augmentation particulière du D/H avec le degré pétrographique : l'IOM de la chondrite la plus primitive possède une plus large gamme de valeur isotopique que celles des IOM de chondrites plus métamorphisées. L'hétérogénéité du D/H à « grande échelle » (quelques dizaines de micromètre) observée pour les IOM de Semarkona et Bishunpur n'a jamais été observée dans l'IOM des chondrites carbonées. La présence de larges zones enrichies en D n'a été observée que dans les UCAMM (Duprat et al. 2010) : certaines de ces micrométéorites possèdent des zones de D/H > 1000 × 10^{-6} de plus de 250 µm². Les UCAMM sont généralement assimilées aux grains CHON détectés sur la comète de Halley par les sondes VEGA et Giotto.

De plus, nous observons la présence de quelques hotspots en D (et ^{15}N) dans les IOM de différentes chondrites ordinaires. Les deux hotspots en ^{15}N de GRO95502 correspondent à des enrichissements en D et ne disparaissent pas rapidement sous le faisceau d'ions primaire. Ces deux caractéristiques les rapprochent des hotspots mesurés dans les chondrites carbonées à la différence des hotspots de la chondrite à enstatite SAH97096 (uniquement riches en ^{15}N et peu résistants). Sur la Fig. 4. 12, les valeurs isotopiques mesurées pour les IOM des chondrites ordinaires sont comparées à des valeurs isotopiques mesurées dans différents objets du Système Solaire.

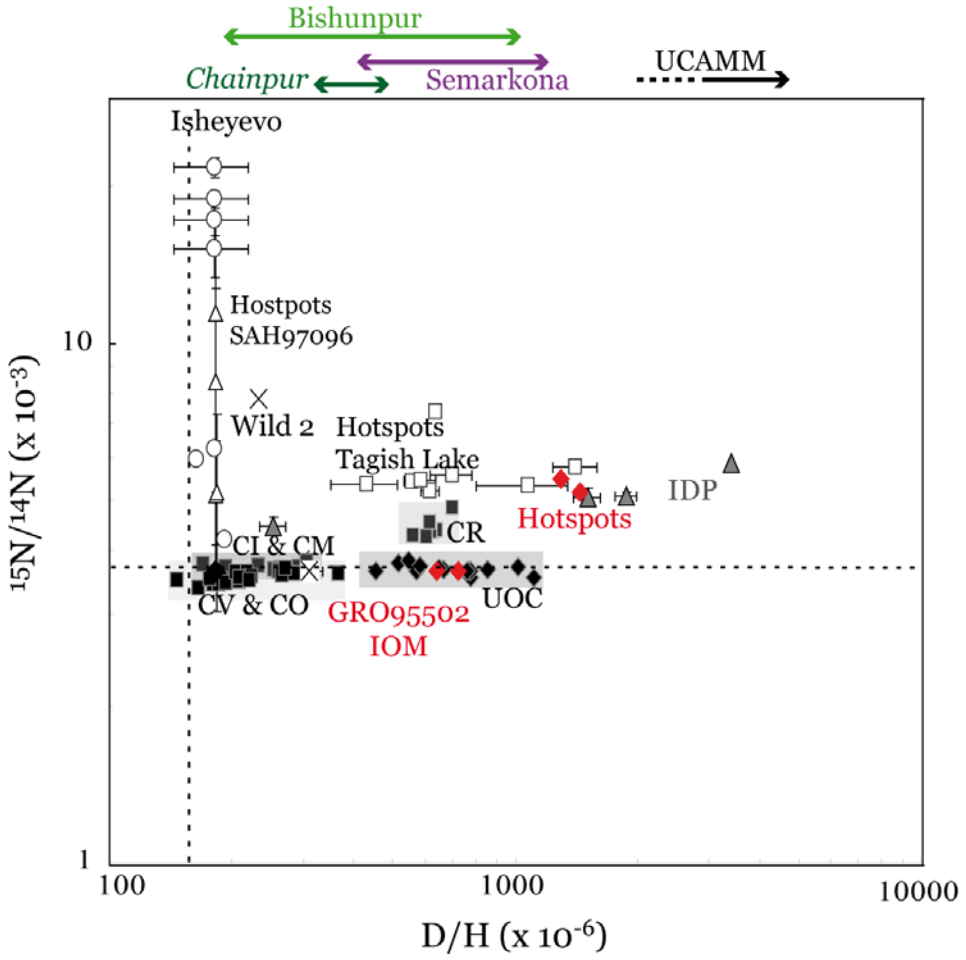


Fig. 4. 12. Valeurs mesurées dans les IOM des chondrites ordinaires GRO95502 (losanges rouges) et gamme de variation du D/H des IOM de Sémarkona, Bishunpur et Chainpur (hotspots compris) comparés aux valeurs isotopiques en D et ^{15}N observées des IOM des chondrites carbonées CI, CM, CR CV, CO et ordinaires UOC, des hotspots de Tagish Lake dans les IDP, des grains carbonés de la comète Wild 2 (Mission de retour d'échantillon Stardust) et des clastes de la chondrite Isheyevo (cf. Fig. 1.9 Chapitre 1) . La valeur maximale du D/H mesurée dans les UCAMM est pointée par la flèche noire. Les deux valeurs les plus riches en ^{15}N de l'IOM de GRO95502 correspondent aux hotspots en ^{15}N et en D, les deux autres sont des moyennes d'images.

Les anomalies en ^{15}N et en D de l'IOM de GRO95502 (Fig. 4. 12) sont proches des hotspots identifiés par Nakamura-Messenger et al. (2006) dans l'IOM de Tagish Lake ainsi que des mesures effectuées dans les IDP (Aléon et al. 2001, 2003). Les nanoglobules, identifiés comme les porteurs des anomalies riches en D de l'IOM de Tagish Lake, peuvent être également présents dans l'IOM de GRO95502. Ces nanoglobules sont, en effet, observé par TEM dans l'IOM de Sémarkona (le Guillou et al. 2011a).

Les variations isotopiques de l'hydrogène observées dans les IOM de Bishunpur et Semarkona recouvrent la gamme de valeurs mesurées par Alexander et al. (2007) mais restent inférieures à la valeur maximale mesurée dans l'IOM de WSG 95300 (11 850 ‰, Alexander et al. 2010, non reportée sur le graphique).

Finalement, les IOM des chondrites ordinaires possèdent de nombreux points communs avec les IOM des chondrites carbonées. Leurs compositions chimiques (H/C et

N/C) sont proches de celles des CV et CO. Les informations structurales dont on dispose (étude TEM, XANES et Raman) n'indiquent pas de différences majeures. Pourtant, les valeurs isotopiques de l'hydrogène de l'IOM des chondrites ordinaires (chauffées ou non) sont bien plus élevées que pour la plupart des chondrites carbonées. La présence de quelques hotspots en D et ^{15}N indique qu'une même source de matière organique (riche en D et ^{15}N) a pu être échantillonnée lors de la formation des corps parents des chondrites ordinaires et carbonées. La faible abondance de ces hotspots confirme le fait que les anomalies isotopiques ne sont pas responsables des valeurs élevées de D/H mesurées dans l'IOM des chondrites ordinaires (Remusat et al. 2009a, Alexander et al. 2010). Il faut donc faire appel à d'autres hypothèses pour expliquer ces forts rapports D/H ainsi que les grandes gammes de variations que nous observons dans les chondrites Semarkona et Bishunpur.

L'enrichissement en D de l'IOM sur le corps parent proposé par Alexander et al. (2010) entraine une augmentation du D/H avec le métamorphisme qui ne semble pas coïncider avec les larges gammes de variations du D/H que nous observons dans la chondrite Semarkona très peu métamorphisée.

Ces rapports isotopiques pourraient être expliqués par l'addition d'un composant très riche en D de type interstellaire (~ 1 % atomique d'un composé de D/H égal à 0.1) à une matière organique du même type que celle des chondrites carbonées (Aleon et al. 2010). Les variations isotopiques observées dans l'IOM de Semarkona et Bishunpur pourraient correspondre à des proportions légèrement variables de ce composant. Etant donné son rapport isotopique très élevé, ce composant doit être très finement mélangé à l'IOM chondritique pour être imperceptible lors des analyses NanoSIMS (environ 300 nm de résolution spatiale).

La poursuite d'investigations sur la nature des composés organiques des chondrites ordinaires permettra peut être de révéler la présence de composés organiques propres aux chondrites ordinaires.

La nature des interactions entre la matière organique et l'eau d'altération est également une piste intéressante. Ces deux matériaux possèdent en effet des points communs concernant l'isotopie de l'hydrogène dans la chondrite Semarkona : leurs D/H sont à la fois élevés et très variables.

Chapitre 5

Isotopie de l'hydrogène de la matière organique et des phyllosilicates dans la matrice des chondrites

5.1. Problématique 145
5.2. Principe de la mesure et démarche 146
5.3. Protocoles analytiques 149
5.3.1. Présentation des échantillons et préparations 149
5.3.1.1. Analogues terrestres des porteurs de l'hydrogène des matrices chondritiques 149
5.3.1.2. Mélanges mécaniques de matière organique et de silicates 155
5.3.1.3. Préparation des échantillons pour les analyses NanoSIMS 158
5.3.1.4. Préparation de la chondrite ordinaire Semarkona 159
5.3.1.5. Tableau récapitulatif des échantillons et acronymes utilisés 160
5.3.2. Mesure NanoSIMS en Cs 161
5.3.2.1. Protocole analytique des mesures en Cs 162
5.3.2.2. Mesure de l'ion $^{16}OD^-$ à la NanoSIMS 163
5.3.2.3. Traitement des images 168
5.3.2.4. Mesures des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans différentes IOM 170
5.3.2.5. Images et intensités ioniques dans les mélanges kérogène-montmorillonite : mise en évidence d'une variation d'intensité dans les grains de phyllosilicates 171
5.3.2.6. Comparaison avec d'autres mélanges silicates-kérogène 175
5.3.2.7. Tests des différents montages de la montmorillonite 176
5.3.3. Mesures SIMS avec Source Duoplasmatron 177
5.4. Résultats 178
5.4.1. Résultats des mesures en Cs : D/H dans la matière organique et les phyllosilicates 178
5.4.1.1. Description des images élémentaires et isotopiques 179
5.4.1.2. Intensité des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, $^{28}Si^-$ 183
5.4.1.3. Rapports isotopiques de l'hydrogène 185
5.4.2. Résultats des mesures en Cs : D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans différentes IOM de chondrites carbonées et ordinaires 188
5.4.3. Mesures en DUO : D/H dans les phyllosilicates 190
5.4.3.1. Distribution des ions H^+, $^{12}C^+$, $^{19}F^+$ et $^{28}Si^+$ 190
5.4.3.2. Intensité ionique de l'hydrogène 191
5.4.3.3. Isotopie D/H 192

5.5. Interprétation des résultats 193
5.5.1. Origine de l'augmentation d'intensités des ions $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ observée dans les mélanges silicates - matière organique 193
5.5.2. Modèle caractérisant les intensités ioniques et rapports isotopiques mesurés des espèces provenant d'un mélange mécanique de deux phases 198
5.5.2.1. Intensités ioniques dans un mélange à deux constituants 198
5.5.2.2. Comparaison des mesures des mélanges aux courbes calculées 201
5.5.2.3. Correction du modèle pour tenir compte des variations d'intensité de l'ion $^{16}OH^-$ 205
5.5.3. Extrapolation du modèle 209
5.5.3.1. Cas de phyllosilicates riches en D et d'une matière organique pauvre en D 209
5.5.3.2. Correction des rapports isotopiques mesurés : utilisation des droites de calibration 211
5.5.4. Interprétation des mesures DUO : D/H des phyllosilicates 212
5.5.4.1. Contribution de l'hydrogène organique 213
5.5.4.2. Isotopie : mesure du D/H des phyllosilicates 214
5.6. Application à la Matrice de Semarkona 215
5.6.1. Description des résultats obtenus sur la matrice de Semarkona 215
5.6.1.1. Mesures en Cs : imagerie élémentaire et isotopique 215
5.6.1.2. Mesures en Cs : intensités des ions H^-, $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{28}Si^-$ 220
5.6.1.3. Mesures en Cs : Rapports isotopiques de l'hydrogène 222
5.6.1.4. Mesures en DUO 227
5.6.2. Interprétation des résultats de la matrice de Semarkona 228
5.6.2.1. Pré-requis à l'application du modèle aux mesures dans la matrice de Semarkona 229
5.6.2.2. Comparaison du modèle à deux constituants aux valeurs mesurées dans la matrice de Semarkona 230
5.6.2.3. Comparaison des valeurs mesurées aux valeurs calculées 233
5.6.2.4. Corrections des valeurs isotopiques mesurées dans la matrice de Semarkona 235
5.6.3. Interprétation des résultats de Semarkona mesurés en DUO 236
5.6.3.1. Contribution de l'hydrogène organique dans la matrice de Semarkona 236
5.6.3.2. Correction des valeurs isotopiques obtenues 237
5.6.4. Confrontation des résultats en Cs et Duo 239
5.6.5. Implications cosmochimiques : de l'eau très riche en D dans le Système Solaire 241
5.7. Conclusion et perspectives 244

5.1. Problématique

Dans les objets du Système Solaire, les plus fortes anomalies isotopiques sont portées par l'oxygène et les éléments volatils (H, C et N). Parmi les solides, on retrouve majoritairement ces derniers éléments dans la matière organique (H, C et N), les minéraux hydratés (H) des météorites altérées, dans l'eau ou sous forme de glace dans les corps froids comme les comètes. L'oxygène est un des constituants majeurs de nombreux minéraux (silicates, oxydes) ; il se trouve également dans la matière organique, dans les glaces ainsi que dans l'eau liquide.

Dans les chondrites ayant été altérées par l'eau, l'oxygène est appauvri en isotope ^{16}O par rapports aux objets non altérés. Les PCP d'Acfer 094, assemblages typiques d'altération, possèdent de très forts $\delta^{17}O$ et $\delta^{18}O$ ($\delta^{17}O = \delta^{18}O \sim 170$ ‰, Sakamoto et al. 2007). Néanmoins, les plus fortes valeurs isotopiques de l'oxygène sont mesurées dans l'IOM (Hashizume et al. 2011) et dans des grains silicatés également trouvés dans de l'IOM (Aléon et al. 2005).

La matière organique contient les rapports D/H les plus élevés mesurés dans le Système Solaire. De très fortes anomalies sont trouvées sous la forme de hotspots micrométriques (e.g. Nakamura-Messenger et al. 2006). Les IOM de certaines chondrites, les chondrites carbonées CR et certaines chondrites ordinaires, possèdent des valeurs moyennes très élevées (e.g. Alexander et al. 2007). Des rapports D/H élevés sont également mesurés dans l'eau de certaines comètes (e.g. Bockelée-Morvan et al. 1998), dans les phyllosilicates des chondrites ordinaires (Deloule et Robert, 1995) et très récemment dans les inclusions fluides de chondrites ordinaires H (Yurimoto et al. 2011).

Ainsi, les compositions isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène de l'eau et de la matière organique possèdent des points communs importants : ces phases portent à la fois les plus forts enrichissements en isotopes lourds de l'oxygène et de l'hydrogène actuellement connus et les plus larges gammes de compositions isotopiques. De plus, l'eau des inclusions fluides des chondrites ordinaires possède des enrichissements en D et en isotopes lourds de l'oxygène (Yurimoto et al. 2011).

Dans la matrice des chondrites, la matière organique coexiste avec des phyllosilicates formés lors de l'altération hydrothermale. La liaison fine de ces deux phases (à l'échelle nanométrique dans les chondrites carbonées, Le Guillou et al. 2011) rend très délicate la mesure de leurs compositions isotopiques respectives. Ces compositions procureraient pourtant de nombreux renseignements sur leurs origines et leurs possibles interactions au sein de la roche.

En 1995, Deloule et Robert proposent une méthode d'analyse *in situ*, par sonde ionique, du D/H des phyllosilicates dans les matrices météoritiques. Les auteurs partent d'une observation : pour une même concentration d'hydrogène, l'intensité de H^+ collecté lorsqu'un faisceau d'ion primaire d'oxygène négatif bombarde la surface de l'échantillon est 20 à 200 fois plus importante pour les silicates hydroxylés (amphiboles, micas) que pour la matière organique insoluble d'orgueil. Ainsi comme il y a peu de matière organique par rapport aux phyllosilicates dans la matrice des chondrites et que le signal de H^+ provenant de la matière organique est relativement faible, l'hydrogène mesuré dans ces

conditions est principalement celui des phyllosilicates. La contribution du H^+ de la matière organique sur le H^+ total collecté est estimée à 7% au maximum. Les mesures *in situ* du D/H des phyllosilicates de la matrice (résolution spatiale de ~10 µm) montrent de grandes variations isotopiques en particulier pour les phyllosilicates de la chondrite Semarkona. Malheureusement, le D/H de la matière organique ne peut être mesuré qu'après isolation de l'IOM par attaque acide détruisant les minéraux et éliminant toute information sur la localisation. Les mesures à la NanoSIMS que nous avons réalisées dans l'IOM isolée des chondrites ordinaires (Chapitre 4 de cette thèse) montrent l'hétérogénéité du D/H de l'IOM de Semarkona et la présence de hotspots, grains micrométriques plus riches en D que le reste de l'IOM.

Existe-t-il un lien direct entre les variations isotopiques de l'IOM et celles des phyllosilicates ? Ce lien résulte t-il d'interactions telles que l'équilibration isotopique entre les deux phases ?

Nous avons cherché un moyen de répondre à ces questions par la mesure des compositions isotopiques *in situ* dans les deux phases de la matrice.

Ce chapitre décrit les travaux effectués dans le but de définir un protocole de mesure *in situ* de la composition isotopique de l'hydrogène dans des mélanges de matière organique et de phyllosilicates par NanoSIMS.

5.2. Principe de la mesure et démarche

A la différence des isotopes de l'oxygène qui peuvent être mesurés dans de nombreux minéraux, la mesure de la composition isotopique de l'hydrogène *in situ* est plus délicate. Les porteurs de l'hydrogène (matière organique et phyllosilicates) se présentent sous forme de grains ou particules de quelques micromètres au plus, contenus dans une matrice à grains fins complexe et sont finement entremêlés.

Si les mesures par spectrométrie de masse à ions secondaires en DUO permettent de mesurer quasi-exclusivement l'hydrogène des phyllosilicates, les mesures en Cs favorisent plutôt la mesure de l'hydrogène provenant de la matière organique. La matière organique des chondrites ordinaire étant à la fois en faible quantité et finement mêlée aux phyllosilicates, la simple mesure du rapport D/H en Cs ne suffit pas à obtenir une information quantitative sur la matière organique *in situ*.

D'autre part, l'ion $^{16}OH^-$ est connu pour avoir un bon rendement ionique dans les minéraux silicatés : Deloule et al. (1991) indiquent que le rapport $^{16}OH^-/H^-$ est de 5 environ dans des phyllosilicates. L'ion $^{16}OH^-$ est également utilisé pour estimer la concentration d'eau dans les minéraux anhydres terrestres (Tenner et al. 2009, Mosenfelder et al. 2011). L'utilisation de l'ion $^{16}OH^-$ plutôt que H^- facilite les mesures en particulier pour les échantillons non conducteurs pour lesquels le canon à électron est nécessaire : comme le canon à électron est réglé pour une valeur de champ magnétique donnée, son utilisation n'est difficilement conciliable avec la mesure d'ions ayant d'importants écarts de masse comme H^- et $^{28}Si^-$ (Tenner et al. 2009). Depuis peu, le rapport ionique $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ est également utilisé pour mesurer le rapport isotopique D/H dans des verres et inclusions vitreuses à la sonde ionique IMS-1280 (E. Deloule,

communication personnelle). Nous avons essayé de mesurer l'ion $^{16}OH^-$ dans la matière organique : son signal est environ 20 fois moins important que celui de H^-.

On dispose donc de deux espèces ioniques permettant de mesurer l'hydrogène en Cs : l'ion H^- dont le signal est particulièrement élevé dans la matière organique et l'ion $^{16}OH^-$ pour lequel le signal est plus élevé que H^- dans les phyllosilicates. Si les intensités des ions des deux phases mêlées sont identiques à celles des phases isolées, la valeur du rapport $^{16}OH^-/H^-$ du mélange sera fonction des proportions de mélanges (ou plus précisément du recouvrement surfacique de chacune des phases). De manière plus intéressante, les rapports isotopiques des deux espèces ioniques (D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$) dans un mélange dépendent des différences d'intensités ioniques de $^{16}OH^-$ et H^- des deux phases : le rapport isotopique de la matière organique influencera plutôt le rapport D^-/H^- que le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ puisque l'intensité de H^- est plus forte que celle de $^{16}OH^-$ dans la matière organique et inversement pour les phyllosilicates. Le principe énoncé ci-dessus est représenté schématiquement dans le diagramme de la Fig. 5.2. 1.

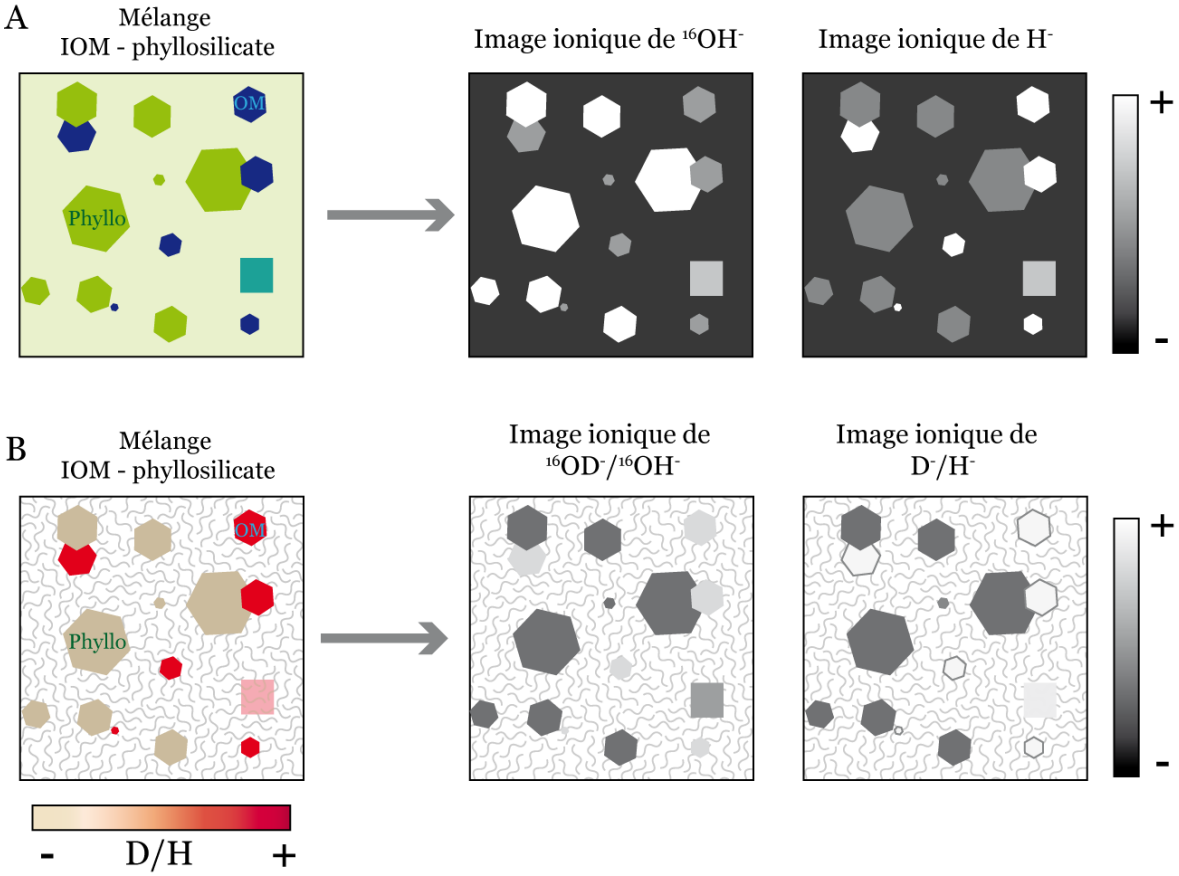


Fig. 5.2. 1. A. Schéma représentant un échantillon contenant de matière organique (polygones bleus marines), des phyllosilicates (polygones verts) et un mélange très fin des deux phases non résolu spatialement par la sonde ionique (carré vert-bleu) et les « images ioniques » des ions $^{16}OH^-$ et H^- dans cet échantillon : le signal dans la zone non résolue prend une valeur intermédiaire entre le signal de chacun des constituants. B. Schéma représentant la valeur du D/H dans le même mélange : la matière organique a un D/H élevé et les phyllosilicates un D/H faible. Les images des rapports ioniques sont gouvernées par les intensités relatives des ions H^- et $^{16}OH^-$ de chaque échantillon. Le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ de la zone non résolue est plus proche de celui des phyllosilicates du fait de la forte intensité de $^{16}OH^-$ dans les phyllosilicates, le rapport D^-/H^- est plus proche de celui de la matière organique du fait de la forte intensité de H^- dans la matière organique.

La figure précédente représente schématiquement la dépendance des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés aux deux phases porteuses de H de la matrice dans le cas d'un mélange à deux composants. Les rapports isotopiques mesurés dans les mélanges dépendent à la fois des rapports isotopiques des deux phases, des proportions de mélange et des intensités ioniques de $^{16}OH^-$ et de H^- des deux composants. Les intensités ioniques de $^{16}OH^-$ et de H^- des deux composants pourront être mesurées à partir de standards de compositions identiques. L'évolution des rapports isotopiques mesurés D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction des proportions de mélange sera alors semblable à celle décrite par exemple par Albarède (2009) : dans le diagramme donnant la composition isotopique de deux éléments chimiques B et D dans un mélange de deux constituants, l'évolution sera linéaire si les deux constituants possèdent des rapports B/D identiques mais sera courbe si les rapports B/D des deux composants sont différents (cf. Fig. 5.2. 2).

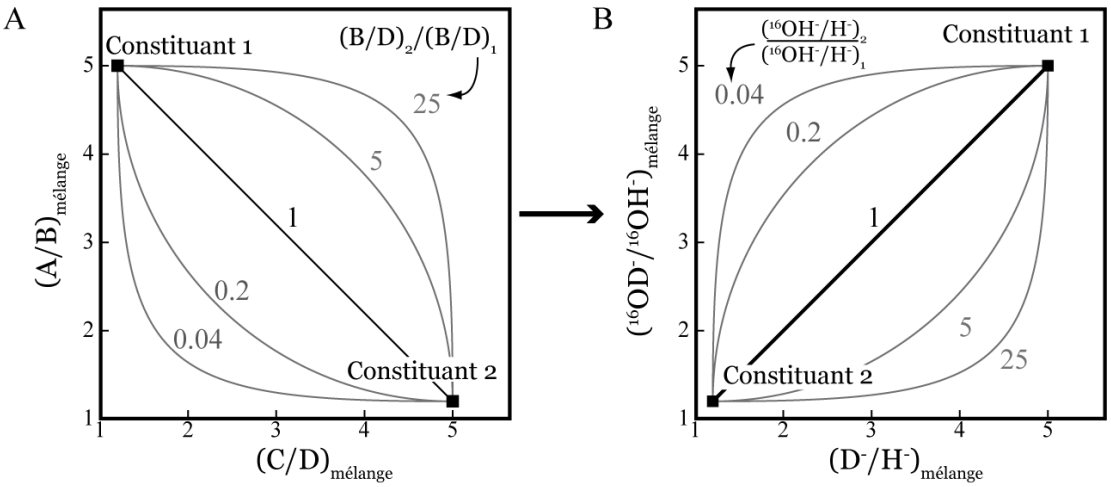


Fig. 5.2. 2. A. Dans un graphique où sont tracés les rapports de concentration ou les rapports isotopiques A/B en fonction de C/D, l'évolution des compositions d'un mélange de deux constituants en fonction des proportions de chacun des constituants suit une droite lorsque le rapport des abondances des éléments des dénominateurs $((B/D)_1/(B/D)_2)$ est égal à 1, sinon, elle suit une hyperbole de mélange dont la courbure est contrôlée par la valeur du rapport des dénominateurs (Figure tirée de Albarède, 2009). B. Application du modèle précédent au cas des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans un mélange de matière organique et de phyllosilicates : la courbure dépend du rapport $^{16}OH^-$ / H^- et des compositions isotopiques de chaque constituant du mélange.

En mesurant les compositions isotopiques par l'intermédiaire des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans un mélange de matière organique et de phyllosilicates, on aura alors accès à des informations isotopiques sur les composants du mélange.

L'objectif de ce travail est le développement d'un protocole de mesure à la NanoSIMS du D/H dans un mélange de deux composants porteurs d'hydrogène : la matière organique et les phyllosilicates.

Dans un premier temps, des analogues de la matière organique et des phyllosilicates de matrices chondritiques ont été collectés et des mélanges de ces analogues ont été préparés.

Le protocole de mesure a été développé au cours de différents tests réalisés sur la NanoSIMS du Muséum, en particulier pour la mesure de l'ion $^{16}OD^-$ qui nécessite des conditions de mesure haute résolution en masse.

L'application du protocole de mesure aux mélanges préparés à partir des analogues et la comparaison des valeurs obtenues à des valeurs calculées à partir d'un modèle de mélange tenant compte des intensités ioniques des constituants purs et de leurs rapports isotopiques ont permis : (1) de mettre en évidence des variations locales d'intensités ioniques dues au mélange de ces deux phases qui seront intégrées dans le modèle de mélange et (2) d'obtenir une bonne correspondance entre valeurs mesurées et calculées à partir du modèle.

Finalement, le protocole de mesure et le modèle calculé ont été utilisés sur un échantillon météoritique : la matrice de la chondrite ordinaire LL3.00 Semarkona, dans laquelle des mesures de D/H *in situ* ont été réalisées (Deloule et Robert 1995). Nous avons estimé, par notre méthode, des valeurs isotopiques pour les phases porteuses de l'hydrogène dans cette matrice. Ces valeurs ont été comparées avec celles obtenues en DUO dans les phyllosilicates.

Le chapitre est divisé en 4 parties principales :

- la première partie (§ 5.3) présente les différents échantillons ainsi que les conditions expérimentales en Cs et DUO utilisés,

- la deuxième partie (§ 5.4) présente les résultats bruts obtenus pour les analogues et les mélanges,

- la troisième partie (§ 5.5) reprend ces résultats et les compare aux valeurs calculées en tenant compte des intensités ioniques et des rapports isotopiques des analogues,

- la quatrième partie (§ 5.6) présente les résultats obtenus à partir de la comparaison des valeurs mesurées et calculées dans la matrice de Semarkona.

5.3. Protocoles analytiques

Cette partie regroupe la description des différents échantillons utilisés au cours de l'étude, le détail des conditions de mesures NanoSIMS des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ avec des ions primaires positifs de césium (nommées dans la suite du texte « mesures en Cs ») et du rapport D^+/H^+ avec des ions primaires négatifs d'oxygène (nommées dans la suite du texte « mesures en DUO »).

5.3.1. Présentation des échantillons et préparations

5.3.1.1. Analogues terrestres des porteurs de l'hydrogène des matrices chondritiques

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur des analogues des principales phases porteuses d'hydrogène des chondrites ordinaires : les phyllosilicates type smectite et la matière organique insoluble. A partir de ces analogues nous avons réalisé des mélanges mécaniques afin d'observer les intensités ioniques dans des mélanges simples de constituants connus. Plusieurs tests et analyses complémentaires ont été réalisés en utilisant les analogues, les mélanges ainsi que quelques échantillons supplémentaires.

Finalement, la méthode développée a été appliquée à un échantillon météoritique : la matrice de la chondrite ordinaire Sémarkona.

Analogue des phyllosilicates des chondrites ordinaires : la Montmorillonite

La principale phase porteuse de l'hydrogène dans la matrice des chondrites ordinaires primitives est un minéral argileux silicaté du groupe des smectites.

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates hydratés se présentant en très petits cristaux (particules[1] de quelques micromètres). Leur structure est caractérisée par la superposition de couches composés de feuillets tétraédriques (couches T : $[Si_4O_{10}(OH)_2]^{6-}$) et de feuillets octaédriques (couches O à octaèdres de brucites $Mg(OH)_2$ ou de gibbsites $Al(OH)_3$) en ordre TO ou TOT, Fig. 5.3. 1, entres lesquels peuvent se placer divers cations et espèces interfoliaires (Ca^{2+}, Na^+, K^+, H_2O etc.). Des substitutions de cations peuvent aussi s'opérer au sein des feuillets. Les assemblages de couches O et T aboutissent à des structures qui peuvent être soit électriquement neutres soit négativement chargées. Dans ce dernier cas, les charges sont compensées par la présence des cations interfoliaires.

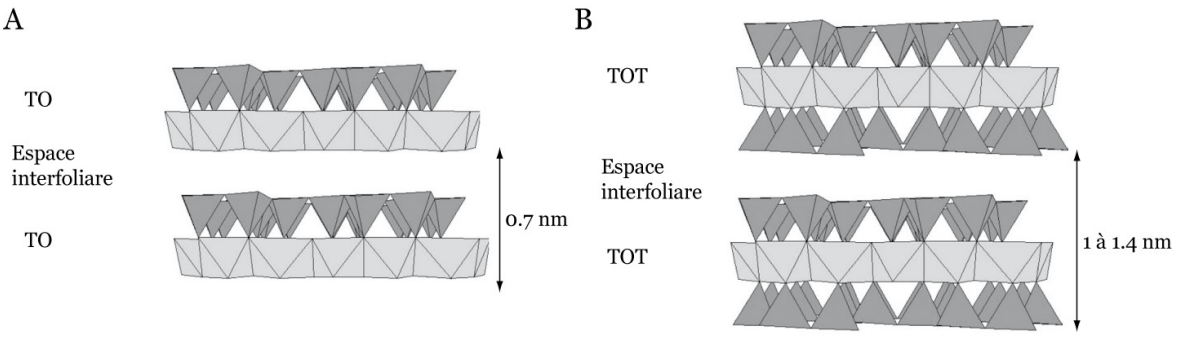


Fig. 5.3. 1. Modèle de couches à superposition de feuillets (A) tétraédrique-octaédrique (TO) et (B) tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (TOT). Modifié d'après Brigatti et al. 2006.

Les smectites constituent un groupe de phyllosilicate à empilement de couches TOT, ayant une charge négative et pouvant contenir des quantités variables d'eau jusqu'à la moitié de leur masse à sec. Dans les smectites, l'eau peut être contenue sous différentes formes : adsorbée sur les surfaces des particules et dans les micropores par condensation capillaire, dans les espaces interfoliaires en association avec les cations et directement dans la structure cristalline des minéraux (Brigatti et al. 2006). Le groupe des smectites se divise en différentes espèces selon les critères suivants : (1) le caractère dioctaédrique ou trioctaédrique[2] de ses feuillets octaédriques, (2) le cation octaédrique dominant et (3) la nature de la charge associée à la couche. Parmi les smectites dioctaédriques, on compte la montmorillonite (à Al et Mg octaédrique), la beidillite (à Al octaédrique et tétraédrique), la nontronite (à Fe^{3+} octaédrique et Al tétraédrique) et la volkonskoite (à Cr octaédrique et Al tétraédrique). Parmi les smectites dioctaédriques, on compte l'hectorite (à Mg et Li octaédrique), la saponite (à Mg octaédrique et Al tétraédrique) et la sauconite (à Zn octaédrique et Al tétraédrique).

[1] Une particule argileuse correspond à un ensemble de couches superposées.
[2]Les feuillets octaédriques peuvent avoir certains de leurs 6 sites octaédriques non-occupés. Si seulement 4 des 6 sites sont occupés, on parle de structure dioctaédrique. Si les 6 sites sont occupés, la structure est dite trioctaédrique.

Dans les chondrites ordinaires, le porteur majeur de l'hydrogène est un minéral argileux de la famille des smectites dont la formule structurale n'a pas d'équivalent terrestre mais serait plutôt proche de celle de la nontronite pour sa concentration en fer (cf. Chapitre 1.4. Altération aqueuse).

Comme analogue de ce minéral, nous avons utilisé de la montmorillonite de Camps Bertaux (Maroc), dont nous disposions en grande quantité et qui est également une smectite dioctaédrique. Elle se présente sous la forme d'une poudre constituée d'agrégats millimétriques à sub-millimétriques de particules très fines (quelques micromètres) que l'on peut observer sur la photographie MEB de la Fig. 5.3. 2.

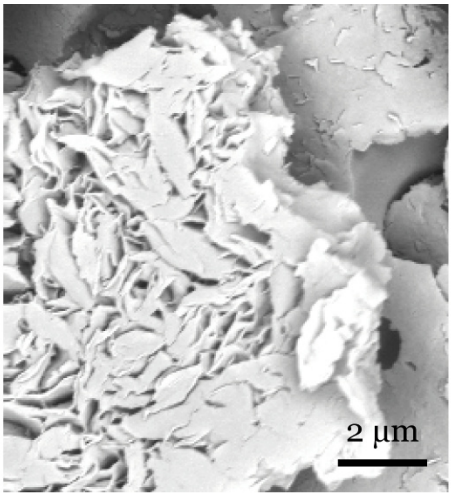


Fig. 5.3. 2. Image MEB en électrons rétrodiffusés de la montmorillonite de Camps Bertaux montrant les particules micrométriques qui constituent la poudre.

La composition chimique de cette montmorillonite a été analysée à la sonde électronique (Camparis, IPGP). 53 mesures de la montmorillonite (en pastilles pressées avec une presse hydraulique à 1.25 tonnes) permettent d'obtenir la composition moyenne présentée dans le Tableau 5.3. 1.

	Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	Cl	K_2O	CaO	MnO	FeO	NiO	Total
Moyenne	1.30	4.82	20.27	60.54	0.47	0.21	1.03	0.02	2.83	0.01	91.51
Ecart-type	0.12	0.21	0.60	0.97	0.04	0.09	0.74	0.12	0.31	0.03	0.83

Tableau 5.3. 1. Composition moyenne et écart-type de la montmorillonite de Camps Bertaux (% massique d'oxydes).

Les compositions du tableau précédent permettent de calculer la formule structurale (nombre de cation par site pour $O_{10}(OH)_2$) :

$(Na_{0.16}, Ca_{0.07}, K_{0.02}, Mg_{0.12})\ (Al_{1.5}, Mg_{0.35}, Fe_{0.15})\ (Si_{3.94}, Al_{0.06})\ O_{10}(OH_{1.99}, Cl_{0.01})\ nH_2O.$

Des compositions semblables avaient été mesurées dans les argiles de bentonite provenant également de Camps Bertaux (Ddani et al. 2005).

La quantité d'eau et le rapport isotopique de l'hydrogène a été mesuré au CRPG par analyse élémentaire : l'échantillon a été dégazé sous vide à 120°C pendant plus de deux jours, puis réduit sur un réacteur de carbone vitreux à 1450°C sous flux d'hélium.

Des tests supplémentaires pour estimer la proportion d'eau adsorbée subsistant aux vides des instruments de mesure ont été réalisés à l'IPGP par Matthieu Clog. Tous les résultats sont résumés dans le Tableau 5.3. 2. Les valeurs isotopiques mesurées dans les deux études sont significativement différentes (environ -83 et -56 ‰). Nous ne savons pas expliquer l'origine de ces différences isotopiques. Néanmoins, cet écart reste faible face aux différences isotopiques entre les roches terrestres et l'IOM des chondrites ordinaires non-équilibrées (>2000‰).

Mesures CRPG

	H2O (% m)	δD	D/H ($\times 10^{-6}$)
(1)	4.47	-85.0 ‰	142.5
(2)	4.69	-81.9 ‰	143.0
(3)	4.67	-80.9 ‰	143.2
Moy.	**4.61**	**-82.6 ‰**	**142.9**

Mesures IPGP

Palier	H2O (% m)	δD	D/H ($\times 10^{-6}$)
(1)			
- 30 min à 250 °C	1.2	+ 23.0 ‰	159.3
- 45 min à 500 °C	1.3	- 56.9 ‰	146.9
- 45 min à 900 °C	2.6	- 55.1 ‰	147.2
Total	**5.1**	**- 37.2 ‰**	**150.0**
(2)			
- à 1000 °C après dégazage de 36h à 100 °C	4.63	-56.4 ‰	147.0

Tableau 5.3. 2. Résultats des analyses de concentration d'eau et D/H dans la montmorillonite. %m = pourcentage massique.

Pour les deux mesures réalisées à l'IPGP, il s'agissait de mersurer à différents paliers de température la quantité d'eau (et le rapport isotopique D/H) relarguée par la montmorillonite. On a vu précédemment que l'eau des smectites se trouvait sous trois formes (eau adsorbée, eau interfoliaire et eau de cristallisation). L'eau adsorbée étant probablement d'origine atmosphérique, il s'agit de voir si dans le vide de la machine, cette eau peut subsister.

L'échantillon (~4 g) est placé dans une ligne sous vide (~ 10^{-7} bar) et laissé à température ambiante une nuit. Puis il est amené successivement à 250°C, 500°C et 900°C. Pour chaque palier de température la quantité d'eau extraite est quantifiée par manométrie et le rapport D/H analysé par spectrométrie à source gazeuse ; l'erreur sur le rapport isotopique est d'environ 3‰ avec ce type de dispositif (plus de détails sur le procédé d'extraction et d'analyse sont disponibles dans la Thèse de Matthieu Clog). Une seconde mesure sur la montmorillonite a été réalisée avec un dégazage de 36h à 100°C puis une extraction à 1000°C.

La mesure réalisée au CRPG et la seconde mesure de l'IPGP donne le même pourcentage massique d'eau (4.61 et 4.63 %). Le rapport isotopique obtenu après 36h de dégazage et les rapports isotopiques mesurés dans l'hydrogène extrait à 500 °C et à 900°C

sont identiques. Seul le rapport isotopique mesuré dans l'hydrogène extrait à 250 °C montre un enrichissement significatif. Il est probable que la fraction extraite à basse température (à 250°C) soit un mélange d'eau structurale et d'eau atmosphérique partiellement distillée (Robert 1989). En utilisant les deux mesures, on peut déduire le pourcentage d'eau extraite à 100 °C qui est de ~0.5 % et qui représente donc 10% de l'eau totale extraite. Ainsi, dans les conditions de mesures de l'IPGP (pression de ~10^{-7} bar) la quantité d'eau adsorbée représente au maximum 10% de l'eau totale contenue dans la météorite. Notons que le vide dans la chambre d'analyse de la NanoSIMS (de quelques 10^{-10} mbar) est bien meilleur que le vide de la ligne d'extraction (~ 10^{-7} bar).

Dans la suite de l'étude, nous utiliserons, comme valeurs de référence, les moyennes des pourcentages massiques et rapports isotopiques mesurées par le CRPG.

Autres silicates utilisés pour tester les intensités ioniques dans les mélanges : Amphiboles, pyroxènes

En plus de la montmorillonite, deux autres silicates ont été utilisés pour l'étude des intensités ioniques de H^- et $^{16}OH^-$ (et $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$) dans des mélanges de matière organique et silicates. La répartition de l'hydrogène dans les smectites étant complexe, ces silicates ont permis de vérifier l'influence du mélange pour des silicates contenant uniquement de l'eau structurale et pour des silicates anhydres.

Une amphibole ferromagnésienne (cummingtonite) provenant de Cummington (Massachussetts) et un orthopyroxène ferromagnésien ont été utilisés. La cummingtonite contient de l'hydrogène sous forme hydroxyle dans son réseau cristallin (formule structurale : $(Mg,Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$). Le pyroxène ne contient pas d'hydrogène structural et peut contenir des traces d'eau (de l'ordre de la centaine de ppm).

Analogues de matière organique des chondrites : l'IOM de GRO95502 et le Kérogène de type III

Les chondrites ordinaires contiennent une autre phase porteuse d'hydrogène : la matière organique insoluble (IOM). Le carbone peut représenter jusqu'à 0.36 % en masse de la météorite totale (pour Sémarkona, Alexander et al. 2007) et se trouve principalement sous la forme d'IOM dans la matrice. Les mesures isotopiques de l'hydrogène sur l'IOM isolée par attaque acide (mesures globales) montrent de très forts enrichissements par rapports aux valeurs terrestres (δD de 2000 à 6000 ‰, Alexander et al. 2007). Avec l'IOM des chondrites carbonées de type CR, les IOM des chondrites ordinaires non équilibrées possèdent les compositions moyennes les plus riches en deutérium. La quantité d'hydrogène, exprimée en H/C, varie de 0.16 pour les plus métamorphisées (Tieschitz, H/L 3.6) à 0.48 pour les moins équilibrées (Sémarkona, LL3.0).

Comme analogue de l'IOM des chondrites ordinaires, nous avons utilisés deux constituants : l'IOM de la chondrite ordinaire GRO95502 (L3.2-3.5) et du kérogène terrestre. La quantité d'IOM utilisable étant limitée (50 mg), le kérogène a été utilisé pour de nombreux tests sur les intensités ioniques. Il faut noter qu'il n'est pas actuellement possible de réaliser en laboratoire un matériau organique riche en deutérium analogue de l'IOM des chondrites. Bien qu'ayant un D/H partiellement hétérogène, l'IOM isolée constitue le seul analogue riche en D de matière organique.

Les processus d'isolation de l'IOM de GRO95502 ainsi que la description des analyses réalisées sont détaillés dans le Chapitre 4 de cette thèse. Afin de minimiser les sources de pollution pour l'hydrogène, nous avons utilisé la fraction chauffée de l'IOM (à 200 °C pendant 2 h sous azote).

Le kérogène terrestre utilisé est le kérogène de type 3 (IFP n° 166286) couramment utilisé comme standard pour les analyses NanoSIMS des IOM.

Le Tableau 5.3. 3 rappelle les fractions massiques d'hydrogène ainsi que les rapports D/H des deux échantillons.

	H (%m)	H/C	δD	D/H ($\times 10^{-6}$)
IOM GRO 95502	1.29[a]	0.25[a]	3297 ‰[a]	669.3[a]
Kérogène type 3	4.77	0.75 ±0.03	-91.8 ± 2.0 ‰	141.5 ± 0.3

[a] D'après Alexander et al. 2007

Tableau 5.3. 3. Concentrations d'hydrogène et rapports isotopiques de l'IOM de GRO95502 et du kérogène de type 3.

Les échantillons se présentent sous forme de poudres qui contiennent des minéraux annexes ayant résistés aux traitements acides. Dans l'IOM, il s'agit de surtout d'oxyde de Cr et de Fe ainsi que de quelques rares silicates magnésiens (cf. Chapitre 5 & Photo MEB, Fig. 5.3. 3.A). Dans le kérogène, on trouve par endroit quelques silicates de taille millimétrique (cf. Fig. 5.3. 3. B).

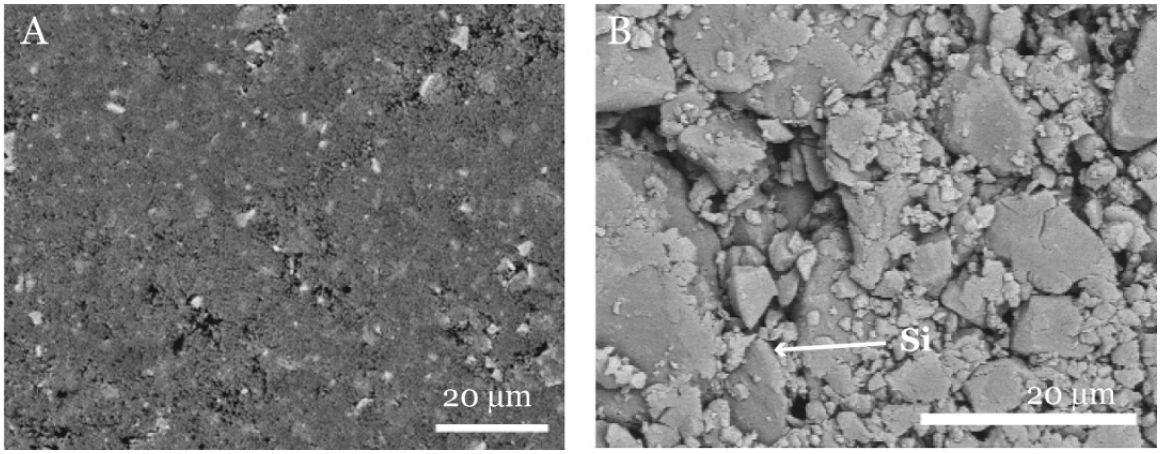


Fig. 5.3. 3. Images MEB en électrons rétrodiffusés des poudres pressées d'IOM (GRO95502) (A) et du kérogène type 3 (B). Les grains blancs de l'IOM correspondent probablement à des oxydes de fer et de chrome.

Autres IOM de chondrites utilisées pour tester l'interdépendance des rapports isotopiques D^-/H^- et de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$

Notre protocole de mesure isotopique des rapports D^-/H^- et de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$, a également été appliqué à une série d'IOM isolées de différentes météorites. Il s'agit de l'IOM de la chondrite carbonée CI Orgueil isolée par Laurent Rémusat (cf. thèse Laurent Rémusat) ainsi que de différentes IOM de la chondrite carbonée CM2 Murchison et des chondrites ordinaires LL3.00 Sémarkona, LL3.15 Bishunpur et LL3.4 Chainpur isolées par

Yang et Epstein (Yang et Epstein, 1983). Les descriptions de ces échantillons présentées en chapitre 4 ne sont pas rappelées ici.

Un charbon de bois terrestre a aussi été mesuré, il s'agit d'un standard développé par Aurélien Thomen ayant un rapport H/C atomique de ~0.30.

5.3.1.2. Mélanges mécaniques de matière organique et de silicates

A partir des échantillons présentés ci-dessus, nous avons préparé des mélanges mécaniques des poudres de silicates et de matière organique qui serviront d'analogues simples de la matrice des chondrites où les deux phases les plus riches en hydrogène sont finement mêlées. Tous les mélanges ont été réalisés de façon identique : une fois pesé les constituants du mélange sont broyés conjointement dans un mortier en agate jusqu'à obtenir une poudre d'aspect homogène.

Mélanges Kérogène / Montmorillonite : mélanges utilisés lors des tests préliminaires sur les intensités élémentaires

Cette première gamme de mélanges est utilisée pour les tests préliminaires sur les intensités ioniques des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$. Les proportions de mélange des trois préparations sont :

- 50 % massique de chaque échantillon (mélange Ker50),

- 10 % massique de kérogène pour 90 % massique de montmorillonite (mélange Ker9 réalisé avec 9.0 mg de montmorillonite et 1.1 mg de Kérogène),

- 1 % massique de kérogène pour 99 % massique de montmorillonite (mélange Ker99 réalisé avec 9.9 mg de montmorillonite et 99 µg de Kérogène).

Les images MEB en électrons rétrodiffusés et les cartographies rayons X (cf. Fig. 5.3. 4) permettent de vérifier que le mélange est suffisamment fin pour les analyses NanoSIMS avec des grains de un à dix micromètres en moyenne.

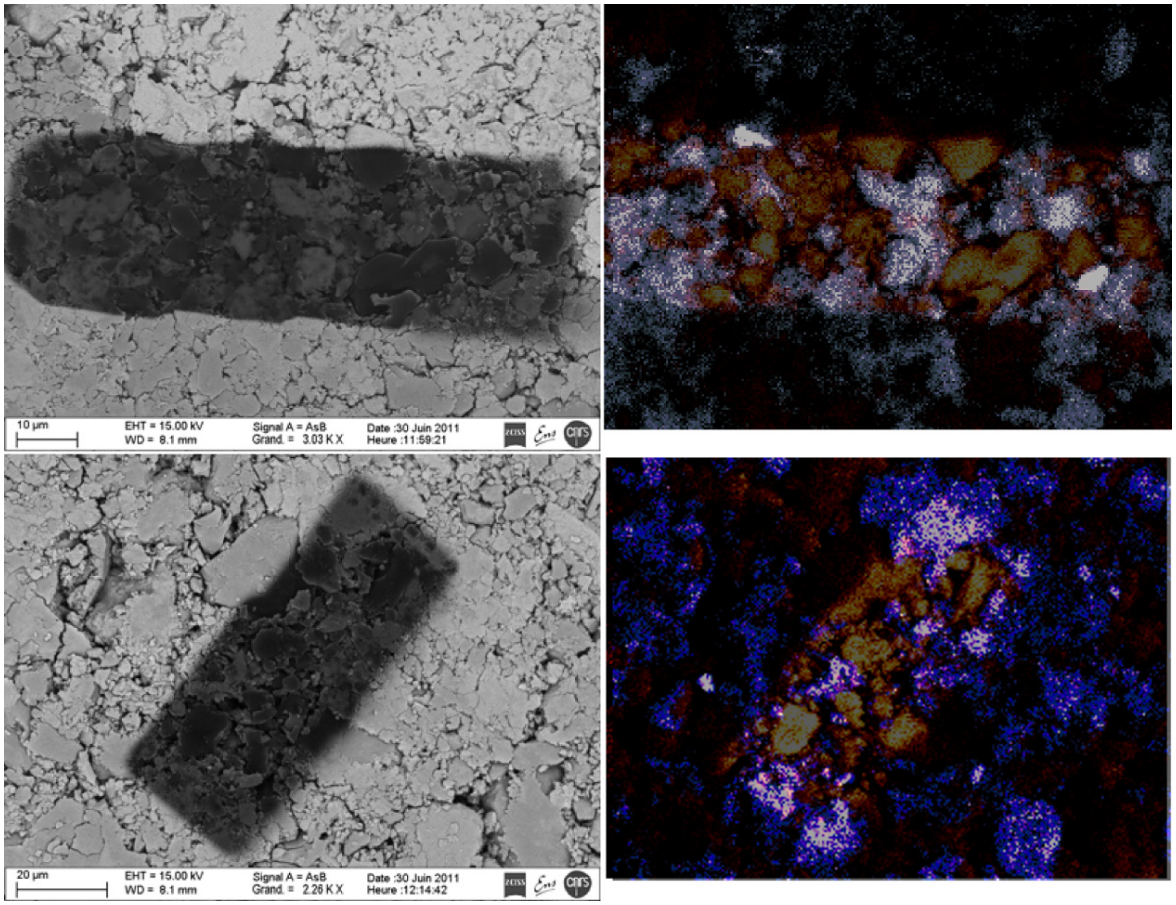


Fig. 5.3. 4. Images MEB en électrons rétrodiffusés, à gauche, et cartographies X, à droite, du carbone (en orange-rouge) et du silicium (bleu-mauve) dans le mélange Ker50. Les zones les plus sombres sur les images en électrons rétrodiffusés (à faible numéro atomique moyen Z) sont les zones de matière organique, les zones plus grises correspondent à la montmorillonite. Les zones des analyses NanoSIMS sont les seuls endroits où le carbone est clairement visible.

Dans le mélange Ker9, les zones de matière organique ont des tailles similaires à celle du mélange Ker50 (Fig. 5.3. 5).

Le carbone n'est visible que sur les zones qui ont été analysées à la NanoSIMS, probablement parce qu'elles ont perdu leur couche d'or.

Le pourcentage surfacique de kérogène et de la montmorillonite des zones analysées estimé par analyse d'images des photographies MEB est de :

- 81 % d'IOM et de 19% de Montmorillonite pour le mélange ker50,
- 10% d'IOM et de 90% de montmorillonite pour le mélange ker9.

Pour le mélange Ker99, les grains de matière organique sont trop rares pour faire des estimations de proportion surfacique à partir des images MEB (Fig. 5.3. 6).

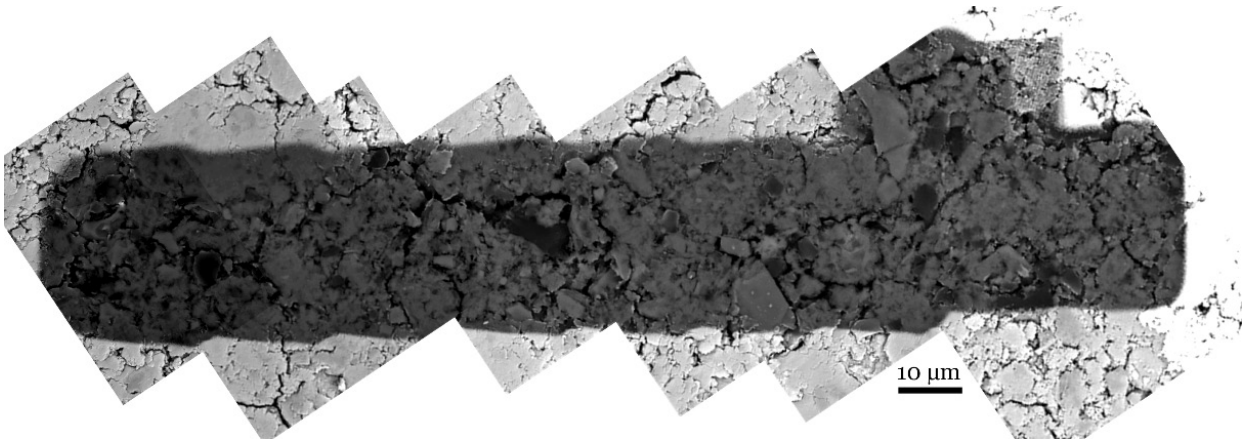


Fig. 5.3. 5. Images MEB en électrons rétrodiffusés du mélange Ker9. Les zones les plus sombres (à faible numéro atomique moyen Z) sont les zones de matière organique, les zones plus grises correspondent à la montmorillonite.

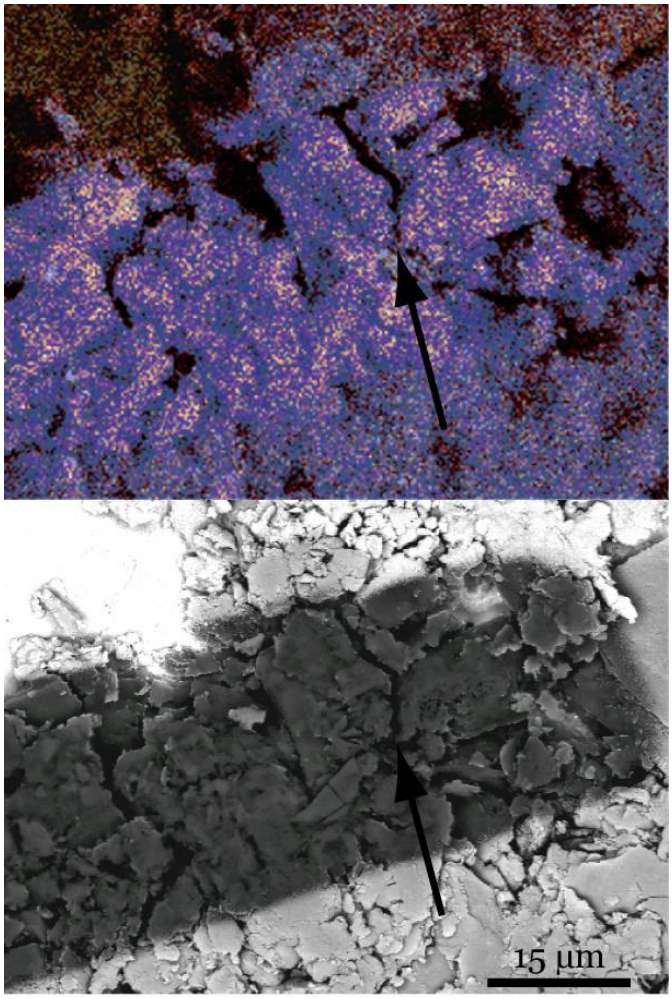


Fig. 5.3. 6. Images MEB en électrons rétrodiffusés, en bas, et cartographies X, en haut, du mélange Ker9. Les zones les plus sombres (à faible numéro atomique moyen Z) sont les zones de matière organique, les zones plus grises correspondent à la montmorillonite. La flèche noire indique l'unique grain de matière organique visible au MEB (rayonnement X).

Mélanges Amphib-Pyrox / Kerogène : mélanges utilisés lors des tests supplémentaires sur les intensités ioniques

Deux mélanges supplémentaires ont été préparés pour mesurer les intensités ioniques dans des mélanges mettant en jeux d'autres silicates : un orthopyroxène et une amphibole. Il s'agit de deux mélanges kérogène / silicates de proportions massiques équivalentes (50/50).

Mélanges IOM de GRO95502 / Montmorillonite : mélanges utiliser pour mettre au point et tester la méthode d'analyse isotopique

Les mélanges IOM-Montmorillonite sont utilisés à chaque série d'analyses pour observer les évolutions des intensités ioniques des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ suivant les proportions de mélange. Deux préparations ont été réalisées avec:

- 50 % massique de chaque échantillon (mélange IOM50),

- 10 % massique d'IOM pour 90 % massique de montmorillonite (mélange IOM9 réalisé avec 10.8 mg de montmorillonite et 1.1 mg d'IOM).

Comme pour les mélanges avec le kérogène, les tailles des zones couvertes par chaque constituant sont de l'ordre de quelques micromètres (cf. Fig. 5.3. 7).

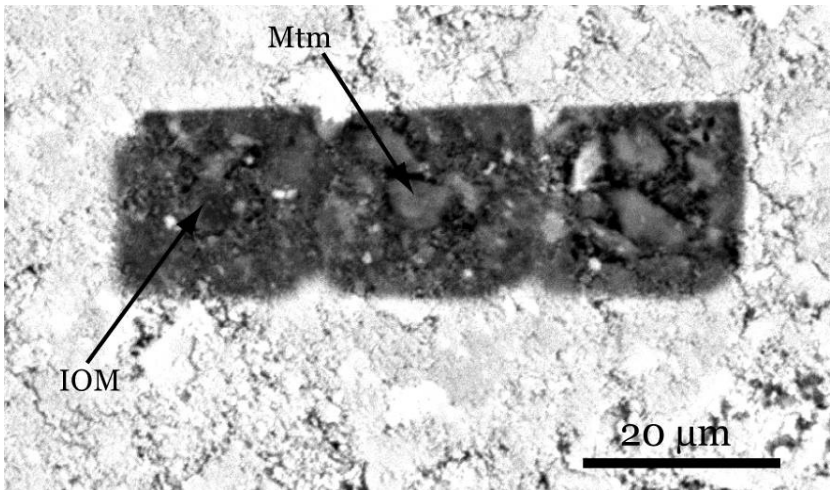


Fig. 5.3. 7. Image MEB en électrons rétrodiffusés du mélange IOM50. Les zones les plus sombres (à faible numéro atomique moyen) correspondent aux zones de matière organique. Les grains micrométriques blancs correspondent aux oxydes de Cr-Fe observés dans l'IOM.

Le pourcentage surfacique des deux phases dans les zones analysées estimé par analyse d'images des photographies MEB est de 52 % d'IOM et de 48 % de Montmorillonite pour le mélange IOM50. Les différences de contraste entre les deux phases pour les images MEB du mélange IOM9 ne sont pas assez nettes pour différencier ces phases et estimer des proportions.

5.3.1.3. Préparation des échantillons pour les analyses NanoSIMS

Tous les échantillons, se présentant donc sous forme de poudre, ont été pressés avec une presse à main sur une feuille d'indium, elle-même collée avec de la glue sur une pastille d'aluminium. Une fois pressés, ils sont recouverts d'une épaisseur de ~30 nm d'or.

Les échantillons sont ensuite conservés sous un vide primaire en attendant d'être insérés dans la NanoSIMS. Le porte échantillon contenant les différentes préparations est inséré dans la machine au moins une semaine avant la session d'analyses et conservé dans le sas de stockage de la machine où la pression est de quelques 10^{-8} mbar.

5.3.1.4. Préparation de la chondrite ordinaire Semarkona

Matrice de la chondrite ordinaire LL 3.0 Semarkona

Les UOC contiennent entre 10 et 15 % de matrice (Huss et al. 1981). Cette matrice se présente sous forme de plages de quelques centaines de μm^2 et contient deux phases riches en hydrogène : (1) la matière organique, phase primaire et (2) la smectite, formée par hydratation/oxydation de la mésostase, des olivines et des clino-enstatites.

Afin d'isoler mécaniquement des plages de matrice, des morceaux (~1 mm) de Semarkona sont écrasés entre deux lames de verre. Les chondres et autres fragments de minéraux identifiables sont retirés « à la main » sous une loupe binoculaire. Les morceaux restants sont triés sous la loupe binoculaire munie d'un analyseur/polariseur afin de sélectionner les plages contenant le moins possible de minéraux polarisants (olivines, pyroxènes). Les morceaux obtenus sont des plages de 10 à 100 μm de large. La préparation a été effectuée par Laurent Rémusat.

Finalement les morceaux contenant la matrice sont déposés et pressés avec une presse à main sur une feuille d'or (collée sur un support en inox de 1 cm de diamètre) et métallisés à l'or (épaisseur de 30 nm). Le plot de 1 cm final contient un vingtaine de zones de matrice pressées (cf. Fig. 5.3. 8). Nous avons travaillé sur 3 zones parmi les plus larges et les plus plates (zones 1, 5-1 et 6-2).

Fig. 5.3. 8. Photographie au microscope optique en réflexion de la section de 1 cm contenant les morceaux de matrice de Semarkona pressés dans une feuille d'or. Les zones analysées avec la NanoSIMS sont indiquées par des flèches sur l'image (zones 1, 5-1 et 6-2).

5.3.1.5. Tableau récapitulatif des échantillons et acronymes utilisés

Le Tableau 5.3. 4 répertorie les différents échantillons de cette étude ainsi que les acronymes utilisés dans la suite du texte.

Echantillon	Détails	Acronyme
Kérogène	Type III, IFP 166 286	Ker
IOM GRO95502	IOM isolée par traitement HF-HCl	IOM
Montmorillonite	CAMPS-BERTAUX	Mtm
Mélange IOM/Mtm 50/50%	Mélange mécanique	IOM50
Mélange IOM/Mtm 10/90%	Mélange mécanique	IOM9
Mélange Ker/Mtm 1/99%	Mélange mécanique	Ker50
Mélange Ker/Mtm 10/90%	Mélange mécanique	Ker9
Mélange Ker/Mtm 1/99%	Mélange mécanique	Ker99
Hypersthène	Orthopyroxène ferro-magnésien	Hyp
Mélange Ker/Hyp 50/50%	Mélange mécanique	HypKer
Cummingtonite	Amphibole ferro-magnésionne	Cumm
Mélange Ker/Cumm 50/50%	Mélange mécanique	CummKer
Montmorillonite pressée	Grains pressés à plat	MtmPlat
Montmorillonite dans la résine	Grains indurés sur la tranche dans la résine	MtmDroit
Matrice de Sémarkona	Morceaux de matrice de Sémarkona isolés	Sem
IOM Orgueil	IOM isolée par traitement HF-HCl (cf. Thèse L. Rémusat)	IOM-Org
IOM Murchison	IOM isolée par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Mur
IOM Bishunpur	IOM isolée par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Bish
IOM Semarkona	IOM isolée par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Sem
IOM Chainpur	IOM isolée par traitement HF-HCl (cf. Yang et Epstein, 1983)	IOM-Ch
Charbon de Bois	Charbon de bois (standard H, C, N)	Charbon

Tableau 5.3. 4. Liste des différents échantillons ainsi que de leurs acronymes utilisés dans la suite de l'étude.

5.3.2. Mesure NanoSIMS en Cs

Plusieurs sessions de mesures ont été réalisées pour mettre au point le protocole de mesures de D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans un mélange d'argiles et de matière organique. Les sessions dont sont issus les principaux résultats sont les sessions de juillet OH et Juillet H pour lesquelles les conditions analytiques sont les plus détaillées. Pour les autres sessions, comportant des différences de réglages, de modes d'analyse (mode imagerie ou mode isotope) et d'échantillons analysés, les principaux changements sont résumés dans le Tableau 5.3. 5.

Session Mode	Fco (pA) ∅ (nm)	Fentes	Moyenne (c/s)	MRP_{cam}	Zones (µm²)	Pixels et Tps par pixel (ms/pix)	Echantillons analysés
Oct 2010 Isopes	220 à 1300	Es5 As4	1-3 × 10^4 sur OH (Mtm)	11000 sur OH	6.5 × 6.5	26 × 26 1 à 5	Ker, Mtm, IOM, IOM50
Mai 2011 OH Images	7.5	Es3 As2	4000 sur OH (Mtm)	6500 sur OH	15 × 15	128 × 128 1 à 5	Ker, Mtm, IOM, IOM50, IOM9, Ker50, Ker9, Ker99
Mai 2011 H Images	13.2	Es2 As1	7000 sur H (Mtm)	5200 sur H	15 × 15	128 × 128 1 à 5	Ker, Mtm, IOM, IOM50, IOM9, Ker50, Ker9, Ker99
Juillet 2011 Tests Images	3	Es3 As2	3-7 × 10^4 sur OH (Mtm)	7300 sur OH	15 × 15	128 × 128 1 à 4	Ker, Mtm, IOM, IOM50, Hyp, Cumm, HypKer, CummKer, Mtm-plat, MtmDroit, Sem
Juillet 2011 OH Images	65-75 500	Es5 As3	7 × 10^4 sur OH (Mtm)	12000 sur OH	10 × 10	64 × 64 3 à 5	Ker, MtmPlat, IOM, IOM50, IOM9, Sem
Juillet 2011 H Images	15-25 400	Es3 As2	2 × 10^4 sur H (Mtm)	5200 sur H	10 × 10	64 × 64 3 à 5	Ker, MtmPlat, IOM, IOM50, IOM9, Sem
Octobre 2011 OH Images	60 600	Es5 As3	2-5 × 10^4 sur OH (Ker)	13000 sur OH	20 × 20	128 × 128 3	Ker, IOM, IOM-Org, IOM-Mur, IOM-Bish, IOM-Sem, IOM-Ch, charbon
Octobre 2011 H Images	7.75 400	Es1 As	27 × 10^4 sur H (Ker)	5000 sur H	20× 20	256× 256 2	Ker, IOM, IOM-Org, IOM-Mur, IOM-Bish, IOM-Sem, IOM-Ch, charbon

Tableau 5.3. 5. Récapitulatif des sessions de mesures NanoSIMS avec source césium réalisées (sessions de 2 à 10 jours).

Une série de mesures supplémentaires a été effectuée pour vérifier la dépendance de l'intensité des ions secondaires en fonction de celle du courant primaire de 1 à 1300 pA

dans des échantillons conducteurs et isolants. Les résultats de ces tests sont présentés en annexe 5. A.

5.3.2.1. Protocole analytique des mesures en Cs

Les données sont acquises sous la forme d'images ioniques permettant d'accéder aux distributions isotopiques de D^-/H^- et de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ ainsi qu'aux distributions des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$ dans les différents analogues, mélanges et dans la matrice de Semarkona. Bien que la NanoSIMS soit équipée d'un système de multicollection, il n'est pas possible de mesurer avec un champ magnétique unique l'ion monoatomique d'hydrogène et des ions de rapports masse sur charge plus élevés comme l'ion $^{12}C^-$ ou l'ion $^{16}OH^-$. L'utilisation de deux champs magnétiques est donc nécessaire pour l'acquisition des images. La mesure de l'ion $^{16}OD^-$ nécessite de travailler dans des conditions de haute résolution en masse (voir détails plus bas) qui réduisent fortement la transmission. Ces conditions n'étant pas nécessaires pour la mesure des ions H^- et D^-, nous avons préféré faire les mesures sur chaque champ de façon indépendante.

Ainsi les images sont réalisées en trois temps : on collecte d'abord les ions $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$, $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$ pour tous les échantillons dans des conditions de haute résolution en masse puis, après une phase de repérage où les deux champs sont utilisés, on collecte H^- et D^- dans des conditions de faible résolution en masse (cf. Fig. 5.3. 9).

Juillet OH (Tableau 5.3. 5**)**

Dans un premier temps, les mesures sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1-2) et des réglages des lentilles L0 et L1 permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 65-75 pA pour un diamètre moyen de faisceau de 500 nm environ. Les ions sont collectés par 4 multiplicateurs d'électron à la sortie du spectromètre de masse sur un champ unique: avec $^{13}C^-$ sur le détecteur 2, $^{16}OH^-$ sur le détecteur 3, $^{16}OD^-$ sur le détecteur 4 et $^{28}Si^-$ sur le détecteur 5 (cf. Fig. 5.3. 9).

La fente de 10 µm de large (ES5) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 150 µm de large (As3). La fente en énergie est maintenue ouverte. Pour faciliter le centrage de $^{16}OD^-$ la fente de sortie du détecteur 4 est placée en position 3 (soit une largeur de fente de 25 µm). Dans ces conditions, l'ion $^{16}OH^-$ est collecté à environ 7×10^4 c/s, la transmission est d'environ 15% et le pouvoir de résolution en masse (MRP_{cam}, voir détails Chapitre 2) est d'environ 12 000. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur $^{16}OH^-$. Afin de supprimer la couche d'or et d'atteindre l'équilibre de pulvérisation, un faisceau de 400 pA balaye les échantillons sur une surface de 15×15 µm² pendant 5 min avant le début de l'analyse.

Juillet H (Tableau 5.3. 5**)**

Dans un second temps, on retourne sur les zones cartographiées en $^{16}OH^-$ et on réalise de nouvelles images rapides de repérage en utilisant deux champs magnétiques pour mesurer H^-, $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$.

Finalement, la dernière étape de mesure est réalisée avec un diaphragme d'ouverture de 150 µm (D1-4) et des réglages des lentilles L0 et L1 permettant d'obtenir un courant

primaire sur l'échantillon de 16 à 25 pA pour un diamètre de 400 nm environ. Un champ unique permet de collecter H^- sur le détecteur 1 et D^- sur détecteur 2.

La fente de 30 µm de large (ES3) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 200 µm de large (As2). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, l'ion H^- est collecté à environ 20000 c/s et le pouvoir de résolution en masse (MRPcam) est d'environ 5200. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur H^-.

La zone pulvérisée est un carré de 10 × 10 µm² divisé en 64 × 64 pixels. Le canon à électron est utilisé si nécessaire pour les analyses. Le temps de comptage par pixel est ajusté pour chaque champ pour tenir compte des différences d'intensité des échantillons.

Les distributions des rapprots $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- sont obtenues après traitement des images avec le logiciel L'IMAGE (Larry Nittler, Washington University).

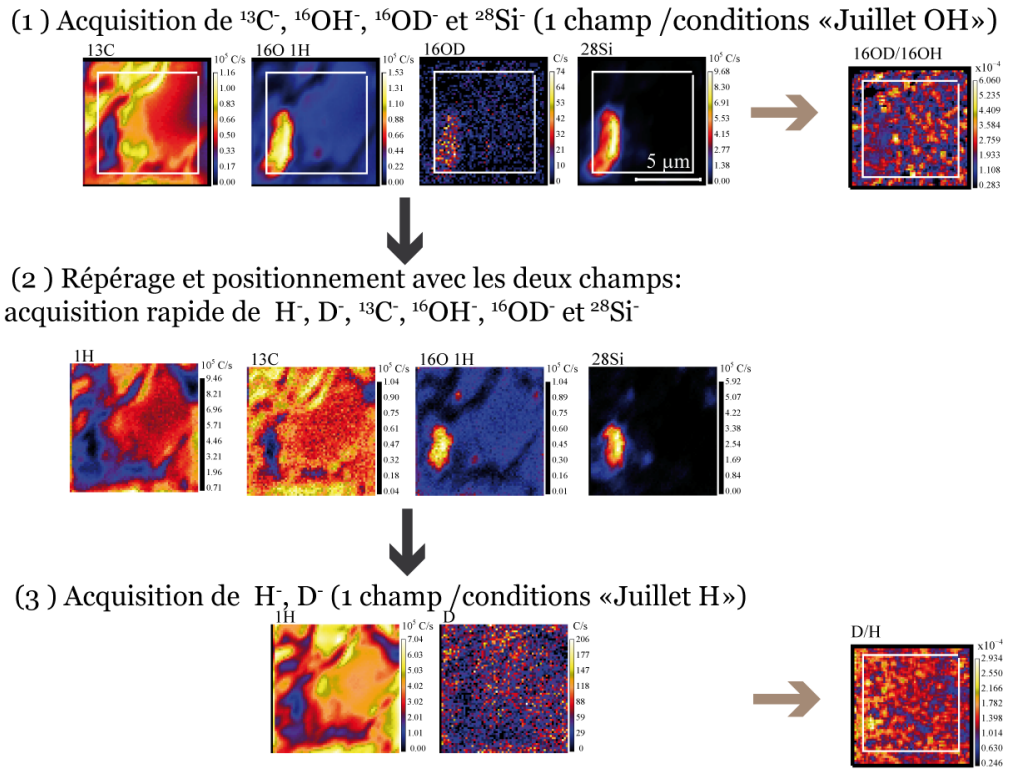


Fig. 5.3. 9. Déroulement des mesures : (1) acquisition de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, ^{16}OD, $^{28}Si^-$ avec les réglages « Juillet OH », (2) retour et positionnement sur la zone analysée en 1 et analyse rapide de repérage, (3) acquisition de H^- et D^- avec les réglages « Juillet H ».

5.3.2.2. Mesure de l'ion $^{16}OD^-$ à la NanoSIMS

Les principales interférences sur l'ion $^{16}OD^-$ et le pouvoir de résolution en masse théorique nécessaire pour séparer ces espèces de $^{16}OH^-$ ($MRP_{th} = M/\Delta M$) sont répertoriées dans le Tableau 5.3. 6.

18 a.m.u.	Masse	MRP
^{18}O	17.9991610	1827
^{17}OH	18.0069567	8744
^{16}OD	18.0090164	
$^{17}OH_2$	18.0105647	11632

Tableau 5.3. 6. Les principales espèces ioniques à la masse 18 a.m.u. et les pouvoirs de résolution en masse (MRP = M/ΔM) nécessaires pour séparer ^{16}OD de ces interférences.

La figure suivante (Fig. 5.3. 10) présente un spectre de masse autour de 18 a.m.u. obtenu sur le mélange IOM50 en faisant varier la tension des plaques déflectrices placées devant la fente de sortie de 25 µm de large (position 3) du détecteur 4. Le spectre est représenté en positions relative des masses à la sortie du secteur magnétique ; la position relative (dR) dépend directement de la différence de tension (dV) appliquée entre les plaques déflectrices (dR/dV = 10.25 µm/V).

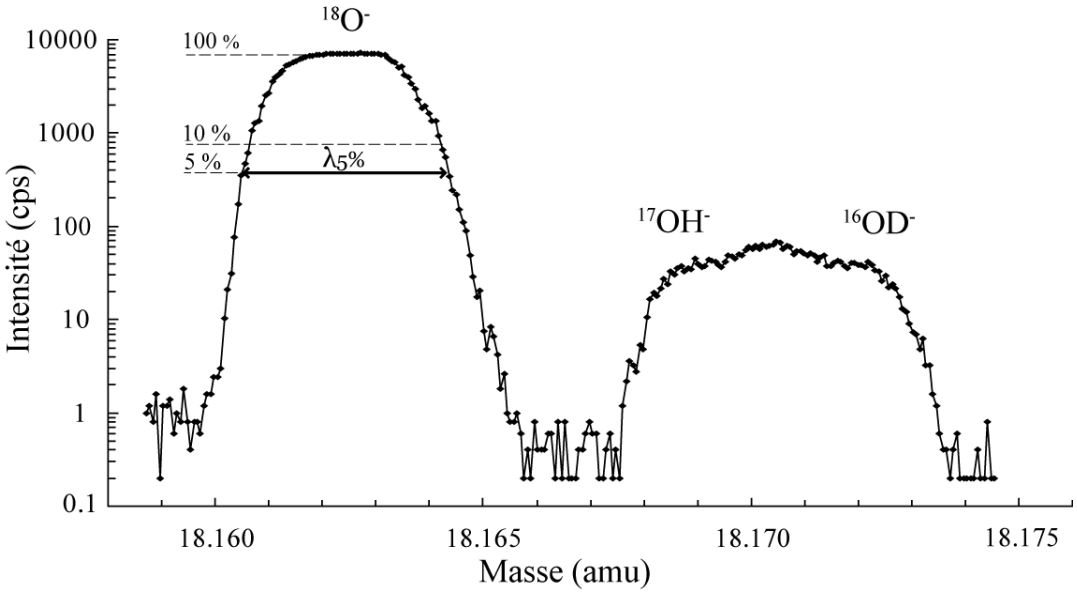


Fig. 5.3. 10. Espèces ioniques présentes dans le mélange IOM50 aux alentours de la masse 18 : on observe la présence des ions $^{18}O^-$, $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$.

Trois masses sont identifiables sur le spectre, elles correspondent aux passages devant la fente des espèces ioniques $^{18}O^-$, $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$, répertoriées dans le tableau 6.2.2. L'ion $^{18}O^-$ est nettement séparé des deux autres ions. Malgré l'utilisation de la fente de sortie de largeur minimale (25 µm), le pic de $^{18}O^-$ possède un plat de pic de 18 µm de large (le plat de pic est défini comme la largeur où l'intensité est supérieure ou égale à 90% de l'intensité maximale). Les ions $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$ forment un bloc composé de trois parties dont l'observation est facilitée en échelle linéaire, Fig. 5.3. 11.

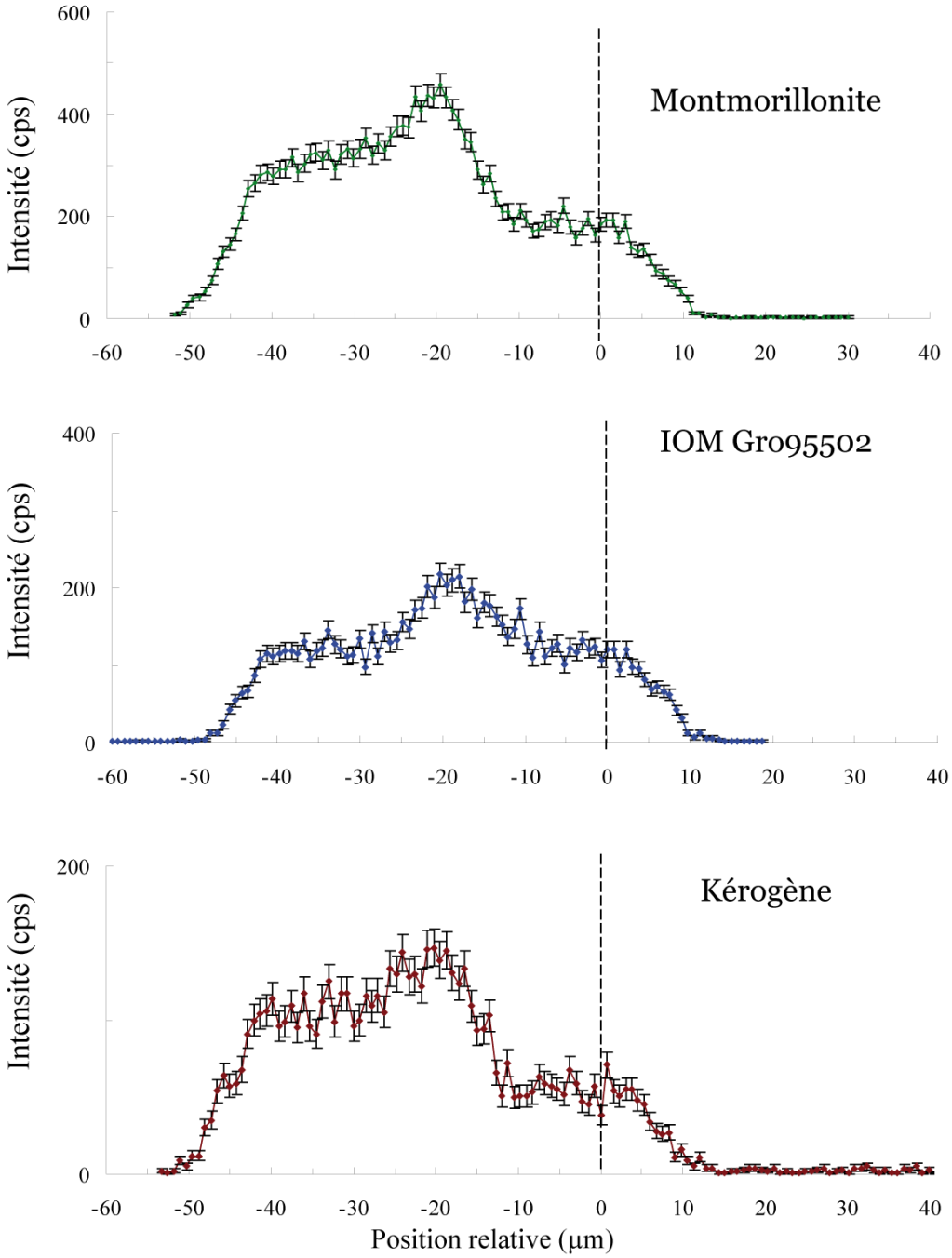


Fig. 5.3. 11. Spectres de masse du groupe $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$ pour les différents analogues : montmorillonite, IOM de GRO95502 et kérogène. On distingue bien les deux plats de pics de chaque côté du bloc des espèces $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$ ainsi qu'un pic central correspondant au passage simultané dans la fente de sortie des deux espèces. Les barres d'erreur correspondent à l'erreur statistique à 1σ. La référence de positionnement correspond à la position de mesure.

Sur les spectres de masse de la Fig. 5.3. 11, on voit que la fente de sortie est trop large pour garantir la séparation totale des deux espèces (cf. Chapitre 2). Il faut donc estimer la contribution maximale de $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$ et tenir compte de cette contribution maximale dans le calcul de l'erreur (cf. chapitre 2). Comme le $\delta^{17}O$ varie très peu au sein du système solaire, la Montmorillonite et le kérogène correspondent aux échantillons où la

contribution de $^{17}OH^-$ sera maximale puisque leur rapport isotopique D/H est le plus faible de tous les échantillons.

Intéressons nous à la montmorillonite, qui est utilisée dans tous les mélanges. Une contribution de 5% de l'intensité totale du pic de $^{17}OH^-$ augmentera la valeur moyenne de $^{16}OD^-$ et du rapport isotopique de 8.2 %. Pour l'IOM, le nombre de coups étant quasi-identique pour $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$, une contribution de 5% de l'intensité totale du pic de ^{17}OH augmentera la valeur moyenne de ^{16}OD et du rapport isotopique de 5.1 %.

Les largeurs h_L et h_M ont été estimées à partir du pic de $^{18}O^-$ à 5% de l'intensité maximale du pic. L'utilisation du pic de $^{18}O^-$ permet d'estimer la contribution de ^{17}OH sans modifier le champ magnétique. La nature des ions $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$ étant différente (ion atomique et ion moléculaire), on peut se demander si les largeurs des deux faisceaux sont comparables dans nos conditions de mesure. Nous avons donc comparé la forme des faisceaux des ions $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$ indépendamment : les spectres de masses ont été acquis dans les mêmes conditions en changeant uniquement le champ magnétique afin de mesurer successivement $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$ sur le même détecteur. Sur la Fig. 5.3. 12, on peut voir l'évolution du pourcentage du maximum des pics de $^{16}OH^-$ et $^{18}O^-$ en fonction de la distance aux centres des pics. Il n'y a pas de nette différence entre les spectres et l'écart entre les spectres de masses de $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$ est en moyenne inférieur à 1% de l'intensité.

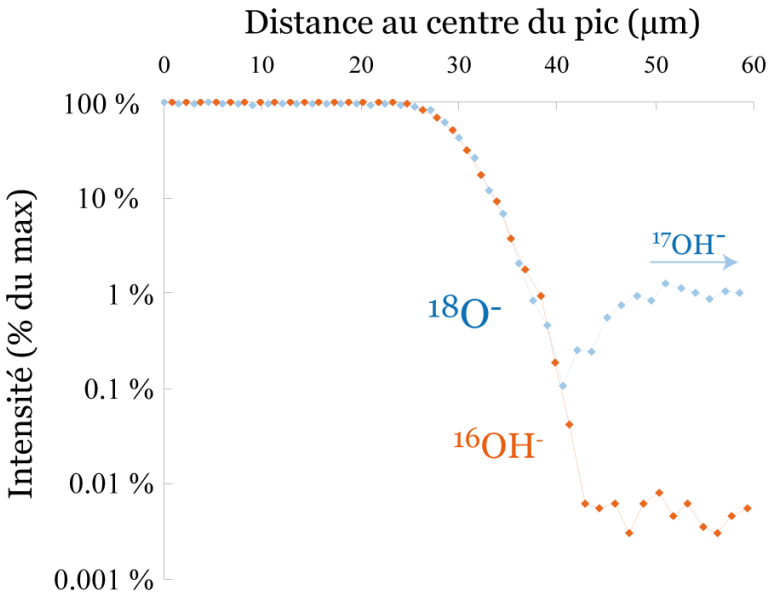


Fig. 5.3. 12. Comparaison des formes des pics de $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$: l'intensité de chaque pic est exprimée en pourcentage de l'intensité maximale et exprimée en fonction de la distance au centre du pic.

Le report des longueurs mesurées sur le spectre de masse de $^{18}O^-$ (Fig. 5.3. 13. A) sur le spectre de masse de $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$ défini la distance $d_{5\%}$ où la contribution de $^{17}OH^-$ est inférieure 5% de son intensité (Fig. 5.3. 13. B). La longueur $d_{5\%}$ est de 9 µm soit un peu inférieur à 1 volt d'écart de tension des déflecteurs. Durant la session d'analyse, le régulateur de champ (sonde NMR pour *Nuclear Magnetic Resonance*) a été utilisé afin de minimiser les variations de champ magnétique : à chaque nouvelle analyse les positions des masses sont vérifiées et aucune variation significative du champ magnétique n'est observée durant des analyses de 6 à 10 min environ. Notons que l'erreur sur le rapport

$^{16}OD^-/^{16}OH^-$ estimée à partir de 5% de contribution du pic de $^{17}OH^-$ (8.2%) est supérieure à l'écart type des rapports isotopique mesurés pour la montmorillonite (5.8%).

Ainsi, on tiendra compte de l'erreur due à la contribution possible de 5% de $^{17}OH^-$ dans le calcul de l'erreur sur le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$, en prenant 82 ‰ d'erreur sur la mesure de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans la montmorillonite et les mélanges IOM50 et IOM9 et 51 ‰ pour l'IOM. Notons que pour les mélanges l'erreur est surestimée du fait que le rapport $^{17}OH^-/^{16}OD^-$ des mélanges est supérieur à celui de la montmorillonite.

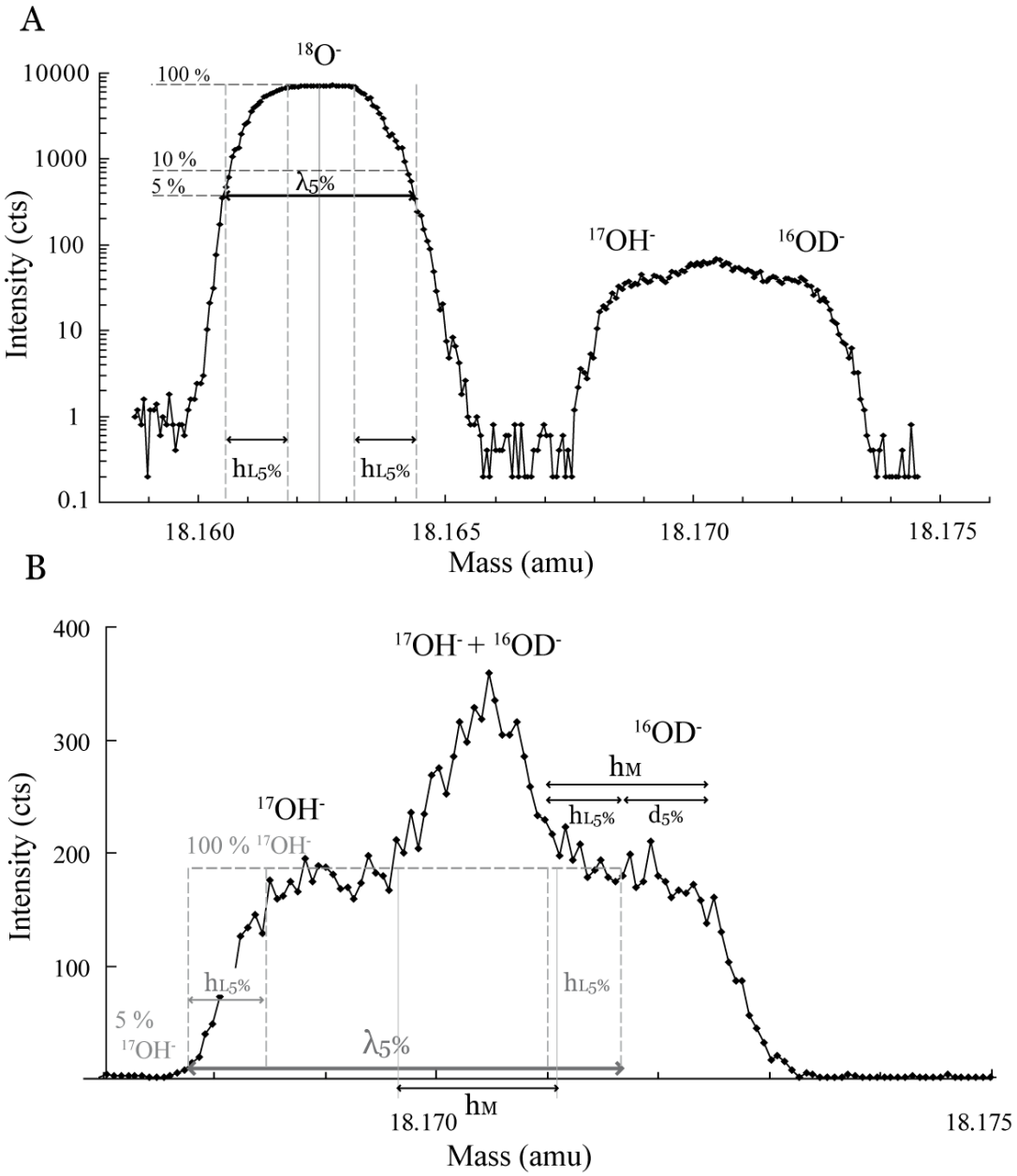


Fig. 5.3. 13. A) Estimation de la largeur à 5% du maximum d'intensité $h_{L5\%}$ et de la dispersion en masse h_M sur le pic de $^{18}O^-$. B) Report des valeurs calculées en A sur le spectre de masse de $^{17}OH^-$ et et mesure de la distance de mesure $d_{5\%}$ sur laquelle la contribution maximale est de 5%.

5.3.2.3. Traitement des images

Chaque image est constituée de p^2 pixels analysés successivement C fois (C = nombre de cycles). Ainsi $C.p^2$ mesures sont réalisées pour chaque image et pour chaque élément. Les différents traitements appliqués aux images sont décrits ci-dessous, ils sont réalisés avec le logiciel L'IMAGE développé par Larry Nittler (Washington University).

Les images élémentaires présentées par la suite correspondent aux images des données brutes : une couleur est attribuée à chaque pixel en fonction de l'intensité ionique mesurée. Les images isotopiques sont des images lissées afin de faire disparaître les pixels anormalement bas ou élevés, conséquence de la statistique de comptage. Le lissage correspond à attribuer à chaque pixel la valeur moyenne des n × n pixels qui l'entourent. Le nombre n de pixels choisi pour le lissage des images est n = 3 (n est appelé la largeur de lissage ou *smooth width*). Les pixels où H^- ou $^{16}OH^-$ sont trop peu intenses pour que le rapport isotopique soit significatif (nombres de coups inférieurs à 5% du maximum sur l'image) sont en noir sur l'image isotopique. Chaque image de rapport isotopique est accompagnée par une image « sigma » qui indique pour chaque pixel, si l'écart entre sa valeur et une valeur de référence est supérieure à la statistique de comptage sur le pixel donné :

$$\sigma_{\mathrm{i}} = \frac{\left|R_i - R_{REF}\right|}{\sigma_{i,stat}}$$

avec Ri le rapport isotopique du pixel i, R_{REF} la valeur de référence choisie qui est, en général, moyenne des rapports des pixels de l'image, $\sigma_{i,stat}$ l'erreur statistique de comptage du pixel i. Le lissage appliqué est pris en compte dans le calcul de l'image « sigma ». Les images « sigma » permettent donc de mettre en avant les anomalies isotopiques dont l'écart à la moyenne ne peut pas être interprété comme un effet de la distribution statistique avec un degré de confiance d'environ 68% (1 σ).

Pour extraire des données quantitatives des images, on défini donc des ensembles de pixels (ROI = *Region Of Interest*) pour lesquels le nombre d'ions collectés est suffisamment grand pour obtenir la statistique de comptage voulue. Les bords des images ne sont pas utilisés pour les quantifications : cela permet d'éviter la contamination provenant des bords de l'image, particulièrement visible sur les images de l'hydrogène et de définir des ROI sur les mêmes zones de l'échantillon pour les images en $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{28}Si^-$ et pour les images en H^- et D^-.

$^{16}OD^-$ est souvent l'ion limitant, puisqu'il est le moins abondant et doit être mesuré avec des conditions de haute résolution en masse (faible transmission). Pour un cycle, le taux de comptage de $^{16}OD^-$ par pixel est très faible : dans le cas le plus extrême, la montmorillonite, environ 0.04 ion $^{16}OD^-$ par pixel et par cycle. Par exemple, sur une ROI carrée de 50 pixels de côté : environ 100 ions $^{16}OD^-$ par cycles.

Le nombre de mesures par image donne accès à un grand nombre de possibilités dans le traitement de données et le calcul des erreurs. L'erreur statistique de comptage est égale à la racine du nombre de coups (nombre d'ions collectés). L'erreur due à la statistique de comptage subie par le rapport isotopique est principalement gouvernée par le taux de comptage de l'isotope le moins abondant :

$$\text{Erreur Relative} = \frac{\text{Er}\,(^{16}\text{OD}^-/^{16}\text{OH}^-)}{^{16}\text{OD}^-/^{16}\text{OH}^-} = \sqrt{\frac{\sqrt{^{16}OD^-}}{^{16}OD^-} + \frac{\sqrt{^{16}OH^-}}{^{16}OH^-}} = \sqrt{\frac{1}{^{16}OD^-} + \frac{1}{^{16}OH^-}} \sim \sqrt{\frac{1}{^{16}OD^-}}$$

où $\text{Er}\,(\text{OD/OH})$ désigne l'erreur sur le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et les quantités $^{16}OH^-$ et $^{16}OD^-$ désignent les nombres de coups totaux mesurés.

Le choix des ROI constitue un compromis entre la taille de la ROI (résolution spatiale de la mesure) et l'incertitude voulue sur le rapport isotopique : pour $^{16}OD^-$ dans la montmorillonite, on aura donc une erreur statistique relative moyenne de 19‰ pour une ROI de 50 × 50 pixels, de 38‰ pour une ROI de 25 × 25 pixels, de 190‰ pour une ROI de 5 × 5 pixels (pour nos images 1 pixel ~ 160 nm).

La dispersion des mesures est estimée pour un même échantillon par l'écart-type entre les N valeurs isotopiques obtenues à partir des N ROI de même taille ayant chacune une erreur statistique de comptage.

La moyenne μ des N valeurs isotopiques obtenues à partir des N ROI définies suit une loi de Student dont l'étalement diminue lorsque N augmente (le degré de liberté N-1 augmente). L'erreur sur cette moyenne est égale à $t.\sigma_\mu$, avec σ_μ l'écart-type de la distribution divisée par la racine du nombre de mesure (erreur de la moyenne) et t le coefficient de Student qui dépend du nombre de degré de liberté et du degré de confiance souhaité.

Les données provenant des bords de l'image ne sont pas intégrées dans les calculs suivants. Dans le carré de 50 × 50 pixels central, les mesures isotopiques sont extraites de 4 ROI carrées de 25 pixels de côté sur tous les cycles de l'analyse (cf. Fig. 5.3. 14). La taille des ROI permet d'obtenir une erreur statistique relative de 40‰ sur le rapport isotopique $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et 90‰ pour D^-/H^- dans la montmorillonite avec un maximum de 80 ‰ et 144‰ pour D^-/H^- (cas les nombres d'ions de $^{16}OD^-$ et D^- collectés par ROI sont les plus faibles).

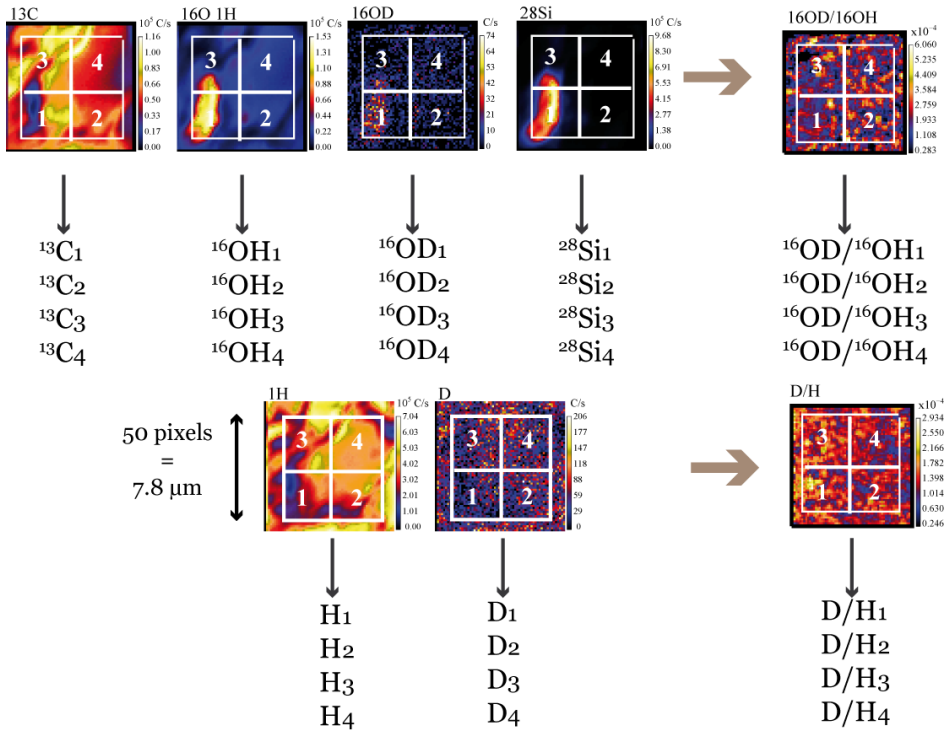


Fig. 5.3. 14. Illustration du traitement effectué sur les images : définitions de 4 ROI (*Region Of Interest*) de 25 × 25 pixels dont sont extraites les données élémentaires ($^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$, $^{28}Si^-$, H^- et D^-) et isotopiques (D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$).

5.3.2.4. Mesures des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans différentes IOM

Les conditions analytiques de ces mesures sont résumées dans le Tableau 5.3. 5 colonne « Octobre 2011 H et OH» et détaillées ci-dessous. Ces mesures s'inscrivent dans une étude comparatives des distributions élémentaires (H^-/C^-, N^-/C^-) et isotopiques (δD et $\delta^{15}N$) à haute résolution spatiale (~100-300 nm) d'IOM de différentes chondrites carbonées et ordinaires actuellement en cours de réalisation. Les chondrites étudiées sont les chondrites carbonées Orgueil (CI) et Murchison (CM2) et les chondrites ordinaires Sémarkona (LL3.00), Bishunpur (LL3.15) et Chainpur (LL3.4). Deux échantillons de matière organique terrestre sont utilisés comme standards pauvres en deutérium : le kérogène de type 3 et un charbon de bois. Les valeurs moyennes pour toutes les IOM, i.e. les rapports isotopiques (δD, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) ainsi que les valeurs élémentaires (H/C, N/C, O/C et quantité de carbone) ont été mesurées par Alexander et al. (2007).

Des analyses NanoSIMS ont permis d'acquérir successivement des images 20 × 20 µm² de la distribution des ions H^- et D^- et de la distribution des ions $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{32}S^-$. Les conditions analytiques de ces analyses sont détaillées dans le chapitre 4 de ce manuscrit (§4.3.3.2).

5.3.2.5. Images et intensités ioniques dans les mélanges kérogène-montmorillonite : mise en évidence d'une variation d'intensité dans les grains de phyllosilicates

Les images NanoSIMS obtenues pour les trois mélanges kérogène-montmorillonite sont présentées en annexes 5.B, 5.C et 5.D. Sur ces images, on voit nettement la taille, l'intensité et le nombre de zones carbonées diminuer lorsqu'on va du mélange le plus riche en kérogène (50% massique) au mélange le plus pauvre (0.1 % massique).

On considère que les zones ayant un minimum de 500 c/s de $^{13}C^-$ contiennent de la matière organique ; cette valeur correspond environ à deux fois le nombre de coups maximum de $^{13}C^-$ mesuré dans les mêmes conditions pour la montmorillonite. Avec ce critère, on peut estimer le pourcentage surfacique de kérogène (et de montmorillonite) dans chaque mélange en faisant le ratio du nombre de pixels de plus de 500 c/s de $^{13}C^-$ sur le nombre de pixels total. On obtient 72.6 ± 7.4 %, 7.7 ± 3.1 % et 0.2 ± 0.2 % surfacique de matière organique en moyenne respectivement pour les trois mélanges Ker50, Ker9 et Ker99. Ces estimations sont comparables à celles estimées à partir des cartographies rayons X (81 % et 10 % surfacique de matière organique pour les mélanges Ker50 et Ker9).

La distribution en $^{13}C^-$ sur les images ioniques coïncide bien avec les observations MEB pour le mélange Ker50 (Fig. 5.3. 15).

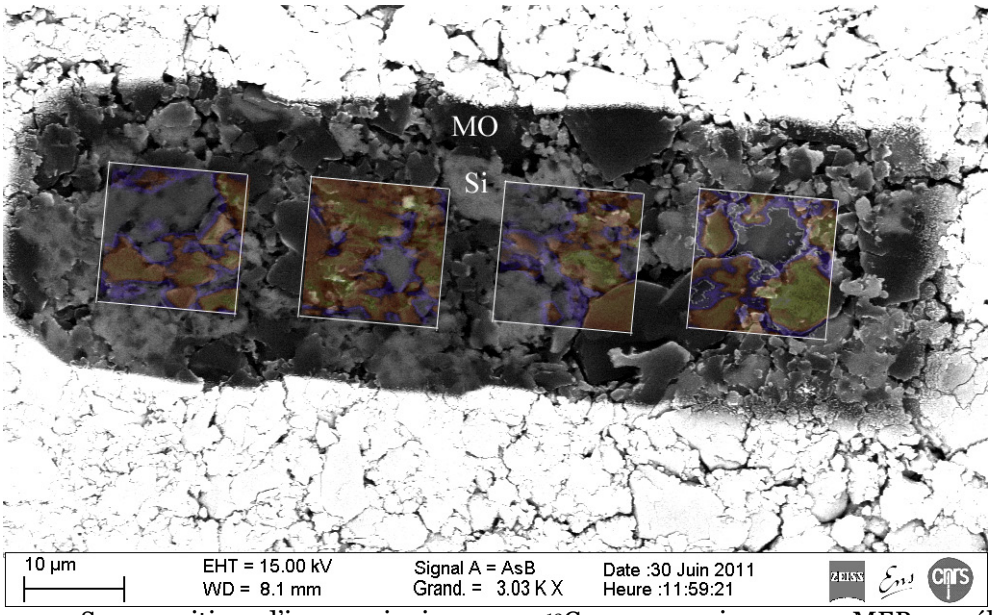


Fig. 5.3. 15. Superposition d'images ioniques en $^{13}C^-$ sur une image au MEB en électrons rétrodiffusés pour le mélange Ker50. Les zones riches en carbone en jaune-orange sur les images ioniques sont bien dans la continuité des zones sombres sur l'image MEB (matière organique faible Z moyen). Contraste et luminosité ont été volontairement poussés pour faire ressortir la différence entre les zones de silicates (Si) et de matière organique (MO).

Regardons maintenant plus en détail les zones riches en silicium. Les images en silicium ne sont pas les négatifs (même aux impuretés et trous près) des images en carbone. Les ions silicium ne sont pas émis de façon homogène dans les zones ne contenant pas de carbone, et qui montrent pourtant du silicium lorsqu'elles sont observées

en rayon X au MEB cf. Fig. 5.3. 16 et Fig. 5.3. 17. Les ions silicium semblent être émis majoritairement en bordure des grains silicatés.

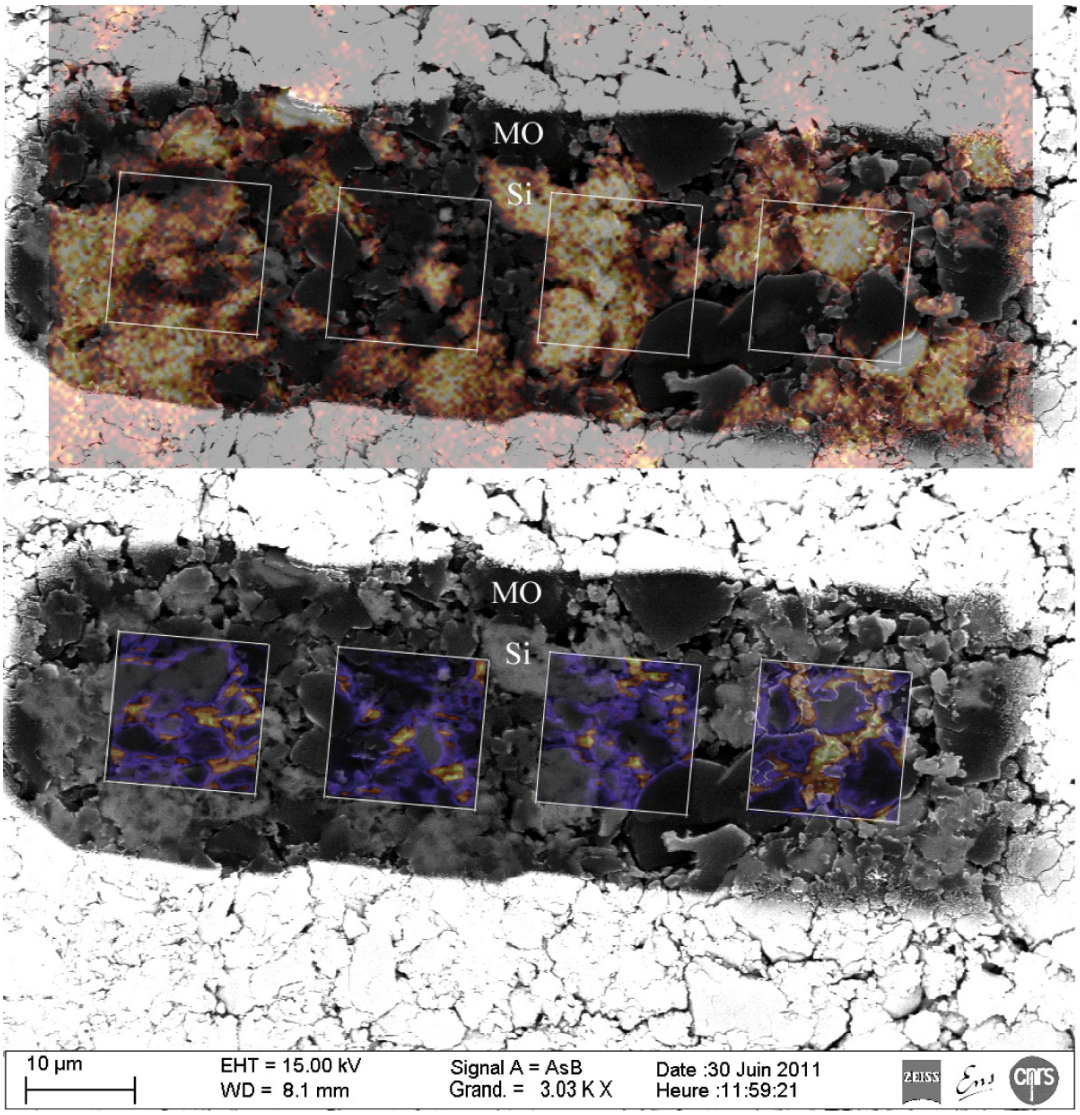


Fig. 5.3. 16. (A). Superposition de cartographie rayon X du silicium sur une image au MEB en électrons rétrodiffusés pour le mélange Ker50. Les zones riches en silicium en jaune sur la cartographie X correspondent bien aux zones en gris clair de l'image MEB. (B). Superposition d'images ioniques en $^{28}Si^-$ sur une image au MEB en électrons rétrodiffusés pour le mélange Ker50. Les zones riches en silicium en jaune-bleu sur les images ioniques ne correspondent pas aux zones en gris clair de l'image MEB.

Les images en électrons secondaires ont été acquises après les analyses NanoSIMS. Les zones pulvérisées ne sont plus métallisées, ce qui explique les effets de charge visible sur les images. Malgré ces effets, ces images donnent une idée du relief de la surface analysée. Les zones où le silicium est le plus fortement émis correspondent aux espaces inter-grains et aux petits grains en relief. Les plus gros grains (environ 10 µm de large), comme celui en bas à droite de la zone analysée sur la Fig. 5.3. 17, ont un nombre de coups très faible : plus de deux ordres de grandeur inférieur à celui des zones les plus intenses, comme par exemple pour la partie silicatée de l'image NanoSIMS « im-OH-2_3 ».

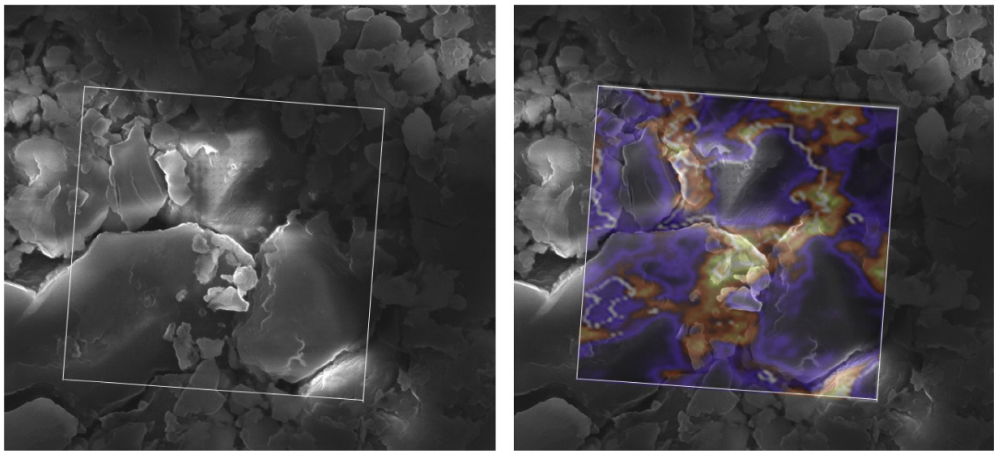


Fig. 5.3. 17. Image MEB en électrons secondaires du Ker50 avec et sans superposition de l'image NanoSIMS en silicium correspondant à la partie droite de la Fig. 5.3. 16. (image NanoSIMS « im-OH-2_3 »).

Sur les images de Ker9, on observe la même tendance (annexes 5.C) mais dans une moindre mesure: les gros grains silicatés émettent moins que les petits d'environ un ordre de grandeur ; exemple image NanoSIMS « im-OH_12 ».

Pour le Ker99, on observe de nouveau des variations d'intensité pour le silicium, la corrélation spatiale avec la matière organique n'est pas toujours claire (par exemple image « im-OH_13_1 » : des deux zones les plus intenses en silicium, l'une est riche en carbone, l'autre non. Les variations d'intensité sont d'environ un facteur 5.

Malgré ces effets, il existe une très nette ressemblance entre les distributions de H et C, d'une part, et les distributions de $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$, d'autre part (cf. Annexes et Fig. 5.3. 18). H^- est 3 à 10 fois moins abondant dans les zones riches en $^{28}Si^-$ que dans les zones riches en $^{13}C^-$. $^{16}OH^-$ est 2 à 6 fois plus intense dans les zones riches en silicium que dans les zones riches en carbone. Ces corrélations sont très importantes : elles montrent que les intensités des deux ions porteurs d'hydrogène ne sont pas contrôlées par les mêmes phases au sein du mélange.

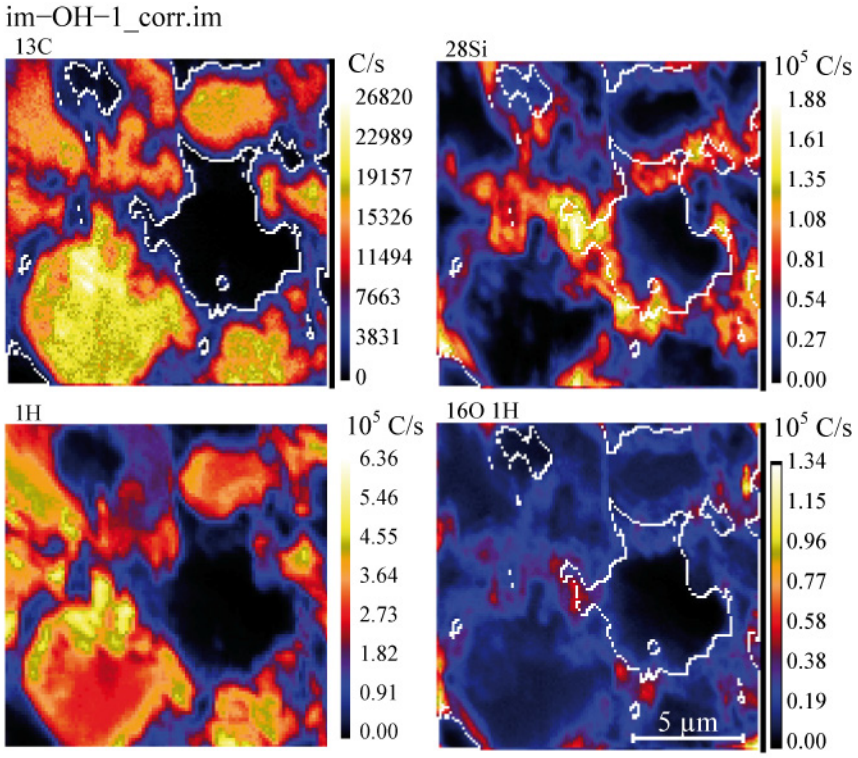


Fig. 5.3. 18. Comparaison des images NanoSIMS de $^{13}C^-$, H^-, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$. Les courbes blanches délimitent les zones contenant du kérogène (plus de 500 c/s de ^{13}C) des zones n'en contenant pas.

Les intensités des ions des images de mai 2011 sont extraites dans un carré central de 115 pixels (soit 13.5 µm) de côté. Le Tableau 5.3. 7 répertorie les moyennes des intensités sur les N images réalisées pour chaque échantillon.

	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{12}C^{14}N^-$	$^{28}Si^-$
Mtm	5 ± 1	4800 ± 600	500 ± 100	19300 ± 5300
Ker	15800 ± 1100	10000 ± 900	255000 ± 23000	10000 ± 1600
Ker50	9700 ± 1100	13500 ± 1400	176000 ± 27000	52800 ± 4000
Ker9	700 ± 300	1400 ± 300	3000 ± 1900	10600 ± 1400
Ker99	37 ± 14	1300 ± 160	72 ± 8	10000 ± 800

Tableau 5.3. 7. Intensités ioniques moyennes de $^{13}C^-$, H^-, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ (en $c.s^{-1}$) et écart-type à 1 σ.

Les intensités de $^{13}C^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ sont proportionnelles au pourcentage surfacique de matière organique dans chaque mélange (voir $^{13}C^-$, Fig. 5.3. 19). Ce n'est pas le cas pour les intensités de $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ dont les tendances sont inverses de celles dictées par les proportions de mélange. Elles sont très faibles dans les mélanges riches en montmorillonite, maximales dans le mélange Ker50 et dépassent largement celles de la montmorillonite pure. Les images de ces distributions montrent de fortes intensités en bord de grains qui déclinent de plusieurs ordres de grandeur dans le mélange Ker50 au centre des gros grains silicatés.

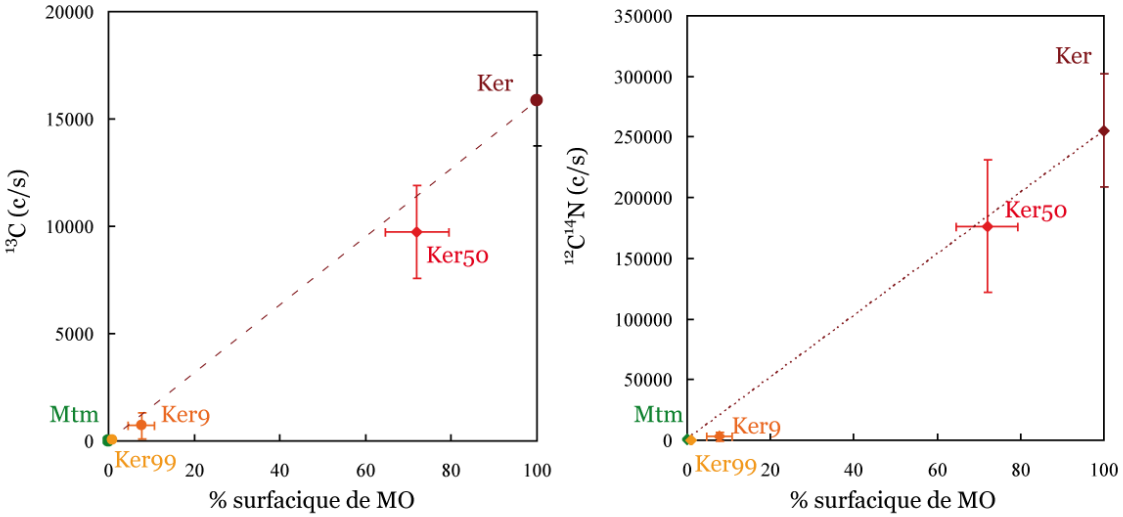


Fig. 5.3. 19. Intensité moyenne de $^{13}C^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ en fonction du pourcentage surfacique de matière organique des zones carbonées. Les barres d'erreur correspondent à deux fois l'erreur sur la moyenne (2 σ/√n).

Une discussion sur la possible origine de la hausse d'intensité du $^{28}Si^-$ et de $^{16}OH^-$ est proposée dans le §5.5. Comme les smectites sont des agrégats de particules micrométriques non isotropes, nous avons d'abord souhaité vérifier cet effet avec d'autres silicates. Dans ce but, des analyses supplémentaires ont été réalisées. Le paragraphe suivant présente des tests réalisés dans des mélanges où le kérogène est associé à des minéraux silicatés moins complexes que la montmorillonite.

5.3.2.6. Comparaison avec d'autres mélanges silicates-kérogène

Comme détaillé dans le paragraphe précédent, les intensités de $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ dans le mélange ker50 dépassent celles des analogues mesurés seuls. Afin de voir si cet effet est propre à la montmorillonite (du fait, par exemple, de sa morphologie en fins feuillets), une amphibole (Cummingtonite) et un pyroxène (Hyperstène) ont été eux aussi, réduits en poudre, mélangés avec du kérogène et analysés à la NanoSIMS durant la session « juillet tests » (voir Tableau 5.3. 5). Les images ioniques de ces échantillons sont présentées en annexe 5.D. Les intensités ioniques ne sont pas homogènes sur les images du pyroxène : on voit se découper les cristaux de silicates (voir (b) « Hyp-OH_2 ») qui ont des intensités plus fortes en bordure qu'au centre. Dans le mélange Hyp-Ker, le découpage des cristaux est marqué par de plus fortes différences d'intensité. Ce n'est pas en bordures des zones les plus riches en carbone que $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ sont les plus intenses.

Les intensités ioniques moyennes sont présentées dans le Tableau 5.3. 8: pour les deux mélanges et pour les deux espèces ioniques ($^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$), les intensités moyennes sont systématiquement plus élevées pour les mélanges que pour les silicates purs (≥ à moyenne additionnée de l'écart-type sur les mesures).

	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{23}Na^-$	$^{28}Si^-$
Cumm	58 ± 24	1000 ± 550	0.1 ± 0.0	3300 ± 1900
Cumm-Ker	121000 ± 69000	2800 ± 1000	0.2 ± 0.0	5900 ± 3300
Hyp	400 ± 50	3400 ± 500	2.6 ± 0.0	5800 ± 1100
Hyp-Ker	54500 ± 1700	4000 ± 300	1.9 ± 1.0	7400 ± 300

Tableau 5.3. 8. Intensités ioniques moyennes en $c.s^{-1}.pA^{-1}$ de l'amphibole (« Cumm ») et de l'hypersthène (« Hyp ») et des mélanges avec le kérogène (« Cumm-Ker » et « Hyp-Ker »), erreur = écart-type 1 σ.

Ainsi l'augmentation des intensités des ions provenant des silicates n'est pas propre à l'échantillon de montmorillonite puisqu'il est également visible dans les mélanges associant le kérogène avec des pyroxènes et des amphiboles. Une discussion sur l'origine de cet effet est proposée dans le §5.5.

5.3.2.7. Tests des différents montages de la montmorillonite

Trois montages différents ont été réalisés pour les analyses de montmorillonite : (1) broyage au mortier de la poudre et pressage dans l'indium, (2) sélection de grains plats indurés dans la résine de façon à ce qu'une tranche apparaisse à la surface de la section polie, (3) sélection de grains plats pressés à plat dans l'indium.

Le but de ces montages est de voir, si une différence d'intensité des ions $^{28}Si^-$, $^{16}OH^-$ et H^- était visible selon l'orientation des grains, c'est-à-dire des feuillets du phyllosilicates.

Les analyses réalisées, dans les mêmes conditions analytiques (voir colonne « Juillet tests », tableau 6.2.1) pour les montages (1) et (3) sont présentées en annexe 5.E : montage (1) analyses f, g, h et montage (3) analyses k à m. Sur les images ioniques, on observe que Si, $^{16}OH^-$ et H^- présentent la même distribution mais ne sont pas toujours répartis de façon homogène au sein de l'image. Certaines zones ont des intensités ioniques plus fortes que le reste de l'image comme dans la Fig. 5.3. 20. Sur les images réalisées en mai sur le montage (1), cet effet est beaucoup plus visible.

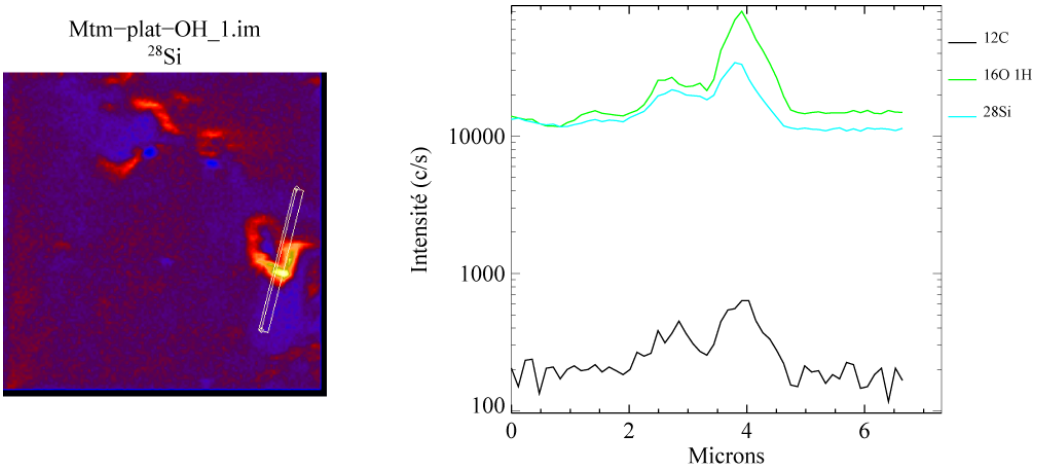


Fig. 5.3. 20. Profil des intensités ioniques de $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ à travers une image de Montmorillonite pressée à plat dans l'indium. Dans certaines zones on peut observer une augmentation d'un facteur 4, 5 et 3 pour $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$, respectivement.

Sur les images ioniques du montage (2), en annexe 5.E (i) « Mtm-résine-OH_1 », on peut voir que l'échantillon contient de nombreux grains micrométriques qui possèdent de fortes intensités en carbone et en hydrogène. Ces grains ne sont pas présents dans les autres montages et sont pauvres en $^{28}Si^-$ et en $^{16}OH^-$. La présence de résine dans l'échantillon le rend inutilisable pour nos analyses.

L'intensité du silicium des trois montages est identique en moyenne (environ 10 000 c/s pour nos conditions de mesures).

L'intensité du carbone est plus de 10 fois supérieure dans le montage avec résine (2) que dans les autres montages ; cela confirme que ce montage ne peut pas être utilisé pour les mesures de H^- et $^{16}OH^-$ du fait de la forte pollution de l'échantillon par la résine.

5.3.3. Mesures SIMS avec Source Duoplasmatron

Suivant les travaux de Deloule et Robert (1995), nous avons mesuré le D/H de nos différents échantillons (pôles purs, mélanges, matrice de Sémarkona) à la NanoSIMS avec un faisceau primaire d'oxygène. Les conditions analytiques sont résumées dans le Tableau 5.3. 9. L'utilisation d'analogues des phases riches en H des chondrites ordinaires et des mélanges de ces analogues permettra de vérifier les relations entre les intensités ioniques en hydrogène et les rapports isotopiques.

La majorité des analyses NanoSIMS en DUO a été réalisée en mode isotope[3] du fait du fort courant primaire nécessaire à la mesure du rapport D^+/H^+. Quelques images qualitatives des distributions des ions H^+, $^{12}C^+$, $^{19}F^+$ et $^{28}Si^+$ seront présentées brièvement.

Session	Duo isotope	Duo imagerie
Mode	Isotope	Image
Courant primaire (pA)	3 700	110
Fentes	Es3 As1	Es3As2
Nombre de c/s moyen	15×10^4 sur H^+	6300 sur $^{12}C^+$
MRP_{cam}	2000 sur H^+	6000 sur $^{12}C^+$
Zone (µm²)	6.5 × 6.5	30 × 30
Pixels	22 x 22	128 x 128
Temps par pixel (ms/pix)	5	2 à 3
Echantillons analysés	IOM, Ker Mtm, Ker50 IOM50, IOM90 Sémarkona	IOM50 Ker50

Tableau 5.3. 9. Conditions analytiques des mesures NanoSIMS en DUO.

Les mesures du rapport D^+/H^+ sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 750 µm (D1-1) et des réglages des lentilles L_0 et L_1 permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 3.7 nA. Les ions sont collectés par 2 multiplicateurs d'électrons à la

[3] Mode isotope : le faisceau primaire est balayé sur l'échantillon et la totalité des ions collectés sont intégrés dans la mesure finale (pas d'image). Ce mode est souvent utilisé lors de l'utilisation de forts courants primaires (résolution spatiale faible) rendant l'acquisition d'image peu pertinente.

sortie du spectromètre de masse sur un champ unique: avec H^+ sur le détecteur 1 et D^+ sur le détecteur 4.

La fente de 30 µm de large (ES3) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 350 µm de large (As1). La fente en énergie est maintenue ouverte. Dans ces conditions, l'ion H^+ est collecté à environ 1.5×10^5 c/s. Le pouvoir résolution en masse (MRP_{cam}, voir détails Chapitre 2) est d'environ 2800 et la séparation totale des pics des masses D et H est visible sur le spectre de masse. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur H^+. Afin de supprimer la couche d'or et d'atteindre l'équilibre de pulvérisation, le faisceau de 3.7 nA balaye les échantillons sur une surface de 10×10 µm² pendant 5 min avant le début de l'analyse. Durant l'analyse, le faisceau primaire est balayé sur un carré de 8×8 µm² et les ions sont collectés uniquement sur un carré central de 6.5×6.5 µm².

Pour chaque analyse, les coups de H^+ et D^+ collectées sont sommés sur tous les cycles. L'erreur due à la statistique de comptage est égale à la racine du nombre de coups total pour chaque élément. Les nombres de coups sont rapportés au temps de comptage et au courant primaire estimé pour chaque analyse. Les intensités moyennes (en $c.s^{-1}.pA$) et les rapports isotopiques moyens sont calculés sur l'ensemble des mesures de chaque échantillon.

Les images qualitatives sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1-2) et des réglages des lentilles L_0 et L_1 permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 110 pA et une résolution spatiale d'environ 1.3 µm. Les ions sont collectés par 4 multiplicateurs d'électrons à la sortie du spectromètre de masse avec deux valeurs de champ magnétique: (1) avec H^+ sur détecteur 1, (2) avec $^{12}C^+$ sur le détecteur 3, $^{19}F^+$ sur le détecteur 4, et $^{28}Si^-$ sur le détecteur 5.

La fente de 30 µm de large (ES3) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 200 µm de large (As2). La fente en énergie est maintenue ouverte. Le pouvoir résolution en masse (MRPcam, voir détails Chapitre 2) est d'environ 3200 pour H^+ et 6000 pour $^{12}C^+$. Les centrages fins de l'électrode EOS et du faisceau d'ions secondaires (Cy, P2/P3) sont réalisés sur H^+. Afin de supprimer la couche d'or et d'atteindre l'équilibre de pulvérisation, un faisceau de 700 pA balaye les échantillons sur une surface de 35×35 µm² pendant 8 min avant le début de l'analyse. Durant l'analyse, le faisceau primaire est balayé sur un carré de 30×30 µm² divisé en 128×128 pixels.

5.4. Résultats

5.4.1. Résultats des mesures en Cs : D/H dans la matière organique et les phyllosilicates

Plusieurs sessions de mesures ont été réalisées pour mettre au point le protocole de mesure du D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dont les conditions analytiques sont présentées au §5.3. Les étapes pour aboutir à ce protocole ne seront pas détaillées. Les principaux résultats obtenus en Juillet 2011 vont être présentés dans les parties suivantes. Néanmoins,

certaines observations obtenues durant les autres sessions d'analyses pourront également être abordées.

5.4.1.1. Description des images élémentaires et isotopiques

Kérogène

Les différentes images NanoSIMS des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ du kérogène sont présentées en annexe 5.F. Des images obtenues pendant d'autres sessions d'analyse sont également présentées en annexe 5.G.

De fortes intensités de carbone ($^{13}C^-$) et de $^{12}C^{14}N^-$ sont mesurées sur la majorité des surfaces analysées. Toutes les zones riches en $^{13}C^-$ sont également riches en H^-. Les zones de l'image où le nombre de c/s de carbone est faible (inférieur à 5000 c/s environ) correspondent soit à des trous soit à des minéraux riches en silicium pouvant aller jusqu'à 5 µm de large. L'ion $^{16}OH^-$ est émis majoritairement par ces zones (voir par exemple, annexe 5.F, les images « ker-OD_1, 2, 4bis »). Il existe aussi de petites zones plus riches en $^{16}OH^-$ que les précédentes, qui ne contiennent pas d'enrichissement en carbone, ni en silicium (voir par exemple annexe 5.G. « im-OH-8 » et « Ker-OH_9 »). L'intensité de $^{16}OH^-$ est environ trois fois plus faible dans les zones carbonées.

Bien que l'on puisse observer de petites variations sur les images des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ du kérogène (annexe 5.F), les images « sigma » [4] indiquent qu'il n'y a pas d'hétérogénéité isotopique pour le kérogène, compte tenu de la statistique de comptage.

IOM de Gro 95502

Les différentes images NanoSIMS des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, et $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ de l'IOM sont présentées en annexe 5.H. Des images obtenues pendant d'autres sessions d'analyse sont également présentées en annexe 5.I.

Par comparaison avec le kérogène, l'IOM de GRO95502 contient très peu de zones riches en silicium. A titre d'exemple, un grain silicaté d'environ un micromètre est visible sur l'image « IOM-OD_4 » annexe 5.H. Ce grain ne semble pas particulièrement enrichi en $^{16}OH^-$ par rapport au reste de l'image. Par contre, on peut voir sur toutes les images ioniques de $^{16}OH^-$, des zones de 500 nm à 2 µm enrichies en $^{16}OH^-$ par rapport au reste de l'image d'un facteur supérieur ou égal à 4. Ces zones ne contiennent ni carbone ni silicium.

Comme pour le kérogène, l'hydrogène dans l'IOM montrent la même distribution que le carbone et recouvrent la majorité de l'image.

Contrairement au kérogène, l'IOM de GRO95502 n'est pas homogène du point de vu isotopique. On peut voir de fortes variations sur les images des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. On retrouve ces variations sur les images « sigma » : les rapports isotopiques mesurés dans certaines zones présentent des écarts à la moyenne de l'image près de 7 fois supérieurs à la statistique de comptage des pixels. Les images des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ ne sont pas toujours identiques : sur les images « IOM-OD_4 5 et 8 », les zones riches en $^{16}OH^-$ correspondent à des anomalies négatives en $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ qui

[4] Pour chaque pixel, les images « sigma » donnent le rapport de l'écart entre la valeur du pixel et la moyenne de l'image par son erreur statistique.

n'apparaissent pas sur les images du rapport D^-/H^-. Les variations isotopiques observées peuvent correspondre à des inhomogénéités de l'IOM tel que la présence de hotspots (cf. Chapitre 4) ou à la présence d'autres phases riches en H^- ou $^{16}OH^-$ au sein du résidu acide. Ces dernières phases peuvent êtres formées pendant l'attaque acide comme des hydroxy-fluorures et auraient résistés au chauffage de 200°C.

Montmorillonite

Les différentes images NanoSIMS des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, et $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ de la montmorillonite sont présentées en annexe 5.J. Des images obtenues pendant d'autres sessions d'analyse sont également présentées en annexe 5.E.

De manière générale, la montmorillonite contient du sodium qui, bien que l'intensité de l'ion $^{23}Na^-$ soit faible, possède la même distribution que le silicium. Dans certaines images, on observe des zones riches en carbone (et en azote) qui correspondent probablement à la matière carbonée vue au MEB dans l'échantillon.

Les images isotopiques des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ de la montmorillonite sont homogènes.

Mélanges IOM et montmorillonite : IOM50 et IOM9

Les différentes images NanoSIMS des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, et $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ du mélange IOM50 sont présentées en annexe 5.K. Des images obtenues pendant d'autres sessions d'analyse sont également présentées en annexe 5.L.

Les différentes images NanoSIMS des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, et $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ du mélange IOM9 sont présentées en annexe 5.M. Des images obtenues pendant d'autres sessions d'analyse sont également présentées en annexe 5.N.

On considère que les zones ayant un minimum de 5000 c/s de $^{13}C^-$ contiennent de la matière organique ; cette valeur correspond environ à deux fois le nombre de coups maximum de $^{13}C^-$ mesuré dans les mêmes conditions pour la montmorillonite. Avec ce critère, on peut estimer le pourcentage surfacique d'IOM dans chaque mélange en faisant le ratio du nombre de pixels de plus de 5000 c/s de $^{13}C^-$ sur le nombre de pixels total. On obtient 88.4 ± 6.1 % et 25.5 ± 15.2 % surfacique de matière organique en moyenne pour les mélanges IOM50 et IOM9.

Le carbone se trouve en plages larges dans le mélange IOM50 (quasi-présent dans toute l'image) tandis qu'il est sous forme de grains de 1-2 micromètres au maximum dans le mélange IOM9. Les zones carbonées ont en général entre 3×10^4 et 1.3×10^5 c/s de ^{13}C ce qui correspond aux intensités de l'IOM pure dans les mêmes conditions de mesures. L'azote est présent dans toutes les zones riches en carbone.

Dans le mélange IOM50, le silicium ne se trouve pas strictement dans les zones pauvres en carbone. Comme pour le mélange Ker50 (§5.3.2.5), il semble être plus présent autour des zones carbonées (annexe 5.K. a : « IOM50-OD_9 »). Les Fig. 5.4. 1 et Fig. 5.4. 2 montrent la correspondance entre les images NanoSIMS et les images MEB en électrons rétrodiffusés.

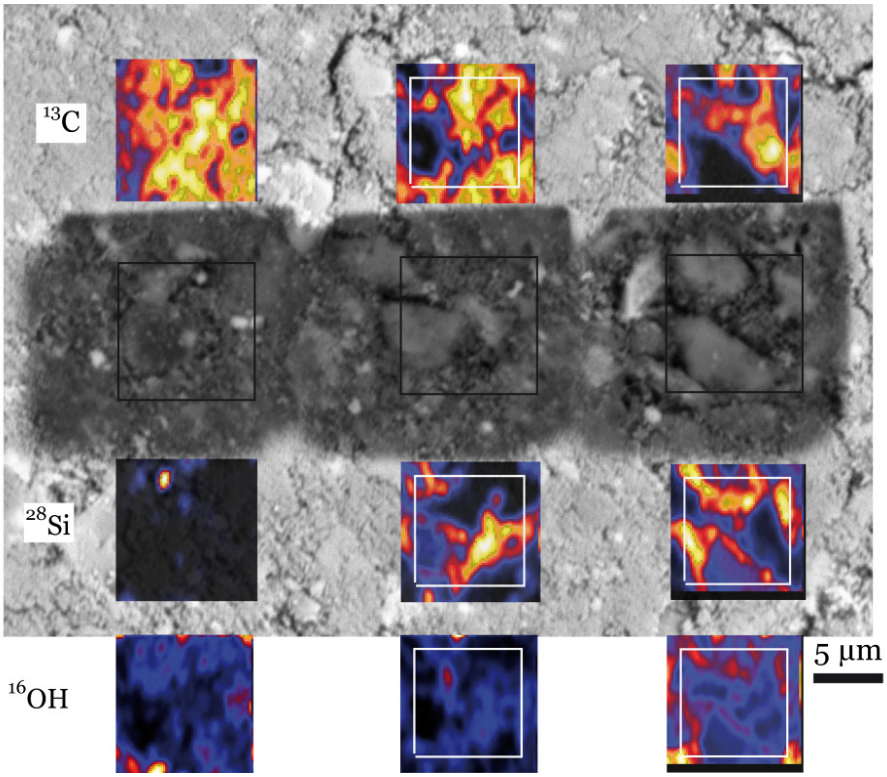


Fig. 5.4. 1. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants dans le mélange IOM50 (images IOM50-OD_9, 10, 11.im).

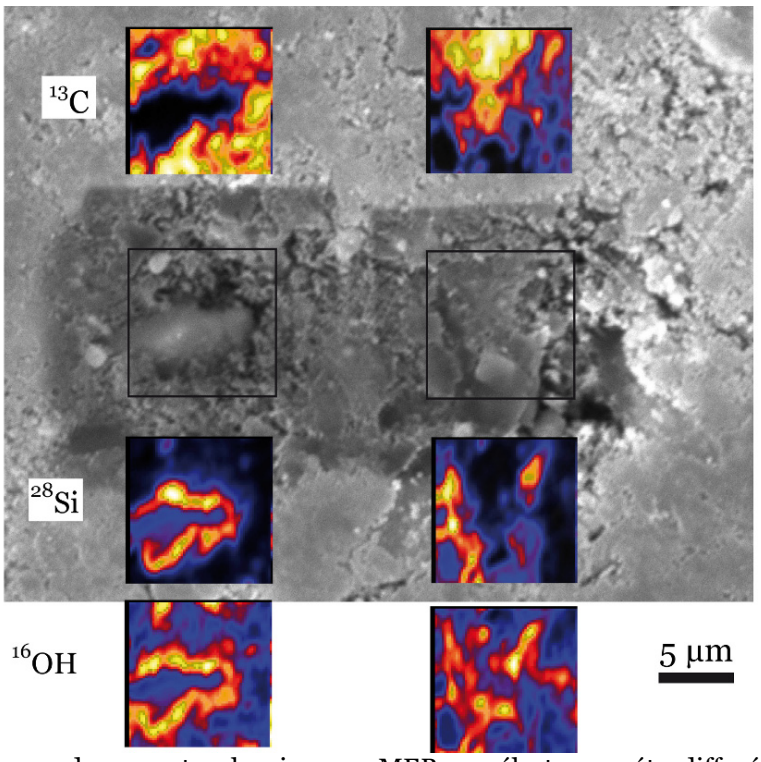


Fig. 5.4. 2. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants dans le mélange IOM50 (images IOM50-OD_12,13.im).

Comme pour le mélange Ker50, on observe sur les gros grains silicatés (par exemple, Fig. 5.4. 2 image NanoSIMS de gauche) une forte différence d'intensité des ions $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ entre le centre du grain et les bords (facteur ~3-5).

Comme dans les mélanges Ker-Mtm, les distributions de H^- et de $^{13}C^-$ des mélanges IOM-Mtm sont très semblables. Il y a aussi une forte ressemblance entre les images de $^{16}OH^-$ et de $^{28}Si^-$. On retrouve néanmoins les zones riches en $^{16}OH^-$ sans $^{28}Si^-$ ni $^{13}C^-$ que l'on a pu observer dans les images de l'IOM pure (annexe 5.K.a : « IOM50-OD_9 » par exemple).

Les images isotopiques des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ sont très hétérogènes avec des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés variant de 100 à 700 $\times 10^{-6}$ environ. Les images « sigma » rapportées à la moyenne de l'image ne sont pas pertinentes dans le cas d'un mélange de deux matériaux de valeurs isotopiques différentes : la moyenne varie d'une image à l'autre selon les proportions de mélange et les écarts à la moyenne sont difficilement comparables d'une image à l'autre. Pour évaluer visuellement les variations isotopiques au sein des images, on peut choisir de calculer une image sigma par rapport, non plus à la moyenne de l'image, mais à une valeur choisie. On utilise ici la valeur moyenne de D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurée dans la montmorillonite pure comme rapport de référence. Ainsi les zones de l'image dont le rapport isotopique est proche de celui de la montmorillonite (compte tenu de l'erreur statistique en chaque point) auront une valeur proche de 1 dans l'image « sigma », les autres auront des valeurs plus élevées (cf. Fig. 5.4. 3 suivante).

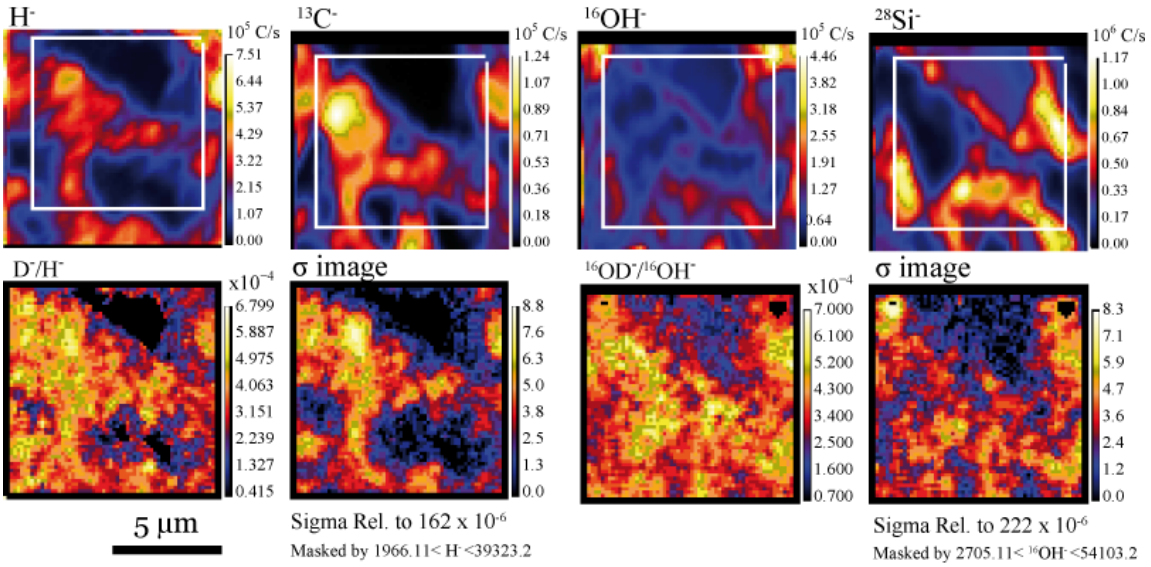


Fig. 5.4. 3. Images isotopiques des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés et comparaison des distributions isotopiques et élémentaires dans le mélange IOM50. Comme attendu, les zones riches en carbone (IOM de Gro 95502) sont plus riches en D^- et $^{16}OD^-$ que les zones riches en silicium (Montmorillonite terrestre).

Sur la plupart des images, les pixels riches en carbone (et H^-) et pauvres en silicium, correspondant aux zones riches en IOM, sont plus riches en D^- et $^{16}OD^-$ que les pixels pauvres en carbone et riches en silicium.

Sur les images isotopiques du mélange IOM9, qui contient beaucoup moins de matière organique que le mélange IOM50 (rapport de pourcentage surfacique d'environ 3.5), les

hétérogénéités isotopiques sont moins visibles. Sur l'image « IOM9-OD_6_1 » (annexe 5.M.c) qui contient une large zone carbonée (environ 6 µm de long sur 2 de large), on voit que les valeurs les plus élevées de D^-/H^- et de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ se trouvent au même endroit et correspondent à la zone carbonée.

Pour certaines analyses comme la mesures « IOM50-OD_10» (annexe 5.K.b) ou « IOM9-OD_4 » (annexe 5.M.a), il y a très peu de ressemblance entre les images D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et entre les images en H^- et $^{13}C^-$: cela provient probablement du fait que ces images sont acquises l'une après l'autre et que les matériaux analysés sont consommés et modifiés durant la pulvérisation.

5.4.1.2. Intensité des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, $^{28}Si^-$

Les analogues

Le Tableau 5.4. 1 suivant indique les intensités moyennes des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$ ainsi que leur variation relative (écart-type rapporté à la moyenne) dans les trois analogues.

	H^-	σ/µ	N	$^{13}C^-$	σ/µ	$^{16}OH^-$	σ/µ	$^{28}Si^-$	σ/µ	N
Mtm	1108.1	37%	10	0.6	25%	779.0	29%	3971.1	23%	7
IOM	17208.6	19%	14	996.2	12%	1564.9	38%	438.0	39%	8
Ker	15699.7	11%	3	803.9	6%	426.8	23%	614.8	85%	3

Tableau 5.4. 1. Intensités des ions les plus abondants exprimées en $c.s^{-1}.pA^{-1}$ des trois analogues. La variabilité (écart type sur moyenne des mesures (σ/µ) et le nombre d'analyses (N) est donné pour chaque échantillon.

Il n'est pas étonnant de voir de fortes variations relatives d'un endroit à l'autre pour le carbone de la montmorillonite et le silicium des matières organiques : ces éléments indiquent la présence de pollution sous forme de phases rares et aléatoirement distribuées dans les échantillons (cf. images NanoSIMS et MEB des échantillons).

Les éléments dont les intensités varient le plus sont : $^{16}OH^-$ dans l'IOM et H^- dans la montmorillonite. Il semble que des phases riches en $^{16}OH^-$ et ne contenant pas de $^{13}C^-$ ni de $^{28}Si^-$ soient à l'origine des variations de $^{16}OH^-$.

La montmorillonite est l'échantillon où les intensités sont les plus variables. Ces variations d'intensité peuvent être liées à l'hétérogénéité de l'échantillon ou à des phénomènes de charges mal compensés par le canon à électron, bien qu'il n'y ait pas d'effets visibles sur les images ni sur le taux de comptage au cours de l'analyse.

Mélanges IOM et montmorillonite : IOM50 et IOM9

Le Tableau 5.4. 2 répertorie les intensités ioniques moyennes et la gamme de variation des moyennes des images des analogues IOM et Montmorillonite et de leurs mélanges. Les pixels des bords des images sont ignorés afin d'éviter les effets de bords. Les valeurs moyennes des éléments majeurs de chaque image sont présentées en Fig. 5.4. 4.

Moyenne	H/Fco	D/Fco	^{13}C/Fco	^{16}OH/Fco	^{16}OD/Fco	^{28}Si/Fco
IOM	14900 (12400-24200)	5.2 (4.2-6.4)	1000 (790-1160)	1170 (980-3040)	0.56 (0.47-1.04)	380 (320-1020)
Mtm	1100 (780-1900)	0.2 (0.1-0.3)	0.5 (0.3-0.8)	700 (500-1190)	0.16 (0.10-0.26)	3700 (2770-5320)
IOM50	13700 (6700-20000)	4.8 (2.5-6.6)	830 (520-1100)	1690 (1020-2330)	0.74 (0.49-0.91)	3540 (840-6520)
IOM9	2500 (1500-4100)	0.8 (0.4-1.6)	95 (25-200)	1130 (450-1750)	0.38 (0.13-0.62)	6620 (2220-8330)

Tableau 5.4. 2. Intensité ioniques moyennes et valeurs minimum et maximum en c.s^{-1}.pA^{-1} de l'IOM de GRO95502 (IOM), de la montmorillonite (Mtm) et des mélanges à 50% poids d'IOM (IOM50), et 10% poids d'IOM (IOM9). Les moyennes ne tiennent compte que des zones ayant été mesurées avec les deux champs.

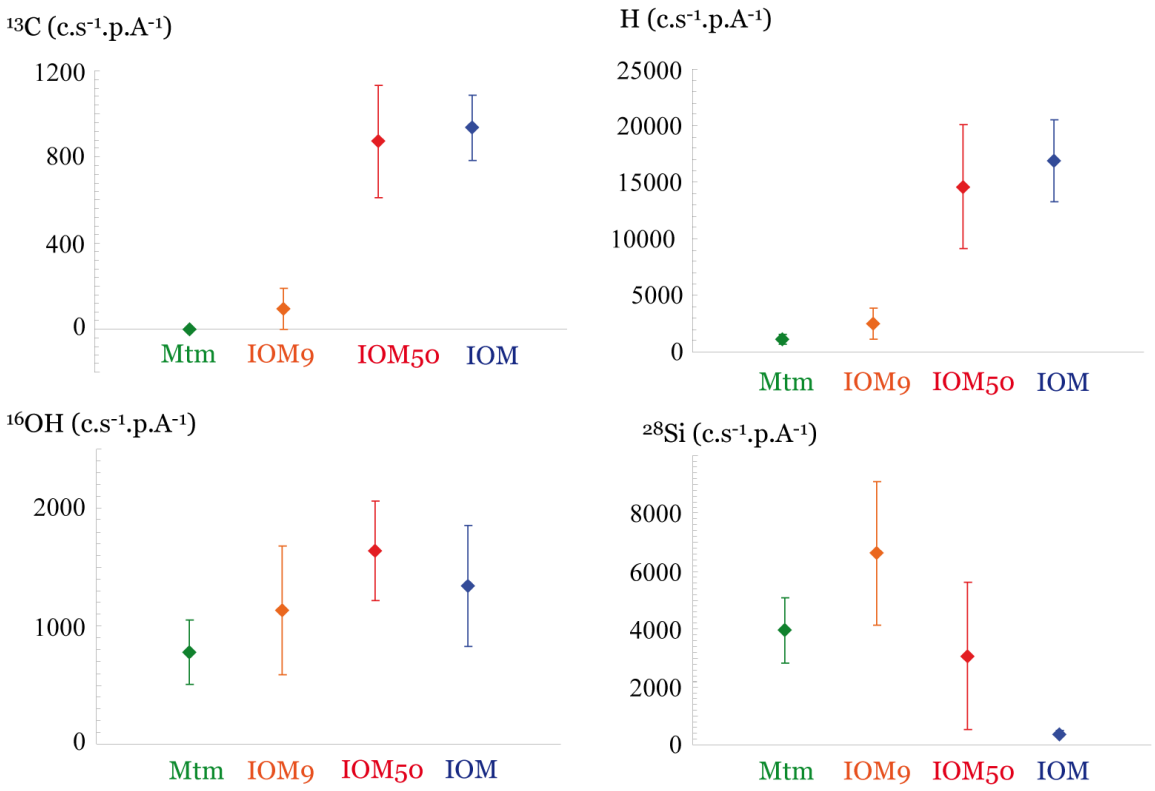


Fig. 5.4. 4. Moyennes des intensités ioniques des éléments majeurs sur l'ensemble des ROI de 25 × 25 pixels et écart-type 1σ représentant la variabilité des analyses (barres d'erreur).

On observe une augmentation continue des intensités de H$^-$ et ^{13}C$^-$ dans les échantillons allant du moins au plus riche en matière organique. L'ion ^{16}OH$^-$ semble suivre la même tendance mais de façon moins marquée. Par contre, que l'on considère les valeurs moyennes ou les gammes de variations, l'intensité du silicium est plus forte pour les mélanges que pour la montmorillonite pure. Des observations similaires et de plus grandes ampleurs ont été faites dans le mélange Ker50 (voir § 5.3.2.5). Le silicium est le seul des quatre ions mesurés à caractériser uniquement la montmorillonite. Le carbone caractérise, quand à lui la matière organique. D'après les données du Tableau 5.4. 1, les intensités relatives de H$^-$ et de ^{16}OH$^-$ sont différentes pour la montmorillonite (H < 2 × OH) et dans l'IOM (H > 12 × OH) ; ce qui correspond à la corrélation entre les images

NanoSIMS de $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$, d'une part, et $^{13}C^-$ et H^-, d'autre part. Le rapport $^{16}OH^-/H^-$ est dépend du type de phase analysé (matière organique ou phyllosilicate).

Sur le graphique du rapport $^{16}OH^-/H^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (Fig. 5.4. 5), on voit clairement le lien entre les mélanges de compositions intermédiaires et les analogues. On observe que le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ du kérogène est plus variable que celui de l'IOM (présence de composés silicatés observées dans les images du kérogène) tandis que son rapport $^{16}OH^-/H^-$ est plus bas que celui de l'IOM (les images de l'IOM montraient la présence d'un composé riche en $^{16}OH^-$).

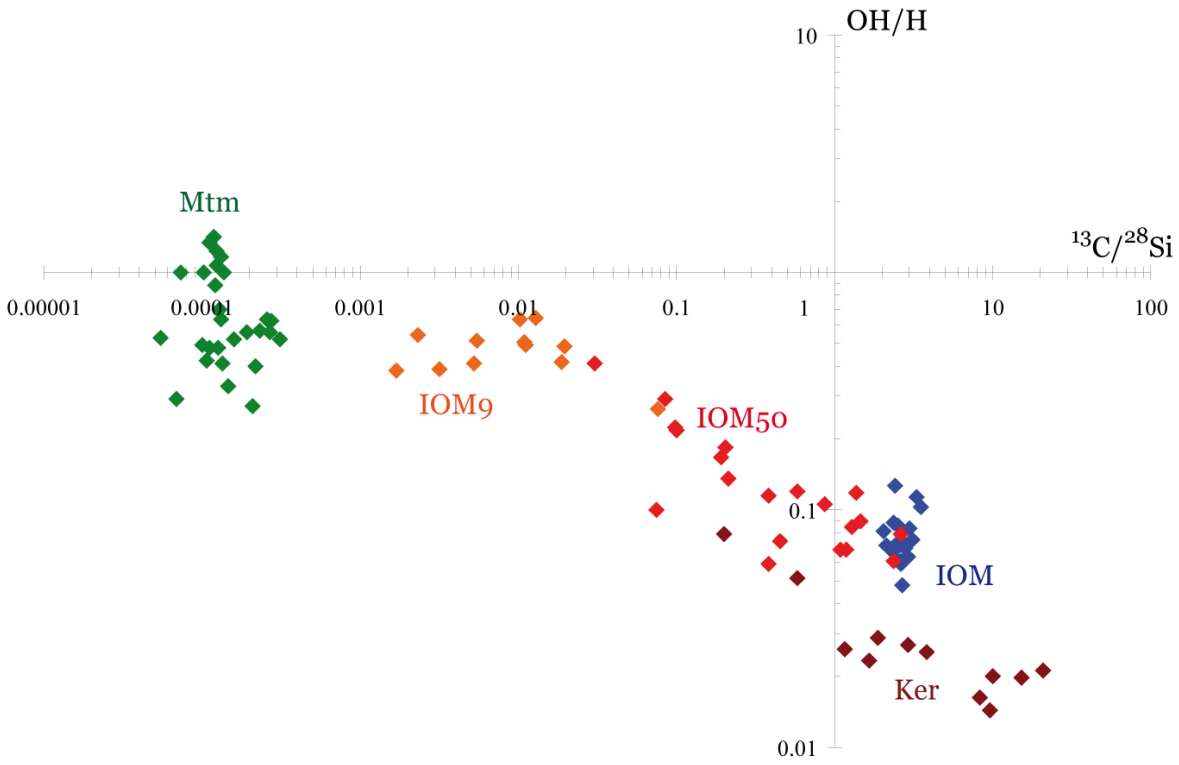


Fig. 5.4. 5. Relation entre les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ des analogues (Mtm, IOM et Ker) et des mélanges (IOM50 et IOM9). Données obtenues à partir de ROI de 25 × 25 pixels (4 ROI par images).

5.4.1.3. Rapports isotopiques de l'hydrogène

Les analogues

Les mesures des rapports isotopiques pour les trois pôles purs durant la session d'analyse sont présentées Fig. 5.4. 6.

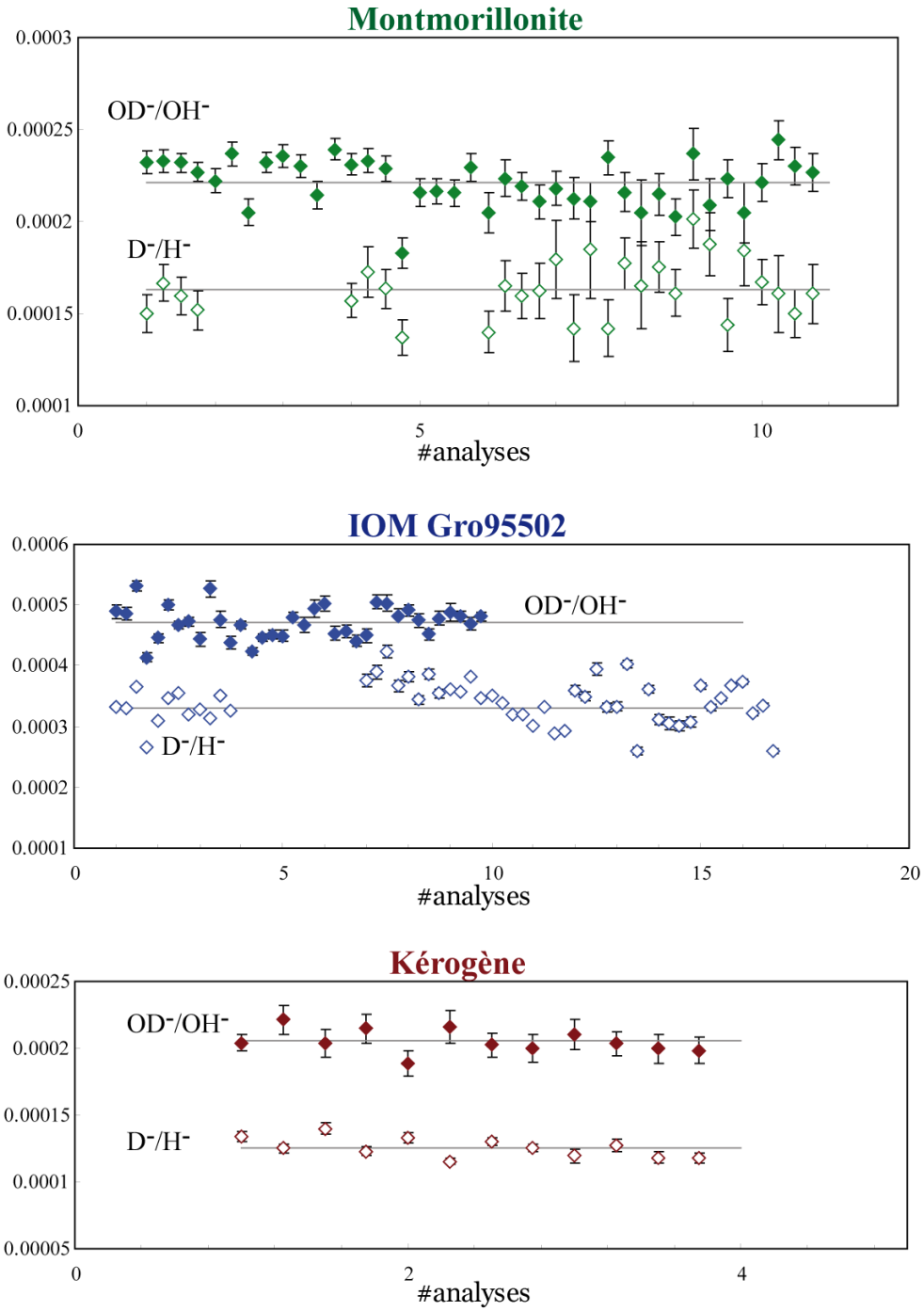


Fig. 5.4. 6. Valeurs des rapports isotopiques de l'hydrogène obtenues pour la montmorillonite (40 ROI pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et 28 ROI pour D/H), pour l'IOM de Gro95502 (56 ROI pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et 61 ROI pour D/H) et pour le kérogène (12 ROI pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et pour D^-/H^-). Les lignes grises indiquent les valeurs moyennes de chaque rapport.

Le Tableau 5.4. 3 suivant répertorie les valeurs moyennes, écart-types et erreurs sur la moyenne à 95% de confiance des rapports isotopiques obtenues pour les trois pôles purs. La dispersion des valeurs isotopiques estimée par l'écart-type sur les N valeurs (σ) est du même ordre pour le kérogène et pour la montmorillonite (entre 7.5 et 15.8‰). Elle dépend des conditions de mesures et des réglages, de la stabilité de la sonde dans les conditions de

mesures et d'une composante aléatoire. Les dispersions des valeurs isotopiques de l'IOM (plus de 3 fois plus élevées) indiquent un problème propre à cet échantillon : l'IOM est hétérogène isotopiquement. Cette hétérogénéité peut être due à la présence de hotspots riches en D tels que ceux décrits dans le chapitre 4 de cette thèse ou bien à celle de contaminants terrestres type hydroxy-fluorures.

	D^-/H^-					$^{16}OD^-/^{16}OH^-$				
	μ	σ	$\sigma_{\mu 95\%}$	$\frac{\sigma}{\mu}$	N	μ	σ	$\sigma_{\mu 95\%}$	$\frac{\sigma}{\mu}$	N
Mtm	163.1×10^{-6}	15.8×10^{-6}	6.1×10^{-6}	97 ‰	28	221.5×10^{-6}	12.7×10^{-6}	4.1×10^{-6}	57 ‰	40
IOM	340.0×10^{-6}	42.3×10^{-6}	10.8×10^{-6}	124 ‰	61	471.6×10^{-6}	26.6×10^{-6}	8.9×10^{-6}	56 ‰	40
Ker	125.8×10^{-6}	7.2×10^{-6}	4.6×10^{-6}	57 ‰	12	205.3×10^{-6}	9.0×10^{-6}	5.7×10^{-6}	43 ‰	12

Tableau 5.4. 3. Valeurs moyennes, écart-types, erreurs sur la moyenne à 95% de confiance et variabilité des rapports isotopiques obtenues pour les trois pôles purs.

Evolution D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans les mélanges

Les rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ augmentent avec le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ c'est-à-dire lorsque la proportion de matière organique augmente (Fig. 5.4. 7). Les valeurs de D^-/H^- sont plus dispersées que celles de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$: cela peut venir du fait que les images de D/H ne sont pas collectées simultanément mais après[5] les mesures de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$, $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$ ou bien à la nature des phases qui contrôle l'intensité des ions H^- et $^{16}OH^-$.

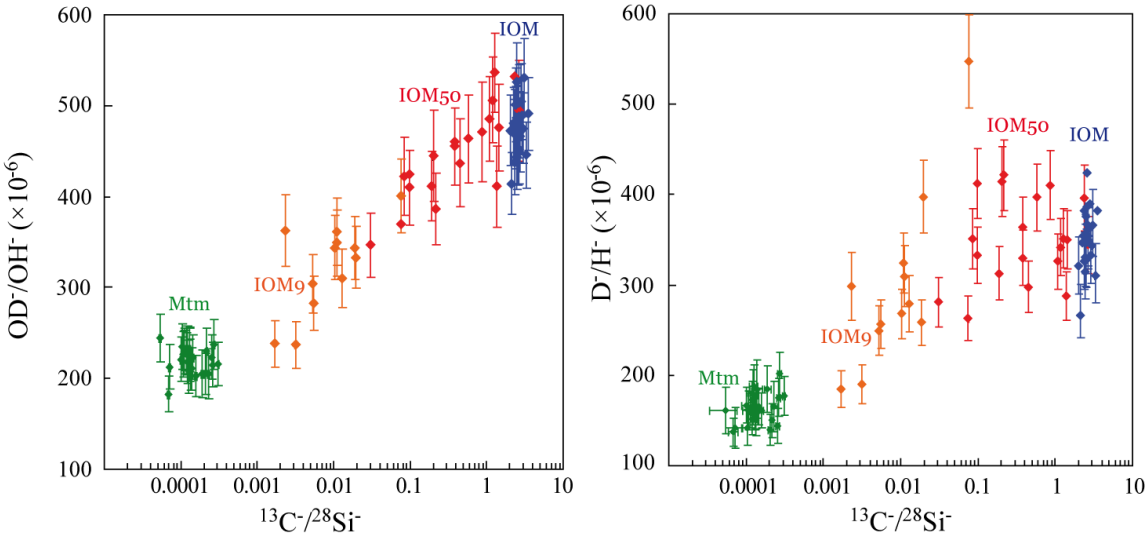


Fig. 5.4. 7. Relation entre les rapports isotopiques et le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ des analogues (Mtm et IOM) et des mélanges (IOM50 et IOM9). Données obtenues à partir de ROI de 25 × 25 pixels (4 ROI par image). Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur statistique àσ_1 , de l'erreur de reproductibilité calculée sur les constituants purs et de la l'erreur due à la possible contribution de ^{17}OH sur ^{16}OD pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$.

[5] Les analyses de H^-, D^- et $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{28}Si^-$ sont effectuées en deux étapes successives car deux champs magnétiques sont nécessaires (voir détails § 5.3.2.1).

Comme on peut le voir sur la Fig. 5.4. 7, les rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ augmentent tous deux avec le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$. Sur la figure suivante (Fig. 5.4. 8), le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ est tracé en fonction du rapport D^-/H^-.

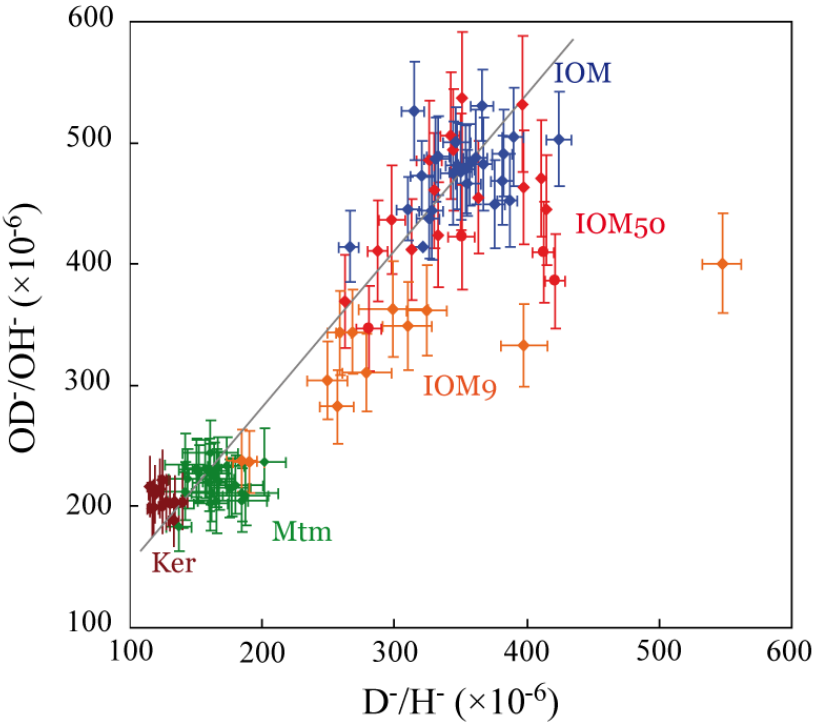


Fig. 5.4. 8. Evolution des rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans les analogues (Mtm, IOM et Ker) et dans les mélanges (IOM50 et IOM9). Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur statistique à 1σ, de l'erreur de reproductibilité calculée à 1σ sur les constituants purs et de la l'erreur due à la possible contribution de $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$ pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. La ligne grise relie les valeurs moyennes obtenues pour les deux constituants des mélanges (montmorillonite et IOM).

Dans le graphique de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-, la progression du pôle le moins riche en D (Montmorillonite) au pole le plus riche en D (IOM) ne semble pas être strictement linéaire : plusieurs points de même rapport D^-/H^- ont des rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ variables (de plus de 20×10^{-6}), certains points des mélanges IOM50 et IOM9 ont de plus forts rapports D^-/H^- que $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et aucun point des mélanges ne se trouve au-dessus de la droite reliant la moyenne des mesures des deux constituants montmorillonite et IOM.

5.4.2. Résultats des mesures en Cs : D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans différentes IOM de chondrites carbonées et ordinaires

Les résultats des analyses isotopiques des IOM de Orgueil, Murchison, Sémarkona, Bishunpur, Chainpur et GRO95502 sont présentés dans le Chapitre 4. L'objectif ici est de voir le lien entre les rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans des constituants purs ayant différents rapports isotopiques.

La comparaison des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés, présentée en Fig. 5.4. 9 montre qu'il existe une progression linéaire pour les mesures des échantillons terrestres et des IOM de Murchison, Bishunpur et GRO95502 ainsi que pour le hotspot mesuré dans

l'IOM de GRO95502 (D/H = [1160 ± 117] × 10^{-6}). Les mesures dans l'IOM d'Orgueil présentent des enrichissements en $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ par rapport à D^-/H^- plus importants que pour les autres échantillons. Nous n'avons pas éclairci l'origine de ces enrichissements; ils pourraient être la conséquence d'une particularité moléculaire de l'IOM d'Orgueil.

A partir des différents points de la Fig. 5.4. 9, nous avons réalisé une régression linaire et estimer l'intervalle de prédiction à un degré confiance de 95 % (cf. Fig. 5.4. 9). Le coefficient de corrélation (coefficient Pearson) est de 0.98, la pente de la droite est de 1.04 ± 0.01 et l'ordonnée à l'origine de [89.0 ± 3.6] × 10^{-6}. L'intervalle de prédiction[6] (calculé sans tenir compte de l'erreur sur les points) sera utile par la suite pour comparer les données mesurées dans les mélanges et dans la matrice de Semarkona aux évolutions observées pour les constituants purs. La majorité des points mesurés dans les différentes matières organiques se trouvent dans l'intervalle de prédiction à 95%.

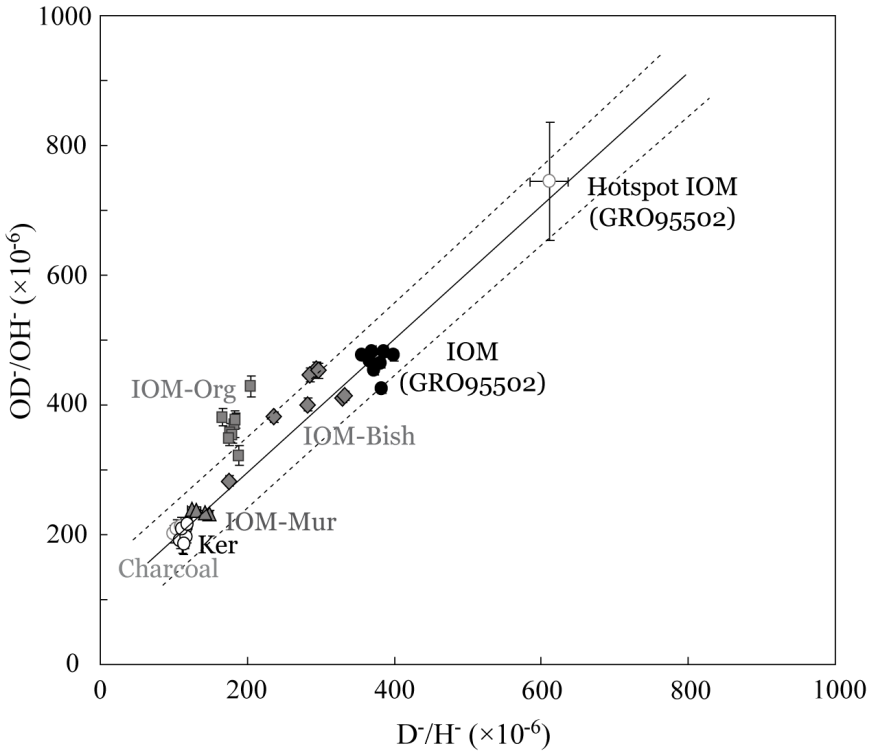


Fig. 5.4. 9. Graphique illustrant la relation entre les rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- mesurés dans les IOM des chondrites GRO95502 (moyen et un hotspot), Bishunpur, Orgueil et Murchison, le kérogène et le charbon. La ligne droite représente la droite de régression sur l'ensemble des données, de pente 1.04 et d'ordonnée à l'origine de 89.0 × 10^{-6}. Les intervalles de confiance et de prédiction à 95% sont délimités par les pointillés gris et noirs respectivement.

Les matières organiques ayant des compositions isotopiques variables s'alignent sur une droite dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-. Ainsi, on peut calculer les coordonnées de la droite de régression et l'intervalle de prédiction pour les conditions d'analyses de juillet 2010 en utilisant les valeurs obtenues pour le kérogène, l'IOM et la montmorillonite. L'usage de la montmorillonite terrestre, dont les points sont proches de

[6] L'intervalle de prédiction définit les limites (avec un certain niveau de confiance) dans lequel tombera une nouvelle valeur si elle fait partie du même type de distribution que les point ayant permis de déterminer la droite de régression.

ceux du kérogène, permet de tenir compte de la dispersion due à la différence de matrice en augmentant la largeur de l'intervalle de prédiction. Les paramètres de la droite de régression sont alors 1.24 pour la pente et 38.9 × 10^{-6} pour l'ordonnée à l'origine. La Fig. 5.4. 10 permet de comparer les données obtenues dans les mélanges IOM50 et IOM9 à cette droite de régression.

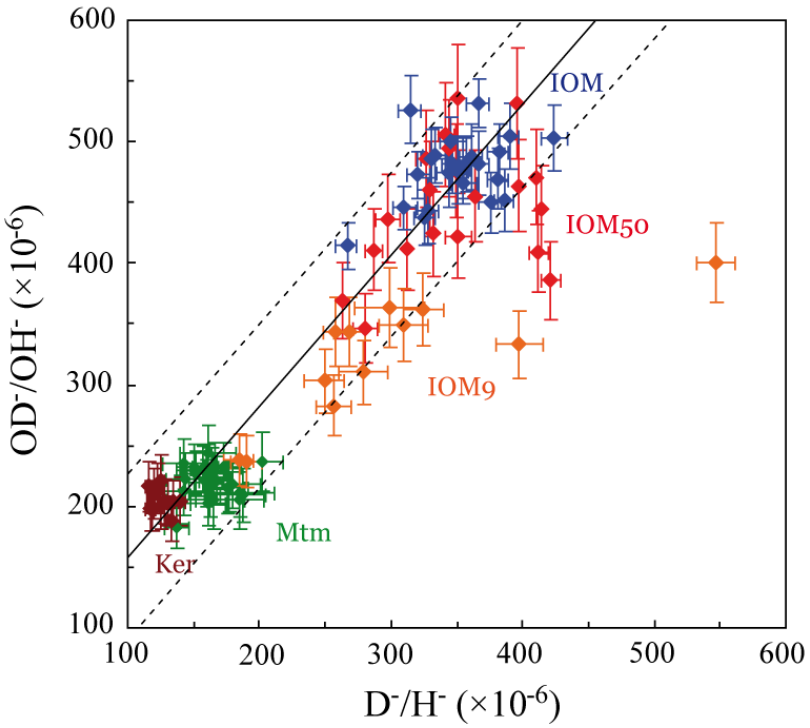


Fig. 5.4. 10. Comparaison des valeurs mesurées pour les analogues et mélanges à la droite de régression reliant les points des constituants purs dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-. La droite de régression calculée à partir des points de l'IOM, du kérogène et de la montmorillonite est représentée par la ligne noire et l'intervalle de prédiction à 95% de degré de confiance correspondant par les droites en pointillé.

La majorité des points des mélanges IOM50 et IOM9 se trouvent au-dessous de la droite de régression et 5 sur les 32 points mesurés (>15%) se trouvent en dehors de l'intervalle de prédiction calculé à 95 % de degré de confiance. Il semble donc que l'évolution des points du mélange ne soit pas linéaire comme celle des IOM (constituants purs) de compositions isotopiques variables.

Après une brève description des résultats obtenus en DUO sur les analogues et les mélanges. L'ensemble des observations et résultats seront discutés dans le § 5.5.

5.4.3. Mesures en DUO : D/H dans les phyllosilicates

5.4.3.1. Distribution des ions H^+, $^{12}C^+$, $^{19}F^+$ et $^{28}Si^+$

La Fig. 5.4. 11 présente les images qualitatives des distributions des ions H^+, $^{12}C^+$, $^{19}F^+$ et $^{28}Si^+$ dans les deux mélanges Ker50 et IOM50. Sur les images du mélange Ker50, on voit clairement que les distributions de H^+, $^{19}F^+$ et $^{28}Si^+$ sont proches tandis que le carbone, bien qu'assez diffus, ne se reparti pas sur les mêmes zones. Sur le mélange IOM50, les distributions du fluor et du carbone sont quasi-identiques et clairement différentes de

celle du silicium qui n'apparaît en grains isolés que dans le haut de l'image. La distribution de l'hydrogène est plus diffuse et semble plutôt ressembler à celle de $^{12}C^+$ et $^{19}F^+$.

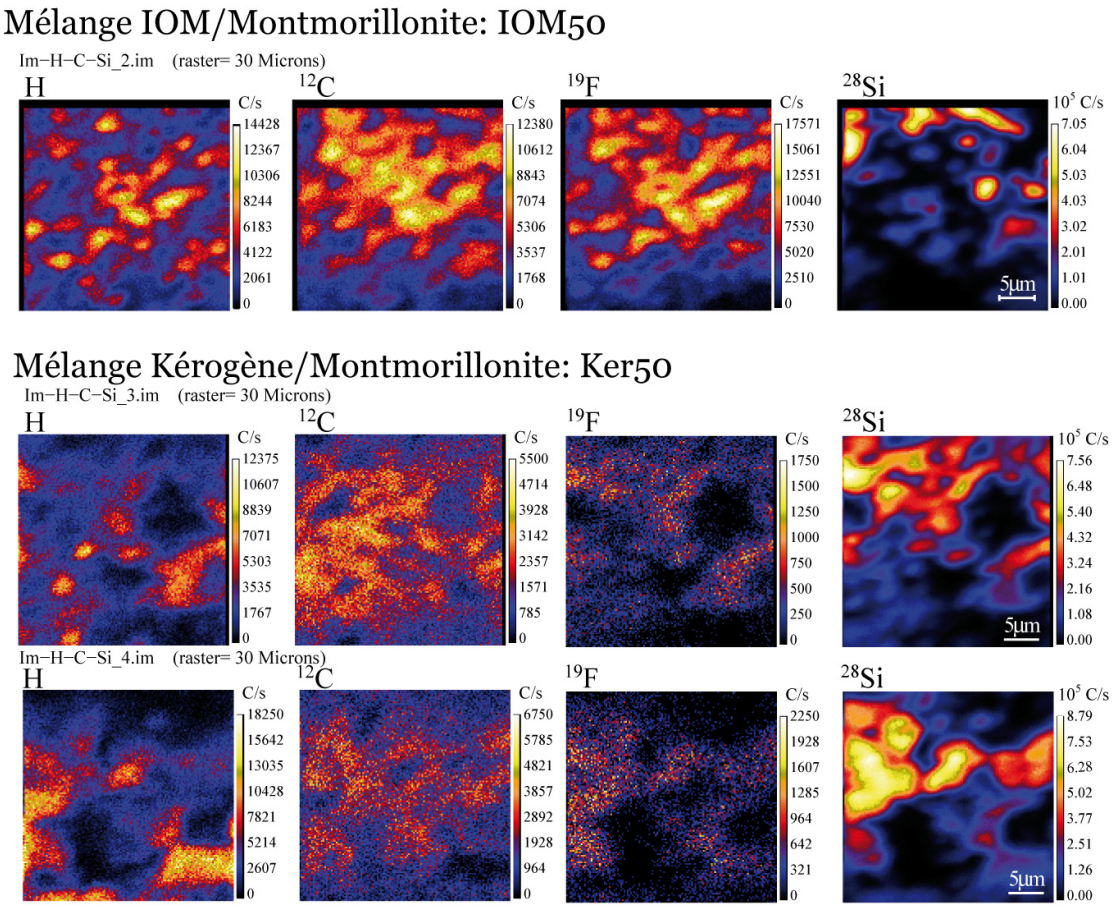


Fig. 5.4. 11. Images NanoSIMS en DUO obtenues sur les mélanges IOM50 (mélange 50/50 poids de montmorillonite et d'IOM de Gro95502) et Ker50 (mélange 50/50 poids de montmorillonite et de kérogène).

5.4.3.2. Intensité ionique de l'hydrogène

Le Tableau 5.4. 4 suivant indique les intensités moyennes de l'hydrogène dans les différents analogues ainsi que leur variation relative (écart-type rapporté à la moyenne) et leur pourcentage massique d'eau.

	H^+	σ/μ	N	wt% H2O	H^+/ wt% H2O
Montmorillonite	45.60	33.9 %	26	4.6	9.9
IOM GRO95502	44.66	11.4 %	9	11.6	3.8
Kérogène 3	13.17	19.1 %	5	42.9	0.3

Tableau 5.4. 4. Intensités des ions H exprimées en $c.s^{-1}.pA^{-1}$, pourcentage massique d'hydrogène et rapport intensité sur quantité réelle dans les trois analogues. La variabilité (écart type sur moyenne des mesures σ/μ) et le nombre d'analyse (N) sont donnés pour chaque échantillon.

La montmorillonite est l'échantillon dont l'intensité d'hydrogène est la plus forte par rapport à sa quantité réelle d'H. Rapportée au pourcentage massique d'eau des

échantillons, l'intensité de la montmorillonite correspond à 33 fois celle du kérogène et 2.6 fois celle de l'IOM de GRO95502.

Par comparaison, Deloule et Robert (1995) à la sonde ionique 3f rapportent des intensités d'hydrogène dans les silicates riches en hydrogène (en $c.s^{-1}.pA^{-1}.H2Owt\%$) égales à ~ 250 fois celle des kérogènes et 20 fois celle de la matière organique d'Orgueil. Le rapport des intensités des deux matières organiques est identique (~ 12) pour les deux études. Si les tendances sont les mêmes, les écarts entre les intensités ioniques de l'hydrogène des silicates hydratés et de la matière organique que nous mesurons sont moins importants du fait de la plus faible intensité relative de H dans la montmorillonite que dans les amphiboles et micas utilisés par Deloule et Robert (1995). La question de la validité de la méthode de mesure du D/H des phyllosilicates dans nos conditions de mesures et pour les analogues des phases riches en H de la matrice des chondrites ordinaires se pose alors. Pour évaluer la contribution de l'IOM au H total, Deloule et Robert ont utilisé l'intensité de C^+ pour évaluer la quantité de matière organique car la montmorillonite ne contient pas ou très peu de carbone. Nous n'avons pas mesuré le carbone lors de nos analyses, nous utiliserons donc les mesures en Cs pour estimer la quantité de matière organique dans les différentes zones analysées.

5.4.3.3. Isotopie D/H

Le Tableau 5.4. 5 suivant donne les rapports isotopiques mesurés dans les analogues et les mélanges IOM-Montmorillonite.

	D+/H+	σ (1σ)	σ_μ (2 σ)	N
Mtm	68×10^{-6}	13×10^{-6}	5.0	26
IOM	239×10^{-6}	14×10^{-6}	9.5	9
IOM50	190×10^{-6}	31×10^{-6}	17.2	13
IOM10	112×10^{-6}	9×10^{-6}	6.6	8
Ker 3	86×10^{-6}	3×10^{-6}	3.1	5

Tableau 5.4. 5. Rapports isotopiques de l'hydrogène moyens mesurés dans les analogues et les mélanges IOM50 et IOM9, écart-type (σ), erreur sur la moyenne (σ_μ) des N mesures.

En utilisant ces valeurs et le rapport D/H connu pour le kérogène de $[141.5 \pm 0.3] \times 10^{-6}$, on peut calculer le D/H de l'IOM de GRO95502 : $[391.3 \pm 10.5] \times 10^{-6}$. Ce rapport est plus faible que celui mesuré par Alexander et al. (2007) qui obtient 669.3×10^{-6}. Il est fort probable que, tout comme les rapports isotopiques mesurés en Cs, une partie de l'hydrogène mesuré en DUO provienne d'une source de contamination terrestre.

Les rapports D/H dans les analogues et les mélanges IOM50 et IOM9 augmentent avec les proportions de matière organique (cf.Fig. 5.4. 12). L'évolution du D^+/H^+ mesuré en DUO dépend de la proportion surfacique de chacune des phases du mélange, ce qui explique pourquoi les différents échantillons ne s'alignent pas sur une droite dans le diagramme de droite de la Fig. 5.4. 12. L'utilisation des pourcentages surfaciques obtenus avec les images ioniques (source Cs) rend mieux compte de cette évolution linéaire, bien que le pourcentage surfacique d'IOM dans le mélange IOM50 semble surévalué. Il est

possible, du faite de l'hétérogénéité des mélanges, que les zones analysées dans les deux séries d'analyses ne représentent pas les mêmes proportions moyennes d'IOM.

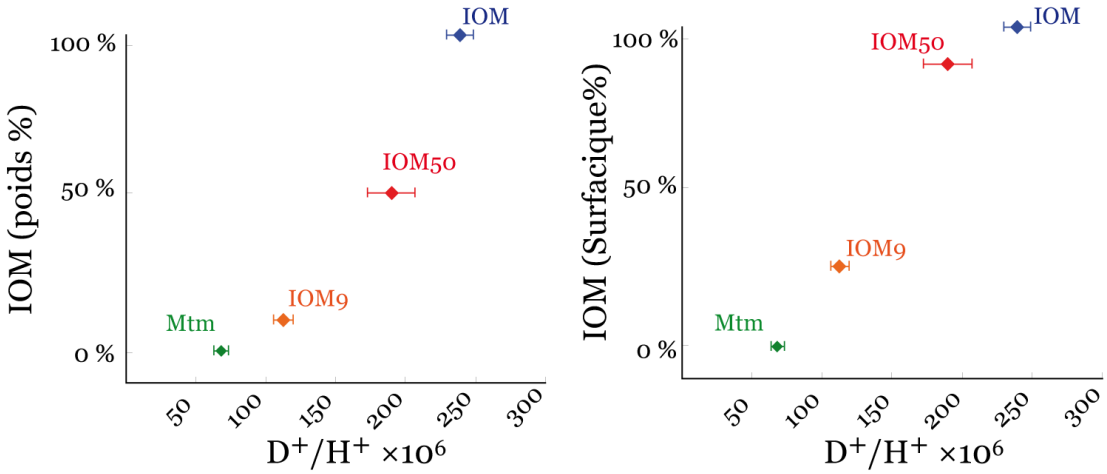


Fig. 5.4. 12. D^+/H^+ mesuré en DUO dans les analogues et les mélanges en fonction du pourcentage massique d'IOM et des pourcentages surfaciques estimés à partir des images obtenues avec la source Cs. Les barres d'erreur représentent l'erreur sur la moyenne ou sur l'ensemble des mesures.

5.5. Interprétation des résultats

Cette partie regroupe les discussions et interprétations des résultats obtenus dans les différentes sessions d'analyse et détaillés dans la partie précédente. Dans un premier temps, les variations d'intensité ionique de $^{28}Si^-$ (et $^{16}OH^-$) observées dans les mélanges sont décrites et des hypothèses sur l'origine de ces variations sont proposées. Dans un second temps, les analyses réalisées en Cs dans les mélanges sont discutées et comparées à des modèles calculés à partir des mesures faites dans les constituants des mélanges pris séparément. Ces calculs sont extrapolés à différents types de mélanges et comparés aux analyses de la matrice de la chondrite ordinaire Semarkona. Finalement, les interprétations obtenues à partir des mesures en Cs sont comparées à celles réalisées avec un faisceau primaire d'ions oxygène (DUO) pour l'isotopie des phyllosilicates.

5.5.1. Origine de l'augmentation d'intensités des ions $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ observée dans les mélanges silicates - matière organique

Dans les différents mélanges de silicates et de matière organique, une augmentation de l'intensité des ions provenant des silicates a été observée en bordures des cristaux silicatés. Ces effets modifient fortement les intensités ioniques moyennes des ions $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ dans les mélanges contenant beaucoup de matière organique (fortes différences entre ces mélanges et la montmorillonite seule et entre les bords et le centre des gros cristaux de montmorillonite).

Les intensités des effets observés entre les bords et le centre des cristaux silicatés varient selon les mélanges et/ou les conditions de mesure. Le mélange Ker50 mesuré en mai avec une résolution spatiale d'environ 300 nm possèdent les plus fortes variations d'intensité entre le centre et les bords des grains silicatés (Fig. 5.5. 1).

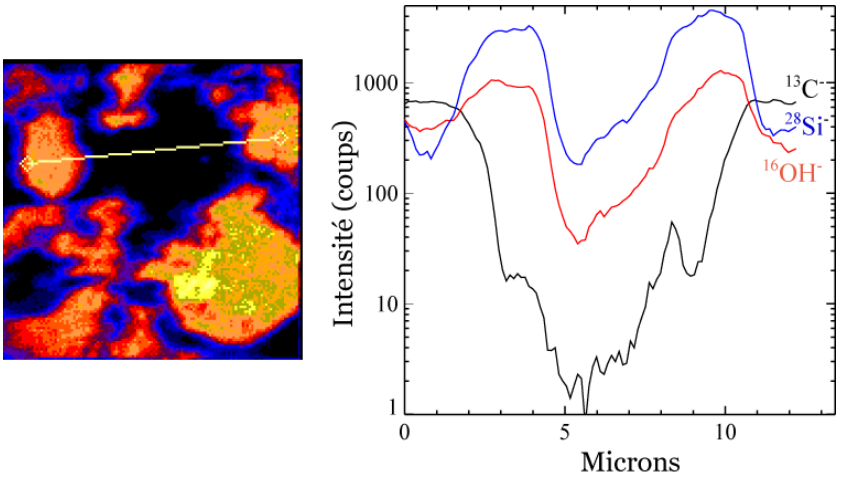


Fig. 5.5. 1. Profil d'intensité ionique (en coups) de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ dans une image NanoSIMS d'un agrégat de montmorillonite du mélange Ker50. La localisation du profil est représentée par un trait dans l'image ionique de $^{13}C^-$ (analyse im-OH-1.im).

Dans le profil de la figure ci-dessus, l'intensité du carbone est quasi-nulle de ~ 3 à 10 µm tandis que l'intensité du silicium est environ 20 fois plus forte sur les bords du grain silicaté (environ 4000 coups à 3 µm et 10 µm) qu'au centre (environ 200 coups à 6 µm). On observe la même tendance pour l'ion $^{16}OH^-$. Les images MEB des Fig. 5.3. 16 et Fig. 5.3. 17 du § 5.3, montrent pourtant la présence d'un grain de montmorillonite entre 3 et 10 µm.

Dans le mélange IOM50 analysé en juillet avec une résolution spatiale d'environ 500 nm, on observe les mêmes effets mais avec de plus faibles variations (Fig. 5.5. 2).

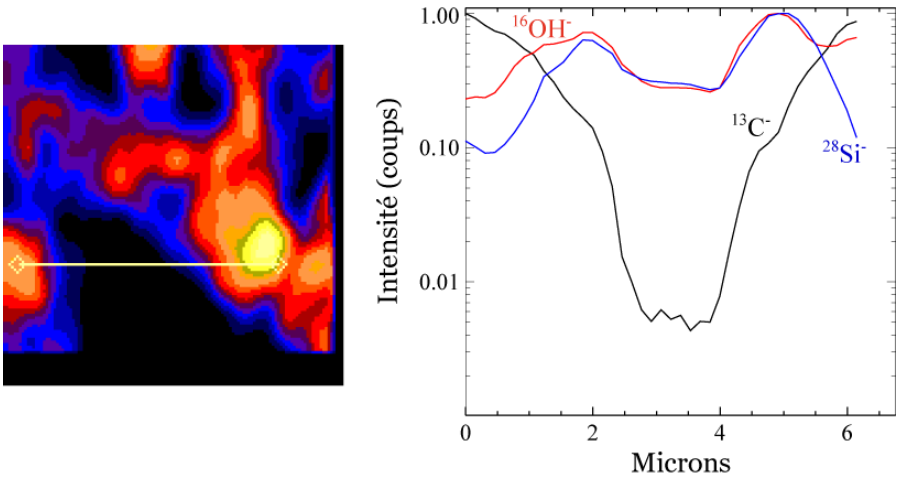


Fig. 5.5. 2. Profil d'intensité ionique de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ dans une image NanoSIMS d'un agrégat de montmorillonite du mélange IOM50. La localisation du profil est représentée par un trait dans l'image ionique de $^{13}C^-$ (analyse IOM50-OD_9.im).

Le rapport des intensités du silicium des bords (à 2 et 5 µm) et du centre (à environ 3 µm) est seulement de 5 dans ce cas. On observe la même tendance pour l'ion $^{16}OH^-$.

La différence d'intensité de l'effet observé pour les deux mélanges Ker50 et IOM50 peut être, soit due à la différence de résolution spatiale des deux sessions d'analyse durant lesquelles ces échantillons ont été analysés, soit liée au type de matière organique utilisé pour chaque mélange.

Dans les échantillons où le kérogène est mélangé avec d'autres silicates (pyroxène et amphibole), la correspondance spatiale entre matière organique et silicate est moins claire, bien que l'on observe sur certains grains silicatés une différence d'intensité entre le centre et les bords.

Dans la suite de cette section, plusieurs hypothèses seront envisagées pour tenter d'expliquer les effets observés sur l'intensité du silicium (et de $^{16}OH^-$) dans les mélanges.

Hypothèse 1. Topographie de l'échantillon

L'augmentation de l'intensité ionique en bordure des cristaux silicatés pourrait être liée au relief de l'échantillon ; nos mélanges sont des assemblages de poudres qui, une fois pressés, ne constituent pas une surface parfaitement plane.

En bordure des grains, l'incidence du faisceau primaire n'est plus normale mais oblique ce qui a pour effet d'augmenter le rendement d'extraction[7] (Benninghoven et al. 1987). Si le rendement d'ionisation[8] est inchangé, l'intensité ionique des bordures des grains peut être renforcée. Avec cette hypothèse, il est difficile d'expliquer pourquoi seuls les ions provenant de la montmorillonite sont concernés par cet effet, puisque l'on n'observe pas de positionnement systématique d'une phase par rapport à l'autre (cf. § 5.3.2.5).

Luo et al. (2010) ont observé l'augmentation de l'intensité des ions Ag^- au contact entre une feuille d'argent et un fil d'or de 10 µm déposé - et donc en relief - sur la feuille. A l'aide de simulation numérique, les auteurs ont proposé que les ions primaires puissent « rebondir » sur les bords obliques du fil d'or et aller pulvériser l'argent en bordure du fil avec une incidence oblique qui provoque un rehaussement de l' intensité ionique localisé à l'interface (Fig. 5.5. 3).

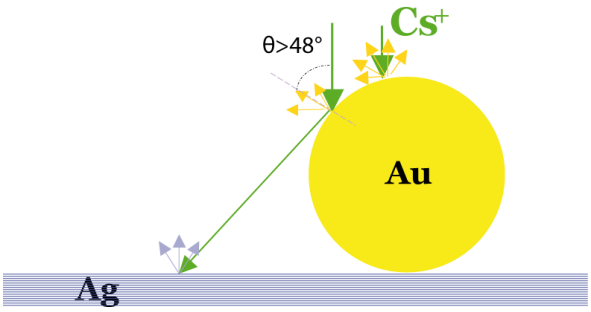


Fig. 5.5. 3. Schéma montrant le rebond des ions primaires arrivant avec un angle θ sur le bord d'un fil d'or posé sur une feuille d'argent. Schéma tiré du poster de Luo et al. (2010).

Bien que les variations de relief de nos mélanges ne soit pas de l'ordre de celle de l'expérience décrite ci-dessus, cet effet pourrait expliquer l'augmentation d'intensité des ions de la montmorillonite à condition que l'effet de rebond observé par Luo et al. (2010)

[7] Nombre de particules émises par la cible rapporté au nombre d'ions primaires impactant la surface.
[8] Nombre d'atomes ionisés par ion primaire incident.

soit également efficace sur la matière organique et que la matière organique se trouve systématiquement au-dessus de la montmorillonite dans les zones où l'on observe cet effet. Pourtant, les images MEB ne semblent pas montrer d'assemblage particulier des deux phases dans nos mélanges.

Hypothèse 2. Action de la matière organique

Le rendement d'extraction et/ou le rendement d'ionisation des espèces provenant des bords des cristaux de montmorillonite pourrait être modifiés du fait de la proximité de la matière organique. Cela expliquerait à la fois pourquoi seuls les bords des cristaux silicatés sont concernés et pourquoi l'effet est plus important dans le mélange contenant le plus de matière organique. Quelle peut être la cause d'une telle modification ?

Les silicates sont des minéraux peu conducteurs. L'accumulation de charges positives à la surface des grains silicatés, lié au départ des ions négatifs et d'électrons secondaires, peut diminuer la quantité d'ions secondaires collectés (Slodzian et al. 1985). La présence de matière organique (bon conducteur) pourrait changer localement la conduction des charges en bordure des grains silicatés et faciliter l'émission des ions secondaires provenant des bords de la montmorillonite. Dans ce cas, l'effet observé n'aurait lieu qu'à l'interface entre un matériau isolant et un matériau conducteur. Dans de précédentes mesures (voir Chapitre 3, IOM de SAH97096), nous avions analysé des inclusions de matière organique (graphitique) dans un nodule métallique contenant aussi de la perryite (siliciure de Fe, Ni). La figure suivante (Fig. 5.5. 4) présente un profil traversant l'interface matière organique-siliciure.

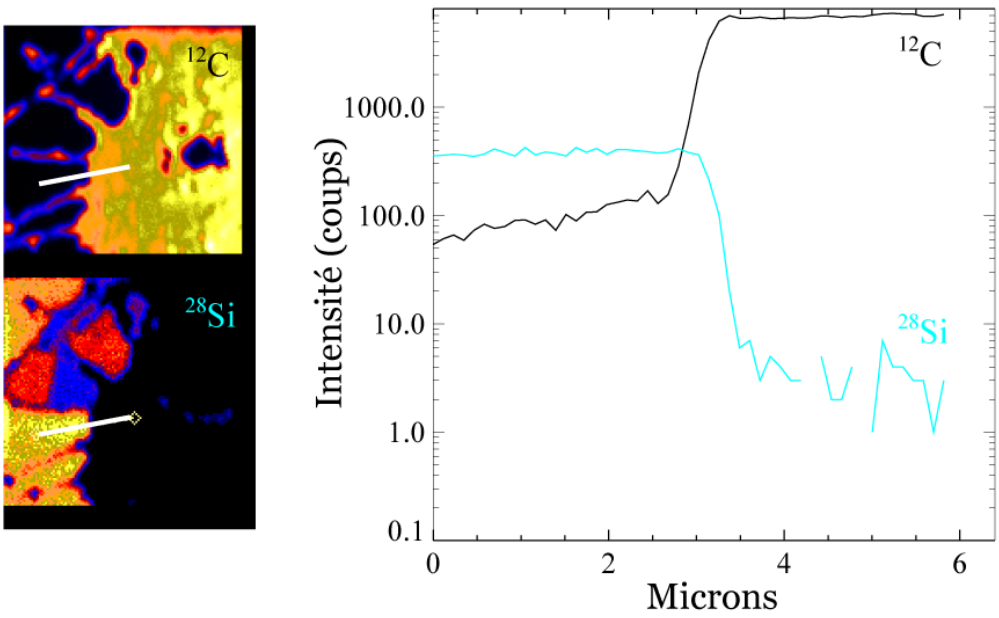


Fig. 5.5. 4. Profil d'intensité ionique de $^{12}C^-$ et $^{28}Si^-$ dans une image NanoSIMS d'une inclusion graphitique dans le métal de SAH97096. La localisation du profil est représentée par un trait dans l'image ionique de $^{12}C^-$ et $^{28}Si^-$.

Dans ce profil, on ne voit pas d'augmentation particulière de l'intensité du silicium en bordure. Le siliciure de Fe étant conducteur et entouré de métal, cet exemple va dans le sens de la proposition précédente : l'augmentation de l'intensité du silicium en bordure

des grains silicatés pourrait être liée à une différence d'évacuation des charges entre le bord du grain en contact avec un matériau conducteur et le centre.

Une autre possibilité est que l'effet soit lié à une modification, à l'interface entre matière organique et silicate, du potentiel d'ionisation ou du rendement de pulvérisation des ions (effet de matrice locale) comme proposé par Ghosal et al. (2008). Ces auteurs ont observé un effet proche de celui que nous observons sur l'intensité du silicium alors qu'ils réalisaient un profil en profondeur à la NanoSIMS dans un assemblage multicouche de carbone et silicium. Lorsque le faisceau primaire arrive à l'interface entre les fines couches de carbone (2.78 nm) et les couches de silicium (25.02 nm), l'intensité du silicium est augmentée d'un facteur 1.6 environ (Fig. 5.5. 5 A et B). Les auteurs proposent également que l'effet puisse être du à la formation d'un alliage C-Si à l'interface des couches de carbone et de silicium. L'observation d'effets semblables sur nos mélanges mécaniques va à l'encontre de cette hypothèse. Comme pour nos mesures, les auteurs n'observent pas cet effet lorsque le faisceau primaire est composé d'ions oxygène (Fig. 5.5. 5 C).

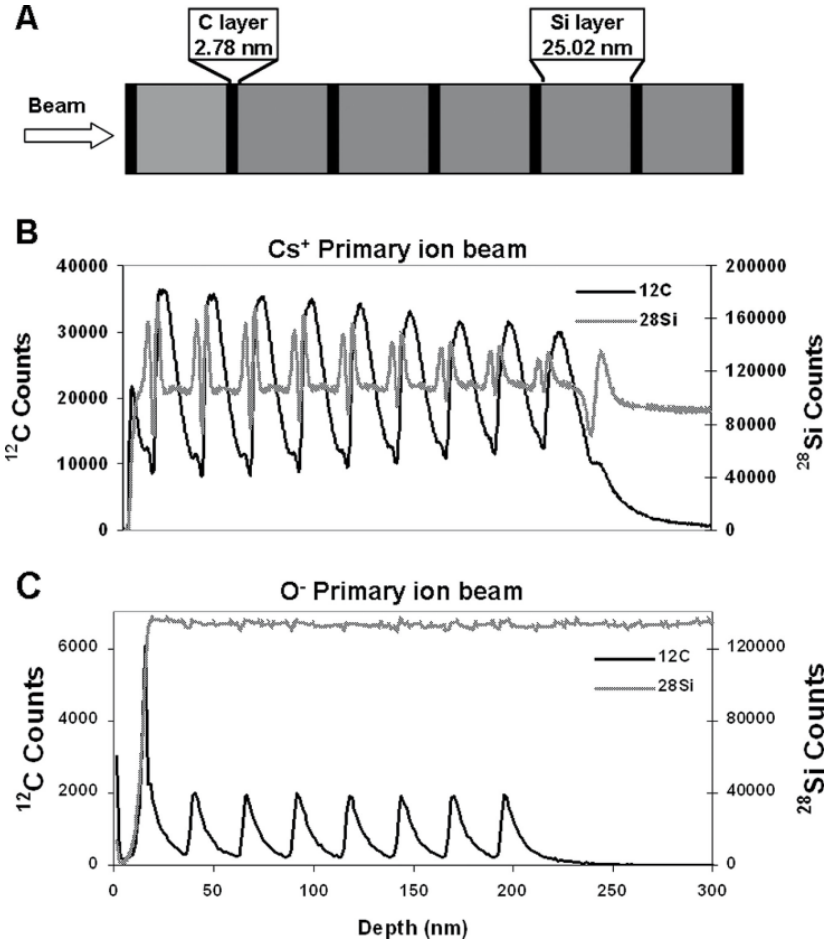


Fig. 5.5. 5. Profil en profondeur dans un assemblage mutlicouche de carbone et silicium à la NanoSIMS. (A) schéma représentant l'échantillon analysé, (B) intensités ioniques de $^{12}C^-$ et $^{28}Si^-$ avec un faisceau primaire de Cs, (C) avec un faisceau primaire d'oxygène. Figure tirée de Ghosal et al. 2008.

Finalement, il est difficile de conclure quand à la nature de l'effet que nous observons dans les mélanges de matière organique et de silicates. A notre connaissance, en dehors de Ghosal et al. 2008, aucune observation similaire n'a été explicitée dans la littérature.

Pourtant, cet effet pourrait être présent dans différents échantillons mesurés à la NanoSIMS contenant de la matière carbonée en contact avec des silicates comme les microfossiles (Fig. 5.5. 6) observés dans les cherts[9] de la formation de Bitter Springs (0.85 Ga) par Oehler et al. (2006, 2008). Ces auteurs ont remarqué la « surprenante » correspondance entre les images de la matière carbonée et celle de $^{28}Si^-$ et $^{18}O^-$ et proposent, entres autres, que cette correspondance soit liée à un effet de matrice (modification de l'intensité ionique de $^{28}Si^-$ et $^{18}O^-$ dans les zones riches en matière organique).

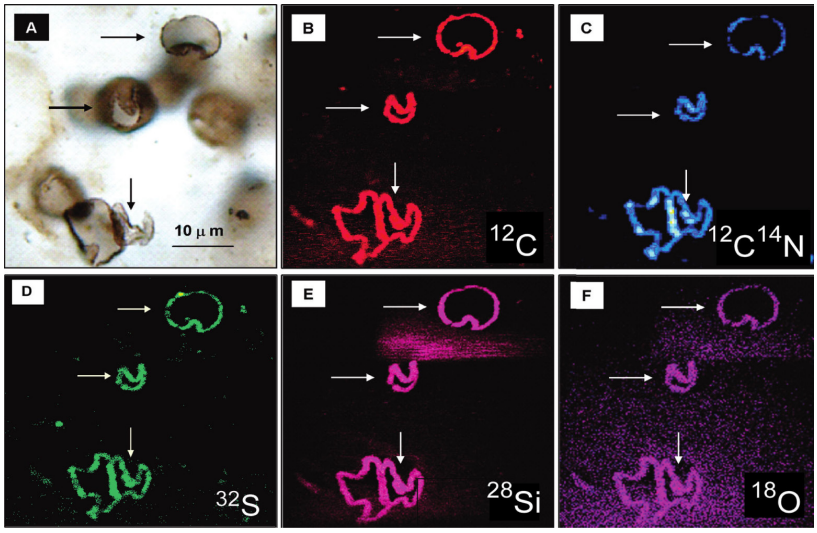


Fig. 5.5. 6. Imagerie optique (A) et NanoSIMS (B-F) des ions $^{12}C^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{32}S^-$, $^{28}Si^-$ et $^{18}O^-$. Figure tirée de Oehler et al. (2008).

5.5.2. Modèle caractérisant les intensités ioniques et rapports isotopiques mesurés des espèces provenant d'un mélange mécanique de deux phases

Les mélanges IOM50 et IOM9 sont des mélanges mécaniques de deux composants de natures différentes (matière organique extraterrestre et montmorillonite terrestre) et ayant des rapports isotopiques D/H bien distincts (D/H = 669 × 10^{-6} et 143 × 10^{-6} respectivement). Une fois pressés dans l'indium ces mélanges se présentent sous la forme d'un assemblage de grains de tailles sub-micrométriques à quelques µm. En utilisant une source d'ions primaires de césium, nous avons mesuré les intensités ioniques (exprimées en $c.s^{-1}.pA^{-1}$) des ions H^-, D^-, $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{28}Si^-$ et déduit des rapports isotopiques mesurés D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans les mélanges et dans les constituants des mélanges pris séparément.

5.5.2.1. Intensités ioniques dans un mélange à deux constituants

Ces mélanges étant des mélanges mécaniques, chaque grain du mélange devrait se comporter (du point de vu de la pulvérisation et de l'ionisation des différentes espèces et des fractionnements isotopiques) comme le constituant pur auquel il correspond. Le nombre d'ions collectés de chaque espèce mesurée dans les mélanges mécaniques est donc

[9] Roches sédimentaires siliceuses.

fonction des proportions de mélange et des intensités ioniques des constituants purs. Appelons x_{IOM} la fraction surfacique d'IOM et x_{Mtm} la fraction surfacique de montmorillonite. Comme les mélanges sont des assemblages mécaniques simples à deux constituants, on a $x_{IOM} + x_{Mtm} = 1$. Pour une espèce ionique M, ayant une intensité ionique moyenne $\langle M^-_{IOM} \rangle$ dans l'IOM et $\langle M^-_{Mtm} \rangle$ dans la montmorillonite, l'intensité du mélange $M^-_{Mél}$ doit suivre la relation suivante :

$$M^-_{Mél} = x_{IOM} \times \langle M^-_{IOM} \rangle + (1 - x_{IOM}) \times \langle M^-_{Mtm} \rangle . \qquad \text{(Eq.1)}$$

Cette relation peut être étendue au cas d'un mélange à n constituants i correspondant à une fraction x_i et ayant une intensité ionique moyenne $\langle M^-_i \rangle$:

$$M^-_{Mél} = \sum_{i=1}^{n} x_i \times \langle M^-_i \rangle \qquad \text{(Eq.2)}$$

$$\text{avec} \quad \sum_{i=1}^{n} x_i = 1 .$$

En remplaçant M par H et D, on peut donc écrire l'expression du rapport isotopique D/H mesuré dans un mélange de i constituants,

$$\left(\frac{D^-}{H^-} \right)_{Mél} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \times \langle D^-_i \rangle}{\sum_{i=1}^{n} x_i \times \langle H^-_i \rangle} \qquad \text{(Eq.3)}$$

et simplifier cette expression dans le cas de nos mélanges d'IOM et de montmorillonite :

$$\left(\frac{D^-}{H^-} \right)_{Mél} = \frac{x_{IOM} \times \langle D^-_{IOM} \rangle + (1 - x_{IOM}) \times \langle D^-_{Mtm} \rangle}{x_{IOM} \times \langle H^-_{IOM} \rangle + (1 - x_{IOM}) \times \langle H^-_{Mtm} \rangle} \qquad \text{(Eq.4).}$$

En remplaçant $\langle D^-_i \rangle$ l'intensité moyenne de D^- dans la phase i par $\left(\frac{D^-}{H^-} \right)_i \times \langle D^-_i \rangle$ où $\left(\frac{D^-}{H^-} \right)_i \cong \frac{\langle D^-_i \rangle}{\langle H^-_i \rangle}$ le rapport isotopique moyen mesuré dans les mêmes conditions dans la phase i, on obtient :

$$\left(\frac{D^-}{H^-} \right)_{Mél} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i \times \langle H^-_i \rangle \times \left(\frac{D^-}{H^-} \right)_i}{\sum_{i=1}^{n} x_i \times \langle H^-_i \rangle} \qquad \text{(Eq.5)}$$

et, dans le cas de notre mélange à deux composants,

$$\left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{Mél} = \frac{x_{IOM} \times \left\langle H^-_{IOM} \right\rangle \times \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{IOM} + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle H^-_{Mtm} \right\rangle \times \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{Mtm}}{x_{IOM} \times \left\langle H^-_{IOM} \right\rangle + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle H^-_{Mtm} \right\rangle} \qquad \text{(Eq.6).}$$

On peut écrire la même équation pour le rapport OD^-/OH^- :

$$\left(\frac{OD^-}{OH^-}\right)_{Mél} = \frac{x_{IOM} \times \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle \times \left(\frac{OD^-}{OH^-}\right)_{IOM} + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle OH^-_{Mtm} \right\rangle \times \left(\frac{OD^-}{OH^-}\right)_{Mtm}}{x_{IOM} \times \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle OH^-_{Mtm} \right\rangle} \qquad \text{(Eq.7).}$$

A partir des valeurs des intensités ioniques moyennes et des rapports isotopiques moyens mesurés dans la montmorillonite et dans l'IOM (cf §5.4), nous avons calculé les valeurs des rapports isotopiques (Eq.6 et Eq.7) pour différentes fractions x_{IOM} entre 0 (montmorillonite pure) et 1 (IOM pure).

Les figures ci-dessous (Fig. 5.5. 7) montrent les relations entre les rapports isotopiques et élémentaires ($^{13}C^-/^{28}Si^-$) calculées à partir des formules précédentes pour différentes valeurs de x_{IOM}.

Notons pour commencer que si, sous le faisceau primaire, les deux constituants des mélanges avaient les mêmes intensités ioniques de H^- et de $^{16}OH^-$, les valeurs isotopiques des mélanges se répartiraient le long des droites joignant les deux compositions dans les graphiques des Fig. 5.5. 7 A,B,C. La courbure des hyperboles joignant les deux constituants purs sera d'autant plus forte que les intensités ioniques de H^- et de $^{16}OH^-$ seront différentes pour les deux composants. Pour nos mélanges, le rapport $\left(^{16}OH^-/H^-\right)_{IOM} / \left(^{16}OH^-/H^-\right)_{Mtm} = 0.88$.

Le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ augmente de façon « quasi-linéaire » depuis la valeur mesurée pour la montmorillonite jusqu'à celle mesurée pour l'IOM lorsque les proportions de matière organique augmentent (Fig. 5.5. 7 A) car l'intensité de $^{16}OH^-$ est du même ordre pour les deux échantillons (cf. Tableau 5.4. 1 § 5.4. du § 5.4). Au contraire, le rapport D^-/H^- atteint très vite (x_{IOM} ~ 0.3) des valeurs proches de celui de l'IOM (Fig. 5.5. 7 B) du fait de la forte intensité de H^- dans l'IOM comparée à celle de la montmorillonite (plus d'un ordre de grandeur supérieure). On retrouve ces variations dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^- (Fig. 5.5. 7 C) qui sera utile pour comparer les données mesurées dans les mélanges aux valeurs calculées puisqu'on ne connaît pas *a priori* la fraction x_{IOM} pour chaque analyse : les points calculés pour le mélange se trouvent au dessous du segment reliant les deux constituants. Finalement, comme nous mélangeons deux phases, l'une silicaté et l'autre carbonée, le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (Fig. 5.5. 7 D) dépendra directement des proportions de mélange en chaque point, si aucun effet ne vient perturber les intensités de chacun des ions. Dans un échantillon de matrice de chondrite, l'utilisation de ce rapport sera limitée car la présence de phases silicatées autres que les smectites modifiera ce rapport.

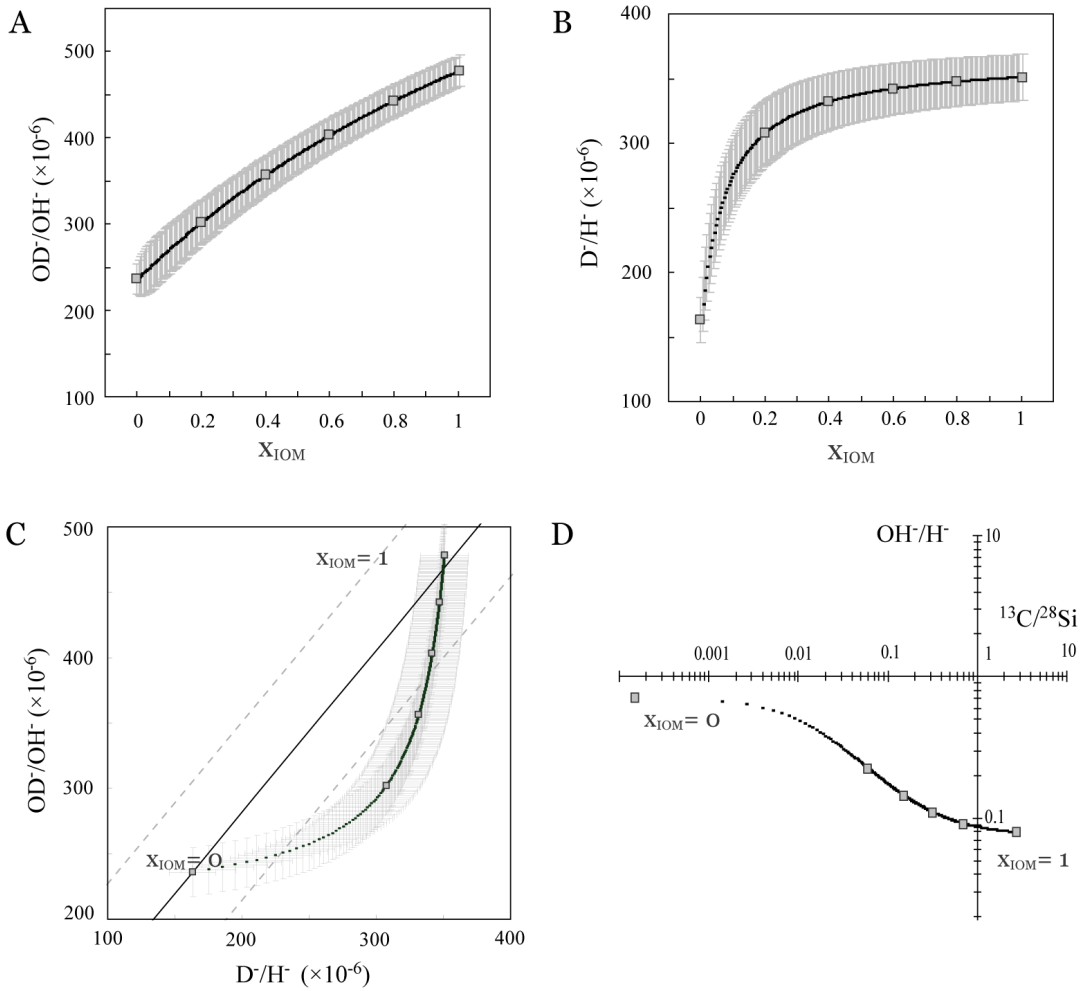


Fig. 5.5. 7. Evolution des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ calculés avec les équations 6 et 7 et des valeurs mesurées dans les constituants en fonction de la fraction d'IOM (A et B) et relation entre les rapports isotopiques (C) et entre les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (D). Les carrés gris indiquent les incréments de 0.2 pour la valeur de x_{IOM}. Les barres d'erreur (grises) tiennent compte des erreurs statistiques à 1σ des paramètres du modèle (intensités ioniques et rapports isotopiques mesurés), de la reproductibilité des rapports isotopiques calculée à 1σ sur les standards ainsi que de l'erreur systématique due à la contribution potentielle de $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$.

5.5.2.2. Comparaison des mesures des mélanges aux courbes calculées

Les données élémentaires présentées dans la section précédente (§ 5.4.) suivent, au premier ordre, le modèle présenté ci-dessus pour les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (Fig. 5.5. 8).

Le calcul reproduit correctement la tendance définie par les valeurs mesurées. Les points du mélange IOM9 correspondent aux valeurs calculées pour des fractions surfaciques x_{IOM} de 0.01 à 0.245, tandis que les points du mélange IOM50 correspondent aux valeurs calculées pour des fractions surfaciques x_{IOM} de 0.01 à 1. Les points du mélange IOM9 se trouvent sous la courbe pour les valeurs basses de $^{13}C^-/^{28}Si^-$ et au-dessus de la courbe pour les valeurs les plus hautes de ce mélange. Les points du mélange IOM50 se répartissent de part et d'autre de la courbe calculée.

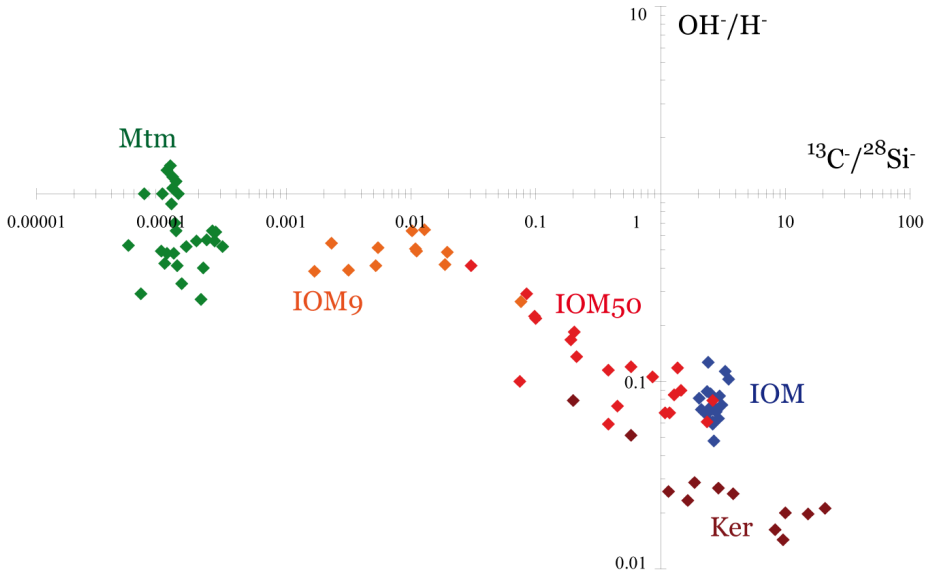


Fig. 5.5. 8. Comparaison entre modèle (courbe noire) et valeurs mesurées des rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ des analogues (Mtm, IOM et Ker) et des mélanges (IOM50 et IOM9). Données obtenues à partir de ROI de 25 × 25 pixels (4 ROI par images). Les erreurs sur les valeurs calculées sont représentées en gris sur le graphique. Les erreurs sur les rapports élémentaires mesurés sont inférieures à la taille des points.

Le graphique de la figure suivante (Fig. 5.5. 9) permet de comparer les valeurs moyennes calculées aux valeurs mesurées dans les analogues et dans les mélanges IOM50 et IOM9 pour les deux rapports isotopiques.

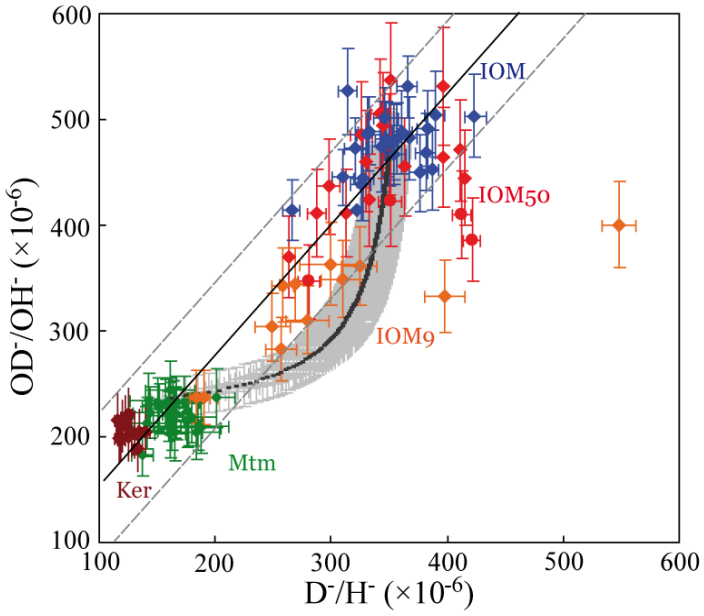


Fig. 5.5. 9. Comparaison des valeurs calculées (courbe noire) et mesurées pour les analogues et mélanges dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-. Les carrés gris indiquent la position des valeurs moyennes de la montmorillonite (x_{IOM} =0) et de l'IOM (x_{IOM} =1). Les erreurs sur les valeurs calculées sont représentées en gris sur le graphique. La droite de régression calculée à partir des points de l'IOM, du kérogène et de la montmorillonite est représentée par la ligne noire et l'intervalle de prédiction à 95% de degré de confiance correspondant par les droites en pointillé.

Les valeurs mesurées suivent globalement l'évolution des valeurs moyennes calculées :

- la plupart des points des mélanges ont atteint des valeurs de D^-/H^- proches de celles de l'IOM (de 350 à 400 × 10^{-6}) tandis que leur rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ est beaucoup plus variable (de 350 à 550 × 10^{-6}),
- les points du mélange IOM9 sont proches des points du modèle correspondant à x_{IOM} =0.01 à 0.5. Les points du mélange IOM50 sont proches des points du modèle ayant des valeurs élevées de x_{IOM} > 0.7,
- certains points de IOM50 et deux points de IOM9 possèdent des valeurs de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et/ou D^-/H^- mesurées supérieures à la moyenne de l'IOM, mais qui reste dans la gamme de variation de celle de l'IOM (sauf pour un point[10] de IOM9 à très fort D^-/H^-).

Le D^-/H^- mesuré dans l'IOM est très variable (écart type > 40 × 10^{-6}, voir § 5.4). On peut donc se demander si les variations de D^-/H^- mesurés dans les mélanges contenant une fraction importante d'IOM ne peuvent pas être expliquées par la forte variabilité du D^-/H^- de l'IOM. La gamme de variation du D^-/H^- mesuré pour l'IOM est contenue à 95 % dans l'intervalle définie par la moyenne plus ou moins deux fois l'écart-type calculés à partir des mesures : $[(D^-/H^-)_{IOM} - 2\sigma, (D^-/H^-)_{IOM} + 2\sigma]$. Le domaine calculé à partir des équations 6 et 7, lorsqu'on tient compte de ces variations ainsi que celles du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ est délimité par les courbes grises de la figure suivante (Fig. 5.5. 10).

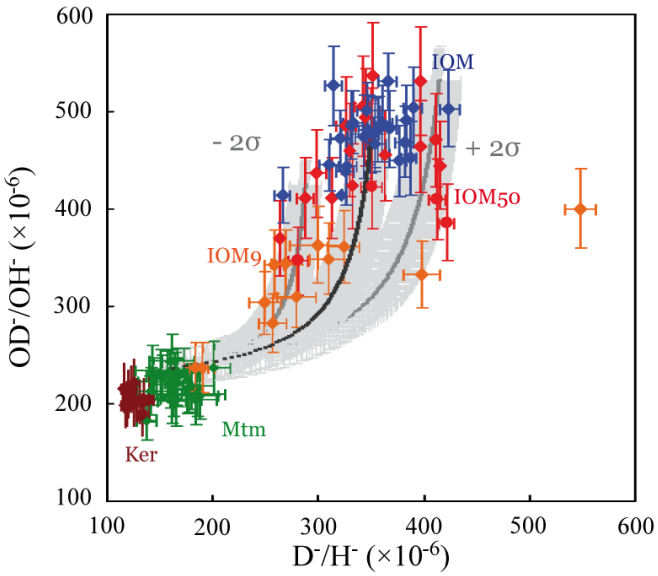


Fig. 5.5. 10. Comparaison des valeurs mesurées dans les mélanges IOM50 et IOM9 avec celles calculées avec les rapports isotopiques de l'IOM égal à $(D^-/H^-)_{IOM}$ + 2σ et $(D^-/H^-)_{IOM}$ - 2σ et $(OD^-/OH^-)_{IOM}$ + 2σ et $(OD^-/OH^-)_{IOM}$ - 2σ (représentées par les hyperboles grises).

La majorité des analyses effectuées dans les mélanges se trouvent entre les deux courbes grises sur la figure précédente. La variabilité du rapport D^-/H^- dans l'IOM peut donc expliquer l'écart des points mesurés au modèle bien que la gamme de valeurs

[10] Cette ROI contient une grosse plage riche en carbone, en D^- et $^{16}OD^-$. Le D^-/H^- obtenu est proche de celui mesuré pour les hotspots (cf. Chapitre 5). Le fait que cette plage ne soit pas aussi enrichie en $^{16}OD^-$ qu'en D^- pourrait être lié au fait que les mesures de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- ne sont pas réalisées en même temps (analyses de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ puis de D^-/H^-) ce qui est appuyé par le fait que le rapport D^-/H^- augmente au cours de l'analyse.

couverte par l'aire entre les deux courbes soit large (écart maximal de 139.2 × 10^{-6} soit 900 ‰) et rende la comparaison peu précise pour les mélanges dont l'IOM domine.

Les figures suivantes (Fig. 5.5. 11) présentent des graphiques montrant l'évolution des rapports isotopiques en fonction du rapport élémentaire $^{13}C^-/^{28}Si^-$.

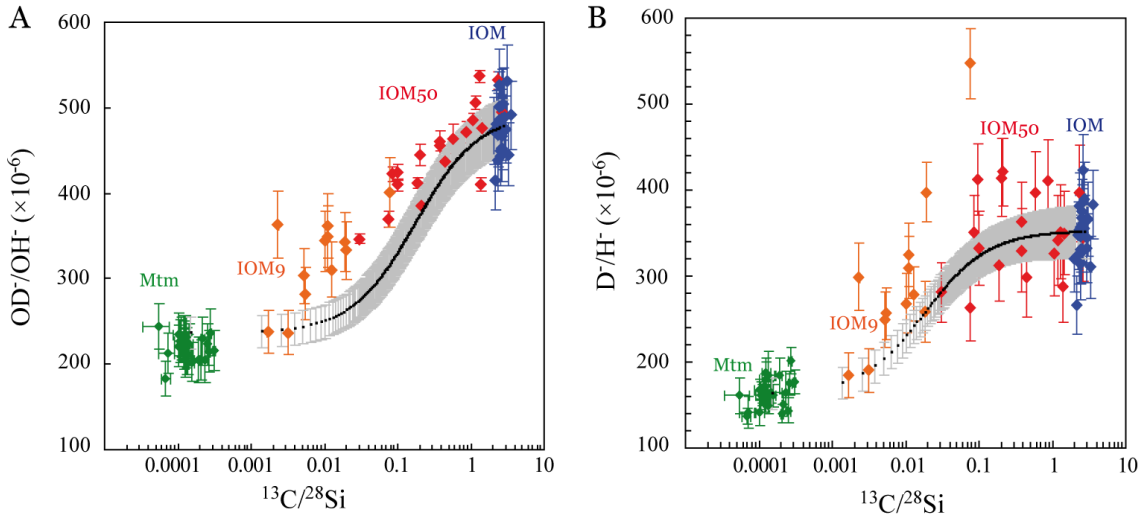


Fig. 5.5. 11. Evolution des rapports isotopiques mesurés $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (A) et D^-/H^- (B) en fonction du rapport élémentaire $^{13}C^-/^{28}Si^-$. Les erreurs sur les valeurs calculées sont représentées en gris sur les graphiques.

Pour les deux rapports isotopiques, les valeurs mesurées dans les mélanges et calculées avec les équations 6 et 7 pour x_{IOM} allant de 0 à 1 montrent des évolutions similaires en fonction du rapport élémentaire $^{13}C^-/^{28}Si^-$. Pourtant, un décalage systématique des mesures vers les valeurs basses de $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (ou vers les valeurs isotopiques élevées) est visible. Compte tenu des observations faites sur les images et sur les intensités ioniques (cf. § 5.3.2.5 et § 5.4.1.1), où nous avions vu une augmentation de l'intensité des ions $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ provenant de la montmorillonite en bordure des grains, il est possible que le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ soit sur-estimé dans le modèle de mélanges ce qui pourrait expliquer les différences entre valeurs mesurées et calculées. Afin de tester cette hypothèse et trouver un paramètre ne dépendant pas de l'effet observé sur les silicates, nous avons calculé la valeur de x_{IOM} pour chaque mesure à partir de l'intensité de carbone. En effet, l'intensité du carbone dans les mélanges est proportionnelle aux proportions surfaciques (cf. Fig. 5.3. 19). Nous avons utilisé la relation suivante découlant de l'équation Eq.1 où $M^- = {}^{13}C^-$:

$$x_{IOM} = \frac{{}^{13}C^-_{Melange} - \left\langle {}^{13}C^-_{Mtm} \right\rangle}{\left\langle {}^{13}C^-_{IOM} \right\rangle - \left\langle {}^{13}C^-_{Mtm} \right\rangle} \qquad \text{(Eq.8)}$$

Notons qu'avec cette équation, certaines mesures des mélanges peuvent avoir des x_{IOM} > 1, car on compare les intensités mesurées avec la moyenne de l'IOM qui montre elle-même de fortes variations.

Les x_{IOM} calculés avec cette équation pour les mélanges IOM50 et IOM9 sont proches des x_{IOM} estimés à partir des proportions surfaciques sur les images ioniques. En isolant les zones riches en carbone dans les images ioniques, nous avions estimé les pourcentages surfaciques à 88.4 ± 6.1 % pour IOM50 et à 25.5 ± 15.2 % pour IOM9 (cf. § 5.4.1.1):

- pour les mesures du mélange IOM9, x_{IOM} varie de 1 ± 5 à 38 ± 5 % (moyenne de 9 ± 2 %),

- pour les mesures du mélange IOM50, x_{IOM} varie de 24 ± 5 à 140 ± 7 % (moyenne de 94 ± 5 %).La moyenne des x_{IOM} du mélange IOM50 est élevée car plusieurs valeurs de x_{IOM} sont supérieures à 1, mais toutes ces valeurs restent dans les gammes de variations des mesures réalisées dans de l'IOM pure.

Les figures suivantes (Fig. 5.5. 1 A et B) présentent les graphiques des rapports isotopiques mesurés en fonction de la fraction x_{IOM}.

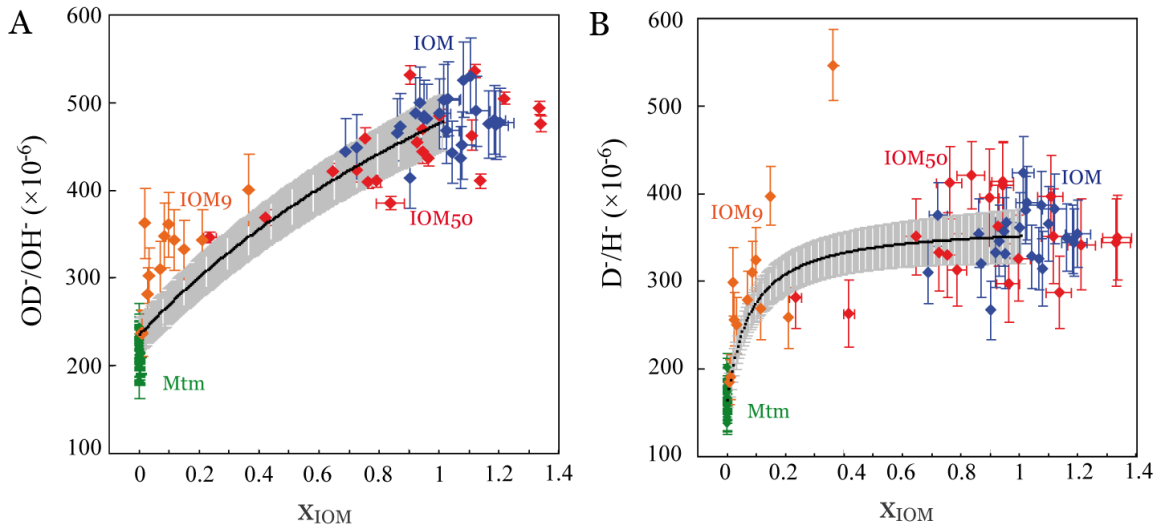


Fig. 5.5. 12. Evolution des rapports isotopiques mesurés $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (A) et D^-/H^- (B) en fonction de la fraction de matière organique x_{IOM}. Les erreurs sur les valeurs calculées sont représentées en gris sur les graphiques. Les erreurs sur x_{IOM} pour chaque point des mélanges et des constituants purs tiennent compte de la statistique de comptage à 1σ sur l'intensité de ^{13}C en chaque point ($^{13}C^-_{Melange}$) et de l'erreur sur la moyenne de $\langle {}^{13}C^-_{Mtm} \rangle$ et $\langle {}^{13}C^-_{IOM} \rangle$.

Les valeurs mesurées suivent la courbe calculée pour les deux rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^-. A la différence des graphiques où les rapports isotopiques étaient fonction du rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$, il n'y a plus de décalage systématique entre la courbe calculée et les mesures, bien que les valeurs mesurées dans le mélange IOM9 restent majoritairement au dessus de la courbe calculée pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$.

La représentation des rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- mesurés en fonction de la fraction x_{IOM} calculée à partir des intensités de carbone semble mieux correspondre au modèle de mélange. Le modèle décrit par les équations 6 et 7 donne des valeurs calculées proches des mesures effectuées dans les mélanges bien que la dispersion des données mesurées soit grande (en particulier pour le rapport D^-/H^-).

5.5.2.3. Correction du modèle pour tenir compte des variations d'intensité de l'ion $^{16}OH^-$

Par conséquent, le modèle convient bien pour les fractions d'IOM élevées (> 0.3 environ) mais est moins précis pour les fractions d'IOM plus faibles. Pour ces valeurs faibles, on observe un enrichissement en $^{16}OD^-$ par rapport aux valeurs calculées pouvant

aller jusqu'à ~100 × 10^{-6}. Cet enrichissement suggère une contribution inattendue du $^{16}OH^-$ (et $^{16}OD^-$) provenant de la matière organique. Par analogie aux ions moléculaires CN^-, on peut supposer que les associations H-O (ou D-O) des ions $^{16}OH^-$ et $^{16}OD^-$ ne proviennent pas directement ou uniquement de l'échantillon mais se forment par recombinaison au dessus de la zone bombardée par le faisceau primaire. McMahon et al. (2006) ont montré expérimentalement ce phénomène par l'analyse de différents composés organiques marqués en ^{13}C et ^{15}N. Ces auteurs ont synthétisé et analysé à la NanoSIMS des groupes de composés organiques (polyglycine) possédant les isotopes ^{13}C et ^{15}N en différentes positions de la molécule organique : certaines molécules contiennent des liaisons ^{13}C-^{15}N (Fig. 5.5. 13 A) et d'autres possèdent ^{13}C et ^{15}N sans liaison directe (Fig. 5.5. 13 B).

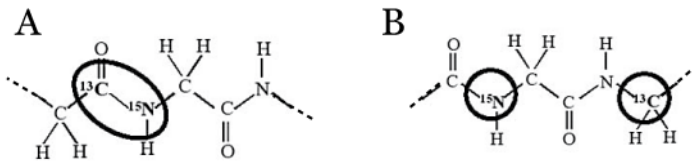


Fig. 5.5. 13. Exemples de positionnement des marquages ^{13}C et ^{15}N sur polyglycine (seul un fragment de la molécule est représenté) : A. avec liaisons ^{13}C-^{15}N et B. sans liaisons ^{13}C-^{15}N (D'après une figure de McMahon et al. 2006).

Ils obtiennent de fortes intensités pour l'ion moléculaire $^{13}C^{15}N^-$ quelle que soit la localisation des marquages et concluent que les ions CN^- sont principalement produit par recombinaison après bombardement par association de C et N. Si l'ion moléculaire OH^- est, lui aussi, formé en majorité par recombinaison, il est possible qu'à l'interface entre matière organique et phyllosilicate, une partie du OH^- provienne de l'association entre l'hydrogène de la matière organique et l'oxygène des silicates. Si tel est le cas, le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en bordure des grains silicatés devrait être plus élevé qu'attendu.

Autour des grains riches en carbone du mélange IOM9, l'enrichissement en $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ est systématiquement plus étendu latérallement que l'enrichissement en $^{13}C^-$ (cf. Fig. 5.5. 14).

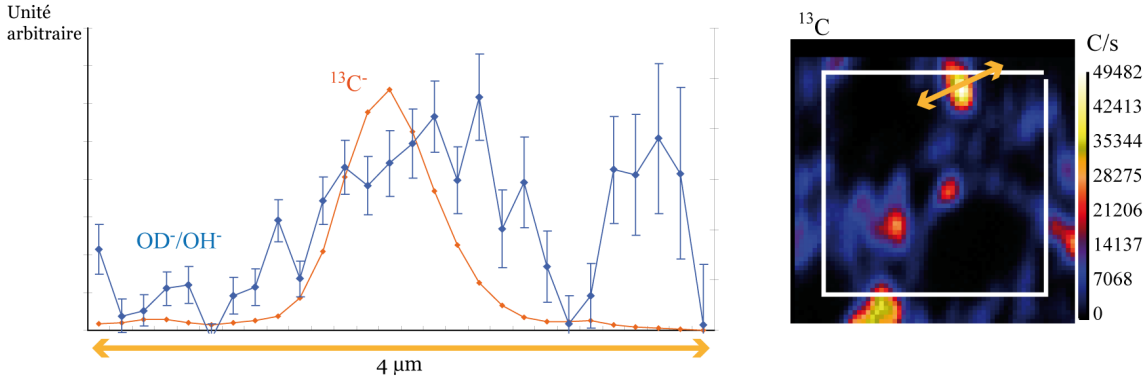


Fig. 5.5. 14. Profil de distribution dans le mélange IOM9 réalisé autour d'un grain d'IOM montrant l'évolution de l'intensité en carbone ($^{13}C^-$) et du rapport mesuré $^{16}OD^-/^{16}OH^-$.

Cette observation semble appuyer la supposition précédente. De plus, on observe également dans le mélange kérogène - pyroxène (Hyp-Ker) que l'intensité de $^{16}OH^-$ est plus forte qu'attendue. Dans ce mélange, les deux constituants possèdent les mêmes

rapports D^-/H^- (tous les deux terrestres) qui ne peuvent donc pas être utilisés pour tracer la provenance du surplus de $^{16}OH^-$. En outre, le pyroxène contient très peu d'hydrogène contrairement au kérogène, ce qui laisse à penser que l'hydrogène impliqué dans la formation du $^{16}OH^-$ en excès provient, ici aussi, de la matière organique.

Quelle que soit l'origine de l'augmentation du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et de l'intensité de $^{16}OH^-$ observée, il faut en tenir compte si l'on veut raffiner le calcul présenté ci-dessus. Nous avons donc utilisé l'intensité de l'ion $^{16}OH^-$ dans les constituants purs et les mélanges pour définir une fonction empirique permettant de tenir compte de l'augmentation d'intensité du $^{16}OH^-$ due à l'IOM ($(^{16}OH^-)_{IOM}= I_{IOM}$) dans les mélanges de x_{IOM} faibles. Cette fonction $F_{I_{IOM}}(x_{IOM})$ dépend donc de la quantité de carbone et a pour contraintes les propositions suivantes :

- l'intensité de $^{16}OH^-$ provenant de l'IOM lorsque x_{IOM} tend vers 1 doit tendre vers l'intensité de $^{16}OH^-$ mesurée dans l'IOM pure,

$$F_{I_{IOM}}(x_{IOM}) \underset{x_{IOM} \to 1}{\to} \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle \qquad \text{(Eq. 9)},$$

- l'intensité de $^{16}OH^-$ provenant de l'IOM doit être plus élevée que celle de l'IOM pure pour x_{IOM} petit,

$$F_{I_{IOM}}(x_{IOM}) > \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle pour\ x_{IOM} < 0.3 \qquad \text{(Eq. 10)}.$$

La fonction $F_{I_{IOM}}(x_{IOM})$ sera ajustée afin que l'intensité de OH^- calculée pour un mélange suive l'évolution de l'intensité de $^{16}OH^-$ mesurée pour les mélanges IOM9 et IOM50 pour l'expression de l'équation 1 modifiée comme suit :

$$OH^-_{Mél} = x_{IOM} \times F_{I_{IOM}}(x_{IOM}) + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle OH^-_{Mtm} \right\rangle \qquad \text{(Eq. 11)}.$$

La fonction a pour expression :

$$F_{I_{IOM}}(x_{IOM}) = k_1 \times \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle \times (1/k_2)^{x_{IOM}} + \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle \times \left(1 - k_1/k_2\right) \qquad \text{(Eq. 12)},$$

avec $k_1 \sim 5$ et $k_2 \sim 300$ prend la forme représentée en Fig. 5.5. 15.

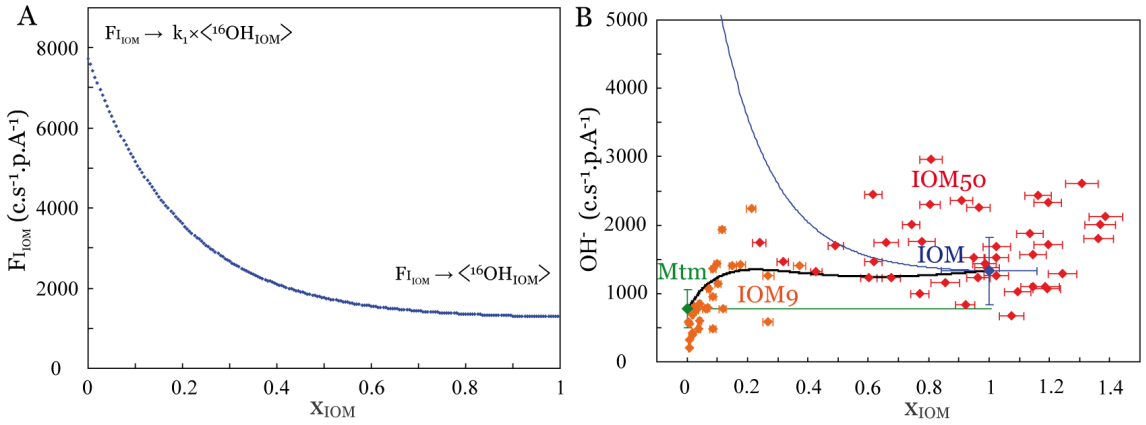


Fig. 5.5. 15. A. Représentation de la fonction $F_{IOM}(x_{IOM})$ caractérisant l'intensité de $^{16}OH^-$ dont l'hydrogène provient de l'IOM et porte sa signature isotopique. B. Comparaison de l'intensité calculée (Eq. 12, courbe noire) aux intensités mesurées dans les mélanges IOM9 et IOM50. Les courbes bleues et vertes indiquent les intensités ioniques des constituants du mélange. La somme pondérée des fractions surfaciques de ces deux courbes donne la courbe noire.

Ainsi, lorsque x_{IOM} tend vers 1, le premier terme de l'expression tend vers 0 et $F_{I_{IOM}}(x_{IOM})$ tend vers l'intensité moyenne de l'IOM. Lorsque x_{IOM} est égal à 0, l'intensité de OH^- portant la signature isotopique de l'IOM tend vers 5 fois l'intensité moyenne de l'IOM.

L'influence de cette modification sur la comparaison des valeurs mesurées et calculées du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (Fig. 5.5. 16) montre que la correction sur l'intensité de $^{16}OH^-$ permet d'obtenir des valeurs calculées en meilleur accord avec les données pour les valeurs isotopiques.

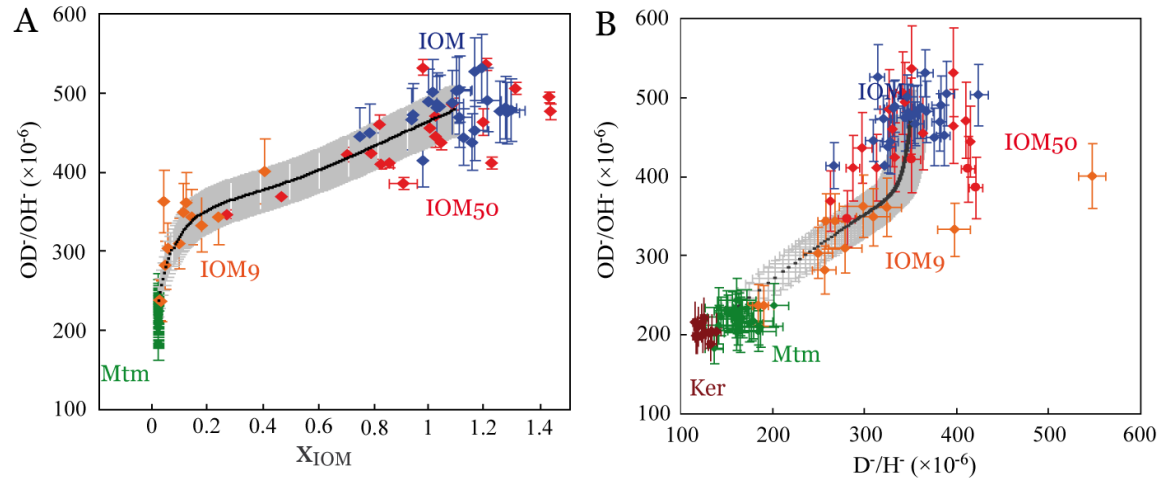


Fig. 5.5. 16. Rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de x_{IOM} (A) et de D^-/H^- (B) : les losanges de couleurs indiquent les valeurs mesurées tandis que les courbes noires correspondent aux valeurs calculées en tenant compte de la correction d'intensité de $^{16}OH^-$ (Eq. 12). Les erreurs sur les valeurs calculées sont représentées en gris sur le graphique.

En conclusion, les valeurs mesurées définissent des tendances en accord avec le modèle simple d'intensité ionique appliqué aux intensités ioniques des différents éléments ainsi qu'aux rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. L'ajout d'un terme correctif sur l'intensité ionique de l'ion $^{16}OH^-$ permet d'affiner la modélisation des phénomènes

mesurés pour les faibles fractions de matière organique pour tenir compte de la contribution supplémentaire de $^{16}OH^-$ portant la signature isotopique de la matière organique.

5.5.3. Extrapolation du modèle

5.5.3.1. Cas de phyllosilicates riches en D et d'une matière organique pauvre en D

Supposons le cas d'un mélange de phyllosilicates et de matière organique ayant les mêmes compositions élémentaires que nos analogues Mtm et IOM mais des compositions isotopiques différentes : le D/H de la montmorillonite est supérieur à celui de l'IOM. En conservant les contraintes sur les intensités ioniques, la correction sur l'intensité de l'ion $^{16}OH^-$ et sur les fractionnements isotopiques instrumentaux mesurés dans chaque analogue, on peut calculer les compositions isotopiques dans un mélange de ces deux phases en fonction de la fraction de matière organique x_{IOM}. La figure suivante (Fig. 5.5. 17) présente les résultats de ce calcul pour un cas particulier, calculé à partir des équations 6 et 7 modifiées :

$$\left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{Mél} = \frac{x_{IOM} \times \left\langle H^-_{IOM} \right\rangle \times \alpha \times \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{IOM} + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle H^-_{Mtm} \right\rangle \times \beta \times \left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{Mtm}}{x_{IOM} \times \left\langle H^-_{IOM} \right\rangle + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle H^-_{Mtm} \right\rangle} \qquad \text{(Eq. 13)}$$

$$\text{et } \left(\frac{OD^-}{OH^-}\right)_{Mél} = \frac{x_{IOM} \times \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle \times \alpha' \times \left(\frac{OD^-}{OH^-}\right)_{IOM} + (1 - x_{IOM}) \times \beta' \times \left\langle OH^-_{Mtm} \right\rangle \times \left(\frac{OD^-}{OH^-}\right)_{Mtm}}{x_{IOM} \times \left\langle OH^-_{IOM} \right\rangle + (1 - x_{IOM}) \times \left\langle OH^-_{Mtm} \right\rangle} \qquad \text{(Eq. 14).}$$

Dans ces équations les coefficients α, β, α' et β' sont appliqués aux rapports isotopiques mesurés dans les analogues pour modifier leur rapport isotopique en conservant les fractionnements instrumentaux relatifs. Nous avons vu qu'il existe une corrélation linéaire entre les rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans les pôles purs (cf. § 5.4.2) :

$$^{16}OD^-/^{16}OH^- = D^-/H^- \times 1.24 + 33.85 \times 10^{-6}.$$

Par conséquent, les coefficients α' et β' appliqués aux rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ des deux constituants sont liés à α et β par la même relation :

$$\alpha' = \alpha \times 1.24 + 33.85 \times 10^{-6} \text{ et } \beta' = \beta \times 1.24 + 33.85 \times 10^{-6}.$$

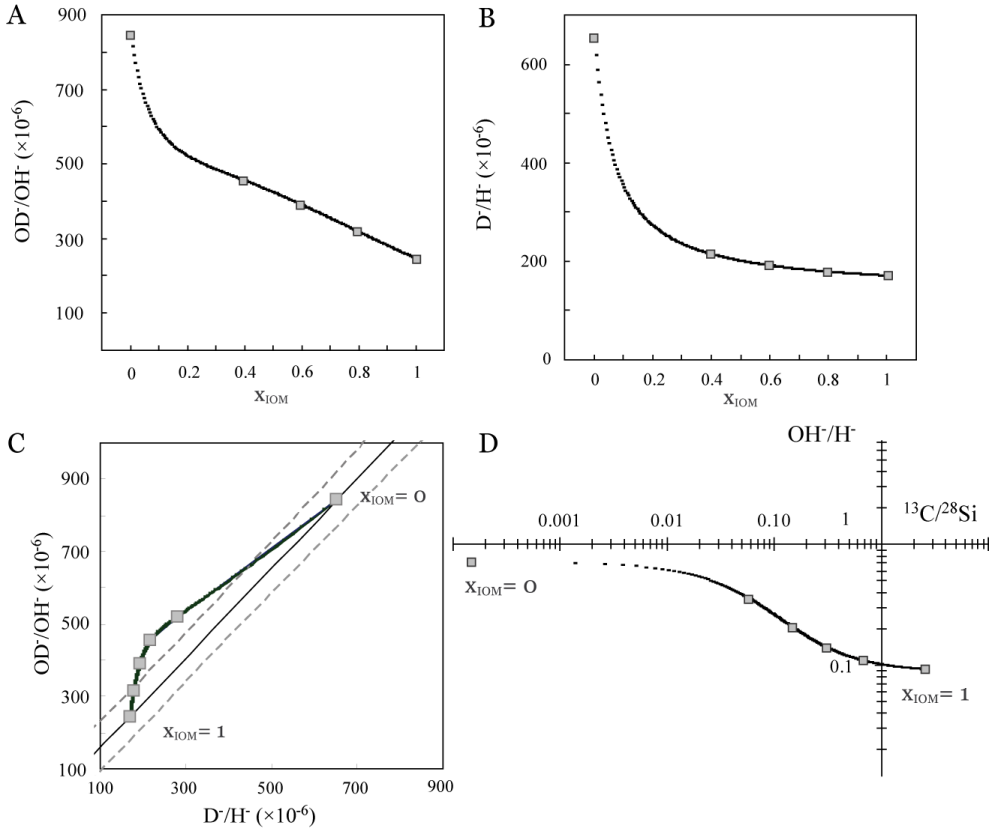


Fig. 5.5. 17. Exemple de l'évolution des rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- calculés avec les équations 7 et 8 et la correction sur OH (équation 12) pour une smectite de D^-/H^- élevé (β = 4 fois le D^-/H^- de la montmorillonite) et une IOM de D^-/H^- bas (α = 0.5 fois celui de l'IOM de GRO95502). Les rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- sont exprimés en fonction de la fraction d'IOM (A et B) et l'un par rapport à l'autre (C). Le rapport $^{16}OH^-/H^-$ est exprimé en fonction de $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (D). Les carrés gris indiquent les incréments de 0.2 pour la valeur de x_{IOM}.

Les diagrammes de la Fig. 5.5. 17 montrent des tendances inversées par rapport à celles de la Fig. 5.5. 7:

- le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ diminue fortement pour les x_{IOM} faibles puis de façon « quasi-linéaire » de la valeur de la montmorillonite à celle de l'IOM lorsque les proportions de matière organique augmentent (la Fig. 5.5. 17 A). Au contraire, le rapport D^-/H^- atteint très vite (x_{IOM} ~ 0.3) des valeurs proches de celui de l'IOM (la Fig. 5.5. 17 B) du fait de la forte intensité de H dans l'IOM comparée à celle de la montmorillonite (plus d'un ordre de grandeur supérieure),

- on retrouve ces variations dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^- (la Fig. 5.5. 17 C) : les points calculés pour le mélange se trouvent au-dessus du segment reliant les deux constituants purs,

- l'allure des valeurs calculées dans le diagramme en la Fig. 5.5. 17 D est faiblement modifiée : le rapport $^{16}OH^-/H^-$ est légèrement augmenté pour les x_{IOM} faibles.

Ainsi lorsque les rapports isotopiques mesurés des phyllosilicates sont supérieurs aux rapports mesurés de l'IOM, la courbe de mélange passera au dessus de la droite reliant les deux constituants dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-. Si c'est

l'inverse, comme dans le cas de notre mélange IOM/Mtm, la courbe de mélange passera en dessous de la droite. Il existe donc un critère visuel, à partir des mesures de D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans un mélange, qui permet de déterminer la nature de la phase dont les rapports isotopiques mesurés sont les plus riches en D.

De plus, si l'on connaît pour un point de mesure les proportions surfaciques des phases porteuses d'hydrogène dans le mélange (x_{IOM} connu), on peut théoriquement estimer le D^-/H^- de chaque constituant du mélange en ce point à l'aide des équations 13 et 14. Cela revient à trouver la combinaison de valeurs des coefficients α et β pour lesquels les courbes des Fig. 5.5. 17 A et B passent par le point à la bonne valeur de x_{IOM}.

5.5.3.2. Correction des rapports isotopiques mesurés : utilisation des droites de calibration

Il faut ensuite remonter aux valeurs corrigées du rapport isotopique de chaque constituant. On a vu dans le chapitre précédent (Chapitre 4, partie 4.4.2.2) que les rapports isotopiques mesurés dans les différentes IOM n'étaient pas proportionnels aux rapports vrais (mesurés après combustion par spectrométrie de masse conventionnelle) mais qu'il existait entre ces rapports une corrélation linéaire d'ordonnée à l'origine non nulle certainement liée à la présence d'une contamination systématique de l'hydrogène mesuré. Le rapport isotopique calculé pour la matière organique du mélange pourra être corrigé en utilisant la droite passant par la moyenne de l'IOM et du kérogène dans le diagramme D^-/H^- en fonction du D/H de référence. Cette droite a pour pente 0.406 ($\pm 5\times10^{-6}$) et pour ordonnée à l'origine $[68 \pm 7] \times 10^{-6}$ (Fig. 5.5. 18). A partir de ces paramètres, on calcule le coefficient de fractionnement de masse instrumental de la matière organique et le pourcentage de contribution de la contamination : $\alpha_{IMF}=0.89 \pm 0.1$ et $x_c = 54 \pm 7$ %.

Pour corriger le rapport isotopique des phyllosilicates du mélange, nous ne disposons pas d'une telle corrélation (pas de phyllosilicates riches en D mesurés). On a donc le choix entre deux méthodes de correction du fractionnement instrumental.

La première méthode consiste à tenir compte du fractionnement de masse instrumental en corrigeant simplement par l'IMF calculé en utilisant la montmorillonite. La seconde consiste à tenir compte du fractionnement de masse ainsi que de la contamination en supposant que la contribution de l'hydrogène de contamination est la même pour les phyllosilicates que pour la matière organique.

De la même façon que pour le kérogène et l'IOM, la différence de D/H est très élevée entre la montmorillonite terrestre et les phyllosilicates de la matrice de Sémarkona ($D/H = 870 \times 10^{-6}$, Deloule et Robert 1995). L'effet de la contamination peut donc fortement influencer le D^-/H^- mesuré dans les phases riches en D. Nous avons donc choisi d'utiliser la deuxième méthode qui tient compte de la contamination.

Les paramètres de la droite de régression dépendent de trois inconnus : le D/H de la contamination, le pourcentage de contribution de la contamination x_c et le facteur de fractionnement de masse instrumental α_{IMF} (fractionnement instrumental si aucune contamination n'est présente). Comme nous ne disposons que d'un échantillon et donc que d'une mesure (Mtm), il est nécessaire de faire des suppositions sur deux des

paramètres. Comme pour les IOM, nous avons supposé que le D/H de la contamination est terrestre (D/H = 142 × 10^{-6}) et que ce D/H subit le même fractionnement de masse instrumental dans la machine que celui de la montmorillonite. Par analogie à la matière organique mesurée dans les mêmes conditions, on suppose que la contamination contribue au signal total de x_c=54 %. La valeur de α_{IMF} est alors de 1.14 pour la montmorillonite et la contamination. De l'équation

$$\left(\frac{D^-}{H^-}\right)_{mesuré} = x_c \times \alpha_{IMF} \times \left(\frac{D}{H}\right)_c + (1-x_c) \times \alpha_{IMF} \times \left(\frac{D}{H}\right)_{Phyllosilicate}$$

, on déduit alors le D/H corrigé des phyllosilicates:

$$\left(\frac{D}{H}\right)_{Phyllosilicate} = \frac{\left(D^-/H^-\right)_{mesuré} - x_c \times \alpha_{IMF} \times \left(D/H\right)_c}{(1-x_c) \times \alpha_{IMF}} \qquad \text{(Eq. 15)}$$

avec x_c = 0.54 ± 0.07, $(D/H)_c$ = 142 × 10^{-6} et α_{IMF} = 1.14 ± 0.02.

Cette équation sera utilisée par la suite pour corriger les valeurs obtenues pour les phyllosilicates de Semarkona à partir de la détermination des coefficients α et β. Les paramètres de la droite de calibration des phyllosilicates sont : 0.522 ± 0.064 pour la pente et [88 ± 11] × 10^{-6} pour l'ordonnée à l'origine (Fig. 5.5. 18)

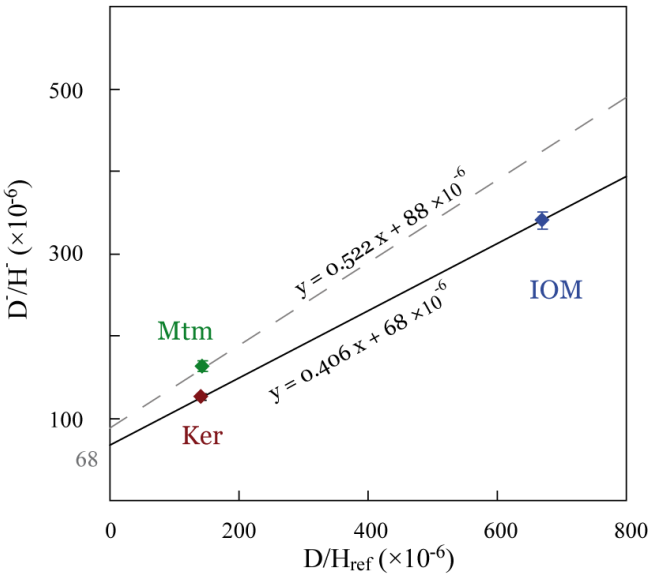


Fig. 5.5. 18. Droite de régression calculée à partir de la moyenne du D^-/H^- mesurés et de référence pour les analogues : kérogène et IOM (trait plein noir) et droite des phyllosilicates dont les paramètres dépendent de la mesure de la montmorillonite en supposant le même pourcentage de contamination que pour les matières organiques (tirets gris).

5.5.4. Interprétation des mesures DUO : D/H des phyllosilicates

A partir des résultats obtenus avec le DUO et présentés en 5.4.3, nous avons évalué la contribution du H^+ organique sur le modèle de Deloule et Robert (1995) et estimé son influence sur le D/H mesuré dans la matrice de Semarkona.

5.5.4.1. Contribution de l'hydrogène organique

Dans les mesures réalisées avec un faisceau primaire d'oxygène, le nombre de coups par seconde moyen d'hydrogène est le même dans la montmorillonite et l'IOM ; il est plus bas dans le kérogène. Dans les mélanges IOM-montmorillonite, la contribution de chaque analogue au H^+ mesuré sera donc uniquement dépendant des proportions de mélange.

$$\begin{aligned} H^{+}{}_{Mélange} &= \left\langle H^{+}{}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM} + \left\langle H^{+}{}_{Mtm} \right\rangle \times (1 - x_{IOM}) \\ &= \left\langle H^{+}{}_{IOM} \right\rangle = \left\langle H^{+}{}_{Mtm} \right\rangle \end{aligned} \quad (1)$$

avec $\left\langle H^{+}{}_{phase} \right\rangle$ l'intensité ionique moyenne en $c.s^{-1}.pA^{-1}$ des différentes phases, x_{IOM} la fraction surfacique d'IOM sur la totalité des phases porteuses d'hydrogène avec, pour un mélanges à deux composantes, IOM et phyllosilicates (« Phyllo ») : $x_{IOM} + x_{Phylllo} = 1$. Le pourcentage d'hydrogène provenant de l'IOM et contribuant à l'hydrogène mesuré dans le mélange est égal à la fraction d'IOM :

$$\%H^{+}{}_{IOM} = \frac{\left\langle H^{+}{}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM}}{\left\langle H^{+}{}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM} + \left\langle H^{+}{}_{Mtm} \right\rangle \times (1 - x_{IOM})} = x_{IOM}\,, \quad (2)$$

lorsque $\left\langle H^{+}_{IOM} \right\rangle = \left\langle H^{+}_{Mtm} \right\rangle$.

Soit, par exemple, pour une fraction d'IOM de $x_{IOM} = 5\%$, la contribution du H de l'IOM au H du mélange sera de 5%.

Pour appliquer cette relation à la matrice de chondrites, il faut tenir compte du fait que la quantité d'hydrogène dans chacune des phases porteuses (IOM et argile) peut être légèrement différente de celle des analogues. Deloule et Robert (1995) ont mesuré le pourcentage poids d'H_2O dans la matrice de Semarkona et estimé la part de l'eau provenant des silicates à ~4 % massique (pourcentage correspondant aux plus fortes concentrations en Si et K). Le pourcentage d'eau dans notre montmorillonite standard étant proche (4.6 % massique), nous considérerons par la suite que les pourcentages d'hydrogène de la smectite de Semarkona et de la montmorillonite sont identiques. Alexander et al. (2007) ont mesuré les valeurs de rapport H/C dans différentes IOM de chondrites peu métamorphisées. Pour les IOM des chondrites ordinaires, ce rapport peut varier de 0.160 (Tieschitz) à 0.476 (Semarkona). Le rapport de l'IOM de GRO est de 0.253. L'IOM de Semarkona sera celle dont la contribution au H total sera la plus forte à fraction x_{IOM} égale. Notons A le rapport des H/C de Semarkona et de notre analogue GRO95502, d'après les données d'Alexander et al. (2007):

$A = \frac{\left(H/C\right)_{Semarkona}}{\left(H/C\right)_{GRO95502}} = 1.88$ et supposons (1) que l'intensité d'hydrogène ($c.s^{-1}$.% massique H_2O^{-1}) dans la nontronite de Semarkona et dans la montmorillonite sont identiques et (2) qu'il n'y a que deux phases porteuses de H dans la matrice de Semarkona.

Dans ce cas, le pourcentage d'hydrogène provenant de l'IOM dans le mélange devient

$$\%H^{+}_{IOM} = \frac{A \times \left\langle H^{+}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM}}{A \times \left\langle H^{+}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM} + \left\langle H^{+}_{Mtm} \right\rangle \times (1 - x_{IOM})} = \frac{A \times x_{IOM}}{(A-1) \times x_{IOM} + 1} \qquad (3)$$

Soit pour x_{IOM} = 5%, on obtient $\%H^{+}_{IOM} = 8.9$ %.

La valeur de x_{IOM} doit être évaluée pour un échantillon donné et pour chaque analyse. En effet, comme x_{IOM} dépend du pourcentage surfacique de la zone analysée qui contient de la matière organique, à l'échelle des analyses NanoSIMS (6.5 × 6.5 µm²) ce pourcentage peut fortement varier. Les acquisitions d'image peuvent être utilisées pour évaluer ce paramètre localement. Malheureusement, nous n'avons pas eu le temps de faire ce travail avec le DUO. On pourra seulement estimer les valeurs moyennes et maximales de x_{IOM} à partir des images en Cs.

5.5.4.2. Isotopie : mesure du D/H des phyllosilicates

Comme on a vu au paragraphe précédent que l'intensité dans l'IOM et dans la montmorillonite sont très proches, la contribution de chacun des analogues dans un mélange est donc uniquement dépendante des proportions de mélange.

Dans ce cas, les rapports isotopiques D^+/H^+ sont, eux aussi, liés aux proportions de mélanges par la relation suivante :

$$\left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Melange} = \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{IOM} \times x_{IOM} + \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Mtm} \times (1 - x_{IOM}) \qquad (4)$$

avec x_{IOM} la fraction d'IOM sur la totalité des phases porteuses d'hydrogène, pour un mélanges à deux composantes, IOM et phyllosilicates (« Phyllo ») : $x_{IOM} + x_{Phylllo} = 1$ et D^+/H^+ les moyennes des rapports isotopiques mesurés.

Les rapports D^+/H^+ dans les analogues et les mélanges IOM50 et IOM9 sont tels que :

$$\left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Mtm} < \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{IOM9} < \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{IOM50} < \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{IOM} \qquad (5)$$

On peut donc calculer la fraction d'IOM (x_{IOM}) de chaque mélange avec la relation découlant de (4) :

$$x_{IOM} = \frac{\left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Melange} - \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Mtm}}{\left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{IOM} - \left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Mtm}} \qquad (5)$$

On obtient ainsi : x_{IOM} = 71 % pour le mélange IOM50 et x_{IOM} = 25% pour le mélange IOM9. Ces valeurs sont proches de celles estimées à partir des cartographies ioniques en césium (88.4 ± 6.1 % pour IOM50 et 25.5 ± 15.2 % pour IOM9).

Ainsi la relation (4) semble être valide dans le cas des mélanges d'analogues. Si le rapport matière organique sur phyllosilicates est faible, le D^+/H^+ mesuré dans le mélange sera proche de celui des phyllosilicates. Par exemple, pour x_{IOM} = 5%, le rapport du

mélange est égale à : $\left(D^+/H^+\right)_{Melange} = 76.55 \times 10^{-6}$, soit un écart positif de 125‰ par rapport à valeur du D^+/H^+ de la montmorillonite.

Cette relation ne peut pas être appliquée directement à un mélange de phases, comme dans la matrice d'une météorite, ayant des concentrations d'hydrogène différentes de celles des analogues utilisés. Par analogie à l'équation 3 qui permettait d'estimer le pourcentage d'hydrogène provenant de la matière organique, on peut écrire l'expression du D^+/H^+ de la matrice de Sémarkona :

$$\left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Melange} = \frac{\left(D^+/H^+\right)_{IOM} \times x_{IOM} \times A + \left(D^+/H^+\right)_{Phyllo} \times (1 - x_{IOM})}{x_{IOM} \times A + (1 - x_{IOM})} \quad (4)$$

Soit pour x_{IOM} = 5% et $A = \frac{\left(H/C\right)_{Sémarkona}}{\left(H/C\right)_{GRO95502}} = 1.86$, on obtient $\left(\frac{D^+}{H^+}\right)_{Melange} = 79.4 \times 10^{-6}$ soit 168 ‰ au dessus de la valeur de la montmorillonite.

5.6. Application à la Matrice de Semarkona

5.6.1. Description des résultats obtenus sur la matrice de Semarkona

Cette partie fait état des résultats obtenus sur la matrice Semarkona avec le faisceau primaire de Cs sur la NanoSIMS. Comme pour les analogues, nous décrirons dans un premier temps les images ioniques, puis les valeurs des intensités ioniques des différents éléments et enfin les valeurs isotopiques. A partir des images ioniques, nous avons réalisé l'extraction des données de deux façons distinctes :

(1) comme pour les mélanges et les analogues, en définissant 4 ROI de 25 × 25 pixels ou 3.9 × 3.9 µm² dans la partie centrale de l'image sans tenir compte des hétérogénéités de l'échantillon,

(2) à partir des images isotopiques, en définissant des ROI autour des plages significativement différentes du reste des zones analysées[11].

5.6.1.1. Mesures en Cs : imagerie élémentaire et isotopique

Les images décrites ci-dessous ont été obtenues aux cours des sessions de juillet 2011 Tableau 5.3. 5). Les cadres blancs indiquent la zone centrale dans laquelle les ROI de 3.9 × 3.9 µm² sont définies.

Les différentes images NanoSIMS des ions H^-, $^{16}OH^-$, $^{13}C^-$, $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans la matrice de Semarkona sont présentées en annexe 5.O. Des images élémentaires obtenues pendant d'autres sessions d'analyse sont

[11] Ces plages sont identifiées comme ayant des rapports isotopiques plus de 3σ supérieurs ou inférieurs à la moyenne des mesures. Dans ces plages, on essaie ensuite de définir des ROI homogène isotopiquement.

également présentées en annexe 5.P. Les trois zones analysées (zone 1, zone 6-2 et zone 5-1) correspondent à trois morceaux de matrice isolés les uns des autres sur la feuille d'or.

Toutes les images de la matrice contiennent de larges plages riches en silicium qui recouvrent pratiquement toute l'image. Le carbone ($^{13}C^-$) se trouve sous la forme de plages peu intenses réparties de manière hétérogène sur les images ; certaines images contiennent aussi des petites zones (~ 1 µm) plus riches en carbone que le reste de l'image (annexe 5.O a, d, e). L'ion $^{16}OH^-$ apparaît sous deux aspects : sous forme de plages peu intenses qui suivent souvent la distribution du silicium (annexe 5.O a) et sous forme de particules isolées plus intenses de plusieurs micromètres de large (annexe 5.O b, f). L'ion H^- est présent dans les zones riches en carbone (annexe 5.O g, h) mais aussi dans les zones riches en $^{16}OH^-$ (annexe 5.O f). La figure 6.3.x illustre ces observations.

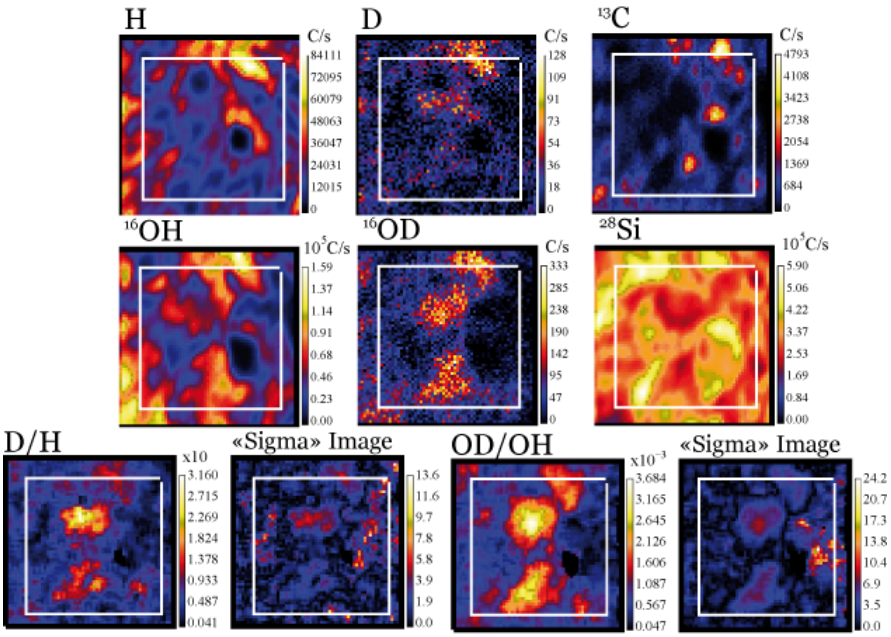


Fig. 5.6. 1. Images NanoSIMS de la matrice de Semarkona (zone 5-1) des distributions des ions H^-, D^-, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$, $^{13}C^-$, $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques mesurés D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ accompagnés des images « sigma ». L'image « sigma » représente en chaque point le rapport de l'écart entre la valeur du point et la moyenne de l'image sur l'erreur due à la statistique de comptage en chaque point.

A la différence des mélanges Ker-Mtm et IOM-Mtm, nous n'observons aucun lien particulier entre l'intensité du silicium (ou de $^{16}OH^-$) et la présence de grains carbonés dans la matrice de Semarkona.

Les images isotopiques montrent de fortes variations des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés en particulier pour les zones 5-1 et 1. La Fig. 5.6. 1 ci-dessus présente l'image ayant les plus fortes variations isotopiques, le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesuré varie de plus d'un facteur 10 entre les différentes zones de l'image. Les variations isotopiques dans la zone 6-2 sont beaucoup plus modestes (facteur ~2).

En général, les distributions des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés sont proches bien que les zones enrichies par rapport à la moyenne des images soient plus visibles dans les images de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (image Sem62-OD-2.im par exemple). Les fortes valeurs

isotopiques ne semblent correspondre ni à des zones riches en carbone, ni à des zones riches en silicium.

Les Fig. 5.6. 2, Fig. 5.6. 3 et Fig. 5.6. 4 suivantes montrent la correspondance entre certaines images NanoSIMS et les images MEB en électrons rétrodiffusés pour les trois zones analysées. Etablir le lien entre les images des deux techniques dans un échantillon naturel à grain fin comme la matrice de Semarkona est parfois difficile. C'est pourquoi toutes les zones ne sont pas représentées sur les figures et un point d'interrogation indique les zones où des forts doutes subsistent.

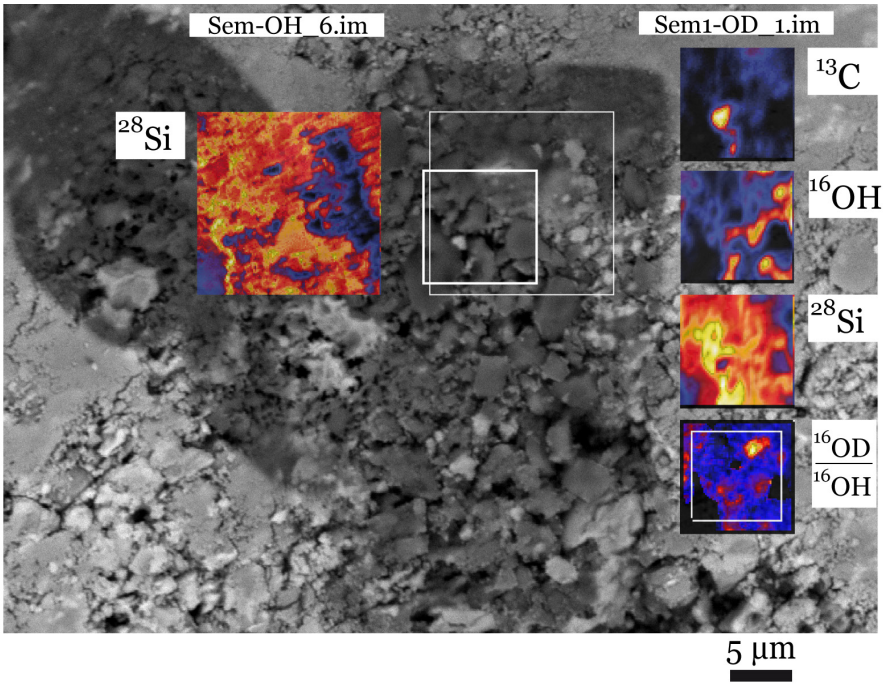


Fig. 5.6. 2. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants d'une des deux images de la zone 1 (images Sem-OH_6.im et Sem1-OD_1.im). Les carrés vides représentent la localisation des images NanoSIMS sur l'image MEB.

La comparaison des images NanoSIMS de 10 × 10 µm² et des images en électrons rétrodiffusés est délicate puisque les détails des images NanoSIMS sont de tailles équivalentes ou inférieures à la résolution spatiale des images MEB. La résolution spatiale des rayons X (poire d'interaction d'environ 3 µm de large) est trop élevée pour permettre d'identifier les différentes phases présentes. Le silicium présent dans la majeure partie des images NanoSIMS semble provenir de cristaux micrométriques ainsi que de plages à granulométrie sub-micrométrique (images Sem62-OD_2 et Sem51-OD_4 par exemple). Les ions OH^- proviennent plutôt des plages à faible granulométrie. Les « grains » à forte signal de $^{13}C^-$ ne sont pas identifiables. Les fortes valeurs isotopiques ne correspondent pas à une morphologie ou à un Z moyen particulier sur les images en électrons rétrodiffusés.

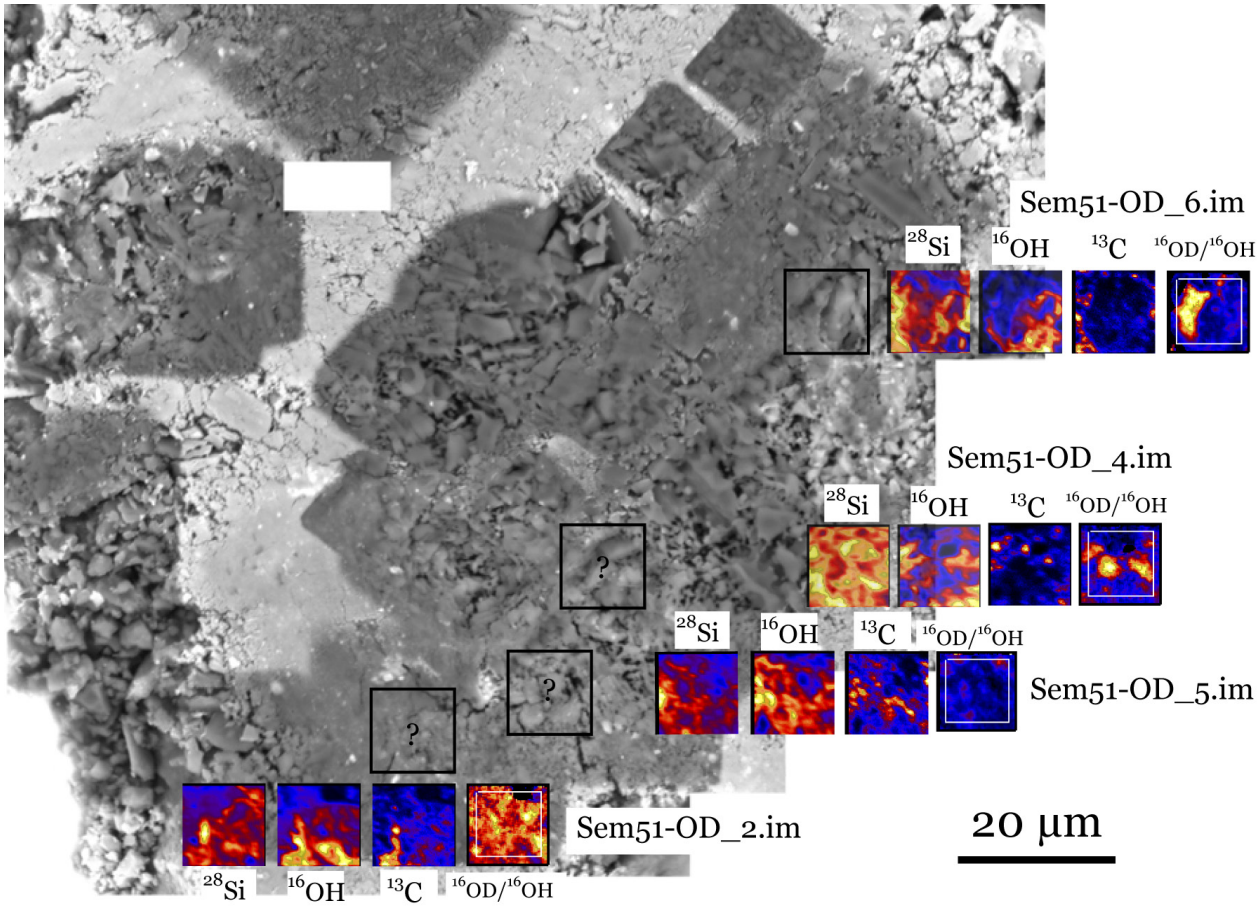


Fig. 5.6. 3. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants d'une des deux images de la zone 5-1 (images Sem51-OD_2,4,5,6). Les carrés vides représentent la localisation des images NanoSIMS sur l'image MEB.

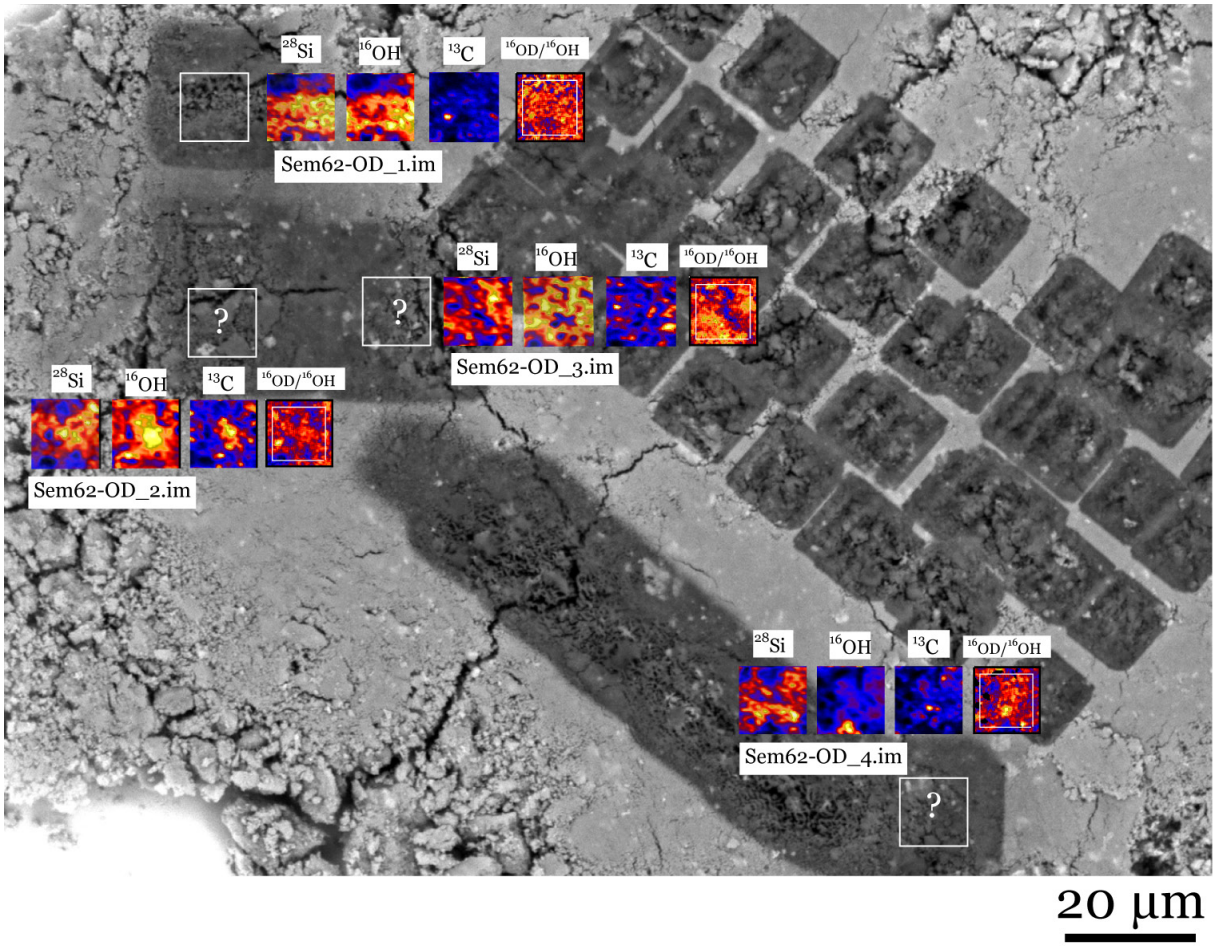


Fig. 5.6. 4. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants d'une des deux images de la zone6-2 (images Sem62-OD_1,2,3,4). Les carrés vides représentent la localisation des images NanoSIMS sur l'image MEB.

5.6.1.2. Mesures en Cs : intensités des ions H^-, $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{28}Si^-$

Le Tableau 5.6. 1 répertorie les intensités ioniques moyennes et la gamme de variation des moyennes des ROI de 25 × 25 pixels des analogues IOM et Montmorillonite et des analyses de la matrice de Semarkona. Les valeurs moyennes des éléments majeurs de chaque échantillon sont présentées en Fig. 5.6. 5.

Moyenne	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$
IOM	16897 ± 512	5.7 ± 0.1	936.3 ± 26.5	1342.3 ± 89.3	0.6 ± 0.04	385.2 ± 20.8
	(12436-24238)	(4.2-6.4)	(788-1164)	(975-3039)	(0.47-1.04)	(324-1019)
Mtm	1107 ± 82	0.18 ± 0.01	0.60 ± 0.04	778 ± 43	0.17 ± 0.01	3971 ±179
	(773-1895)	(0.1-0.3)	(0.3-0.8)	(500-1188)	(0.10-0.26)	(2768-5319)
Semarkona	1732 ± 169	0.90 ± 0.09	42.2 ± 8.7	2261.04 ± 277	1.5 ± 0.2	5825 ± 451
	(243-4174)	(0.08-2.31)	(2-225)	(440-7000)	(0.2-3.9)	(1832-13699)

Tableau 5.6. 1. Intensités ioniques moyennes, erreur sur la moyenne à σ1et valeurs minimum et maximum (en $c.s^{-1}.pA^{-1}$) des analogues et des images réalisées dans la matrice de Semarkona estimées à partir des ROI de 25 × 25 pixels dans les images où les mesures avec les deux champs magnétiques ont été réalisées.

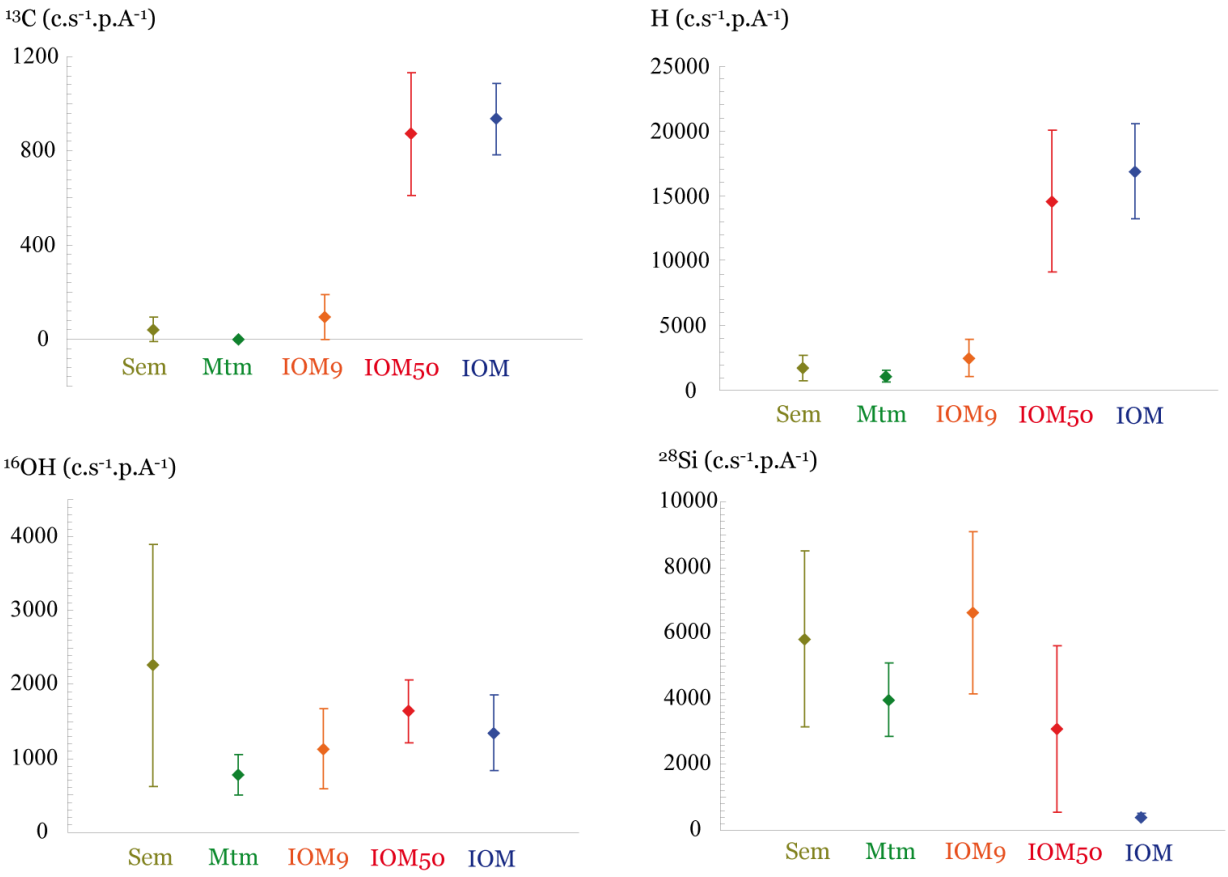


Fig. 5.6. 5. Valeurs moyennes des éléments majeurs pour les différents échantillons (IOM, Mtm, IOM50, IOM9 et Sem). La variabilité des mesures est illustrée par les barres d'erreur qui représentent l'écart-type à 1σ.

Les intensités des ions H^- et de $^{13}C^-$ dans la matrice de Semarkona sont comprises entre celles de la montmorillonite et celle du mélange IOM9. L'intensité du silicium est, en moyenne, plus forte que celle de la montmorillonite et très variable d'une ROI à l'autre. La gamme de variation est du même ordre que les gammes de variations des mélanges IOM50 et IOM9 et peut donc correspondre à des proportions variables de silicates dans les différentes ROI. Dans Semarkona, l'intensité d'$^{16}OH^-$ est en moyenne deux fois plus importante que celle de la montmorillonite et plus forte que les mélanges. Elle est aussi très variable d'une ROI à l'autre probablement parce que certaines ROI échantillonnent presque exclusivement les zones à fort signal de $^{16}OH^-$ observées sur les images. Sur le graphique du rapport $^{16}OH^-/H^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (Fig. 5.6. 6), on voit de nouveau que les valeurs obtenues dans la matrice de Semarkona se trouvent proches de celles du mélange IOM9. Les analyses de la matrice de Semarkona ont un $^{16}OH^-/H^-$ moyen plus élevé (égale à 1.27) que mélange IOM9 (0.48) et que la montmorillonite (0.70).

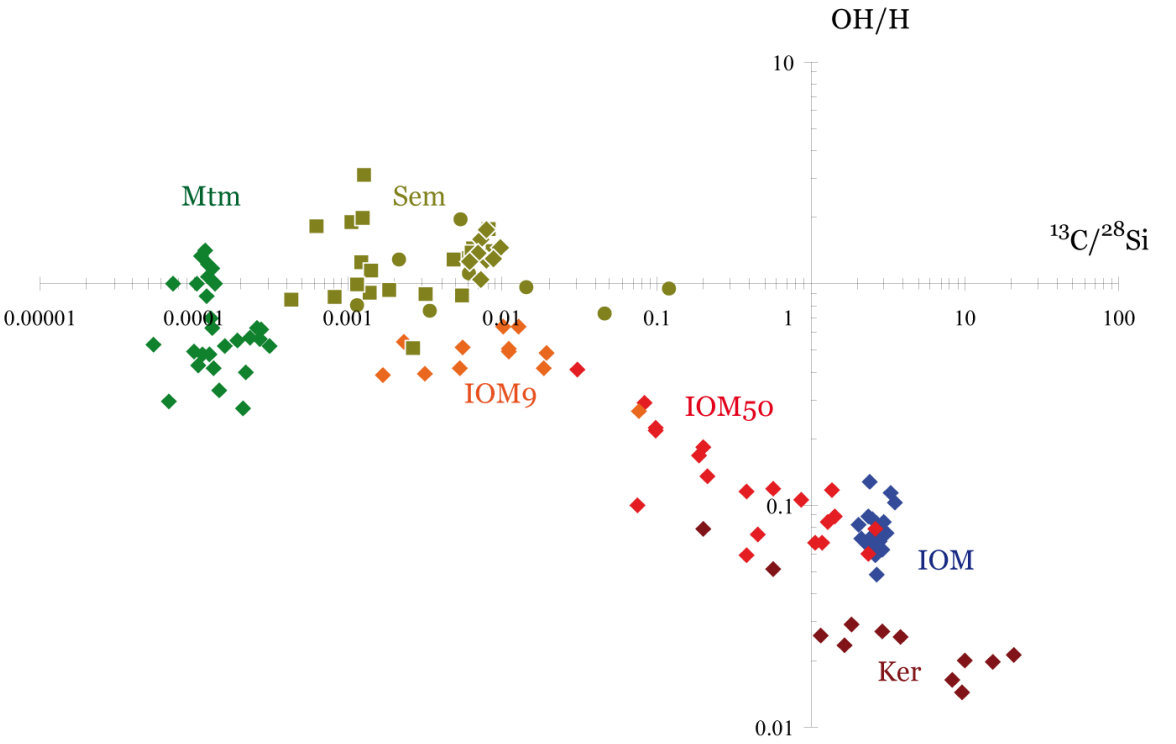


Fig. 5.6. 6. Relation entre les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ de la matrice de Semarkona comparée aux analogues (Mtm, IOM et Ker) et aux mélanges (IOM50 et IOM9). Données obtenues à partir de ROI de 25 × 25 pixels (4 ROI par images). Les trois zones analysées dans la matrice de Semarkona sont différenciées par des symboles ronds pour la zone 1, carrés pour 5-1 et losangiques pour la zone 6-2.

Le rapport $^{16}OH^-/H^-$ mesuré dans la matrice de Semarkona possède une gamme de variation similaire à celle de la montmorillonite et du mélange IOM50 (facteur 6 environ), tandis que le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$, comme pour le mélange IOM50, varie de plus de deux ordres de grandeur. Les trois zones analysées ne possèdent pas les mêmes variations : les rapports varient beaucoup pour la zone 5-1 et la zone 1 mais sont très semblables pour les 20 ROI de la zone 6-2.

5.6.1.3. Mesures en Cs : Rapports isotopiques de l'hydrogène

ROI 25 × 25 pixels

Les rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans la matrice de Semarkona sont jusqu'à 3 fois plus élevés que ceux de l'IOM de GRO95502 (Fig. 5.6. 7). Les ROI les plus enrichies en D^- et $^{16}OD^-$ correspondent à des rapports $^{13}C^-/^{28}Si^-$ faibles (de 0.001 environ), tandis que les rapports $^{13}C^-/^{28}Si^-$ élevés (0.01 à 0.1 environ) correspondent aux plus faibles valeurs isotopiques. Par contre, plusieurs ROI possèdent un faible rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ pour de faibles enrichissements en D^- et $^{16}OD^-$.

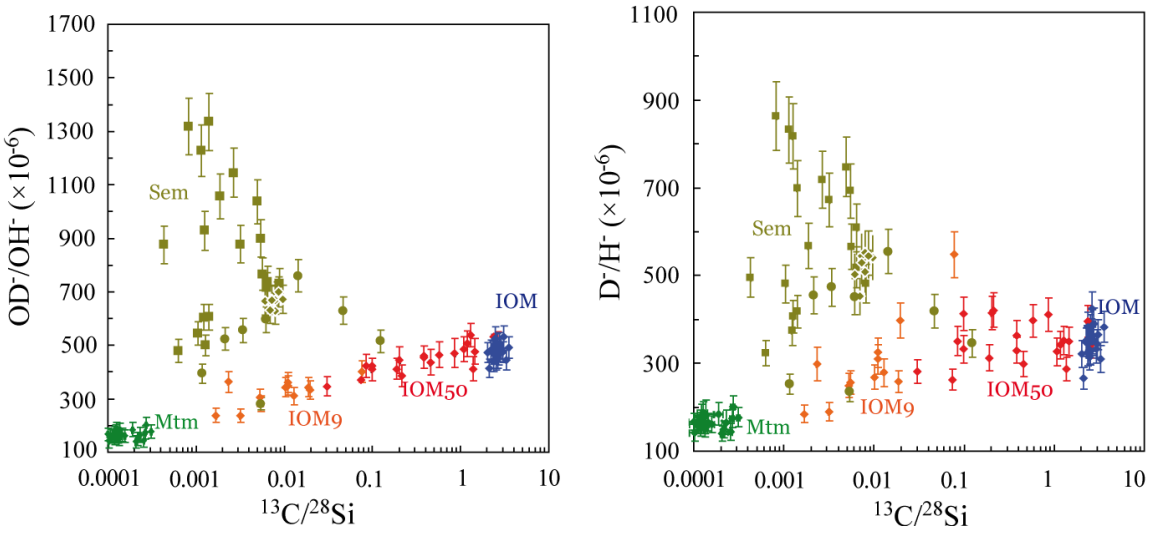


Fig. 5.6. 7. Relation entre les rapports isotopiques et le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ de Semarkona, des analogues (Mtm et IOM) et des mélanges (IOM50 et IOM9). Données obtenues à partir de ROI de 25 × 25 pixels (4 ROI par image). Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur statistique et de l'erreur de reproductibilité estimée sur les standards (1 et de la l'erreur due à la possible contribution de $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$ pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. Les trois zones analysées dans la matrice de Semarkona sont différenciées par des symboles ronds pour la zone 1, carrés pour 5-1 et losangiques pour la zone 6-2.

Les valeurs isotopiques mesurées dans la zones 6-2 varient très peu et sont contenues entre 453 ± 11 et 552 ± 15 × 10^{-6} pour D^-/H^- et 625 ± 32 et 813 ± 42 × 10^{-6} pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. La zone 1 possèdent les valeurs isotopiques les plus basses, jusqu'à 235 ± 8 × 10^{-6} pour D^-/H^- et 281 ± 15 × 10^{-6} pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. Les valeurs maximales obtenues pour cette zone correspondent aux valeurs obtenues pour la zone 6-2. La zones 5-1 contient les plus grosses variations ainsi que les valeurs isotopiques maximales : de 323 ± 13 à 863 ± 27 × 10^{-6} pour D^-/H^- et de 479 ± 26 à 1336 ± 72 × 10^{-6} pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. Les valeurs isotopiques maximales et minimales sont obtenues pour des ROI ayant des rapports $^{13}C^-/^{28}Si^-$ similaires. Dans la matrice de Semarkona, le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ est moins significatif que dans les mélanges à deux constituants du fait de la présence de différents minéraux silicatés.

Sur la Fig. 5.6. 8, on peut voir la correspondance entre les rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans la matrice de Semarkona. La droite de régression calculée à partir des mesures des analogues ainsi que les intervalles de prédictions à 95 % de confiance sont également représentés sur la figure.

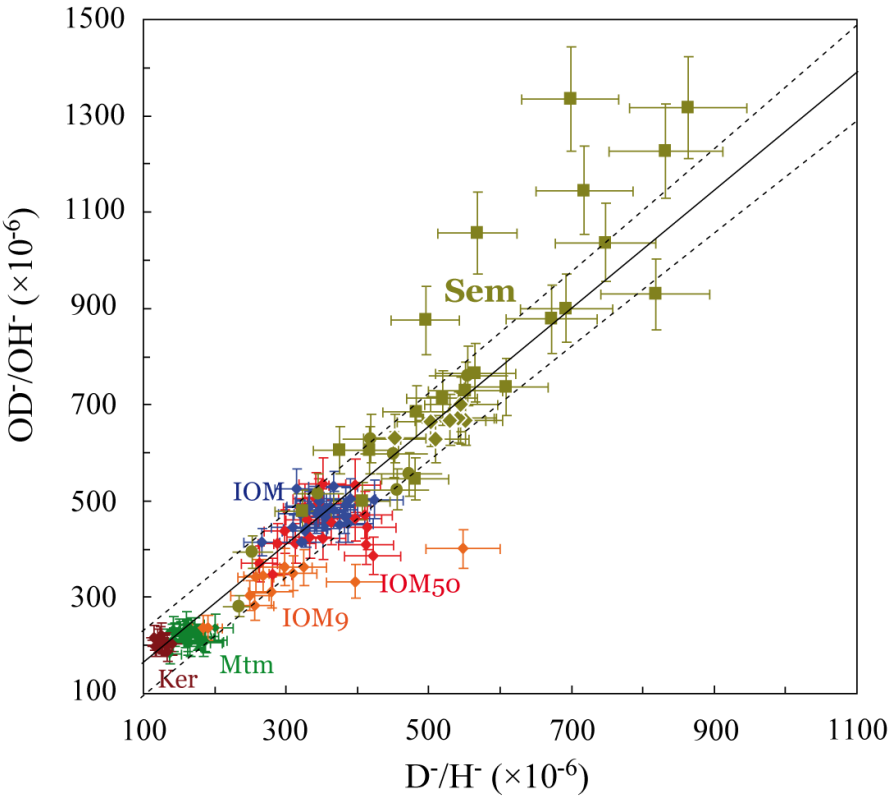


Fig. 5.6. 8. Evolution des rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans la matrice de Semarkona, dans les analogues (Mtm, IOM et Ker) et dans les mélanges (IOM50 et IOM9). Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur statistique à 1σ et de la l'incertitude dueà la possible con tribution de $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$ pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. La ligne noire est la droite de régression des analogues (Mtm, IOM et Ker). Les trois zones analysées dans la matrice de Semarkona sont différenciées par des symboles ronds pour la zone 1, carrés pour 5-1 et losangiques pour la zone 6-2. La droite de régression calculée à partir des points de l'IOM, du kérogène te de la montmorillonite est représentée par la droite noire et l'intervalle de prédiction à 95% de degré de confiance correspondant par les droites en pointillé.

Les valeurs isotopiques mesurées dans la matrice de Semarkona suivent globalement la droite de régression linéaire calculée à partir des mesures de l'IOM, du kérogène et de la montmorillonite. Les mesures de la zones 6-2 (losanges) ne forment pas de tendance claire, les points sont regroupés légèrement en dessous de la droite de régression. Les mesures de la zone 1 se répartissent de part et d'autre de la droite avec un facteur d'enrichissement en D^- et OD^- de ~2.7 et des points allant de (235 ± 76, 281 ± 15) à (555 ± 21, 760 ± 40). Les mesures de la zone 5-1 se répartissent également de part et d'autre de la droite avec un facteur d'enrichissement similaire à celui de la zone 1 (~2.7-2.8) mais des valeurs plus élevées. Pour les valeurs les plus élevées, certains points s'éloignent de la droite de régression des analogues : au moins six points sont singulièrement au-dessus de la droite (en dehors de l'intervalle de prédiction à 95%).

ROI définies à partir des particularités isotopiques de la matrice

Les distributions isotopiques des images NanoSIMS de la matrice de Semarkona, sont tantôt homogènes, tantôt avec de très fortes variations isotopiques. La figure suivante présente les histogrammes de distributions des pixels réalisés dans différentes images isotopiques (Fig. 5.6. 9). On observe des distributions quasi-gaussiennes (en vert), des

distributions bimodales (en bleu) ou des distributions très étalées en particuliers vers les valeurs isotopiques fortes (en rouge).

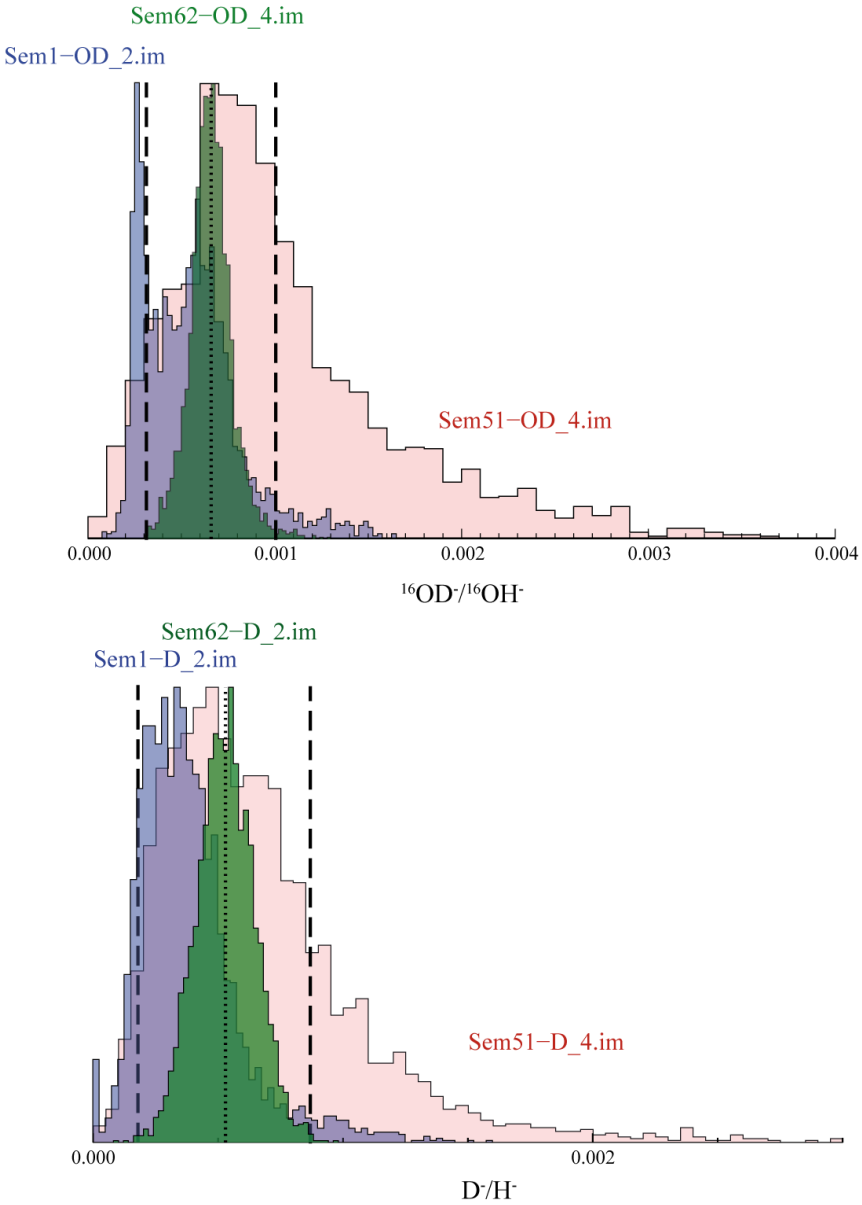


Fig. 5.6. 9. Histogramme de distribution des rapports isotopiques des pixels de différentes images NanoSIMS de la matrice de Semarkona. La distribution des images homogènes (image Sem62-D_2.im) permet de définir une moyenne (tirets fins) et des bornes (grands tirets) correspondant à 3 fois l'écart-type de cette distribution.

Nous avons défini les plages anormalement pauvres ou riches en D^- et $^{16}OD^-$ comme les plages dont les rapports isotopiques sont éloignés du rapport moyen des images homogènes (distribution verte) de plus de trois fois l'écart-type de cette distribution. Dans ces plages, on cherche ensuite des groupes de pixels ayant des rapports isotopiques identiques afin de minimiser les mélanges entre ces groupes et les pixels environnants.

Les valeurs des ROI isolées par cette méthode sont données dans l'annexe 5.Q et présentées dans la Fig. 5.6. 10 suivante.

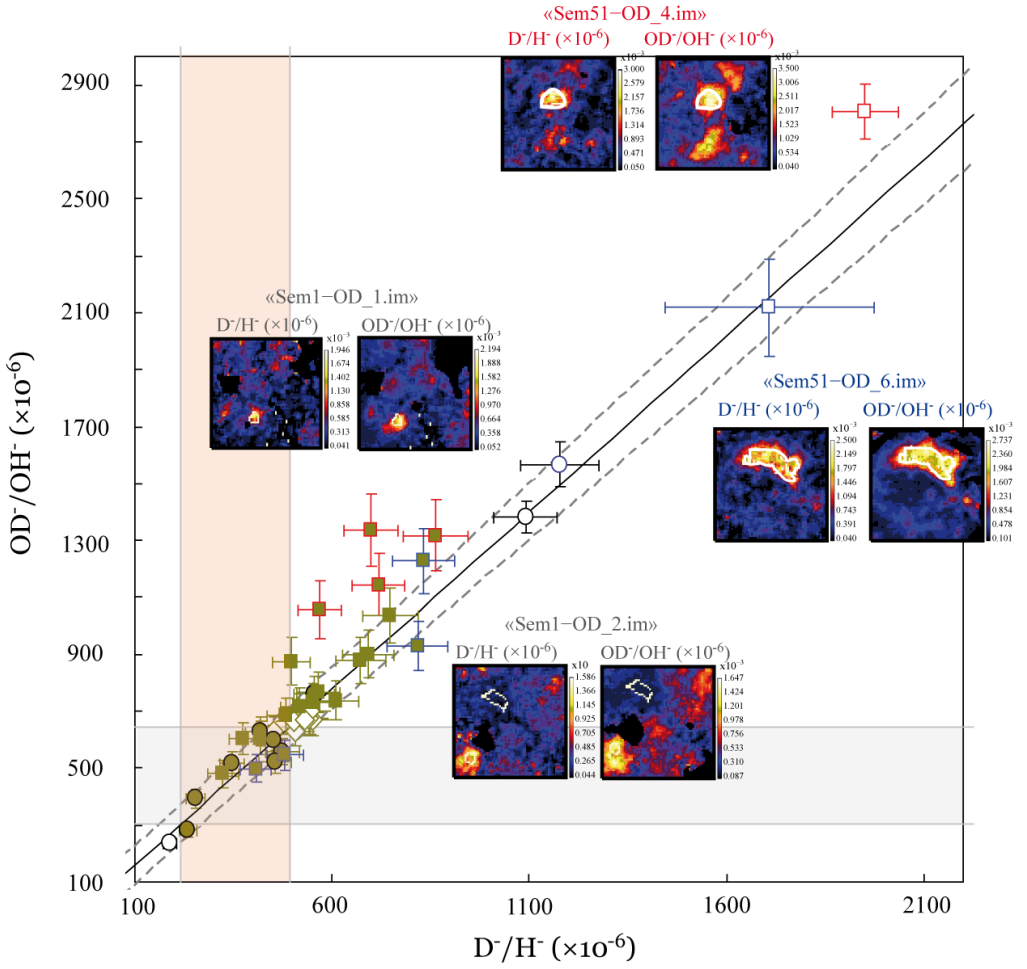


Fig. 5.6. 10. Evolution des rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans la matrice de Semarkona : à partir des ROI de 3.9 × 3.9 µm² (symboles pleins) et à partir des ROI isolées en fonctions des hétérogénéités isotopiques (symboles vides). Les images NanoSIMS où ces ROI ont été définies sont présentées sur la figure. Cette figure complète la Fig.5.6.8.

Les valeurs isotopiques des ROI sélectionnées dans la matrice de Semarkona s'étendent sur une très large gamme : de [189 ± 25] × 10^{-6} à [1951 ± 196] × 10^{-6} pour le rapport mesuré D^-/H^-, soit 11 000 ‰ de variation. Ces valeurs suivent globalement la droite de régression linéaire calculée à partir des mesures de l'IOM, du kérogène et de la montmorillonite : ils peuvent donc être considérés comme des constituants purs. Seul le point de rapports isotopiques maximaux se trouve au-dessus de l'intervalle de prédiction ; il peut correspondre à un mélange composé majoritairement de phyllosilicates riches en D^- et $^{16}OD^-$ et d'un peu de matière organique plus pauvre en D^- et $^{16}OD^-$.

La zone 6-2 (losanges) ne contient pas d'hétérogénéité isotopique significative. La zone 1 contient à la fois des plages riches et pauvres en D^- et $^{16}OD^-$: dans l'image « Sem-OD_2 », on observe une plage riche et une plage pauvre en D^- et $^{16}OD^-$ séparées seulement de quelques micromètres.

La zone 5-1 contient les plages les plus riches en deutérium. Ces plages s'étendent sur quelques micromètres carrés pour les plus grandes.

Artefacts concernant les fortes hétérogénéités en D^- et $^{16}OD^-$?

Compte tenu des fortes valeurs isotopiques obtenues dans la matrice de Semarkona, nous avons souhaité vérifier la possibilité d'une interférence sur l'ion $^{16}OD^-$ pour les zones de forts rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. Les fortes valeurs de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ par rapport aux valeurs de D^-/H^- pourraient être dues à la présence d'espèces ioniques de masse 18 interférant sur le pic de l'ion de $^{16}OD^-$. A notre connaissance, l'interférence la plus probable sur $^{16}OD^-$ est celle de l'ion $^{17}OH^-$ et elle contribue au maximum à 5% de son intensité (voir § 5.3.2.2). Pourtant, nous n'avons pas observé de forte intensité pour $^{17}OH^-$ au cours des mesures (les masses sont vérifiées avant chaque analyse) et les spectres de masse enregistrés pour la zones 5-1 ont tous un profil identique à celui présenté en Fig. 5.6. 11 : la forte proportion de l'ion $^{16}OD^-$ par rapport à l'ion $^{17}OH^-$ indique une très faible contribution maximale de ce dernier sur le signal total de $^{16}OD^-$.

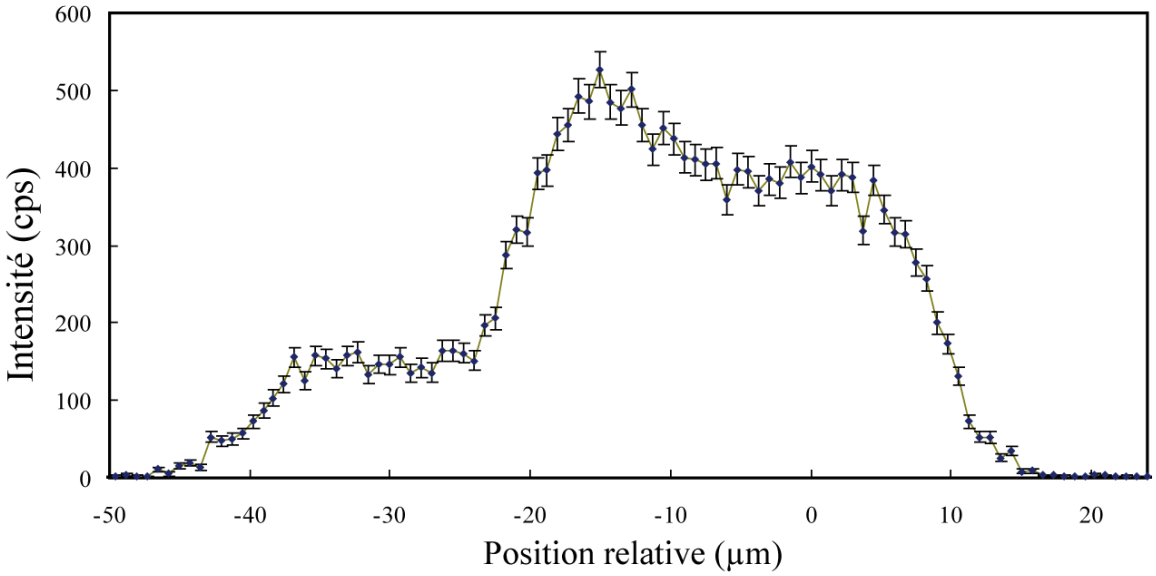


Fig. 5.6. 11. Spectre de masse autour de 18 a.m.u. réalisé avant une analyse de la zone 5-1 : l'intensité de $^{17}OH^-$ est deux fois plus faible que celle de $^{16}OD^-$.

Sur les images NanoSIMS correspondants aux valeurs isotopiques les plus élevées, certains « grains » de quelques micromètres sont très riches en $^{16}OD^-$ et en D^-. Comme il existe de fortes différences isotopiques entre ces grains et leur environnement, il est possible qu'un léger décalage entre dans le positionnement des ROI pour les deux rapports isotopiques[12] suffise à créer un écart à la droite dans le graphique de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-. Ce problème pourra être particulièrement prononcé pour les ROI de 3.9 × 3.9 µm² définies dans les images isotopiques très hétérogènes, par contre, son influence est très réduite dans les ROI sélectionnées en fonction des hétérogénéités isotopiques.

Sur les images ioniques des différents éléments analysés, nous n'avons pas observé de particularité permettant de différencier ces plages inorganiques riches en deutérium des phyllosilicates. Les intensités des ions $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ ne varient pas particulièrement dans ces grains, seul le $^{13}C^-$ diminue (cf. Fig. 5.6. 12). Les profils montrent également que les

[12] Comme les images de H^- et D^- et de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$ et $^{28}Si^-$ sont obtenues en deux temps, il faut ajuster la position des ROI manuellement pour s'assurer de la bonne correspondance entre les ROI de chaque image (voir § 5.3.2.3).

enrichissements isotopiques sont très localisés : les rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ varient de ~700 × 10^{-6} à 3000 ×10^{-6} sur moins de 2 µm.

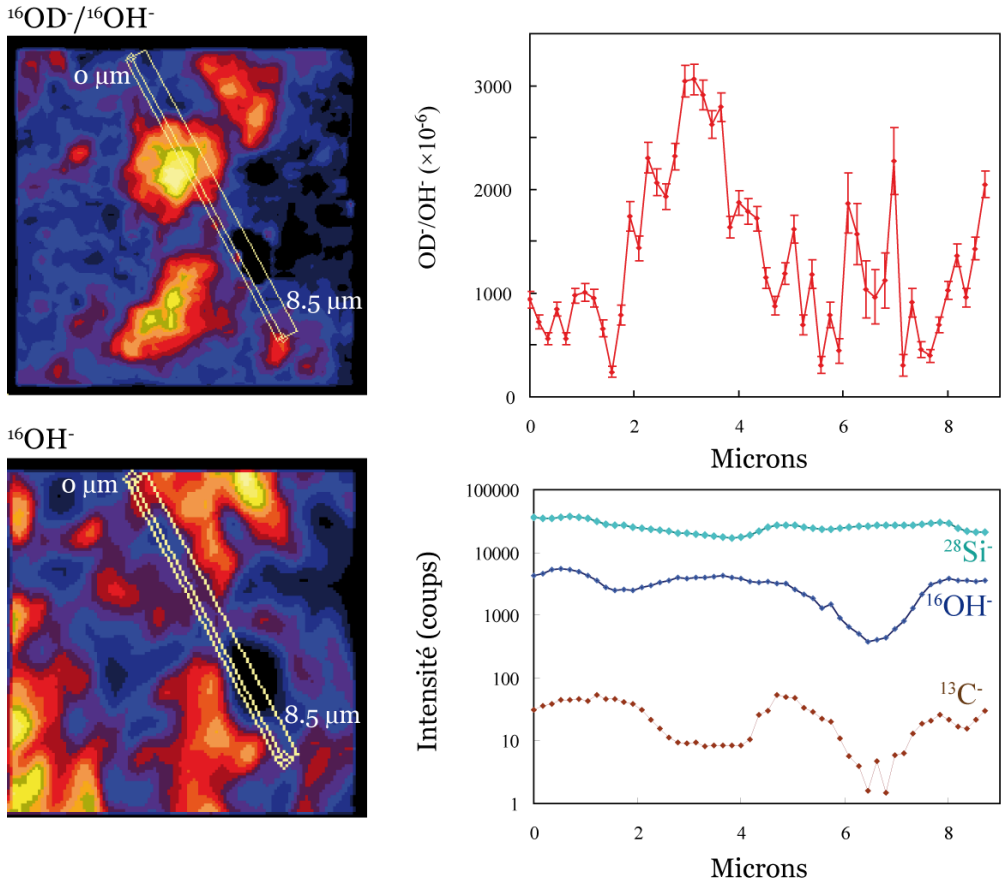


Fig. 5.6. 12. Evolution du rapport isotopique $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et des intensités ioniques de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ à travers une zone riche en deutérium de l'image 4. A l'endroit le plus enrichi en deutérium, le carbone est moins intense.

L'acquisition d'images dans la matrice de Semarkona permet d'une part, la sélection de ROI qui représentent des mélanges en proportions variables de matière organique et de phyllosilicates qui seront, par la suite, comparées aux hyperboles de mélange établies à partir des valeurs mesurées sur les analogues et, d'autre part, d'identifier et d'isoler les fortes hétérogénéités isotopiques dans la matrice afin de les comparer aux valeurs obtenues dans les constituants purs.

Dans la suite, les résultats des mesures en DUO sont brièvement décrits puis une interprétation de l'ensemble des mesures réalisées dans la matrice de Semarkona et présentées ci-dessus sera proposée à la lumière des observations réalisées dans les mélanges et les constituants purs.

5.6.1.4. Mesures en DUO

Les moyennes des mesures en DUO effectuées sur la matrice de Semarkona sont répertoriées dans le Tableau 5.6. 2 suivant (valeurs moyennes sur l'ensemble des mesures et pour les trois zones analysées). Les analyses effectuées en DUO sont réalisées dans les mêmes zones de matrice que les analyses en Cs.

	H^+ σ_μ (2 σ)	D^+/H^+	σ (1σ)	σ_μ (2 σ)	N
Mtm	45.6 ± 6.1	68×10^{-6}	13×10^{-6}	5.0	26
IOM	44.7 ± 3.9	239×10^{-6}	14×10^{-6}	9.5	9
Semarkona total :	56.7 ± 22.5	316×10^{-6}	129×10^{-6}	32.5	16
Z6-2	67.7 ± 4.5	278×10^{-6}	22×10^{-6}	9.7	5
Z1	70.4 ± 54.5	242×10^{-6}	144×10^{-6}	58.6	6
Z5-1	24.6 ± 25.1	441×10^{-6}	81×10^{-6}	36.2	5

Tableau 5.6. 2. Intensités ioniques moyennes (en $c.s^{-1}.pA^{-1}$) et rapports isotopiques de l'hydrogène moyens mesurés dans les analogues et la matrice de Semarkona, écart-types (σ), erreurs sur la moyenne (σ_μ) et nombres de mesures (N).

Les intensités ioniques moyennes de la matrice de Semarkona sont dans les gammes de celles mesurées dans l'IOM et la Montmorillonite : légèrement supérieures pour les analyses de la zone 6-2 et inférieures pour la zone 5-1. Il y a de fortes variations d'intensité entre les analyses de la zone 1 (de 13 à 134 $c.s^{-1}.pA^{-1}$).

Les valeurs isotopiques obtenues dans la matrice de Semarkona sont en moyenne supérieures aux valeurs mesurées dans l'IOM de GRO95502. Comme pour les mesures en Cs, les valeurs isotopiques les plus basses sont mesurées dans la zone 1 et les plus hautes dans la zone 5-1. Dans la zone 6-2, les valeurs isotopiques varient peu (14 % à 2σ) par rapport aux autres zones (37 % dans la zone 5 et 120% dans la zone 1).

Le rapport D^+/H^+ minimal mesuré (zone 1) de 71.3 ± 5.1 correspond aux valeurs mesurées pour la montmorillonite terrestre. Le D^+/H^+ maximal atteint 555.5 ± 15.8 (zone 5-1) soit ~2.3 fois le rapport mesuré dans l'IOM de GRO95502 et 8.2 fois le rapport mesuré dans la montmorillonite.

Bien que la zone 5-1 possède les plus faibles intensités d'H^+ et les plus forts rapports isotopiques, il n'y a pas de corrélation apparente entre intensité et rapports isotopique d'une analyse à l'autre.

Pour interpréter ces mesures, il faudra d'abord vérifier l'importance de la contribution de l'hydrogène provenant de la matière organique au H^+ total mesuré dans nos conditions de mesures avant de conclure quand à la nature des phases analysées en DUO. Toutefois, on remarque que le D^+/H^+ mesuré dans la zone 5-1 est plus élevé que celui de l'IOM et qu'il existe de fortes différences isotopiques d'une image à l'autre et d'une zone à l'autre.

5.6.2. Interprétation des résultats de la matrice de Semarkona

Nous avons vu qu'il est possible, dans un mélange simple de matière organique et de phyllosilicates ayant des compositions isotopiques distinctes, de déterminer quelle est la phase porteuse des enrichissements isotopiques et d'estimer les valeurs isotopiques des constituants du mélange si l'on connaît les proportions de mélange en un point donné. Dans le paragraphe suivant, les résultats obtenues dans la matrice de Semarkona et détaillés dans le § 5.6.1 sont comparés au modèle calculé. Cette comparaison montre qu'il

y a plus de deux constituants avec des D/H distincts dans la matrice de Semarkona et un modèle plus complexe est proposé. Les mesures réalisées avec le DUO sur les mêmes zones de matrice seront utilisées pour tester les hypothèses proposées.

5.6.2.1. Pré-requis à l'application du modèle aux mesures dans la matrice de Semarkona

Afin d'appliquer le modèle développé précédemment aux mesures réalisées dans la matrice de Semarkona, il est nécessaire de tenir compte de deux différences connues entre les analogues utilisés et les phases riches en hydrogène de la matrice de cette météorite.

La première est que la quantité d'hydrogène dans l'IOM de Semarkona (H/C= 0.476) est supérieure à celle de l'IOM de GRO95502 (0.253). On tiendra donc compte de cette différence en appliquant un facteur correctif de 0.476/0.253 = 1.881 aux intensités ioniques de H^- et $^{16}OH^-$ provenant de la matière organique. La correction sur l'intensité de $^{16}OH^-$ pour des faibles valeurs de x_{IOM} est conservée.

La seconde est liée au fait que la matrice de Semarkona possède des phases nominalement pauvres en hydrogène (fayalite, maghemite Fe_2O_3 ou silicate amorphes) qui couvrent une certaine surface de la zone analysée en chaque point impliquant que $x_{IOM} \neq 1\text{-}x_{phyllosilicates}$. On ne peut donc pas utiliser le paramètre x_{IOM} calculé à partir de l'intensité du carbone ni le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ pour estimer la proportion relative de chacune des phases porteuses d'hydrogène. Pour contourner ce problème, nous avons supposé que H et C dans la matrice proviennent uniquement des phyllosilicates et de la matière organique : on néglige l'hydrogène pouvant provenir des minéraux anhydres de la matrice et le carbone provenant des carbonates (rares et dont les intensités ioniques sont faibles). Comme les phyllosilicates ne contiennent pas de carbone, les rapports $^{13}C^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{16}OH^-$ dépendent directement des proportions relatives de chacune des phases porteuses d'hydrogène. Nous avons utilisé ces rapports pour remonter aux proportions de matière organique et de phyllosilicate. La figure suivante (Fig. 5.6. 13) permet de comparer les valeurs calculées et mesurées des rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- en fonction des rapports $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et $^{13}C^-/H^-$.

On peut voir sur les Fig. 5.6. 13 A et B une bonne correspondance entre les valeurs calculées et mesurées pour le mélange lorsque les rapports isotopiques sont exprimés en fonction des rapports $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et $^{13}C^-/H^-$. Sans la correction appliquée à l'intensité de $^{16}OH^-$ (Eq. 12), les points calculés pour les mélanges dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{16}OH^-$ s'aligneraient sur un segment reliant les valeurs des deux constituants du mélange (comme pour D^-/H^- en fonction de $^{13}C^-/H^-$).

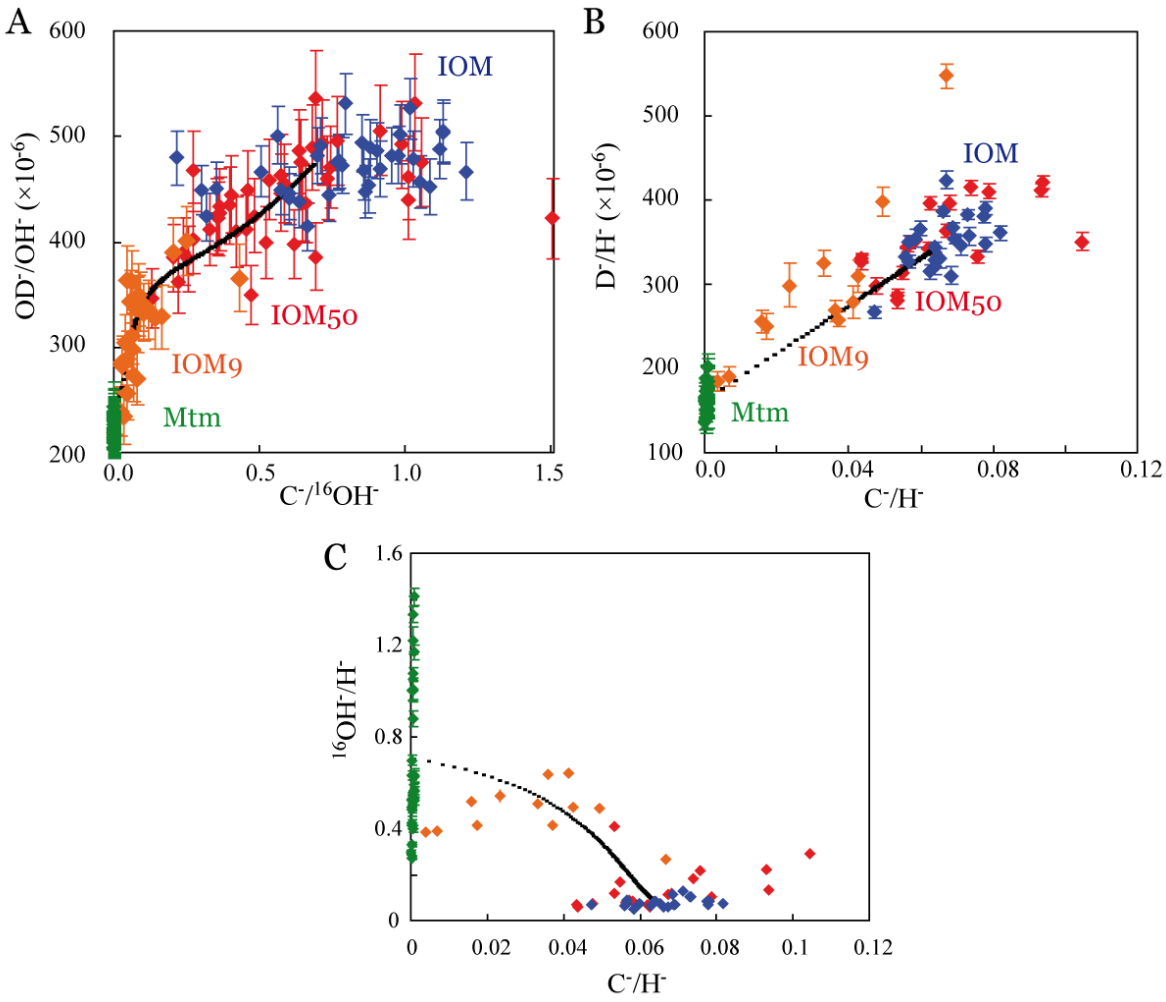


Fig. 5.6. 13. Evolution des rapports mesurés $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (A), D^-/H^- (B) et $^{16}OH^-/H^-$ (C) en fonction des rapports $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et $^{13}C^-/H^-$ dépendants des proportions de mélange entre phyllosilicates et la matière organique dans les analogues et les mélanges IOM50 et IOM9.

Les valeurs maximales obtenues pour le mélange IOM50 sont semblables (et parfois supérieures pour $^{13}C^-/H^-$) aux valeurs maximales pour l'IOM pure. Les valeurs minimales de $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et $^{13}C^-/H^-$ sont quasi-nulles et correspondent aux phyllosilicates purs. Les points du mélange IOM9 correspondent aux valeurs calculées pour des valeurs de $x_{IOM}' = x_{IOM}/(x_{IOM}+x_{phyllosil})$ basses (entre 0 et 0.3 pour la figure A et 0 à 0.45 pour la figure B). Les valeurs de $^{16}OH^-/H^-$ en fonction de $^{13}C^-/H^-$ mesurées (Fig. 5.6. 13 C) suivent la tendance des valeurs calculées bien que l'on observe une forte dispersion du rapport $^{16}OH^-/H^-$ dans la montmorillonite (le rapport de l'écart type sur la moyenne est de 46%). Le rapport $^{16}OH^-/H^-$ mesuré dans l'IOM reste néanmoins inférieur à toutes les valeurs obtenues dans la montmorillonite.

5.6.2.2. Comparaison du modèle à deux constituants aux valeurs mesurées dans la matrice de Semarkona

La figure suivante (Fig. 5.6. 14) présente les résultats obtenus à partir des ROI carrées de 3.9 × 3.9 µm² dans Semarkona. Ces ROI étant définies de façon systématique sur les images des zones de matrice, elles échantillonnent des mélanges en proportions variables

de matière organique et de phyllosilicates dont nous allons comparer les valeurs isotopiques mesurées aux valeurs calculées avec le modèle. Sur la figure, les zones orangées représentent la gamme de variation du D^-/H^- mesuré dans l'IOM de Semarkona. Les zones grises représentent la gamme de variation du $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ de l'IOM de Semarkona extrapolée à partir des mesures de D^-/H^- et de la relation entre $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans les constituants purs.

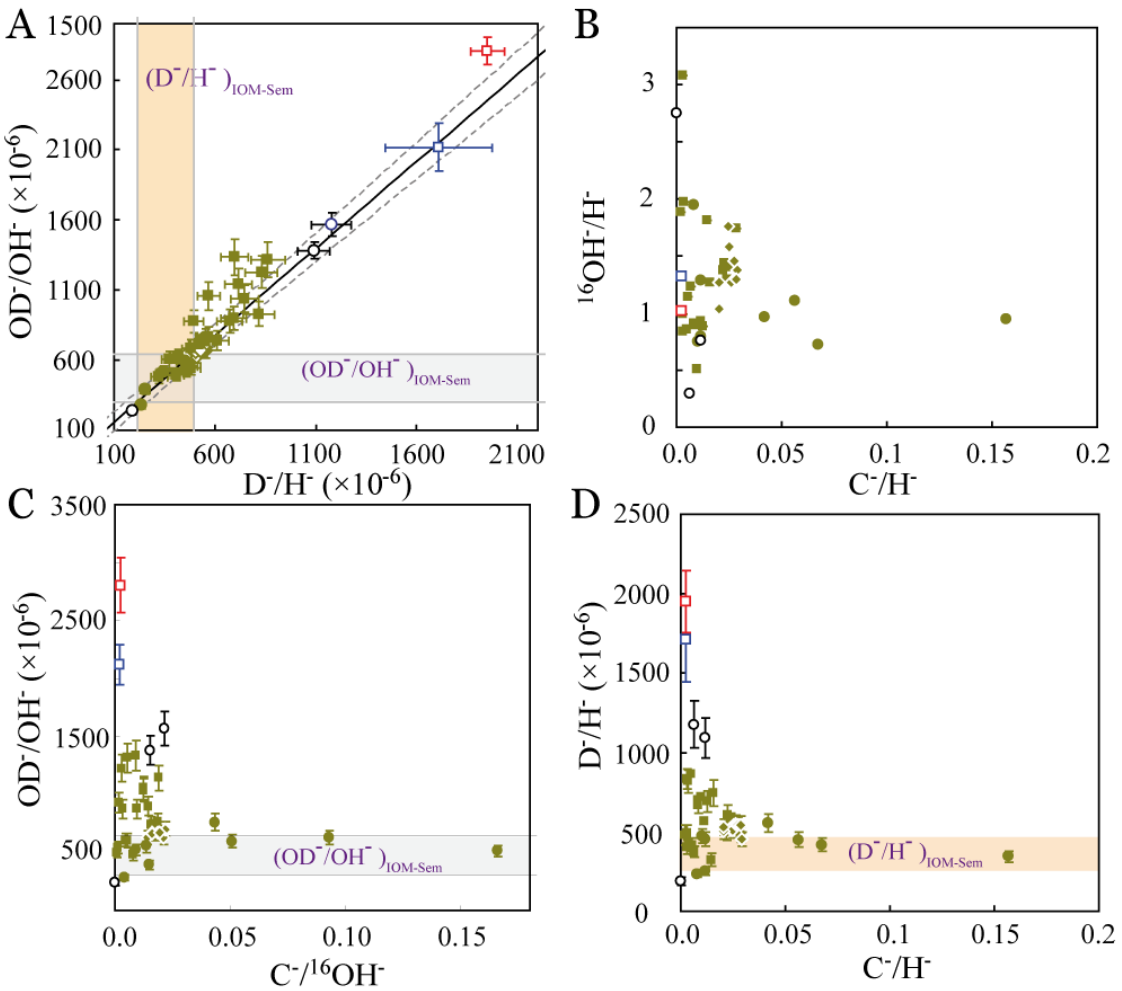


Fig. 5.6. 14. Valeurs mesurées dans la matrice de Semarkona : (A) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-, (B) $^{16}OH^-/H^-$ en fonction de $^{13}C^-/H^-$, (C) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et (D) D^-/H^- en fonction de $^{13}C^-/H^-$. Les trois zones analysées dans la matrice de Semarkona sont différenciées par des symboles ronds pour la zone 1, carrés pour 5-1 et losangiques pour la zone 6-2. Les barres d'erreur tiennent compte de l'erreur statistique et de reproductibilité à 1σ et de la l'incertitude due à la possible contribution de ^{17}OH sur ^{16}OD pour le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. Les zones orangées correspondent aux valeurs de D^-/H^- mesurées dans l'IOM de Semarkona (cf. chapitre 5) et les zones grises aux zones estimées pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ à partir de la correspondance entre D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ définie par les analogues.

La Fig. 5.6. 14 A est similaire à celle présentée dans la partie Résultats (les mesures des analogues et des mélanges ont été enlevées). Les mesures sont présentées en fonction des rapports $^{13}C^-/H^-$ ou $^{13}C^-/^{16}OH^-$. Le rapport $^{16}OH^-/H^-$ ne suit pas une tendance nette (Fig. 5.6. 14 B): les valeurs minimales et maximales obtenues pour le rapport $^{16}OH^-/H^-$ sont toutes deux obtenues pour des faibles valeurs de $^{13}C^-/H^-$. En comparant ces figures aux précédentes (Fig. 5.6. 14 A et B), on observe que les $^{13}C^-/^{16}OH^-$ obtenus pour les points de

la matrice de Semarkona sont petits par rapports à ceux de l'IOM. Par contre, la zone 1 de la matrice de Semarkona contient des points dont les $^{13}C^-/H^-$ sont égaux ou supérieurs aux $^{13}C^-/H^-$ obtenus dans l'IOM pure. Ces points ne peuvent pas être expliqués par le modèle et le point le plus extrême ($^{13}C^-/H^- > 0.1$) ne sera pas reporté par la suite pour plus de clarté dans la représentation. Ce point extrême peut être un grain de matière organique graphitique. Les 3 points de $^{13}C^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{16}OH^-$ les plus élevés possèdent des rapports isotopique correspondant à ceux mesurés dans l'IOM de Semarkona (zones orangées et grises).

Les graphiques de la Fig. 5.6. 14 mènent à une remarque importante : les valeurs isotopiques maximales et minimales sont obtenues pour des valeurs faibles et identiques de $^{13}C^-/H^-$ ou $^{13}C^-/^{16}OH^-$ tandis qu'une gamme plus étroite de valeurs isotopiques (correspondant aux valeurs mesurées dans l'IOM) est obtenue dans les ROI ayant les rapports $^{13}C^-/H^-$ ou $^{13}C^-/^{16}OH^-$ les plus élevés. Il semble donc y avoir une gamme assez étroite de valeur pour la matière organique et au moins deux valeurs isotopiques distinctes correspondant à des phases non-carbonées pouvant être des phyllosilicates. De plus, certaines ROI de la zone 5-1 possèdent des valeurs isotopiques de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ significativement au dessus de la droite définie à partir des analogues tandis que tous les autres points de Semarkona suivent cette droite (Fig. 5.6. 14 A). La présence de points au dessus de la droite de régression calculée à partir des analogues peut être interprétée comme un mélange matière organique – phyllosilicates, dans lequel les phyllosilicates constituent le composant le plus riche en deutérium. Le positionnement des autres points le long de la droite de régression indiquent soit, que ces points sont composés de constituants purs, soit que ces points correspondent à des mélanges de constituants de rapports isotopiques proches.

Après l'observation des figures précédentes, il est prévisible qu'un modèle de mélange simple à deux composants ne soit pas suffisant pour expliquer les mesures obtenues dans la matrice de Semarkona. Il est donc nécessaire, de voir si l'on peut décrire les valeurs obtenues par un modèle à trois composants dont le domaine de variation serait délimité par des courbes de mélanges des trois composants pris deux à deux (cf. schéma Fig. 5.6. 15). Dans un cas identique à celui décrit par la figure ci-dessous, il sera difficile de différencier, pour les points ne contenant pas de matière organique, un mélange entre deux constituants inorganiques de D/H différents (comme le mélange C2-C3) et un constituant inorganique unique de D/H variable.

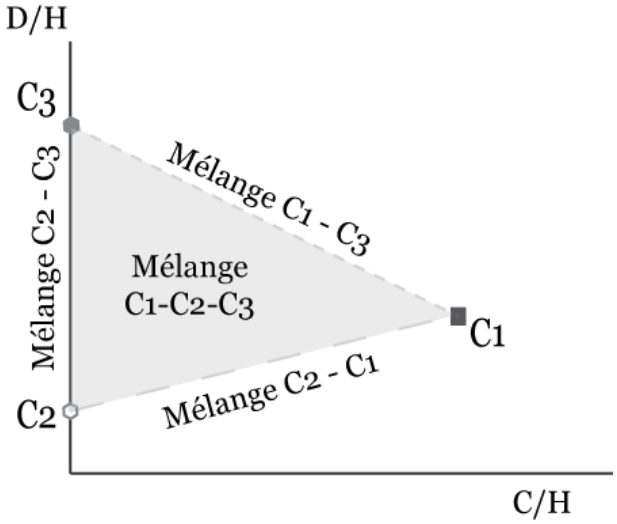


Fig. 5.6. 15. Schéma du mélange à trois composants dans le diagramme de D/H en fonction de C/H: les mélanges des trois composants C1, C2 et C3 appartiennent au domaine délimité par les droites de mélange des composants pris deux à deux.

5.6.2.3. Comparaison des valeurs mesurées aux valeurs calculées

Nous disposons des valeurs isotopiques et élémentaires de 36 ROI carrées de 3.9 × 3.9 µm² provenant de 3 zones différentes de la matrice de Semarkona ainsi que des valeurs correspondant aux anomalies isotopiques identifiées au sein des images (5 ROI).

Dans l'hypothèse où toutes ces valeurs sont expliquées par un modèle de mélange à trois constituants, les valeurs les plus extrêmes, c'est-à-dire, les plus riches ou pauvres en D et de rapports $^{13}C^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{16}OH^-$ maximaux et minimaux sont les valeurs qui se rapprochent le plus de celles des constituants purs.

Les ROI les plus riches en carbone appartiennent au domaine de variation du D^-/H^- (et, par extension du $^{16}OD^-/^{16}OH^-$) de l'IOM de Semarkona. On fera donc l'hypothèse, par la suite, que le domaine de variation du D^-/H^- de l'IOM de Semarkona est représentatif des valeurs prises par la matière organique de la matrice et on utilisera comme valeur de la matière organique, la moyenne mesurée dans l'IOM isolée de Semarkona (Chapitre 4) correspondant au coefficient α égal à 1.23.

On peut ainsi estimer des valeurs de β permettant de faire passer la courbe calculée par les points de rapports isotopiques les plus extrêmes : les ROI sélectionnées selon les hétérogénéités isotopiques.

La figure suivante (Fig. 5.6. 15) présente les résultats de cette comparaison. Les courbes de mélange sont corrigées de l'effet observé pour $^{16}OH^-$ sur le mélange IOM9 (équation 12).

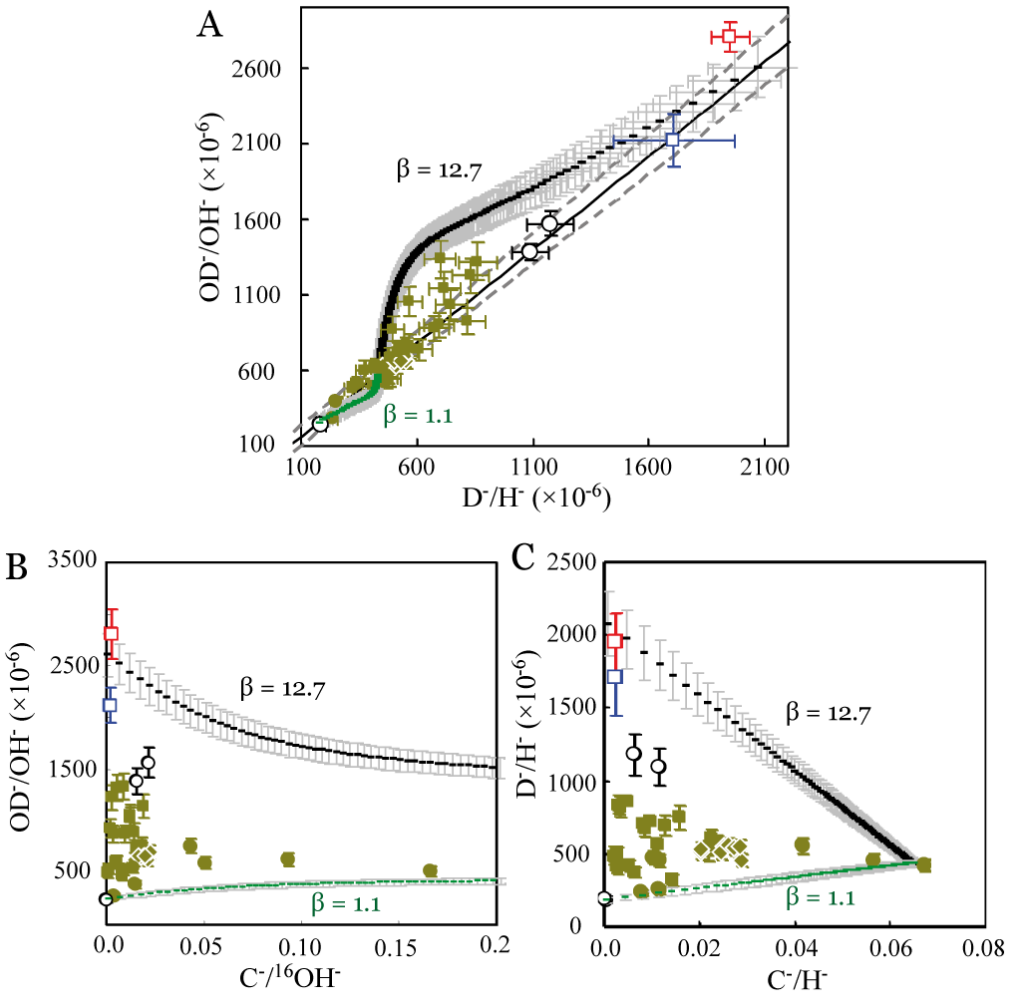


Fig. 5.6. 16. Modèle et valeurs mesurées dans la matrice de Semarkona : (A) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-, (B) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et (C) D^-/H^- en fonction de $^{13}C^-/H^-$. Les courbes noires et vertes représentent les valeurs calculées en imposant les valeurs isotopiques maximales et minimales des ROI sélectionnées en fonction des hétérogénéités isotopiques des images ; respectivement β = 12.7 et β = 1.1.

(1) Lorsque l'on attribue les valeurs isotopiques les plus élevées mesurées sur les ROI sélectionnées en fonction des hétérogénéités isotopiques (β = 12.7, courbes noires) au pole inorganique du modèle à deux constituants: les valeurs prises par les ROI carrées de 3.9 × 3.9 µm² de la zone 5-1 sortant de l'intervalle de confiance sont comprises entre la courbe de mélange et la droite de régression calculée sur les constituants purs. Le modèle permet donc d'interpréter ces points comme des mélanges de phyllosilicates ayant des valeurs proches de celles des ROI isolées riches en D et de matière organique de D/H proche du D/H moyen de l'IOM isolée. Notons qu'une valeur supérieure à 1.5 pour le coefficient α ne permet plus d'englober tous les points sortant de la droite de régression.

(2) Lorsque l'on attribue les valeurs isotopiques les plus basses mesurées sur les ROI sélectionnées en fonction des hétérogénéités isotopiques (β = 1.1, courbes vertes) au pole inorganique du modèle à deux constituants: le modèle s'écarte peu de la droite de régression calculée sur les composants purs dans le graphique du rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-. Il est alors délicat de différencier mélanges et composants purs pour ces gammes de valeurs isotopiques.

Dans les trois graphiques de la Fig. 5.6. 15, les points mesurés dans la matrice de Semarkona peuvent être interprétés comme des mélanges en proportions variables de matière organique ayant une composition isotopique proche de celle mesurée dans l'IOM pure et de phases inorganiques (probablement phyllosilicates) aux compositions isotopiques très variables. Des rapports D/H très différents sont d'ailleurs observés pour les phases inorganiques à l'échelle de quelques micromètres au sein des images isotopiques.

5.6.2.4. Corrections des valeurs isotopiques mesurées dans la matrice de Semarkona

Les droites de calibration définies au § 5.5.3.2 sont utilisées pour corriger les valeurs isotopiques obtenues pour les phases pures de la matrice de Semarkona.

Les valeurs isotopiques de l'IOM de Semarkona (Chapitre 4) correspondent aux valeurs permettant d'interpréter les mesures réalisées dans la matrice comme des mélanges de matière organique et de phyllosilicates et d'expliquer les mesures sortant de la droite de calibration. Le D/H de l'IOM de Semarkona est compris entre 407×10^{-6} et 1030×10^{-6} ($D/H = [570 \pm 125] \times 10^{-6}$ en moyenne).

La correction du rapport D/H des phyllosilicates est obtenue en utilisant la droite de calibration des phyllosilicates de pente 0.522 ± 0.064 et d'ordonnée à l'origine $[88 \pm 11] \times 10^{-6}$. Les coefficients de cette droite sont calculés à partir d'une régression linéaire sur les moyennes des mesures effectuées dans les constituants purs en tenant compte des erreurs sur la moyenne de ces points. L'erreur sur chaque point mesuré dans la matrice de Semarkona tient compte de l'erreur statistique et de l'erreur de reproductibilité estimée à partir des constituants purs.

Toutes les erreurs sur les rapports D/H corrigés de Semarkona données par la suite tiennent compte des erreurs relatives aux mesures individuelles (statistique, reproductibilité) ainsi que des erreurs sur les paramètres des droites de calibration. Rappelons que deux hypothèses ont été formulées afin d'obtenir la droite de calibration des phyllosilicates, du fait que nous ne disposons pas de standard de phyllosilicate riche en deutérium : le pourcentage de contamination des phyllosilicates est identique à celui des IOM et que cette contamination a un D/H terrestre.

Le tableau suivant répertorie les valeurs isotopiques obtenues dans les ROI sélectionnées en fonction des hétérogénéités isotopiques (Tableau 5.6. 3).

Image	D/H ± Erreur ($\times 10^{-6}$)	δD ± Erreur
Sem-51_6	3110 ± 633	18 900 ‰ ± 4100 ‰
Sem-51_4	3570 ± 577	22 000 ‰ ± 3700 ‰
Sem1_2	194 ± 57	250 ‰ ± 370 ‰
Sem1_2	1920 ± 339	11 300 ‰ ± 2200 ‰
Sem1_1	2090 ± 379	12 400 ‰ ± 2400 ‰

Tableau 5.6. 3. Rapports isotopiques D/H corrigés des phyllosilicates isolés dans la matrice de Semarkona.

Les valeurs isotopiques les plus extrêmes des phyllosilicates se répartissent entre 194 × 10^{-6} et 3570 × 10^{-6} et varient de près d'un facteur 20 au sein de la matrice de Semarkona. De plus, une frontière relativement nette sépare les ROI isolées du reste de l'image indiquant la forte hétérogénéité de ces phyllosilicates à l'échelle micrométrique dans la matrice.

Malgré les fortes variations locales du D/H des phyllosilicates, la matière organique de la matrice de Semarkona semble, elle, ne pas présenter d'hétérogénéités comparables.

La mesure du D/H des phyllosilicates en DUO permet de vérifier certaines des observations précédentes.

5.6.3. Interprétation des résultats de Semarkona mesurés en DUO

5.6.3.1. Contribution de l'hydrogène organique dans la matrice de Semarkona

La contribution de l'hydrogène provenant de la matière organique lors des mesures en DUO est fonction de la fraction surfacique de matière organique x_{IOM} (cf. § 5.5.4). Nous ne disposons pas de cette valeur pour chaque analyse. Pour estimer le pourcentage surfacique dans les différentes zones de matrice de Semarkona, nous utilisons les mesures effectuées en Cs (cf. paragraphe précédent). Ces estimations sont référencées dans le Tableau 5.6. 4.

	ROI 3.9 × 3.9 µm²			**ROI 7.8 × 7.8 µm²**		
	x_{IOM} Moyen	x_{IOM} Min	x_{IOM} Max	x_{IOM} Moyen	x_{IOM} Min	x_{IOM} Max
IOM50	92 ± 4 %	24 %	139 %	93 ± 7 %	54 %	114 %
IOM9	9 ± 2 %	0.5 %	37 %	10 ± 2 %	6 %	21 %
Semarkona	4 ± 1 %	0.1 %	24 %	4 ± 1 %	0.2 %	13.5 %

Tableau 5.6. 4. Fraction surfacique d'IOM dans les mélanges IOM-Montmorillonite et dans la matrice de Semarkona. Les erreurs sur la moyenne sont données à 1σ (68% de confiance).

Les mélanges IOM50 et IOM9 possèdent une fraction surfacique moyenne d'IOM de l'ordre de 90 et 10 % respectivement. La taille des ROI sélectionnées est proche de celle des grains d'IOM et de Mtm se trouvant dans ces mélanges : il est possible d'avoir des ROI constituées que d'un seul des deux constituants. De plus, l'IOM est relativement hétérogène. Ces deux observations peuvent expliquer les x_{IOM} supérieurs à 100% mesurés pour certaines ROI du mélange IOM50.

Dans la matrice de Semarkona, la fraction surfacique d'IOM (x_{IOM}) est estimée à 4 % en moyenne et peut atteindre localement 24 % si on considère des zones de 3.9 × 3.9 µm² ou 13.5 % lorsqu'on considère des zones de 7.8 × 7.8 µm². Pour les analyses en DUO, les ions sont collectés sur des zones de tailles intermédiaires (6.5 × 6.5 µm²). Les trois zones de matrices analysées n'ont pas la même valeur moyenne : on obtient 2.8 ± 0.7 % pour la zone 6-2, 8.2 ± 3.4 % pour la zone 1 et 1.2 ± 0.3 % pour la zone 5-1.

Considérons une fraction d'IOM de 4 % et la formule (3) du paragraphe précédent rappelée ci-dessous :

$$\%H^{+}_{IOM} = \frac{A \times \left\langle H^{+}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM}}{A \times \left\langle H^{+}_{IOM} \right\rangle \times x_{IOM} + \left\langle H^{+}_{Mtm} \right\rangle \times (1 - x_{IOM})} = \frac{A \times x_{IOM}}{(A-1) \times x_{IOM} + 1}$$

Le facteur A, qui tient compte de la quantité relative d'hydrogène dans l'IOM de Semarkona et de GRO95502, est égal à 1.88 d'après les données d'Alexander et al. (2007). Ainsi on peut calculer la valeur moyenne du pourcentage d'hydrogène provenant de la matière organique dans les mesures en DUO. Ce pourcentage est de 7.2 %. Cette valeur correspond à la valeur maximale obtenue par Deloule et Robert (1995). Dans le cas le plus extrême (x_{IOM} = 24 %), 37 % de l'hydrogène mesuré provient de la matière organique.

D'après nos calculs, l'hydrogène mesuré en DUO dans la matrice provient pour 7 % en moyenne de la matière organique. Ainsi le D^+/H^+ moyen mesuré dans la matrice de Semarkona est proche de celui des phyllosilicates. La zone de matrice, analysée en Cs, où la quantité de carbone est la plus importante est la zone 1 ; deux ROI de 3.9 × 3.9 µm² possèdent des fractions de matière organique supérieure à 20 %. Si les analyses en Duo ont été faites dans deux zones si riches en IOM, les valeurs de D^+/H^+ mesurés correspondent à un mélange d'hydrogène provenant de l'IOM et des phyllosilicates.

Dans la zone 5-1, où la valeur moyenne de x_{IOM} est la plus basse et où la valeur maximale pour x_{IOM} est de 4.8 %, la contribution moyenne de l'hydrogène organique est de 2.2 % (au maximum de 8.6 %). La zone 5-1 est également celle où l'on mesure les plus forts enrichissements en deutérium avec le D^+/H^+ mesuré maximum de 556 ± 16 × 10^{-6}. Il semble donc que les enrichissements en D ne soient pas liés à la présence de matière organique.

5.6.3.2. Correction des valeurs isotopiques obtenues

Les rapports D^-/H^- des IOM mesurées en Cs ne sont pas proportionnels aux valeurs de référence mais passent par une droite d'ordonnée à l'origine non nulle. La présence d'une ordonnée à l'origine non nulle est vraisemblablement la conséquence d'une contamination systématique des échantillons. Comme nous avons mesuré, durant la session en DUO, deux matières organiques de composition connue (Ker et IOM), nous avons pu mettre en évidence le même type de phénomène sur les mesures de D^+/H^+ en DUO.

A partir des valeurs de D^+/H^+ mesurées pour l'IOM et le Ker et des valeurs de référence de ces échantillons, on calcule les coordonnées de la pente 0.289 ± 1×10^{-5} et de l'ordonnée à l'origine [45.6 ± 15.8] × 10^{-6} (cf. Fig. 5.6. 17). Comme détaillé dans le chapitre 5, on peut en déduire le pourcentage de contamination x_c = 53 ± 21 % et le coefficient de fractionnement de masse instrumental 0.61 ± 0.24 (si il n'y avait pas de contamination) dans l'hypothèse d'une contamination terrestre (D/H = 142 × 10^{-6}) subissant le même fractionnement de masse instrumental que l'hydrogène des échantillons.

Comme pour les mesures en Cs, nous ne disposons que d'un unique échantillon de phyllosilicate et il faut faire des hypothèses pour déterminer les coordonnées d'une droite de calibration tenant compte de la contamination pour corriger les phyllosilicates de la matrice de Semarkona. Comme pour les mesures de Cs, nous avons supposé le D/H de la contamination terrestre (D/H = 142 × 10^{-6}) et que ce D/H subit le même fractionnement de masse instrumental dans la machine que celui de la montmorillonite. Par analogie à la matière organique mesurée dans les mêmes conditions, on suppose que la contamination contribue au signal total de x_c=53 ± 21 %. La valeur de α_{IMF} est alors de 0.48 ± 0.03 pour la montmorillonite et la contamination. On détermine alors les valeurs des paramètres de la droite de calibration des phyllosilicates : pente de 0.23 ± 0.09 et ordonnée à l'origine de [35 ± 14] × 10^{-6} (cf. Fig. 5.6. 17).

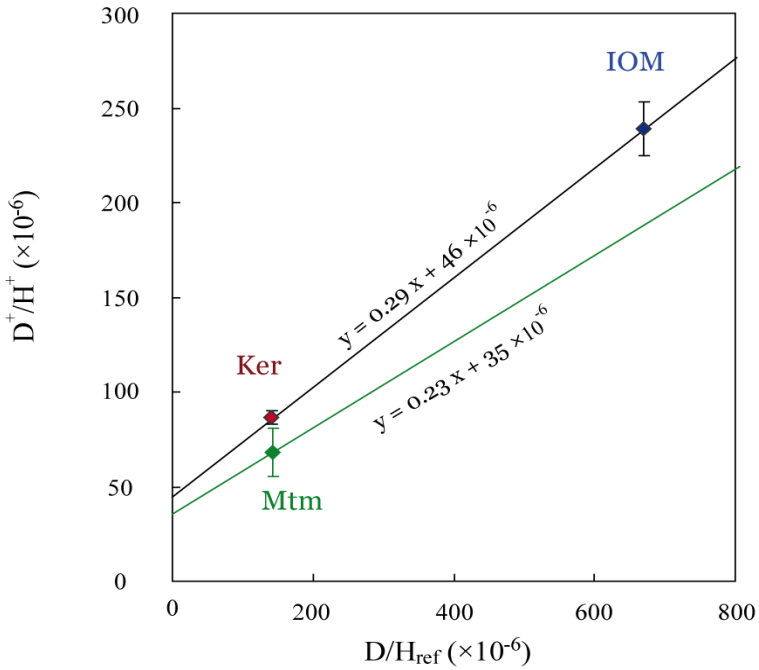


Fig. 5.6. 17. Droite de régression calculée à partir de la moyenne du D^+/H^+ mesuré et de référence pour les analogues : kérogène et IOM (trait plein noir) et droite des phyllosilicates dont les paramètres dépendent de la mesure de la montmorillonite en supposant le même pourcentage de contamination que pour les matières organiques (tirets gris).

Le Tableau 5.6. 5 ci-dessous répertorie les valeurs de D/H corrigées en utilisant la droite de calibration des phyllosilicates établie ci-dessus. Deloule et al. (1991) ont montré qu'il existe une dépendance entre le coefficient de fractionnement instrumental du D/H et la composition chimique des silicates (rapport Mg/Mg+Fe). Cet effet peut induire un biais systématique sur le D/H pouvant aller jusqu'à 25%. Comme ne disposons pas de la calibration adéquate, nous ne tenons pas compte de ce biais dans le calcul des D/H du tableau suivant. Il reste néanmoins bien inférieur aux biais liés à la contamination sur les échantillons riches en D : la correction de l'IOM de GRO95502 par le kérogène de D/H terrestre donnait [390 ± 25] × 10^{-6} au lieu de 669 × 10^{-6} dans l'article de Alexander et al. 2007 soit une différence de 1800 ‰.

Ainsi comme l'avait montré Deloule et Robert (1995) : les phyllosilicates de la matrice de Semarkona sont enrichis en deutérium. Leurs valeurs isotopiques peuvent varier sur

une large gamme allant de 160 à 2290 × 10^{-6} (δD = 0à +13 700 ‰). La composition isotopique de la zone 6-2 semblent homogène sur plusieurs centaines de micromètre alors que d'autres présentent des variations sur quelques dizaines de micromètres (de 0 à 10 000 ‰ pour la zone 1).

	D/H	δD
Zone 6-2	990 ± 400	5400 ± 2600
x_{IOM} = 2.8 ± 0.7 %	940 ± 380	5100 ± 2400
	1090 ± 440	6000 ± 2800
	1190 ± 480	6600 ± 3100
	1100 ± 450	6100 ± 2900
Zone 1	430 ± 170	1700 ± 1100
x_{IOM} = 8.2 ± 3.4 %	570 ± 230	2700 ± 1500
	1770 ± 710	10400 ± 4600
	1470 ± 590	8400 ± 3800
	1070 ± 430	5900 ± 2800
	160 ± 60	0 ± 400
Zone 5-1	1600 ± 640	9300 ± 4200
x_{IOM} = 1.2 ± 0.3 %	1420 ± 570	8100 ± 3700
	1590 ± 640	9200 ±4100
	2020 ± 810	11900 ± 5200
	2290 ± 920	13700 ± 5900

Tableau 5.6. 5. Rapports isotopiques obtenus en DUO et corrigés du fractionnement instrumental des trois zones de matrice de Semarkona et erreur incluant l'erreur statistique sur la mesure et l'erreur sur la moyenne du facteur de fractionnement instrumental de la montmorillonite.

5.6.4. Confrontation des résultats en Cs et Duo

Les mesures réalisées en Cs et en DUO dans les mêmes zones de la matrice de Semarkona possèdent des points communs notables: l'homogénéité de la zone 6-2, les valeurs isotopiques les plus faibles dans la zone 1 et les plus élevées dans la zone 5-1 avec une grande hétérogénéité isotopique dans ces deux zones. Comme la contribution de la matière organique est faible pour les valeurs obtenues en DUO, ces caractéristiques communes aux deux conditions de mesures sont donc portées par les phyllosilicates, ce qui va dans le sens des conclusions de notre modèle.

A partir de notre modèle et des mesures en Cs, nous avons déterminé des valeurs isotopiques des phases porteuses d'hydrogène (matière organique et phyllosilicates) de la matrice de Semarkona. Il n'est pas possible d'expliquer les valeurs isotopiques mesurées par un simple mélange entre de la matière organique ayant un rapport isotopique $(D/H)_1$ et des phyllosilicates ayant un rapport isotopique $(D/H)_2$. Nous en déduisons que les phases les plus riches en deutérium sont les phases inorganiques et qu'il existe au sein de la matrice de Semarkona des variations isotopiques fortes pour ces phases (de 190 × 10^{-6} à

plus de 3000 × 10^{-6}), ce qui confirme et complète les observations d'une étude précédente (Deloule et Robert, 1995). 6 des 36 ROI dont les rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ ont été mesurés présentent un comportement particulier (appelés « points anormaux ») : leurs rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ sont supérieurs à ceux définis par la droite de corrélation (D^-/H^- vs. $^{16}OD^-/^{16}OH^-$, voir par exemple Fig. 5.6.8). Toutes ces ROI appartiennent à la zone 5-1. Les valeurs de ces points peuvent être interprétées comme des mélanges de matière organique et de phyllosilicates de composition isotopique proche de celle de constituants inorganiques quasi-purs de rapports D/H très élevés, isolés sur des plages de quelques micromètres.

Les mesures en DUO ont été réalisées dans les mêmes zones de matrices (zones 1, 6-2 et 5-1), permettent d'accéder directement aux D/H des phyllosilicates mais ne donnent pas d'information sur la matière organique. La figure suivante (Fig. 5.6. 18) présente les gammes de valeurs minimales (en bleu) et maximales déduites des modèles (avec en orange et sans les points anormaux en violet) et les mesures réalisées en DUO pour chaque zone. Les mesures de D/H en Cs dans les deux constituants inorganiques riches en D sont également reportées.

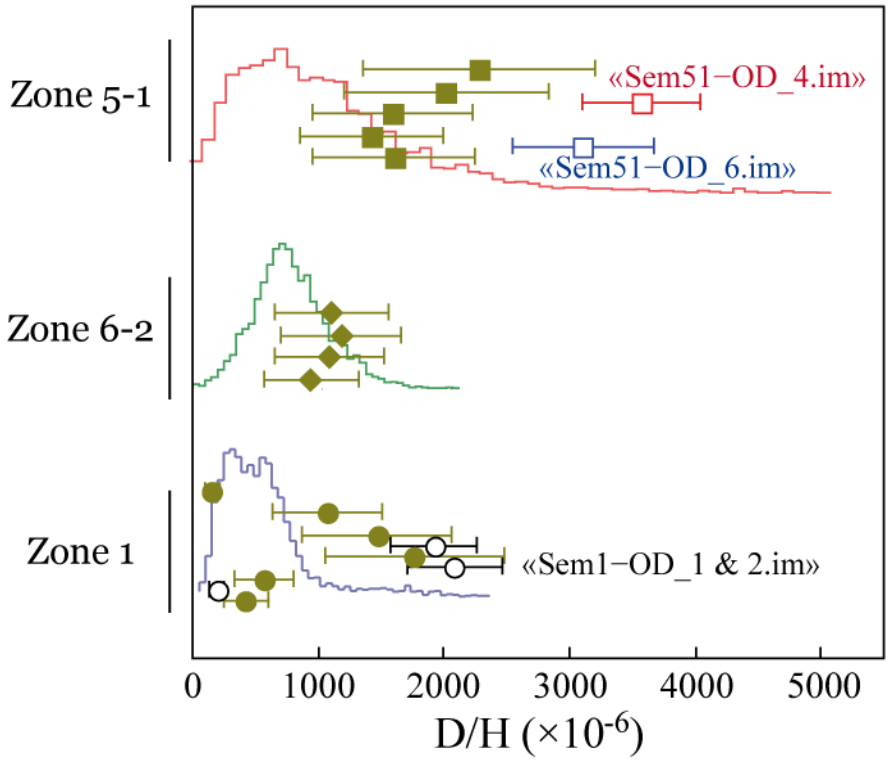


Fig. 5.6. 18. Comparaison des D/H des phyllosilicates obtenus en Cs et en DUO. En Cs : histogrammes de distribution présentés en figure 5.6.9 et D/H extraits des ROI sélectionnées selon les hétérogénéités isotopiques des images et représentant des phyllosilicates quasi-purs (symboles vides). En DUO : D/H obtenues pour les zones 1, 6-2 et 5-1 (ronds, losanges et carrés verts).

Les D/H faibles sont obtenus pour les deux méthodes dans la zone 1 (ronds verts). La valeur la plus basse de D/H en DUO ([160 ± 60] × 10^{-6}) correspond à la valeur la plus basse obtenue en Cs ([194 ± 57] × 10^{-6}). Dans la zone 6-2, les D/H obtenus avec les deux méthodes sont intermédiaires. La zone 5-1 possèdent les valeurs les plus élevées. Bien que les très hautes valeurs n'aient pas été mesurées en DUO, les observations réalisées en Cs

ne sont pas infirmées. Les analyses en DUO sont réalisées en mode isotope : il n'est pas possible de sélectionner des zones d'intérêt comme avec les images. De plus, durant ces analyses, les ions H^+ et D^+ sont collectés sur une surface carrée de 6.5 × 6.5 μm^2. La taille de cette surface est supérieure à la taille des plages riches en D observées sur les images en Cs (<8 μm^2). Les mesures en DUO peuvent donc être considérées comme des moyennes entre les zones de forts D/H et les zones de faibles D/H observé en Cs.

Ainsi les mesures de D/H des phyllosilicates obtenues en DUO confirment la forte variabilité des valeurs isotopiques des phyllosilicates entre les 3 zones de matrices et au sein de certaines zones à l'échelle micrométrique. Grace aux mesures en Cs et au modèle de mélange, il est possible d'estimer les valeurs isotopiques minimales et maximales des constituants porteurs de H mesurés dans la matrice de Semarkona. La matière organique de Semarkona ne semble pas s'écarter de la gamme de valeurs obtenues sur l'IOM lors d'une précédente étude ($410 \times 10^{-6} < D/H < 1030 \times 10^{-6}$, cf. Chapitre 4) quelle que soit la zone analysée. En revanche, la gamme de variation du rapport D/H des phyllosilicates de la matrice est très large. Les D/H les plus faibles correspondent aux valeurs moyennes de l'eau des chondrites carbonées [160 ± 60] × 10^{-6} tandis que les D/H les plus élevés surpassent les valeurs mesurées jusqu'ici dans l'eau du Système Solaire et ne trouve d'équivalent que parmi les composés organiques les plus riches en D.

5.6.5. Implications cosmochimiques : de l'eau très riche en D dans le Système Solaire

La chondrite ordinaire Semarkona, seule chondrite ordinaire de type LL3.00 connue, est probablement une des chondrites ayant été le plus faiblement modifiée par les processus secondaires ayant lieu sur le corps parent. Cette qualité est à l'origine de l'intérêt porté à cette météorite dans la littérature scientifique depuis sa chute en 1940. D'après Alexander et al. (1989), la chondrite Semarkona n'aurait pas été soumise à des températures excédant 260°C. Sa matrice contient des minéraux et des assemblages minéralogiques témoignant d'une altération hydrothermale modérée en comparaison des chondrites carbonées CM et CI. La smectite riche en fer est le minéral dominant de sa matrice qui contient également de la matière organique fortement désordonnée identifiable sur les spectres infrarouge et Raman (Quirico et al. 2003). La microscopie Raman indique la nature très désordonnée et donc très primitive de la matière organique de Semarkona par rapport aux autres chondrites ordinaires étudiées. La chondrite Semarkona est, par conséquent, une des rares météorites dans laquelle certains assemblages primordiaux ont pu être préservés. Elle est en particulier un objet de choix pour l'étude des relations entre la matière organique et l'eau, qui serait à l'origine des minéraux hydratés de la matrice.

L'étude des phases porteuses de l'hydrogène de la matrice de Semarkona présentée dans ce chapitre de thèse confirme et complète les observations d'études précédentes sur la matière organique et les phyllosilicates des chondrites ordinaires. Elle apporte en particulier des précisions sur les compositions isotopiques de ces deux phases et sur leurs relations spatiales à l'échelle sub-micrométrique.

Les phyllosilicates de Semarkona possèdent de forts enrichissements en deutérium par rapports aux phases hydratées des chondrites carbonées (Deloule et Robert, 1995) et

servent de référence pour l'eau riche en D du Système Solaire (Drouart et al. 1999). Les mesures réalisées à la NanoSIMS sont en accords avec ces résultats : de très forts enrichissements sont observées dans des phases inorganiques (probablement des argiles de type smectite) de la matrice de Semarkona. Nous avons localisé certaines de ces phases inorganiques riches en D : elles correspondent à des plages de quelques micromètres de large avec des rapports isotopiques de l'ordre de D/H = 2000 à 3500 × 10^{-6} ou δD = 11 000 à 22 000‰. Ces valeurs sont largement supérieures à celles des rapports D/H mesurés jusqu'ici pour l'eau dans le Système Solaire (cf. Histogramme Fig. 5.6. 19).

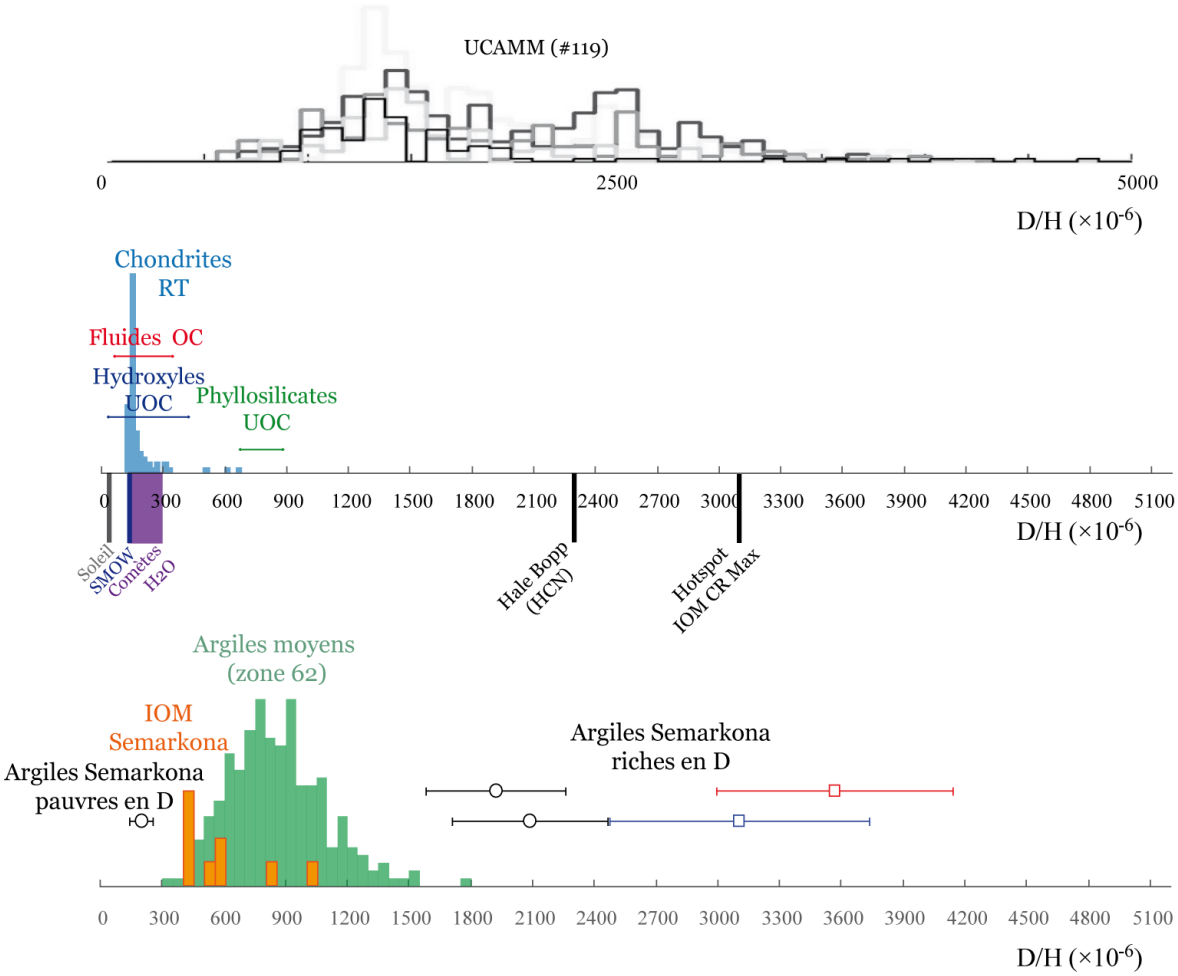


Fig. 5.6. 19. Distribution du D/H dans le Système Solaire : mesuré dans les chondrites en roche totale (RT, compilation des données de la littérature, F. Robert, Communication personnelle), dans les inclusions fluides de chndrites ordinaires (Yurimoto et al. 2011), dans les phases hydratées des UOC (Deloule et al. 1995, 1998) et mesuré dans les phyllosilicates de Semarkona (histogramme de distribution moyen, IOM et phases inorganiques isolées). L'histogramme de distribution des valeurs mesurées dans la micrométéorite ultra-carbonée antarctique (UCAMM) #119 possédant les plus forts enrichissements en D est présentée (Duprat et al. 2010) ainsi que les valeurs du SMOW, des comètes (cf. § 1.1), du HCN dans la comète Hale Bopp (Meier et al. 1998) et la valeur maximale des hotspots mesurés par Busemann et al. (2006) dans une chondrite carbonée CR. Le D/H = 0.015 des radicaux d'Orgueil (Gourier et al. 2008) est trop élevé pour être représentés lisiblement.

Des rapports isotopiques de même ordre ou supérieurs ont, par contre, été mesurés dans les grains organiques des UCAMM (Duprat et al. 2010), des IDP (Messenger et al. 2003) et pour les radicaux contenus dans l'IOM de la chondrite carbonée Orgueil (Gourier

et al. 2008). Les valeurs maximales de D/H dans les hotspots de l'IOM des chondrites carbonées CR (D/H ~ 3100 × 10^{-6}) sont inférieures à ces valeurs (Busemann et al. 2006). Parmi les valeurs ci-dessus, les UCAMM et les IDP ont été mesurées à la sonde ionique IMS 3f et à la NanoSIMS respectivement et corrigées du fractionnement instrumental avec des standards terrestres (sans tenir compte d'une éventuelle contamination). Pour les mesures NanoSIMS du D/H des hotspots des CR, des standards terrestres et une IOM (δD de -150 ‰ à 3000 ‰) sont utilisés ; les détails de la calibration ne sont pas indiqués.

L'origine de ces valeurs élevées mesurées dans les argiles de Semarkona pourrait être la conservation partielle, dans les chondrites ordinaires, de la signature isotopique d'eau interstellaire très riche en D telle qu'observée par Butner et al. (2007) dans le système protostellaire binaire IRAS 16293-2422 (D/H = 1.45 × 10^{-2}) ou la preuve de l'enrichissement local de l'eau, au même titre que la matière organique, dans des conditions de très basse température, dans les régions froides du disque protosolaire (Robert 2002, 2006). Le mélange de cette eau riche en D avec un gaz de composition solaire pourrait expliquer les différentes valeurs isotopiques de l'hydrogène observées dans le Système Solaire.

Dans la matrice de Semarkona, la très grande proximité (µm) de ces phases inorganiques très riches en deutérium avec des phases inorganiques et organiques de D/H plus modérés va à l'encontre de la formation de ces phases lors de circulation d'eau sur le corps parent. Si ces phases proviennent de l'altération sur le corps parent, elles sont le résultat d'une altération très localisée des silicates (amorphes ?) sur quelques micromètres au plus par de l'eau très riche en D accrétée sous forme de glace. Elles peuvent également être le produit d'une altération antérieure à l'accrétion des corps parents des chondrites ordinaires, éventuellement sur un autre corps parent où circulait de l'eau riche en deutérium. Ces phases auraient alors conservé tout ou partie de leur caractéristique isotopique lors de l'accrétion et une seconde altération hydrothermale (sur le corps parent des chondrites ordinaires) par de l'eau ayant un D/H moins élevé. La caractérisation des phases très riches en D et la recherche de caractéristiques isotopiques, chimiques ou structurales les différenciant des phases hydratées environnantes peut être une piste pour soutenir l'une ou l'autre de ces hypothèses.

Les grandes variations isotopiques observées dans les phases inorganiques ne semblent pas être associées à des variations isotopiques d'amplitude similaire pour la matière organique. Si notre modèle ne permet pas la mesure précise de la matière organique pour les différents points de mesures, il semble plutôt indiquer une dé-corrélation entre les valeurs isotopiques des deux phases particulièrement visible dans la zone 1 de la matrice de Semarkona où des rapports isotopiques des phyllosilicates tantôt supérieurs, tantôt inférieurs à ceux de la matière organique sont observés. Cette dé-corrélation semble indiquer que les interactions (échanges isotopiques à l'équilibre ou cinétique) entre eau et matière organique sont très limitées sur le corps parent chondritique. Celui-ci aurait alors accrété de la matière organique initialement riche en D par rapport à la majorité des chondrites carbonées (410 × 10^{-6} <D/H < 1030 × 10^{-6}, cf. Chapitre 4) et des phases hydratées et/ou de la glace d'eau de composition isotopique très variable (190 × 10^{-6} <D/H < 3600 × 10^{-6}).

5.7. Conclusion et perspectives

L'objectif du travail présenté dans ce chapitre a été de mettre au point un nouveau protocole de mesure du D/H dans un mélange de deux constituants de nature différente afin d'obtenir des informations sur les interactions éventuelles entre la matière organique et l'eau impliquée dans la formation des phyllosilicates de la matrice de chondrites primitives.

Le protocole s'appuie sur la mesure du rapport isotopique de l'hydrogène par l'intermédiaire de deux espèces ioniques H^- et $^{16}OH^-$ à la NanoSIMS avec un faisceau primaire d'ions Cs^+.

Nous avons d'abord estimé la précision disponible sur la collecte de l'ion $^{16}OD^-$, compte tenu du pouvoir séparateur du spectromètre de masse de la NanoSIMS. Il est difficile de s'affranchir avec certitude de moins de 5% du signal total de $^{17}OH^-$ sur le signal de $^{16}OD^-$: pour des échantillons de D/H terrestre, les plus sensibles à la contribution de $^{17}OH^-$, cela correspond à une incertitude de ~80 ‰ sur le rapport $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesuré.

La mesure des deux rapports isotopiques s'effectue en deux temps :

- une première série d'analyse avec des réglages de haute résolution en masse permet de collecter les ions de $^{16}OH^-$ et $^{16}OD^-$ ainsi que les $^{13}C^-$ et $^{28}Si^-$ qui fourniront une information sur la distribution spatiale des deux phases du mélange,

- une seconde série d'analyse sur les mêmes zones des échantillons avec des conditions moins contraignantes est ensuite effectuée pour collecter les ions H^- et D^-.

Des standards de matière organique et de phyllosilicates doivent être mesurés par ce procédé afin d'obtenir les intensités ioniques des différents ions et les rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- pour les deux phases de natures différentes. A partir de ces mesures, on peut estimer par le calcul les intensités ioniques et les rapports isotopiques attendus dans un mélange de ces deux composants en fonction des proportions de mélange.

L'application de ce protocole à des mélanges artificiels de matière organique (kérogène III ou IOM de chondrite ordinaire) et de phyllosilicates (montmorillonite terrestre) a mis en évidence la modification de certaines intensités ioniques aux interfaces des deux constituants. La présence d'une augmentation de l'intensité des ions $^{28}Si^-$ et $^{16}OH^-$ en bordure des grains silicatés en contact avec la matière organique a déjà été observée dans la littérature. Une plus ample compréhension de ce phénomène, afin de pouvoir le corriger, nécessite le développement de matériaux sans topographie ayant une interface silicate-matière organique nette. Dans nos mélanges, le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ doit donc être considéré avec précaution. Un autre effet est visible sur les mélanges IOM-Mtm : l'augmentation de l'intensité des ions $^{16}OH^-$ et $^{16}OD^-$ portant la signature isotopique de l'IOM. Cette augmentation pourrait être due à la recombinaison entre l'hydrogène provenant de l'IOM et l'oxygène provenant des silicates à l'interface de ces deux phases. Une relation empirique est proposée afin de tenir compte de cette variation isotopique dans les mélanges. Le modèle permet de reproduire l'évolution des valeurs mesurées en fonction des proportions de mélange matière organique/minéraux. Le protocole de mesure développé constitue un moyen unique d'obtenir des informations locales sur les

rapports isotopiques de l'hydrogène de la matière organique et des argiles de la matrice de chondrites.

Les phases porteuses d'hydrogène dans la matrice de la chondrite ordinaire Semarkona, analysées avec notre protocole de mesure, ne forment pas un mélange simple de matière organique et de phyllosilicates ayant chacun un D/H unique. Le modèle de calcul appliqué aux points de valeurs isotopiques extrêmes permet d'identifier les pôles purs ou quasi-purs de phyllosilicates ainsi que les mélanges phyllosilicates-matière organique. Le D/H des phyllosilicates de la matrice est très variable à l'échelle de quelques micromètres. Le D/H de la matière organique possède de plus modestes variations et est semblable à celui de l'IOM isolée mesurée dans le chapitre 4. Les phyllosilicates varient de 190×10^{-6} (~250 ‰) à 3500×10^{-6} (~22 000 ‰). Les D/H les plus élevés correspondent aux plus hautes valeurs isotopiques mesurées pour l'eau dans le Système Solaire et s'apparentent aux valeurs mesurées dans la matière organique des UCAMM. Ce résultats indique la conservation d'une eau (sous forme d'hydroxyles des minéraux) fortement enrichie en D présente dans le Système Solaire primitif accrétée sur le corps parent chondritique sous forme de glace ou de minéraux préalablement hydratés.

A court terme, cette étude pourra être complétée par la caractérisation minéralogique et chimique des grains les plus riches en D et leur comparaison à ceux de D/H plus modeste. Une étude couplée TEM - NanoSIMS de ces grains est envisagée.

A moyen terme, il sera intéressant d'appliquer la méthode décrite ci-dessus à des chondrites primitives de natures différentes. Les chondrites ordinaires plus métamorphisées que Semarkona comme Bishunpur (LL 3.15), GRO 95502 (L3.2) ou Chainpur (LL 3.4) permettraient d'observer l'évolution des phases porteuses de l'hydrogène au cours du métamorphisme, en particulier, de voir si l'augmentation de la température entraine des échanges isotopiques entre les silicates hydratés et la matière organique.

Les chondrites carbonées CM et CI possèdent de la matière organique bien caractérisée comportant des anomalies isotopiques importantes et dont les radicaux organiques seraient porteurs de D/H extrêmement élevés (D/H = 0.015 ± 0.005, Gourier et al. 2008). Dans ces météorites, l'eau semble avoir complètement remanié les assemblages primitifs de matière organique et de phyllosilicates (Le Guillou et al. 2011). La comparaison aux chondrites carbonées CR, où l'association spatiale des phyllosilicates et de la matière organique semble être plus primitive (Le Guillou et al. 2010), apportera des informations sur les interactions entre eau et matière organique sur le corps parent des chondrites carbonées. A moins qu'elle n'apporte la preuve qu'il n'existe pas de lien direct entre les phases porteuses de l'hydrogène dans ces différentes chondrites ? Eiler et Kitchen (2004) ont d'ailleurs observé dans la matrice des CM que le D/H diminue avec l'augmentation de l'altération aqueuse mais que les CI ne correspondent pas aux pôles les plus extrêmes de cette évolution.

De plus, les chondrites CR semblent posséder, comme les chondrites ordinaires non-équilibrées, de l'eau de signature isotopique élevée (Yang et Epstein, 1983) dans un environnement riche en matière organique portant, elle-même, de forts enrichissements isotopiques. Existe-t-il un lien entre matière organique riche en D et eau riche en D ? Ce

lien est-il lié aux processus secondaires ou est-il un héritage primitif, comme cela semble être le cas pour la chondrite Semarkona ?

Ces nombreuses questions montrent l'intérêt du développement de la méthode de mesure du D/H dans les phases de la matrice des chondrites et plus généralement des observations et mesures chimiques et isotopiques *in situ* actuellement en développement.

Conclusion

Les observations réalisées au cours de cette étude montrent la complexité des assemblages fins de la matrice des chondrites et la nécessité de disposer de techniques d'analyse de haute résolution spatiale, telle que la NanoSIMS pour en étudier les aspects isotopiques et élémentaires à l'échelle sub-micrométrique. La confrontation des analyses isotopiques avec des observations réalisées par différentes techniques (microscopie électronique à transmission, à balayage, microspectroscopie Raman, STXM etc.) est, lorsque cela est possible, nécessaire pour caractériser précisément les phases observées.

Lors de l'étude multi-technique de l'IOM de la chondrite à enstatite EH3.1-3.4 SAH97096, nous avons observé de fortes ressemblances entre cette IOM et celles des chondrites carbonées. En effet, sur bien des aspects, l'IOM de SAH97096 se présente comme une IOM de chondrites carbonées de degré métamorphique modéré. Si sa composition élémentaire et isotopique moyenne (H, C et N) est similaire à celle des chondrites carbonées de type CV-CO, la matière organique de SAH97096 possède des anomalies isotopiques en ^{15}N rares mais assez singulières : elles sont à la fois plus riches en ^{15}N et moins résistantes sous le faisceau d'ions primaires de la NanoSIMS que les anomalies mesurées dans les IOM de chondrites carbonées. Du fait de leurs ressemblances isotopiques avec les grains carbonés de la comète Wild 2 ramenés par la mission Stardust, les porteurs de ces anomalies pourraient être des nanoglobules –sans anomalies en deutérium contrairement aux nanoglobules de Tagish Lake– ou pourraient correspondre à un composé non encore identifié, potentiellement un gaz piégé dans le réseau de la matière organique. La similitude isotopique entre l'IOM de la matrice et les inclusions graphitiques probablement formées lorsque le métal était liquide, peut être la conséquence d'un lien génétique entre ces deux composés carbonés : l'IOM aurait été incorporée dans le métal au moment de sa formation et se serait transformée en graphite par le processus de dissolution-rejet.

Au vu des premiers résultats obtenus, l'IOM de Gro95502 ne semble pas différente des IOM de chondrites carbonées. Les mesures isotopiques du carbone et de l'azote ne se distinguent pas de celles de l'IOM des chondrites carbonées (autres que CR). Par contre, la composition isotopique de l'hydrogène, pour les IOM des chondrites ordinaires mesurées, possède des propriétés particulières : un fort rapport D/H moyen, de fortes variations à l'échelle de quelques dizaines de micromètres et quelques hotspots riches en D (et éventuellement en ^{15}N). La chondrite ordinaire la plus primitive, Semarkona, est celle dont l'IOM possède les plus grosses variations isotopiques de l'hydrogène. L'analyse des données NanoSIMS obtenues récemment sur les distributions des rapports élémentaires C/H et C/N et des rapports isotopiques D/H et $^{15}N/^{14}N$ dans l'IOM des chondrites ordinaires Semarkona, Bishunpur et Chainpur ainsi que la caractérisation précise du composé organique de GRO95502 apporteront sans doute des précisions supplémentaires.

Ainsi les observations réalisées sur les IOM des chondrites ordinaires et de la chondrite à enstatite SAH97096 sont en accord avec l'idée que les composés organiques qui constituent la matière organique des chondrites carbonées sont également échantillonnés sur les autres corps parents chondritiques. Les nombreuses variations isotopiques observées entre les classes de chondrites, au sein de ces classes et dans les IOM à différentes échelles pourraient être la conséquence de l'évolution isotopique de ces grains organiques dans le Système Solaire et de leur accrétion en différentes proportions selon la localité et la période de formation des corps parents.

L'étape suivante dans l'étude de ces matières organiques est l'observation à l'échelle des grains (10-100 nm) des relations entre la matière organique et son environnement. Elle pourra être réalisée, sur l'exemple des travaux dans les chondrites carbonées CI, CM et CR, par l'étude au microscope électronique à transmission de coupes FIB de la matrice fine. En particulier, il sera intéressant d'observer la répartition de la matière organique lors de l'absence totale d'eau dans la matrice des chondrites à enstatite.

En dehors de la matière organique, de fortes variations isotopiques de l'hydrogène sont également observées dans l'eau du Système Solaire. Comme des argiles riches en deutérium ont été identifiées dans la matrice de chondrites ordinaires et comme cette matrice contient également de la matière organique riche en deutérium, nous avons cherché l'existence de potentielles interactions entre matière organique et eau par l'intermédiaire de leur composition isotopique locale. Pour cela, nous avons développé un protocole de mesure du rapport D/H dans des mélanges de matière organique et de phyllosilicates. A partir des mesures isotopiques réalisées à la NanoSIMS dans ces mélanges et de leurs comparaisons à des valeurs calculées à partir d'un modèle élaboré par la mesure d'échantillon de compositions connues, il est possible d'obtenir des informations isotopiques locales sur les composants de ces mélanges. L'application de ce protocole à la matrice de la chondrite Semarkona montre qu'elle ne peut être interprétée comme un mélange simple de matière organique et de phyllosilicate ayant chacun un rapport isotopique D/H fixe. La composition isotopique des argiles est extrêmement variable à l'échelle de quelques micromètres tandis que la matière organique semble cantonnée aux gammes de valeurs isotopiques plus restreintes mesurées dans l'IOM extraite. Les variations micrométriques du rapport D/H des argiles dans la matrice de Semarkona indiquent l'absence de circulation d'eau et probablement la rapide interaction entre cette eau et les phases silicatées environnantes à partir desquelles se sont formées les argiles. Une autre possibilité serait que ces minéraux ne soit formés avant accrétion sur un corps parent où circulait de l'eau lourde. Les très fortes compositions isotopiques mesurées indiquent l'existence d'un réservoir d'eau très lourde dans le Système Solaire. Il est paradoxal que les rapports D/H moyens de l'IOM et des argiles soient tous deux très élevés dans les chondrites ordinaires alors qu'il ne semble pas exister de lien direct à l'échelle du micron entre ces deux phases de la matrice. Une explication est peut être l'existence d'une origine commune pour l'enrichissement en deutérium de ces deux phases.

Parmi les perspectives possibles faisant suite à ces résultats, il me semble particulièrement important de déterminer le lien entre les minéraux hydratés riches et plus pauvres en deutérium se trouvant en contact afin de savoir s'ils ont été formés à partir des mêmes précurseurs et/ou sur le même corps parent. La détermination de la nature et

des caractéristiques des minéraux hydratés riches en deutérium dans la matrice de Semarkona et leur comparaison aux grains de D/H plus modestes se trouvant à proximité sera utile pour établir l'origine de ces grains. Elle pourra être réalisée par la production et l'observation au microscope électronique à transmission de coupes FIB réalisées à travers les grains riches en deutérium : la taille des coupes FIB, typiquement de 5 × 10 μm^2, correspond à la dimension de nos images NanoSIMS.

Références

Albarède, F. 2009. *Geochemistry: An Introduction*. Cambridge University Press.

Alexander, C.M.O'D, Barber, D.J, & Hutchison, R. 1989. The microstructure of Semarkona and Bishunpur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**(11), 3045–3057.

Alexander, C.M.O'D., Swan, P., & Prombo, C. A. 1994. Occurence and implications of silicon nitride in enstatite chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **29**, 79–84.

Alexander, C.M.O'D., Russell, S. S., Arden, J. W., Ash, R. D., Grady, M. M., & Pillinger, C. T. 1998. The origin of chondritic macromolecular organic matter: a carbon and nitrogen isotope study. *Meteorit. Planet. Sci.*, **33**, 603–622.

Alexander, C.M.O'D., Fogel, M., Yabuta, H., & Cody, G.D. 2007. The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**(17), 4380–4403.

Alexander, C.M.O'D., Newsome, S. D., Fogel, M. L., Nittler, L. R., Busemann, H., & Cody, G. D. 2010. Deuterium enrichments in chondritic macromolecular materialImplications for the origin and evolution of organics, water and asteroids. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(Aug.), 4417–4437.

Alexander, R., Kagi, R. I., & Larcher, A. V. 1982. Clay catalysis of aromatic hydrogen-exchange reactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**(2), 219–222.

Aléon, J. 2001. *Developpement de l'analyse isotopique de microparticules par sonde ionique : etude des poussieres desertiques et interplanetaires*. Ph.D. thesis, INPL, Nancy.

Aléon, J. 2010. Multiple Origins of Nitrogen Isotopic Anomalies in Meteorites and Comets. *The Astrophysical Journal*, **722**, 1342–1351.

Aléon, J., Engrand, C., Robert, F., & Chaussidon, M. 2001. Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(23), 4399–4412.

Aléon, J., Robert, F., Chaussidon, M., & Marty, B. 2003. Nitrogen isotopic composition of macromolecular organic matter in interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**(19), 3773–3783.

Aléon, J., Robert, F., Duprat, J., & Derenne, S. 2005. Extreme oxygen isotope ratios in the early Solar System. *Nature*, **437**(7057), 385–388.

Anders, E. 1964. Origin, age and composition of meteorites. *Space Science Review*, **3**, 583–714.

Anders, E., & Grevesse, N. 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**(1), 197–214.

Andersen, C. A., Keil, K., & Mason, B. 1964. Silicon Oxynitride: A Meteoritic Mineral. *Science*, **146**(3641), 256–257.

Ash, R.D., & Pillinger, C.T. 1995. Carbon, nitrogen and hydrogen in Saharan chondrites: The importance of weathering. *Meteorit. Planet. Sci.*, **30**, 85–92.

Baedecker, P. A., & Wasson, J. T. 1975. Elemental fractionations among enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **39**(5), 735–765.

Benninghoven, A., Rüdenauer, F.G., & Werner, H.W. 1987. *Secondary Ion Mass Specrometry*.

Benoit, P. H., Akridge, G. A., Ninagawa, K., & Sears, D. W. G. 2002. Thermoluminescence sensitivity and thermal history of type 3 ordinary chondrites: Eleven new type 3.0-3.1 chondrites and possible explanations for differences among H, L, and LL chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, **37**, 793–80.

Bernard, S. 2008. *Préservation de fossiles organiques au cours de la diagenèse et du métamorphisme*. Ph.D. thesis, Université Paris Diderot - Paris VII.

Bernard, S., Beyssac, O., & Benzerara, K. 2008. Raman Mapping Using Advanced Line-Scanning Systems: Geological Applications. *Appl. Spectrosc.*, **62**(11), 1180–1188.

Bernstein, M. P., Dworkin, J. P., Sandford, S. A., Cooper, G. W., & Allamandola, L. J. 2002. Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues. *Nature*, **416**(6879), 401–403.

Beyssac, O., Goffé, B., Petitet, J.P., Froigneux, E., Moreau, M., & Rouzaud, J.N. 2003. On the characterization of disordered and heterogeneous carbonaceous materials using Raman spectroscopy. *Spectrochim. Acta, Part A*, **59**, 2267–2276.

Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., & Robert, F. 2002. Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(23), 4177–4186.

Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., Pizzarello, S., & Becke, L. 2004a. Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite: Comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **39**, 1649–1654.

Binet, L., Gourier, D., Derenne, S., Robert, F., & Ciofini, I. 2004b. Occurence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites: a fingerprint of its extraterrestrial origin? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(4), 881–891.

Binns, R. A. 1967. Olivine In Enstatite Chondrites. *American Mineralogist*, **52**(9-10), 1549–&.

Bischoff, A. 1998. Aqueous alteration of carbonaceous chondrites: Evidence for preaccretionary alteration. A review. *Meteoritics and Planetary Science*, **33**, 1113–1122.

Blander, M. 1971. The constarined equilibrium theory: sulphide phases in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **35**, 62–76.

Blander, M., Pelton, A. D., & Jung, I.-H. 2009. A condensation model for the formation of chondrules in enstatite chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **44**, 531–543.

Bockelée-Morvan, D., Gautier, D., Lis, D.C., Young, K., Keene, J., Phillips, T., Owen, T., Crovisier, J., Goldsmith, P.F., Bergin, E.A., Despois, D., & Wootten, A. 1998. Deuterated Water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and Its Implications for the Origin of Comets. *Icarus*, **133**(1), 147–162.

Bonal, L., Quirico, E., Bourot-Denise, M., & Montagnac, G. 2006. Determination of the petrologic type of CV3 chondrites by Raman spectroscopy of included organic matter. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(7), 1849–1863.

Bonal, L., Bourot-Denise, M., Quirico, E., Montagnac, G., & Lewin, E. 2007. Organic matter and metamorphic history of CO chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**(6), 1605–1623.

Bonal, L., Huss, G.R., Krot, A. N., & Nagashima, K. 2010. Chondritic lithic clasts in the CB/CH-like meteorite Isheyevo: Fragments of previously unsampled parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**(8), 2500 – 2522.

Bouvier, A., & Wadhwa, M. 2010. The age of the Solar System redefined by the oldest Pb-Pb age of a meteoritic inclusion. *Nature Geoscience*, **3**(9), 637–641.

Brearley, A. J. 1993. Matrix and fine-grained rims in the unequilibrated CO3 chondrite, ALHA77307: Origins and evidence for diverse, primitive nebular dust components. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**(7), 1521–1550.

Brearley, A.J. 2006. *Meteorites and the Early Solar System II*. Arizona University Press, Tucson. Chap. The action of water, pages 587–624.

Brett, R. 1967. Cohenite: its occurrence and a proposed origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **31**(2), 143–159.

Briani, G., Gounelle, M., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Leroux, H., Quirico, E., & Meibom, A. 2009. Pristine extraterrestrial material with unprecedented nitrogen isotopic variation. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106**(26), 10522–10527.

Brigatti, M.F., Galan, E., & Theng, B.K.G. 2006. Chapter 2 Structures and Mineralogy of Clay Minerals. *Pages 19–86 of:* Bergaya, F., Benny, K.G. Theng, & Lagaly, Gerhard (eds), *Handbook of Clay Science*, vol. Volume 1. Elsevier.

Briggs, M.H. 1963. Evidence of an Extraterrestrial Origin for Some Organic Constituents of Meteorites. *Nature*, **197**(4874), 1290–1290.

Busemann, H., Baur, H., & Wieler, R. 2000. Primordial noble gases in "Phase Q" in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed system stepped etching. *Meteoritics and Planetary Science*, **35**, 949–973.

Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C.M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S., & Nittler, L. R. 2006. Interstellar Chemistry Recorded in Organic Matter from Primitive Meteorites. *Science*, **312**, 727–730.

Busemann, H., Alexander, C.M.O'D., & Nittler, L. R. 2007. Characterization of insoluble organic matter in primitive meteorites by microRaman spectroscopy. *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 1387–1416.

Butner, H. M., Charnley, S. B., Ceccarelli, C., Rodgers, S. D., Pardo, J. R., Parise, B., Cernucharo, J., & Davis, G. R. 2007. Discovery of interstellar heavy water. *Astrophys. J.*, **659**, 137–140.

Ceccarelli, C. 2008. Organic molecules in protostellar environments. **251**, 79–88.

Charon, E., Aléon, J., & Rouzaud, J. N. 2009. Combined MicroRaman and C- N-Isotopic Study of Disordered Carbons in Acapulcoites - Lodranites. *Meteorit. Plan. Sci. Suppl.*, **72**, 5159–+.

Charon, E., Aléon, J., & Rouzaud, J. N. 2010. Determination of Carbon Origin in Acapulco and Lodran by HRTEM and C, N Isotopes. *Meteorit. Plan. Sci. Suppl.*, **73**, 5277–+.

Charon, E., Aléon, J., & Rouzaud, J. N. 2011. Carbons in Acapulco and Lodran at the Nanoscale: Comparison with Experimental Analogs. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*, **74**, 5254.

Choi, B-G., McKeegan, K. D., Krot, A. N., & Wasson, J. T. 1998. Extreme oxygen-isotope compositions in magnetite from unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, **392**(6676), 577–579.

Clayton, R. N. 1993. Oxygen Isotopes In Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **21**, 115–149.

Clayton, R. N. 2002. Solar System: Self-shielding in the solar nebula. *Nature*, **415**(6874), 860–861.

Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. 1985 (Mar.). Oxygen Isotopes in Chondrules from Enstatite Chondrites: Possible Identification of a Major Nebular Reservoir. *Pages 142–143 of: Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, vol. 16.

Clayton, R. N., & Mayeda, T. K. 1999. Oxygen isotope studies of carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(13-14), 2089–2104.

Clayton, R. N., Mayeda, T. K., & Rubin, A. E. 1984. Oxygen isotopic compositions of enstatite chondrites and aubrites. *J. Geophys. Res.*, **15**, 245–+.

Clayton, R. N., Mayeda, T. K., Goswami, J.N, & Olsen, E. J. 1991. Oxygen isotope studies of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**(8), 2317–2337.

Clayton, R.N. 2003. 1.06 - Oxygen Isotopes in Meteorites. *Pages 129–142 of:* in Chief: Heinrich D. Holland, Editors, & Turekian, Karl K. (eds), *Treatise on Geochemistry*. Oxford: Pergamon.

Clog, M. 2010. *Concentration et composition isotopique de l'hydrogène dans le manteau terrestre*. Ph.D. thesis, Université Paris 7.

Cody, G.D., Alexander, C.M.O' D., & Tera, F. 2002. Solid-state (^{1}H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite: a self-consistent quantitative analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**(10), 1851–1865.

Cody, G.D., Alexander, C.M.O'D., Yabuta, H., Kilcoyne, A.L.D., Araki, T., Ade, H., Dera, P., Fogel, M., Militzer, B., & Mysen, B.O. 2008. Organic thermometry for chondritic parent bodies. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **272**(1-2), 446–455.

Cronin, J.R., & Pizzarello, S. 1983. Amino acids in meteorites. *Advances in Space Research*, **3**(9), 5–18.

Cyr, K.E., Sears, D.W., & Lunine, J.I. 1998. Distribution and Evolution of Water Ice in the Solar Nebula: Implications for Solar System Body Formation. *Icarus*, **1353**, 537–548.

Ddani, M., Meunier, A., Zahraoui, M., Beaufort, D., El Wartiti, M., Fontaine, C., Boukili, B., & El Mahi, B. 2005. Clay mineralogy and chemical composition of bentonites from the Gourougou Volcanic Massif (Northeast Morocco). *Clays and Clay Minerals*, **53**, 250–267.

De Gregorio, B. T., Stroud, R. M., Nittler, L. R., Alexander, C. M. O., Kilcoyne, A. L. D., & Zega, T. J. 2010. Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 4454–4470.

Deines, P., & Wickman, F. E. 1985. The stable carbon isotopes in enstatite chondrites and Cumberland Falls. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **49**(1), 89–95.

Deloule, E., & Robert, F. 1995. Interstellar water in meteorites? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**(22), 4695–4706.

Deloule, E., Albarede, F., & Sheppard, S.M.F. 1991. Hydrogen isotope heterogeneities in the mantle from ion probe analysis of amphiboles from ultramafic rocks. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **105**, 543–553.

Deloule, E., Robert, F., & Doukhan, J.C. 1998. Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrules: implications for the origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**(19-20), 3367–3378.

Derenne, S., & Robert, F. 2010. Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, 1461–1475.

Derenne, S., Rouzaud, J-N., Clinard, C., & Robert, F. 2005. Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: A high-resolution transmission electron microscopy study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(15), 3911–3917.

Drouart, A., Dubrulle, B., Gautier, D., & Robert, F. 1999. Structure and Transport in the Solar Nebula from Constraints on Deuterium Enrichment and Giant Planets Formation. *Icarus*, **140**(1), 129–155.

Duprat, J., Dobrica, E., Engrand, C., Aleon, J., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Meibom, A., Leroux, H., Rouzaud, J. N., Gounelle, M., & Robert, F. 2010. Extreme Deuterium Excesses in Ultracarbonaceous Micrometeorites from Central Antarctic Snow. *Science*, **328**(5979), 742–745.

Eiler, John M., & Kitchen, Nami. 2004. Hydrogen isotope evidence for the origin and evolution of the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(6), 1395–1411.

El Goresy, A. 1965. Mineralbestand und Strukturen der Graphit- und Sulfideinschlüsse in Eisenmeteoriten. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **29**(10), 1131–1136, IN1–IN18, 1137–1151.

El Goresy, A., Yabuki, H., Ehlers, K., Woolum, D., & Pernick, E. 1988. Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Antarctic Meteorite Research*, **1**, 65–+.

El Goresy, A., Zinner, E., & Marti, K. 1995. Survival of Isotopically Heterogeneous Graphite in a Differentiated Meteorite. *Nature*, **373**, 496–+.

Fagan, T. J., McKeegan, K. D., Krot, A. N., & Keil, K. 2001. Calcium-aluminum-rich inclusions in enstatite chondrites (II): Oxygen isotopes. *Meteoritics & Planetary Science*, **36**(2), 223–230.

Faure, G. 1977. *Principles of Isotope geology*. John Wiley and Sons, Inc.,New York, NY.

Fletcher, I. R., Kilburn, M. R., & Rasmussen, B. 2008. NanoSIMS μm-scale in situ measurement of 13C/12C in early Precambrian organic matter, with permil precision. *International Journal of Mass Spectrometry*, **278**(1), 59–68.

Floss, C., & Stadermann, F. J. 2009. High Abundances of Circumstellar and Interstellar C-Anomalous Phases in the Primitive CR3 Chondrites QUE 99177 and MET 00426. *Astrophys. J.*, **697**, 1242–1255.

Floss, C., Le Guillou, C., Stadermann, F. J., & Brearley, A. J. 2011. Coordinated NanoSIMS and TEM analyses of C- and N-anomalous phases in the CR3 chondrites MET 00642. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstracts*.

Gardinier, A., Derenne, S., Robert, F., Behar, F., Largeau, C., & Maquet, J. 2000. Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **184**, 9–21.

Garvie, L. A. J., & Buseck, P. R. 2007. Prebiotic carbon in clays from Orgueil and Ivuna (CI), and Tagish Lake (C2 ungrouped) meteorites. *Meteoritics and Planetary Science*, **42**, 2111–2117.

Garvie, L. A.J., & Buseck, P. R. 2004. Nanosized carbon-rich grains in carbonaceous chondrite meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **224**(3-4), 431 – 439.

Geiss, J., & Gloeckler, G. 2003. Isotopic Composition of H, HE and NE in the Protosolar Cloud. *Space Sci. Rev.*, **106**, 3–18.

Geiss, J., & Reeves, H. 1981. Deuterium in the solar system. *Astron. Astrophys.*, **93**, 189–199.

Ghosal, S., Fallon, S.J., Leighton, T.J., Wheeler, K.E., Kristo, M.J., Hutcheon, I.D., & Weber, P.K. 2008. Imaging and 3D Elemental Characterization of Intact Bacterial Spores by High-Resolution Secondary Ion Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, **80**, 5986–5992.

Gounelle, M. 2011. The asteroid-comet continuum; in search of lost primitivity. *Elements*, **7(1)**, 29–34.

Gourier, D., Robert, F.and Delpoux, O., Binet, L., Vezin, H., Moissette, A., & Derenne, S. 2008. Extreme deuterium enrichment of organic radicals in the Orgueil meteorite: Revisiting the interstellar interpretation? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **72**(7), 1914–1923.

Grady, M. M., Wright, I. P., Carr, L. P., & Pillinger, C. T. 1986. Compositional differences in enstatite chondrites based on carbon and nitrogen stable isotope measurements. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 2799–2813.

Grady, M. M., Wright, I. P., Carr, R. H., Poths, J., & Pillinger, C. T. 1988. Differences In Isotopic Composition of Carbonaceous Components In Enstatite Chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **87**(3), 293–302.

Grossman, J. N. 1998. The Meteoritical Bulletin, No. 82, 1998 July. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.*, **33**, 221–239.

Grossman, J. N., & Brearley, A. J. 2005. The onset of metamorphism in ordinary and carbonaceous chondrites. *Meteoritics and Planetary Science*, **40**, 87.

Guimon, R. K., Symes, S. J. K., Sears, D. W. G., & Benoit, P. H. 1995. Chemical and physical studies of type 3 chondrites XII: The metamorphic history of CV chondrites and their components. *Meteoritics*, **30**, 704.

Halbout, J., Robert, F., & Javoy, M. 1990. Hydrogen and oxygen isotope compositions in kerogen from the Orgueil meteorite: Clues to a solar origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(5), 1453–1462.

Hanon, P., Robert, F., & Chaussidon, M. 1998. High Carbon Concentrations in Meteoritic Chondrules: A Record of Metal-Silicate Differentiation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **62**, 903–913.

Hartogh, P., Lis, D. C., Bockelee-Morvan, D., de Val-Borro, M., Biver, N., Kuppers, M., Emprechtinger, M., Bergin, E.A., Crovisier, J., Rengel, M., Moreno, R., Szutowicz, S., & Blake, G.A. 2011. Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2. *Nature*, **478**(7368), 218–220.

Hashizume, K., & Chaussidon, M. 2005. A non-terrestrial 16O-rich isotopic composition for the protosolar nebula. *Nature*, **434**(7033), 619–622.

Hashizume, K., Takahata, N., Naraoka, H., & Sano, Y. 2011. Extreme oxygen isotope anomaly with a solar origin detected in meteoritic organics. *Nature Geosci*, **4**(3), 165–168.

Herdon, J.M., & H.E., Suess. 1976. Can enstaite meteorites form from a nebula of solar composition? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **40**, 395–399.

Hillion, F. The CAMECA NANOSIMS 50 L User's guide.

Hinton, R. W., Long, J. V. P., Fallick, A. E., & Pillinger, C. T. 1983. Ion Microprobe Measurement of D/h Ratios in Meteorites. *Pages 313–314 of: Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, vol. 14.

Hoppe, P. 2006. NanoSIMS: A new tool in cosmochemistry. *Applied Surface Science*, **252**(19), 7102–7106.

Huss, G., Rubin, A. E., & Grossman, J. N. 2006. *Meteorites and the Early Solar System II*. Arizona University Press, Tucson. Chap. Thermal metamorphism in Chondrites.

Huss, G. R., Keil, K., & Taylor, G.J. 1981. The matrices of unequilibrated ordinary chondrites: Implications for the origin and history of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(1), 33–51.

Huss, G.R., & Lewis, R.S. 1995. Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites: Abundances as a function of meteorite class and petrologic type. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **59**(1), 115 – 160.

Hutcheon, I. D., & Hutchison, R. 1989. Evidence from the Semarkona ordinary chondrite for 26Al heating of small planets. *Nature*, **337**, 238–241.

Hutchison, R. 2004. *Meteorites: a Petrologic, Chemical and Isotopic Synthesis*. Cambridge University Press.

Hutchison, R., Alexander, C.M.O'D, & barber, D.J. 1987. The Semarkona meteorite: First recorded occurrence of smectite in an ordinary chondrite, and its implications. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **51**(7), 1875–1882.

Hutson, M., & Ruzicka, A. 2000. A multi-step model for the origin of E3 (enstatite) chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(3), 601–608.

Ikeda, Y. 1989. Petrochemical study of the Yamato-691 enstatite chondrite (E3) V: Comparison of major element chemistries of chondrules and inclusions in Y-691 with those in ordinary and carbonaceous chondrites. *Proceeding NIPR Symposium on Antarctic Meteorites*, **2**, 109–146.

Jarosewich, E. 1990. Chemical analyses of meteorites - A compilation of stony and iron meteorite analyses. *Meteoritics*, **25**, 323–337.

Javoy, M. 1995. The integral enstatite chondrite model of the earth. *Geophys. Res. Lett.*, **22**, 2219–2222.

Javoy, M., Kaminski, E., Guyot, F., Andrault, D., Sanloup, C., Moreira, M., Labrosse, S., Jambon, A., Agrinier, P., Davaille, A., & Jaupart, C. 2010. The chemical composition of the Earth: Enstatite chondrite models. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **293**, 259–268.

Kallemeyn, G. W., & Wasson, J. T. 1986. Compositions of Enstatite (eh3, Eh4,5 and El6) Chondrites - Implications Regarding Their Formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**(10), 2153–2164.

Keil, K. 1968. Mineralogical and Chemical Relationships among Enstatite Chondrites. *Journal of Geophysical Research*, **73**, 6945–6976.

Keil, K. 2000. Thermal alteration of asteroids: evidence from meteorites. *Planetary and Space Science*, **48**(10), 887–903.

Kerridge, J.F. 1983. Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen: evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **64**, 186–200.

Kerridge, J.F., Chang, S., & Shipp, R. 1987. Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**(9), 2527–2540.

Kimura, M., Hiyagon, H., Lin, Y., & Weisberg, M. K. 2003. FeO-rich silicates in the Sahara 97159 (EH3) enstatite chondrite: Mineralogy, oxygen isotopic compositions, and origin. *Meteoritics and Planetary Science*, **38**(3), 389–398.

Kolodny, Y., Kerridge, J.F., & Kaplan, I.R. 1980. Deuterium in carbonaceous chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **46**(2), 149–158.

Komatsu, M., Fagan, T., Watanuki, H., Norose, K., Matsui, K., & Wakai, H. 2010 (Mar.). Variable Equilibration in Silicates and Sulfides in Enstatite Chondrites: Implications for Metamorphic and Nebular Reaction Histories. *Page 1522 of: Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts*. Lunar and Planetary Institute Science Conference Abstracts, vol. 41.

Krot, A. N., Scott, E. R. D., & Zolensky, M. E. 1995. Mineralogical and chemical modification of components in CV3 chondrites: Nebular or asteroidal processing? *Meteoritics & Planetary Science*, **30**, 748–+.

Krot, A. N., Petaev, M. I., Zolensky, M. E., Keil, K., Scott, E. R. D., & Nakamura, K. 1998. Secondary Ca-Fe-rich minerals in the Bali-like and Allende-like oxidized CV3 chondrites and Allende dark inclusions. *Meteorit. Plan. Sci.*, **33**, 623–645.

Krot, A. N., Nagashima, K., Ciesla, F. J., Meyer, B. S., Hutcheon, I. D., Davis, A. M., Huss, G. R., & Scott, E. R. D. 2010. Oxygen Isotopic Composition of the Sun and Mean Oxygen Isotopic Composition of the Protosolar Silicate Dust: Evidence from Refractory Inclusions. *Astrophys. J.*, **713**, 1159–1166.

Larimer, J. W., & Bartholomay, M. 1979. Role of Carbon and Oxygen In Cosmic Gases - Some Applications To the Chemistry and Mineralogy of Enstatite Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **43**(9), 1455–1466.

Larimer, J. W., & Buseck, P. R. 1974. Equilibration Temperatures In Enstatite Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **38**(3), 471–477.

Le Guillou, C., Brearley, A. J., Floss, C., & Stadermann, F. 2010. In Situ Observation of C and N Anomalous Organic Grains in the Matrix of MET 00426 (CR3.0). *Meteorit. Plan. Sci. Suppl.*, **73**, 5342–+.

Le Guillou, C., Rouzaud, J-N., Bonal, L., Quirico, E., & Derenne, S. 2011a. High resolution TEM of chondritic carbonaceous matter: metamorphic evolution and heterogeneity. *Meteorit. Plan. Sci.*, **47**, 345–362.

Le Guillou, C., Remusat, L., Bernard, S., & Brearley, A. J. 2011b. Redistribution and evolution of organics during aqueous alteration: NanoSIMS-SXTM-TEM analyses of FIB sections from Renazzo, Murchison and Orgueil. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstracts*.

Lechene, C.and Hillion, F., McMahon, G., Benson, D., Kleinfeld, A., Kampf, J. P., Distel, D., Luyten, Y., Bonventre, J., Hentschel, D., Park, K., Ito, S., Schwartz, M., Benichou, G., & Slodzian, G. 2006. High-resolution quantitative imaging of mammalian and bacterial cells using stable isotope mass spectrometry. *Journal of Biology*, **5**(6), 20.

Lee, M. R., Hutchinson, R., & Graham, A. L. 1996. Aqueous alteration in the matrix of the Vigarano (CV3) carbonaceous chondrite. *Meteorit. Plan. Sci.*, **31**, 477–483.

Lee, W., & Wdowiak, T. J. 1993. Origin of the Hydrocarbon Component of Carbonaceous Chondrites: The Star-Meteorite Connection. *Astrophys. J. Letters*, **417**, L49.

Lellouch, E., Bezard, B., Fouchet, T., Feuchtgruber, H., Encrenaz, T., & de Graauw, T. 2001. The deuterium abundance in Jupiter and Saturn from ISO-SWS observations. *Astronomy & Astrophysics*, **370**(2), 610–622.

Lewis, R. S., Srinivasan, B., & Anders, E. 1975. Host Phase of A Strange Xenon Component In Allende Rid B-7980-2009. *Science*, **190**(4221), 1251–1262.

Libourel, G., & Chaussidon, M. 2011. Oxygen isotopic constraints on the origin of Mg-rich olivines from chondritic meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **301**(1-2), 9–21.

Liebl, H. 1972. A coaxial combined electrostatic objective and anode lens for microprobe mass analysers. *Vacuum*, **22**(11), 619–621.

Lin, Y., & El Goresy, A. 2002. A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills (EL3): Representatives of EH and EL parent bodies. *Meteorit. Planet. Sci.*, **37**, 577–599.

Lin, Y. T., Amari, S., & Pravdivtseva, O. 2002. Presolar grains from the Qingzhen (EH3) meteorite. *Astrophysical Journal*, **575**(1), 257–263.

Liu, M-C., McKeegan, K. D., Goswami, J. N., Marhas, K. K., Sahijpal, S., Ireland, T. R., & Davis, A. M. 2009. Isotopic records in CM hibonites: Implications for timescales of mixing of isotope reservoirs in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**(17), 5051–5079.

Luo, X.J., Guillot, J., Sanctuary, R., & Migeon, H.N. 2010. Topography artifacts in the elemental images acquired by using NanoSIMS 50. *7th European Workshop on Secondary Ion Mass Spectrometry*.

Lyons, J. R., & Young, E. D. 2005. CO self-shielding as the origin of oxygen isotope anomalies in the early solar nebula. *Nature*, **435**(7040), 317–320.

Lyons, J.R., Bergin, E.A., Ciesla, F.J., Davis, A.M., Desch, S.J., Hashizume, K., & Lee, J.-E. 2009. Timescales for the evolution of oxygen isotope compositions in the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**(17), 4998–5017.

Mahon, K.I. 1996. The New "York" regression: application of an improved statistical method to geochemistry. *Int. Geol. Rev.*, **38**, 293–303.

Marrocchi, Y., Derenne, S., Marty, B., & Robert, F. 2005. Interlayer trapping of noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites. *Earth and Planetary Science Letters*, **236**(3-4), 569–578.

Marty, B., Zimmermann, L., Burnard, P.G., Wieler, R., Heber, V.S., Burnett, D.L., Wiens, R.C., & Bochsler, P. 2010. Nitrogen isotopes in the recent solar wind from the analysis of Genesis targets: Evidence for large scale isotope heterogeneity in the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 340–355.

Mason, B. 1966. Enstatite Chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **30**(1), 23–&.

McKeegan, K., & Zinner, E. 1984. On the distribution of excess deuterium in Renazzo and Semarkona: an ion microscope study. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstracts*, 534–535.

McKeegan, K. D., Kallio, A. P. A., Heber, V. S., Jarzebinski, G., Mao, P. H., Coath, C. D., Kunihiro, T., Wiens, R. C., Nordholt, J. E., Moses, R. W., Reisenfeld, D. B., Jurewicz, A. J. G., & Burnett, D. S. 2011. The Oxygen Isotopic Composition of the Sun Inferred from Captured Solar Wind. *Science*, **332**(6037), 1528–1532.

McMahon, G., Saint-Cyr, H.F, & Lechene, C. 2006. CN- Secondary Ions Form by Recombination as Demonstrated Using Multi-Isotope Mass Spectrometry of 13C and 15N-Labeled Polyglycine. *J. Am. Soc. Mass. Spectrom.*, **17**, 1181–1187.

McNaughton, N. J., Borthwick, J., Fallick, A. E., & Pillinger, C. T. 1981. Deuterium/hydrogen ratios in unequilibrated ordinary chondrites. *Nature*, **294**(5842), 639–641.

Meibom, A., Krot, A.N., Robert, F.and Mostefaoui, S., Russell, S. S., Petaev, M. I., & Gounelle, M. 2007. Nitrogen and Carbon Isotopic Composition of the Sun Inferred from a High-Temperature Solar Nebular Condensate. *The Astrophysical Journal Letters*, **656**(1), L33.

Meier, R., Owen, T. C., Jewitt, D. C., Matthews, H. E., Senay, M., Biver, N., Bockelée-Morvan, D., Crovisier, J., & Gautier, D. 1998. Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Detection of DCN. *Science*, **279**(5357), 1707–1710.

Messenger, S., Keller, L P., Stadermann, F.J., Walker, R.M., & Zinner, E. 2003. Samples of Stars Beyond the Solar System: Silicate Grains in Interplanetary Dust. *Science*, **300**(5616), 105–108.

Millar, T. J. 2002. Modelling deuterium fractionation in interstellar clouds. , **50**(Oct.), 1189–1195.

Monroe, A. A., & Pizzarello, S. 2011. The soluble organic compounds of the Bells meteorite: Not a unique or unusual composition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**(23), 7585–7595.

Moore, C. B., & Lewis, C. 1965. Carbon Abundances In Chondritic Meteorites. *Science*, **149**(3681), 317–&.

Moore, C. B., & Lewis, C. 1966. The distribution of total carbon content in enstatite chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **1**, 376–378.

Mosenfelder, J.L., Le Voyer, M., Rossman, G.R., Guan, Y. Bell, D.R., Asimow, P.R., & Eiler, J.M. 2011. Analysis of hydrogen in olivine by SIMS: Evaluation of standards and protocol. *American Mineralogist*, **96**, 1725–1741.

Mostefaoui, S., Hoppe, P., & El Goresy, A. 1998. In Situ Discovery of Graphite with Interstellar Isotopic Signatures in a Chondrule-Free Clast in an L3 Chondrite. *Science.*, **280**, 1418–1420.

Mostefaoui, S., Perron, C., Zinner, E., & Sagon, G. 2000. Metal-associated carbon in primitive chondrites: Structure, isotopic composition, and origin. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64, 11**, 1945–1964.

Mostefaoui, S., Zinner, E., Hoppe, P., Stadermann, F. J., & El Goresy, A. 2005. In situ survey of graphite in unequilibrated chondrites: Morphologies, C, N, O, and H isotopic ratios. *Meteorit. Planet. Sci.*, **40**, 721–743.

Nakamura-Messenger, K., Messenger, S., Keller, L.P., Clemett, S.J., & Zolensky, M.E. 2006. Organic Globules in the Tagish Lake Meteorite: Remnants of the Protosolar Disk. *Science*, **314**(5804), 1439–1442.

Navon, O., & Wasserburg, G.J. 1985. Self-shielding in O_2 a possible explanation for oxygen isotopic anomalies in meteorites? *Earth and Planetary Science Letters*, **73**(1), 1–16.

Newton, J., Franchi, I. A., & Pillinger, C. T. 2000. The oxygen-isotopic record in enstatite meteorites. *Meteoritics & Planetary Science*, **35**(4), 689–698.

Nittler, L. R. 2003. Presolar stardust in meteorites: recent advances and scientific frontiers. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **209**, 259–273.

Nuth, J. A., Johnson, N. M., & Manning, S. 2008. A self-perpetuating catalyst for the production of complex organic molecules in protostellar nebulae. *Proceedings of the International Astronomical Union*, **4**, 403–408.

Oehler, D.Z., Robert, F., Mostefaoui, S., Meibom, A., Selo, M., & McKay, D. 2006. Chemical Mapping of Proterozoic Organic Matter at Sub-Micron Spatial Resolution. *Astrobiology*, **6**, 838–850.

Oehler, D.Z., Robert, F., Mostefaoui, S., Meibom, A., Selo, M., & McKay, D. 2008. *NanoSIMS Opens a New Window for Deciphering Organic Matter in Terrestrial and Extra-Terrestrial Samples In "From Fossils to Astrobiology"*. Springer Verlag.

Owen, T., Mahaffy, P.R., Niemann, H.B., Atreya, S., & Wong, M. 2001. Protosolar Nitrogen. *The Astrophysical Journal Letters*, **553**, L77–L79.

Oya, A., & Otani, S. 1979. Catalytic graphitization of carbons by various metals. *Carbon*, **17**(2), 131–137.

Pearson, V. K., Sephton, M. A., Kearsley, A. T., Bland, P. A., Franchi, I. A., & Gilmour, I. 2002. Clay mineral-organic matter relationships in the early solar system. *Meteoritics and Planetary Science*, **37**, 1829–1833.

Pendleton, Y. J., & Allamandola, L. J. 2002. The Organic Refractory Material in the Diffuse Interstellar Medium: Mid-Infrared Spectroscopic Constraints. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, **138**(1), 75.

Petaev, M. I., & Wood, J. A. 1998. The condensation with partial isolation (CWPI) model of condensation in the solar nebula. *Meteoritics & Planetary Science*, **33**(5), 1123–1137.

Piani, L., Robert, F., Beyssac, O., Binet, L., Bourot-Denise, M., Derenne, S., Le Guillou, C., Marrocchi, Y., Mostefaoui, S., Rouzaud, J.-N., & Thomen, A. 2012. Structure, composition, and location of organic matter in the enstatite chondrite Sahara 97096 (EH3). *Meteoritics & Planetary Science*, **47(1)**, 8–29.

Pizzarello, S., Cooper, G.W., & Flynn, G.J. 2006. *The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interplanetary dust particles*. D. Lauretta, H.Y. McSween.

Pizzarello, S., Huang, Y., & Alexandre, M.R. 2008. Molecular asymmetry in extraterrestrial chemistry: insights from a pristine meteorite. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 3700–3704.

Prior, G.T. 1920. The classification of meteorite. *Mineralogical Magazine*, **19**, 51–63.

Quirico, E., Raynal, P. I., & Bourot-Denise, M. 2003. Metamorphic grade of organic matter in six unequilibrated ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **38**, 795–811.

Quirico, E., Montagnac, G., Rouzaud, J.-N., Bonal, L., Bourot-Denise, M., Duber, S., & Reynard, B. 2009. Precursor and metamorphic condition effects on Raman spectra of poorly ordered carbonaceous matter in chondrites and coals. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **287**(1-2), 185–193.

Quirico, E., Bourot-denise, M., Robin, C., Montagnac, G., & Beck, P. 2011. A reappraisal of the metamorphic history of EH3 and EL3 enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**(11), 3088–3102.

Rambaldi, E. R., & Cendales, M. 1980. Siderophile Element Fractionation In Enstatite Chondrites. *Earth and Planetary Science Letters*, **48**(2), 325–334.

Remusat, L. 2005. *Etude moléculaire et isotopique en deutérium de la matière organique insoluble des chondrites carbonées*. Ph.D. thesis, Muséum National d'Histoire naturelle.

Remusat, L., Derenne, S., Robert, F., & Knicker, H. 2005. New pyrolytic and spectroscopic data on Orgueil and Murchison insoluble organic matter: A different origin than soluble? *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(15), 3919–3932.

Remusat, L., Palhol, F., Robert, F., Derenne, S., & France-Lanord, C. 2006. Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin? *Earth Planet. Sci. Lett.*, **243**(1-2), 15 – 25.

Remusat, L., Robert, F., & Derenne, S. 2007. The insoluble organic matter in carbonaceous chondrites: Chemical structure, isotopic composition and origin. *C.R. Geosci.*, **339**(14-15), 895 – 906.

Remusat, L., Le Guillou, C., Rouzaud, J.-N., Binet, L., Derenne, S., & Robert, F. 2008. Molecular study of insoluble organic matter in Kainsaz CO3 carbonaceous chondrite: Comparison with CI and CM IOM . *Meteorit. Planet. Sci.*, **43**, 1099–1111.

Remusat, L., Guan, Y., & Eiler, J. M. 2009a. NanoSIMS imaging of insoluble organic matter in ordinary chondrites: Comparison with carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta Supplement*, **73**, 1089.

Remusat, L., Robert, F., Meibom, A., Mostefaoui, S., Delpoux, O., Binet, L., Gourier, D., & Derenne, S. 2009b. Proto-Planetary Disk Chemistry Recorded by D-Rich Organic Radicals in Carbonaceous Chondrites. *Astrophys. J.*, **698**, 2087–2092.

Remusat, L., Guan, Y., Wang, Y., & Eiler, J. M. 2010. Accretion and Preservation of D-rich Organic Particles in Carbonaceous Chondrites: Evidence for Important Transport in the Early Solar System Nebula. *Astrophys. J.*, **713**, 1048–1058.

Robert, F. 1978. *Teneur en eau et en deutérium des chondrites*. Ph.D. thesis, Université Paris VII.

Robert, F. 1989. Hydrogen isotope composition of insoluble organic matter from cherts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **53**(2), 453–460.

Robert, F. 2002. Water and organic matter D/H ratios in the solar system: a record of an early irradiation of the nebula? *Planet. Space Sci.*, **50**, 1227 – 1234.

Robert, F. 2004. The common property of isotopic anomalies in meteorites. *Astronomy & Astrophysics*, **415 (3)**, 1167.

Robert, F. 2006. *Meteorites and the Early Solar System II*. Arizona University Press, Tucson. Chap. Solar System Deuterium/Hydrogen ratio, pages 341–351.

Robert, F., & Epstein, S. 1980. Carbon, Hydrogen, and Nitrogen Isotopic Composition of the Renazzo and Orgueil Organic Components. *Meteoritics*, **15**, 355.

Robert, F., & Epstein, S. 1982. The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**(1), 81–95.

Robert, F., Merlivat, L., & Javoy, M. 1977. Water and Deuterium Content in Eight Condrites. *Meteoritics*, **12**, 349.

Robert, F., Merlivat, L., & Javoy, M. 1978. Water and Deuterium Content in the Chainpur and Orgueil Meteorites. *Meteoritics*, **13**(Dec.), 613.

Robert, F., Merlivat, L., & Javoy, M. 1979. Deuterium concentration in the early Solar System: hydrogen and oxygen isotope study. *Nature*, **282**(5741), 785–789.

Robert, F., Javoy, M., Halbout, J., Dimon, B., & Merlivat, L. 1987. Hydrogen isotope abundances in the solar system. Part I: Unequilibrated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**(7), 1787–1805.

Robert, F., Derenne, S., Thomen, A., Anquetil, C., & Hassouni, K. 2011. Deuterium exchange rate between and organic CH bonds: Implication for D enrichment in meteoritic IOM. *Geochim. Cosmochim. Acta,* **75**(23), 7522–7532.

Roboz, J. 1968. *Introduction tio mass spectrometry: instrumentation and techniques*. ASMS Publications.

Rubin, A. E., & Keil, K. 1983. Mineralogy and petrology of the Abee enstatite chondrite breccia and its dark inclusions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **62**, 118–131.

Rubin, A. E., & Scott, E. R.D. 1997. Abee and related EH chondrite impact-melt breccias. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**(2), 425–435.

Rubin, A. E., Griset, C. D., Choi, B.-G., & Wasson, J. T. 2009. Clastic matrix in EH3 chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **44**, 589–601.

Rubin, Alan E., Scott, Edward R. D., & Keil, Klaus. 1997. Shock metamorphism of enstatite chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**(4), 847–858.

Russell, S. S., Lee, M. R., Arden, J. W., & Pillinger, C. T. 1995. The Isotopic Composition and Origins of Silicon Nitride from Ordinary and Enstatite Chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **30**(July), 399–+.

Sakamoto, N., Seto, Y., Itoh, S., Kuramoto, K., Fujino, K.i, Nagashima, K., Krot, Alexander N., & Yurimoto, H. 2007. Remnants of the Early Solar System Water Enriched in Heavy Oxygen Isotopes. *Science*, **317**(5835), 231–233.

Sandford, S.A., Aleon, J., Alexander, C.M.O'D., Araki, T., Bajt, S., Baratta, G. A., Borg, J., Bradley, J.P., Brownlee, D.E., Brucato, J.R., Burchell, M.J., Busemann, H., Butterworth, A., Clemett, S.J., Cody, G., Colangeli, L., Cooper, G., D'Hendecourt, L., Djouadi, Z., Dworkin, J. P., Ferrini, G., Fleckenstein, H., Flynn, G.J., Franchi, I. A., Fries, M., Gilles, M.K., Glavin, D.P., Gounelle, M., Grossemy, F., Jacobsen, C., Keller, L.P., Kilcoyne, A. L.D., Leitner, J., Matrajt, G., Meibom, A., Mennella, V., Mostefaoui, S., Nittler, L.R., Palumbo, M.E., Papanastassiou, D.A., Robert, F., Rotundi, A., Snead, C.J., Spencer, M.K., Stadermann, F.J., Steele, A., Stephan, T., Tsou, P., Tyliszczak, T., Westphal, A.J., Wirick, S., Wopenka, B., Yabuta, H., Zare, R.N., & Zolensky, M.E. 2006. Organics Captured from Comet 81P/Wild 2 by the Stardust Spacecraft. *Science*, **314**(5806), 1720–1724.

Sangely, L. 2004. *Développement de l'analyse in situ de la composition isotopique du carbone organique par sonde ionique*. Ph.D. thesis, INPL Nancy.

Savin, S. M., & Epstein, S. 1970. The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **34**(1), 25–42.

Schimmelmann, A., Sessions, A. L., & Mastalerz, M. 2006. Hydrogen Isotopic (D/H) Composition of Organic Matter During Diagenesis and Thermal Maturation. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, **34**, 501–533.

Scott, E. R.D, & Jones, R. H. 1990. Disentangling nebular and asteroidal features of c03 carbonaceous chondrite meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **54**(9), 2485–2502.

Scott, P. C., Asplund, M., Grevesse, N., & Sauval, A. J. 2006. Line formation in solar granulation. *Astronomy & Astrophysics*, **456**(2), 675–688.

Sears, D. W., Kallemeyn, G.W., & Wasson, J. T. 1982. The compositional classification of chondrites: II The enstatite chondrite groups. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **46**(4), 597–608.

Sears, D.W.G., & Dodd, R.T. 1988. *overview and classification of meteorites*. Kerridge, J.F. and Matthews, M.S.

Sellgren, K., Werner, M.W., Ingalls, M.W., Smith, J. D. T., Carleton, T. M., & Joblin, C. 2010. C60 in reflection nebulae. *The Astrophysical Journal Letters,* **722**, 54–57.

Sessions, A. L., Sylva, S. P., Summons, R. E., & Hayes, J. M. 2004. Isotopic exchange of carbon-bound hydrogen over geologic timescales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(7), 1545–1559.

Siebenmorgen, R., & Krugel, E. 2010. The destruction and survival of polycyclic aromatic hydrocarbons in the disks of T Tauri stars. , **511**, A6.

Slodzian, G., Chaintreau, M., & Dennebouy, R. 1985. The emission objective lens working as an electron mirrors: self regulated potential at the surface of an insulating sample. *SIMS V*, 158–160.

Slodzian, G., Daigne, B. and. Girard, F., Boust, F., & Hillion, F. 1991. A thermal ionization source for a Cs+ ion probe. *Proceedings of the 8th SIMS Conference*.

Slodzian, G., Hillion, F., Stadermann, F.J., & Zinner, E. 2004. QSA influences on isotopic ratio measurements. *Applied Surface Science*, **231-232**(0), 874–877.

Smith, J. W., & Kaplan, I. R. 1970. Endogenous Carbon in Carbonaceous Meteorites. *Science*, **167**(3923), 1367–1370.

Smith, J.W., & Rigby, D. 1981. Comments on D/H ratios in chondritic organic matter. *Earth and Planetary Science Letters*, **54**(1), 64–66.

Stadermann, F.J., Croat, T.K., Bernatowicz, T.J., Amari, S., Messenger, S., Walker, R.M., & Zinner, E. 2005. Supernova graphite in the NanoSIMS: Carbon, oxygen and titanium isotopic compositions of a spherule and its TiC sub-components. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **69**(1), 177–188.

Stöffler, D., Keil, K., & E.R.D., Scott. 1991. Shock metamorphism of ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 3845–3867.

Tartera, J., Marsal, M., Varela-Castro, G., & Ochoa de Zabalegui, E. 2009. Looking at graphite spheroids. *Int. J. Metalcasting*, **3**, 7–17.

Tenner, Travis J., Hirschmann, Marc M., Withers, Anthony C., & Hervig, Richard L. 2009. Hydrogen partitioning between nominally anhydrous upper mantle minerals and melt between 3 and 5 GPa and applications to hydrous peridotite partial melting. *Chemical Geology*, **262**, 42–56.

Thiemens, M. H. 1999. Mass-Independent Isotope Effects in Planetary Atmospheres and the Early Solar System. *Science*, **283**(5400), 341–345.

Thiemens, M. H. 2006. *History and applications of mass-independent isotope effects*.

Thiemens, M. H., & Heidenreich, J. E. 1983. The Mass-Independent Fractionation of Oxygen: A Novel Isotope Effect and Its Possible Cosmochemical Implications. *Science*, **219**(4588), 1073–1075.

Thomen, A., Robert, F., Mostefaoui, S., Piani, L., Marrocchi, Y., & Meibom, A. 2011. Spatial Relations Between D/H and N Isotopic Anomalies in Orgueil and Murchison Insoluble Organic Matter: A NanoSIMS Study. *Meteorit. Planet. Sci. Suppl.*, **72**, 5284–+.

Van Schmus, W.R., & Wood, J.A. 1967. A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **31**(5), 747–765.

Villeneuve, J. 2010. *Formation des chondres : précurseurs et chronologie*. Ph.D. thesis, INPL Nancy.

Wang, A., Kuebler, K. E., Jolliff, B. L., & Haskin, L. A. 2003. Fe-Ti-Cr-Oxides in Martian Meteorite EETA79001 Studied by Point-counting Procedure Using Raman Spectroscopy. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstracts*, **34**, 1742–+.

Weisberg, M. K., & Prinz, M. 1998. Sahara 97096: A Highly Primitive EH3 Chondrite with Layered Sulfide-metal-rich Chondrules. *Lunar Planet. Sci. Conf. Abstracts*, **29**, 1741–+.

Weisberg, M.K., Ebel, D. S., Connolly Jr., H. C., Kita, N.T., & Ushikubo, T. 2011. Petrology and oxygen isotope compositions of chondrules in E3 chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **75**(21), 6556–6569.

Wlotzka, F. 1993. A Weathering Scale for the Ordinary Chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **28**(July), 460–460.

Wood, J. A., & Hashimoto, A. 1993. Mineral Equilibrium In Fractionated Nebular Systems. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**(10), 2377–2388.

Yabuta, H., Williams, L. B., Cody, G. D., Alexander, C. M. O. D., & Pizzarello, S. 2007. The insoluble carbonaceous material of CM chondrites: A possible source of discrete organic compounds under hydrothermal conditions. *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 37–48.

Yang, J., & Epstein, S. 1983. Interstellar organic matter in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **47**(12), 2199–2216.

Yavnel, A. A. 1963. On genetic regularities in the chemical composition of chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, **2**, 36–41.

Young, E. D., Ash, R. D., England, P., & Rumble, D. 1999. Fluid Flow in Chondritic Parent Bodies: Deciphering the Compositions of Planetesimals. *Science*, **286**(5443), 1331–1335.

Yurimoto, H., & Kuramoto, K. 2004. Molecular Cloud Origin for the Oxygen Isotope Heterogeneity in the Solar System. *Science*, **305**(5691), 1763–1766.

Yurimoto, H., Krot, A.N., Choi, B-G., Aleon, J., Kunihiro, T., & Brearley, A.J. 2008. Oxygen isotopes of chondritic components. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **68**, 141–186.

Yurimoto, H., Itoh, S., Zolensky, M. E., Kusakabe, M., & Karen, A. 2011. Hydrogen and Oxygen Isotopic Compositions of Asteroidal Water: Evidence of Fluid Inclusions from Ordinary Chondrites. *In: Workshop on Water in Asteroids and Meteorites, http://physics.ucf.edu/ campins/paris2011/abstracts.html.*

Zanda, B., Bourot-Denise, M., Perron, C., & Hewins, R.H. 1994. Origin and Metamorphic Redistribution of Silicon, Chromium, and Phosphorus in the Metal of Chondrites. *Science*, **265**(5180), 1846–1849.

Zanda, B., Hewins, R.H., Bourot-Denise, M., Bland, P. A., & Albarède, F. 2006. Formation of solar nebula reservoirs by mixing chondritic components. *Earth and Planetary Science Letters*, **248**, 650–660.

Zega, T. J., Nittler, L. R., Busemann, H., Hoppe, P., & Stroud, R. M. 2007. Coordinated isotopic and mineralogic analyses of planetary materials enabled by in situ lift-out with a focused ion beam scanning electron microscope. *Meteorit. Planet. Sci.*, **42**, 1373–1386.

Zhang, Y., Benoit, P. H., & Sears, D. W. G. 1995. The classification and complex thermal history of the enstatite chondrites. *J. Geophys. Res.*, **100**, 9417–9438.

Zhang, Y. H., & Sears, D. W. G. 1996. The thermometry of enstatite chondrites: A brief review and update. *Meteoritics & Planetary Science*, **31**(5), 647–655.

Zinner, E., McKeegan, K. D., & Walker, R. M. 1983. Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust. *Nature*, **305**(5930), 119–121.

Liste des Figures

Chapitre 1

Fig. 1. 1. Classification des chondrites par classes (carbonées, ordinaires et à enstatite) et par groupes définis à partir de ressemblances chimiques et isotopiques systématiques. Le groupe R est très similaire au groupe H du point de vu chimique mais plus réduit et diffère du point de vu isotopique.8

Fig. 1. 2. Compositions isotopiques de l'oxygène dans les météorites et dans les principaux réservoirs terrestres. Figure modifiée d'après Thiemens (2006) 10

Fig. 1. 3. Histogramme de fréquence des mesures de D/H moyen des chondrites : 77 chondrites mesurées, compilation de F. Robert, communication personnelle. Les valeurs de la photosphère solaire (soleil), de l'eau terrestre (SMOW) et de l'eau des comètes du nuage d'Oort sont reportées à titre indicatif.....11

Fig. 1. 4. D/H du Système Solaire dans l'eau des comètes du nuage d'Oort (carrés oranges) et de la ceinture de Kuiper (violet), des chondrites carbonées CI (vert), des panaches du satellite de Saturne Encelade (bleu) ainsi que dans le H_2 des atmosphères des planètes géantes Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune (J, S, U, N). Barres d'erreur 1σ. Figure tirée de Hartogh et al. 2011.....12

Fig. 1. 5. Schéma représentant les techniques analytiques couramment utilisées pour l'étude de l'IOM des chondrites.....16

Fig. 1. 6. Modèle de la structure moléculaire de la matière organique de Murchison. D'après Derenne et Robert (2010). 17

Fig. 1. 7. Distribution des valeurs isotopiques du carbone (notation δ), de l'azote et de l'hydrogène dans les IOM mesurées par Alexander et al. (2007). N correspond au pourcentage d'IOM mesuré sur 55 échantillons. Les traits gris indiquent les compositions du soleil: C (Scott et al. 2006), N (Owen et al. 2003) et H (Lellouch et al 2001). Les traits bleus indiquent les valeurs des standards terrestres et les cadres bleus, les domaines de variations des rapports isotopiques terrestres (d'après Faure, 1977). Les variations terrestres du $\delta^{13}C$ s'étendent au-delà des limites du diagramme. Il faut noter que la précision isotopique du carbone solaire dépasse de part et d'autre les limites du diagramme ($\delta^{13}C = 30^{+46}_{-44}$ ‰).19

Fig. 1. 8. Imagerie isotopique à la NanoSIMS en azote et hydrogène des IOM de la chondrite carbonée non-groupée Tagish Lake et de la CI Orgueil : de forts enrichissements en isotopes lourds sont visibles sur les images. 20

Fig. 1. 9. Valeurs isotopiques extrêmes en D et ^{15}N observées des IOM des chondrites carbonées CI, CM, CR CV, CO et ordinaires UOC, des hotspots de Tagish Lake dans les IDP, des grains carbonés de la comète Wild 2 (Mission de retour d'échantillon Stardust) et des clastes de la chondrite Isheyevo 22

Fig. 1. 10. Image MEB en électrons rétrodiffusés de nodules opaques dans Qingzhen (EH3). Dau = daubréelite, En =enstatite, Ka = kamacite, Nin = niningérite, Per= perryite Tr= troilite. Photographies tirées Lin et El Goresy, 2002. 26

Fig. 1. 11. Les compositions isotopiques en oxygène des chondrites à enstatite et aubrites s'alignent sur la droite de fractionnement terrestre (EARTH). La taille des symboles de la légende est représentative de l'incertitude à 2 σ sur les points. Figure tirée de Clayton et al. 1984. 27

Fig. 1. 12. Résumé schématique des modèles de formation des météorites à enstatite selon la composition de l'environnement de départ : dans des milieux de composition solaire ou non-solaire. MO = matière organique. 32

Fig. 1. 13. Graphique donnant le $\delta^{13}C$ en fonction de la quantité de carbone de chondrites à enstatite pour différentes études obtenus : combustion par palier sur la roche totale (Grady et al. 1986) et sur des résidus acides (Grady et al. 1988 ; Alexander et al. 1998), combustion totale (Alexander et al. 2007). 33

Fig. 1. 14. Effet de l'altération aqueuse dans une chondrite fortement altérée : (a) image de microscopie électronique (électrons rétrodiffusés) de la matrice de Ivuna (CI) et (b) imagerie en microscopie électronique à transmission des phyllosilicates (serpentine et saponite) dans la matrice de Ivuna et dans une chondrite faiblement altérée : (c) image de microscopie optique à lumière réfléchie de la matrice de Parnallee (LL3) et image en microscopie électronique à transmission des phyllosilicates (smectite) dans la matrice de Sémarkona (LL3.00). Les images (a) et (b) sont tirées de Brearley (2006), (c) de Huss et al. (1981) et (d) de Alexander et al. (1989).....38

Fig. 1. 15. Diagramme des isotopes de l'oxygène des chondrites carbonées (roches totales). Données tirées de Clayton & Mayeda, 1999. 40

Fig. 1. 16. Diagramme des isotopes de l'oxygène des chondrites ordinaires : roches totales type 4, 5 et 6 en figurés pleins et type 3 en figurés creux. Données tirées de Clayton & Mayeda, 1991. 41

Fig. 1. 17. Diagramme des isotopes de l'oxygène des chondrites carbonées : roches totales (ronds pleins) et matrice (ronds vides). Les chondrites CI sont entièrement constituées de matrice. Données tirées de Clayton & Mayeda, 1999. 41

Fig. 1. 18. Comparaison des $\Delta^{17}O$ ($\Delta^{17}O = \delta^{17}O - 0.52\delta^{18}O$) des phases secondaires formées par l'altération aqueuse et des valeurs roches totales de 16 chondrites carbonées et 4 chondrites ordinaires : roches totales (ronds pleins) et matrice (ronds vides). Le trait plein correspond au cas où le $\Delta^{17}O$ des phases secondaires est identique à celui de la roche totale. Les lignes tiretées indiquent les écarts entre le $\Delta^{17}O$ des phases secondaires et celui des roches totales. Les phases secondaires sont plus riches en isotopes lourds que la roche totale dans la majorité des cas. D'après la revue de Yurimoto et al. 2008. 42

Fig. 1. 19. Diagramme des isotopes de l'oxygène des principales mesures du Système Solaire. Données de McKeegan et al. 2011, Clayton et al. 1991, Liu et al. 2009, Sakamoto et al. 2007. 43

Fig. 1. 20. A. D/H en fonction de H/C dans les IOM de chondrites carbonées (CI, CM, CR, CV et CO), ordinaires (OC, figurés verts), à enstatite (EC) et non-groupée Tagish Lake (TL) et WIS91600 (WIS). B. Même graphique avec le δD limité à 4000 ‰.....47

Fig. 1. 21. Photographie d'une inclusion fluide (Halite) dans la chondrite ordinaire Zag.....48

Chapitre 2

Fig. 2. 1. Schéma indiquant les grands ensembles constituants la NanoSIMS et photographie de la NanoSIMS du LMCM (MNHN Paris). 52

Fig. 2. 2. Résumé schématique des éléments constituant la NanoSIMS et schéma d'ensemble de la NanoSIMS 50 (Stadermann, 2002). 53

Fig. 2. 3. Schéma d'un système coaxial à trois couples d'électrodes W, A et B jouant le rôle de focalisation du faisceau primaire et de lentille d'immersion pour le faisceau secondaire. Les faisceaux primaires et secondaires sont coaxiaux entre ces trois électrodes. 56

Fig. 2. 4. Exemple d'un porte échantillon contenant 8 sections de 1cm de diamètre. 57

Fig. 2. 5. Schéma de la focalisation du faisceau secondaire dans la fente d'entrée : le faisceau est focalisé selon l'axe Y et Z. 58

Fig. 2. 6. Multi-collection de la NanoSIMS : chaque chariot numéroté de 1 à 5 contient un EM, des plaques déflectrices, une bande trouée contenant 3 fentes de sortie et une fourchette permettant de faire glisser la bande afin de positionner la fente de sortie souhaitée en face du détecteur. Figure modifiée d'après une photographie Caméca. 61

Fig. 2. 7. Schéma d'un multiplicateur d'électrons et du signal transmis sous forme de pulses par amplificateur opérationnel. Les pulses ne sont comptabilisés qu'au dessus d'un certain seuil de détection (*discriminator threshold*). Figure tirée du NanoSIMS User's guide. 61

Fig. 2. 8. Schéma indiquant la relation entre la largeur de la fente de sortie h_S, la largeur des masses h_L et leur dispersion à la sortie du spectromètre de masse h_M. 65

Fig. 2. 9. Schéma illustrant le lien entre la forme des spectres de masse et la taille de la fente de sortie h_S, la dispersion des masses avant la fente de sortie h_M et la taille du faisceau h_L. 66

Fig. 2. 10. Définitions couramment utilisée pour le calcul du MRP : (1) « peak width definition » et (2) « % valley » définition. 67

Fig. 2. 11. Spectres de masse : cas d'une sonde ionique conventionnelle en monocollection.. 68

Fig. 2. 12. Spectres de masse : cas de la NanoSIMS.. 69

Fig. 2. 13. Vue schématique du spectre de masse des pics des deux masses de même intensité (1) avant la réduction d'intensité, la largeur de la fente de sortie est égale à la largeur du pic ($h_L = h_S$) ; les pics se coupent à 20% de leur intensité (pourcentage de vallée de 40%) (2) après la réduction de la taille de la fente de sortie de largeur h_S ne laisse passer que 80% du maximum d'intensité.. 70

Fig. 2. 14. Illustration du calcul du pourcentage de contribution maximale d'une masse sur la masse adjacente dans le cas de l'utilisation d'une fente de sortie large. 72

Chapitre 3

Fig.3.1.1. Photographies (A) de 2 morceaux rouillés et un échantillon bien préservé et (B) vue grossie du morceau bien préservé de la chondrite SAHARA 97096 (échantillons et cliché MNHN). ·····78

Fig.3.1.2. Photographie au microscope optique et en cathodoluminescente d'une section polie de la chondrite SAHARA 97096. ·····78

Fig.3.4.1. Flow-chart of the experimental process with links toward the related method paragraphs.· 83

Fig.3.4.2. (a) The sample was pasted over a support for polishing; (b) it was unstuck and fixed on an aluminium disk with an aluminium ring, (c) silver paint permits to avoid the charging effects. ·····84

Fig.3.5.3. SEM picture of the fined grained matrix located around a chondrule. ·····89

Fig.3.5.4. (a) Optical microscopy image and (b) the corresponding Raman map of a matrix area of Sahara 97096 showing the location of the organic matter (red or blue) and the enstatite (green). (c) Representative Raman spectra of different mineral phases in Sahara 97096. ·····90

Fig.3.5.5. SEM images of graphitized carbon inclusions in metal: (a) BSE image of a kamacite (K)-perryite (P)-schreibersite (S) nodule, (b) and (c) two spherulitic graphitized inclusions in metal (the grey squares on (b) and (c) are due to the NanoSIMS imaging). ·····92

Fig.3.5.6. *In situ* images (15 x 15 μm^2) of chemical and isotopic ratios calculated from the NanoSIMS analysis of the Sahara 97096 whole rock: (a) carbon and (b) silicon distribution of a matrix area. Sub-micrometer carbonaceous grains are widespread within the silicates of the matrix. (c) nitrogen isotopic distribution and (d) silicon distribution of a graphitized carbon inclusion in a metallic nodule with kamacite (K), perryite (P) and silicon nitride (SN) ·····93

Fig.3.5.7. Distribution of the N/C ratio in the ROI from 6 ion images of the Sahara 97096 IOM (4213 ROI) and from 4 ion images of the graphitized organic matter in metallic nodules (2237 ROI) on frequency histograms with bin sizes of 0.01. Each ROI is ~ 0.35 μm^2·····94

Fig.3.5.8. The 650°C Curie point pyrochromatogram of SAH97096 IOMp. Pyrolysis products are mostly aromatic hydrocarbons. ·····96

Fig.3.5.9. (a) Room temperature EPR spectra of the Sahara 97096 IOM and (b) expanded view of the field range corresponding to the radicals. ·····96

Fig.3.5.10. Raman spectrum of the IOM in the isolated IOM with the two main bands: D band at ~ 1355 cm^{-1} and the G and D2 bands composing the broad band around 1600 cm^{-1}. ·····97

Fig.3.5.11. HRTEM images of the IOM from SAH97096: (a) disordered organic matter, (b) highly graphitized lamellae and (c) the aggregate of pseudo-amorphous carbonaceous spheres. ·····98

Fig.3.5.12. Images (20 x 20 μm^2) of chemical and isotopic ratios calculated from the NanoSIMS analysis of the Sahara 97096 IOM (altered part): (a) C/H ratio, (c) C/N ratio, (b) D/H and (d) $^{15}N/^{14}N$

ratio. Images (20 x 20 μm²) of chemical and isotopic ratios calculated from the NanoSIMS analysis of the Sahara 97096 IOM (preserved part): (e) Nitrogen isotopic distribution and (f) silicon distribution in the IOM of Sahara 97096 ·····99

Fig.3.6.13. The D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios of SAH97096 IOM are compared with those of carbonaceous and unequilibrated ordinary chondrite IOM (from Alexander et al. 2007). ·····103

Fig.3.8.1. Photographie au microscope optique d'une sphérule dans la kamacite de Pillistfer une chondrite à enstatite EL6 et image en électrons rétrodiffusés d'une sphérule de fonte tirée de Tartera et al. 2009.····· ·····109

Chapitre 4

Fig. 4. 1. Evolution du rapport isotopique du carbone pour des zones sélectionnées d'une image NanoSIMS ayant des intensités de carbone différentes (c/s) : mise en évidence de l'effet QSA sur le carbone. 120

Fig. 4. 2. A. Photographie d'ensemble au microscope optique de la chondrite GRO95502, B. Image en électrons rétrodiffusés d'une large zone de matrice fine, C. Cartographie X montrant la répartition du Mg, Si, P et Cr (métal en blanc) dans un chondre de type I : le métal riche en Nickel contient de nombreuses inclusions de chromite et de silice et est entouré d'une bordure de phosphate. D. Image en électrons rétrodiffusés des inclusions dans un nodule des métalliques cartographiés. 124

Fig. 4. 3. A. Image STXM d'un agrégat de grains de l'IOM de GRO95502, collectée à 288.6 eV. Les particules contenant des groupements carboxyliques au sein des grains d'IOM apparaissent en blanc. B. Spectre d'absorption typique de l'IOM de GRO95502 montrant la présence de composés aromatiques, carboxyliques et aliphatiques. 126

Fig. 4. 4. Images ioniques 20× 20 μm² montrant la distribution des ions H^-, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{19}F^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{28}Si^-$ et $^{32}S^-$ dans l'IOM de GRO 95502.....127

Fig. 4. 5. D/H mesurés selon les sessions d'analyse.. 129

Fig. 4. 6. Rapports isotopiques mesurés D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ pour chaque ROI de 5.9 × 5.9 μm² en fonction du rapport isotopique de référence (Alexander et al. 2007) 131

Fig. 4. 7. Illustration de l'action de la contamination sur les valeurs de D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurées : les droites oranges (MF) représentent les droites de fractionnement de masses si il n'y avait aucune contamination.....132

Fig. 4. 8. Graphique illustrant la relation entre le D^-/H^- moyen mesuré et le rapport D/H de référence dans les IOM des chondrites GRO95502, Orgueil, le kérogène et le charbon. 133

Fig. 4. 9. Images NanoSIMS de la distribution du carbone et des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans les IOM des chondrites ordinaires GRO95502 (A), Bishunpur (B, C et D) et Sémarkona (E).....135

Fig. 4. 10. Images NanoSIMS de la distribution du carbone et de l'azote ainsi que des rapports isotopiques mesurés $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ et images sigma correspondantes.....137

Fig. 4. 11. Images NanoSIMS de la distribution de l'azote ainsi que des rapports isotopiques mesurés $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ et les images sigma correspondantes. 137

Fig. 4. 12. Valeurs mesurées dans les IOM des chondrites ordinaires GRO95502 (losanges jaunes) et gamme de variation du D/H des IOM de Sémarkona, Bishunpur et Chainpur (hotspots compris) comparés aux valeurs isotopiques en D et ^{15}N observées des IOM des chondrites carbonées CI, CM, CR CV, CO et ordinaires UOC, des hotspots de Tagish Lake dans les IDP, des grains carbonés de la comète Wild 2 (Mission de retour d'échantillon Stardust) et des clastes de la chondrite Isheyevo.....139

Chapitre 5

Fig. 5.2. 1. A. Schéma représentant un échantillon contenant de matière organique, des phyllosilicates et un mélange très fin des deux phases non résolu spatialement par la sonde ionique et les « images ioniques » des ions $^{16}OH^-$ et H^- dans cet échantillon . B. Schéma représentant les rapports D/H dans le même échantillon.....147

Fig. 5.2. 2. A. Dans un graphique où sont tracés les rapports de concentration ou de rapports isotopiques A/B en fonction de C/D, l'évolution des compositions d'un mélange de deux constituants en fonction des proportions de chacun des constituants suit une droite lorsque le rapport des abondances des éléments des dénominateurs ($(B/D)_1/(B/D)_2$) est égal à 1, sinon, elle suit une hyperbole de mélange dont la courbure est contrôlée par la valeur du rapport des dénominateurs (Figure tirée de Albarède, 2009). B. Application du modèle précédent au cas des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ dans un mélange de matière organique et de phyllosilicates.....148
Fig. 5.3. 1. Modèle de couches à superposition de feuillets (A) tétraédrique-octaédrique (TO) et (B) tétraédrique-octaédrique-tétraédrique (TOT).. 150

Fig. 5.3. 2. Image MEB en électrons rétrodiffusés de la montmorillonite de Camps Bertaux montrant les particules micrométriques qui constituent la poudre. 151

Fig. 5.3. 3. Images MEB en électrons rétrodiffusés des poudres pressées d'IOM (GRO95502) (A) et du kérogène type 3 (B). 154

Fig. 5.3. 4. Images MEB en électrons rétrodiffusés, à gauche, et cartographies X, à droite, du carbone (en orange-rouge) et du silicium (bleu-mauve) dans le mélange Ker50.....156

Fig. 5.3. 5. Images MEB en électrons rétrodiffusés du mélange Ker9.....157

Fig. 5.3. 6. Images MEB en électrons rétrodiffusés, en bas, et cartographies X, en haut, du mélange Ker9. 157

Fig. 5.3. 7. Image MEB en électrons rétrodiffusés du mélange IOM50.....158

Fig. 5.3. 8. Photographie au microscope optique en réflexion de la section de 1 cm contenant les morceaux de matrice de Sémarkona pressés dans une feuille d'or.. 159

Fig. 5.3. 9. Déroulement des mesures : (1) acquisition de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, ^{16}OD, $^{28}Si^-$ avec les réglages « Juillet OH », (2) retour et positionnement sur la zone analysée en 1 et analyse rapide de repérage, (3) acquisition de H^- et D^- avec les réglages « Juillet H ». 163

Fig. 5.3. 10. Espèces ioniques présentes dans le mélange IOM50 aux alentours de la masse 18.....164

Fig. 5.3. 11. Spectres de masse avec $^{17}OH^-$ et $^{16}OD^-$ pour les différents analogues 165

Fig. 5.3. 12. Comparaison des formes des pics de $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$ 166

Fig. 5.3. 13. A) Estimation de la largeur à 5% du maximum d'intensité $h_{L5\%}$ et de la dispersion en masse h_M sur le pic de $^{18}O^-$. B) Report des valeurs calculées en A sur le spectre de masse de $^{17}OH^-$ et et mesure de la distance de mesure $d_{5\%}$ sur laquelle la contribution maximale est de 5%.....167

Fig. 5.3. 14. Illustration du traitement effectué sur les images : définitions de 4 ROIde 25 × 25 pixels dont sont extraites les données élémentaires ($^{13}C^-$, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$, $^{28}Si^-$, H^- et D^-) isotopiques (D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$).....170

Fig. 5.3. 15. Superposition d'images ioniques en $^{13}C^-$ sur une image au MEB en électrons rétrodiffusés pour le mélange Ker50.. 171

Fig. 5.3. 16. (A). Superposition de cartographie rayon X du silicium sur une image au MEB en électrons rétrodiffusés pour le mélange Ker50. (B). Superposition d'images ioniques en ^{28}Si sur une image au MEB en électrons rétrodiffusés pour le mélange Ker50.....172

Fig. 5.3. 17. Image MEB en électrons secondaires avec et sans superposition de l'image NanoSIMS en silicium. 173

Fig. 5.3. 18. Comparaison des images NanoSIMS de $^{13}C^-$, H^-, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$.....174

Fig. 5.3. 19. Intensité moyenne de $^{13}C^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ en fonction du pourcentage surfacique de matière organique des zones carbonées.....175

Fig. 5.3. 20. Profil des intensités ioniques de $^{12}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ à travers une image de Montmorillonite pressée à plat dans l'indium.....176

Fig. 5.4. 1. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants (images IOM50-OD_9, 10, 11.im).....181

Fig. 5.4. 2. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants (images IOM50-OD_12,13.im).....181

Fig. 5.4. 3. Images isotopiques des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés et comparaison des distributions isotopiques et élémentaires. 182

Fig. 5.4. 4. Moyennes des intensités ioniques des éléments majeurs sur l'ensemble des ROI de 25 × 25 pixels et écart-type 1σ représentant la variabilité des analyses (barres d'erreur).....184

Fig. 5.4. 5. Relation entre les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ des analogues (Mtm, IOM et Ker) et des mélanges (IOM50 et IOM9).....185

Fig. 5.4. 6. Valeurs des rapports isotopiques de l'hydrogène obtenues pour la montmorillonite (40 ROI pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et 28 ROI pour D/H), pour l'IOM de Gro95502 (56 ROI pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et 61 ROI pour D/H) et pour le kérogène (12 ROI pour $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et pour D^-/H^-). 186

Fig. 5.4. 7. Relation entre les rapports isotopiques et le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ des analogues (Mtm et IOM) et des mélanges (IOM50 et IOM9). Données obtenues à partir de ROI de 25 × 25 pixels (4 ROI par image).. 187

Fig. 5.4. 8. Evolution des rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans les analogues (Mtm, IOM et Ker) et dans les mélanges (IOM50 et IOM9). 188

Fig. 5.4. 9. Graphique illustrant la relation entre les rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- mesurés dans les IOM des chondrites GRO95502, Bishunpur, Orgueil et Murchison, le kérogène et le charbon. 189

Fig. 5.4. 10. Comparaison des valeurs mesurées pour les analogues et mélanges à la droite de régression reliant les points des constituants purs dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-.....190

Fig. 5.4. 11. Images NanoSIMS en DUO obtenues sur les mélanges IOM50 (mélange 50/50 poids de montmorillonite et d'IOM de Gro95502) et Ker50 (mélange 50/50 poids de montmorillonite et de kérogène).....191

Fig. 5.4. 12. D^+/H^+ mesuré en DUO dans les analogues et les mélanges en fonction du pourcentage massique d'IOM et des pourcentages surfaciques estimés à partir des images obtenues avec la source Cs.....193

Fig. 5.5. 1. Profil d'intensité ionique (en coups) de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ dans une image NanoSIMS d'un agrégat de montmorillonite du mélange Ker50.....194

Fig. 5.5. 2. Profil d'intensité ionique de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ dans une image NanoSIMS d'un agrégat de montmorillonite du mélange IOM50.....194

Fig. 5.5. 3. Schéma montrant le rebond des ions primaires arrivant avec un angle θ sur le bord d'un fil d'or posé sur une feuille d'argent.....195

Fig. 5.5. 4. Profil d'intensité ionique de $^{12}C^-$ et $^{28}Si^-$ dans une image NanoSIMS d'une inclusion graphitique dans le métal de SAH97096.....196

Fig. 5.5. 5. Profil en profondeur dans un assemblage mutlicouche de carbone et silicium à la NanoSIMS. (A) schéma représentant l'échantillon analysé, (B) intensités ioniques de $^{12}C^-$ et $^{28}Si^-$ avec un faisceau primaire de Cs, (C) avec un faisceau primaire d'oxygène.....197

Fig. 5.5. 6. Imagerie optique (A) et NanoSIMS (B-F) des ions $^{12}C^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{32}S^-$, $^{28}Si^-$ et $^{18}O^-$. Figure tirée de Oehler et al. (2008). 198

Fig. 5.5. 7. Evolution des rapports isotopiques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ calculés avec les équations 6 et 7 et des valeurs mesurées dans les constituants en fonction de la fraction d'IOM (A et B) et relation entre les rapports isotopiques (C) et entre les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (D). Les carrés gris indiquent les incréments de 0.1 pour la valeur de x_{IOM}.....201

Fig. 5.5. 8. Comparaison entre modèle (courbe noire) et valeurs mesurées des rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ des analogues (Mtm, IOM et Ker) et des mélanges (IOM50 et IOM9).....202

Fig. 5.5. 9. Comparaison des valeurs calculées (courbe noire) et mesurées pour les analogues et mélanges dans le diagramme de $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-.....202

Fig. 5.5. 10. Comparaison des valeurs mesurées dans les mélanges IOM50 et IOM9 avec celles calculées avec le rapport isotopique de l'IOM égal à $(D^-/H^-)_{IOM} + 2\sigma$ et $(D^-/H^-)_{IOM} - 2\sigma$ (représentées par des tirets gris). 203

Fig. 5.5. 11. Evolution des rapports isotopiques mesurés $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (A) et D^-/H^- (B) en fonction du rapport élémentaire $^{13}C^-/^{28}Si^-$.....204

Fig. 5.5. 12. Evolution des rapports isotopiques mesurés $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (A) et D^-/H^- (B) en fonction de la fraction de matière organique x_{IOM}. Les erreurs sur les valeurs calculées sont représentées en gris sur les graphiques. 205

Fig. 5.5. 13. Exemples de positionnement des marquages ^{13}C et ^{15}N sur polyglycine (seul un fragment de la molécule est représenté) : A. avec liaisons ^{13}C-^{15}N et B. sans liaisons ^{13}C-^{15}N (D'après une figure de McMahon et al. 2006). 206

Fig. 5.5. 14. Profil de distribution dans le mélange IOM9 réalisé autour d'un grain d'IOM montrant l'évolution de l'intensité en carbone ($^{13}C^-$) et du rapport mesuré $^{16}OD^-/^{16}OH^-$.....206

Fig. 5.5. 15. A. Représentation de la fonction $F_{IOM}(x_{IOM})$ caractérisant l'émission de $^{16}OH^-$ dont l'hydrogène provient de l'IOM et porte sa signature isotopique. B. Comparaison de l'intensité calculée (Eq. 12, courbe noire) aux intensités mesurées dans les mélanges IOM9 et IOM50. 208

Fig. 5.5. 16. Rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de x_{IOM} (A) et de D^-/H^- (B) : les losanges de couleurs indiquent les valeurs mesurées tandis que les courbes noires correspondent aux valeurs calculées en tenant compte de la correction d'intensité de $^{16}OH^-$ (Eq. 12). 208

Fig. 5.5. 17. Exemple de l'évolution des rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- calculés avec les équations 7 et 8 et la correction sur OH (équation 12) pour une smectite de D^-/H^- élevé (β = 4 fois le D^-/H^- de la montmorillonite) et une IOM de D^-/H^- bas (α = 0.5 fois celui de l'IOM de GRO95502). Les rapports isotopiques $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- sont exprimés en fonction de la fraction d'IOM (A et B) et l'un par rapport à l'autre (C). Le rapport $^{16}OH^-/H^-$ est exprimé en fonction de $^{13}C^-/^{28}Si^-$ (D).. 210

Fig. 5.5. 18. Droite de régression calculée à partir de la moyenne du D^-/H^- mesurés et de référence pour les analogues 212

Fig. 5.6. 1. Images NanoSIMS de la matrice de Semarkona (zone 5-1) des distributions des ions H^-, D^-, $^{16}OH^-$, $^{16}OD^-$, $^{13}C^-$, $^{28}Si^-$ et des rapports isotopiques mesurés D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ accompagnés des images « sigma ». 216

Fig. 5.6. 2. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants d'une des deux images de la zone 1 (images Sem-OH_6.im et Sem1-OD_1.im). 217

Fig. 5.6. 3. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants d'une des deux images de la zone 5-1 (images Sem51-OD_2,4,5,6).218

Fig. 5.6. 4. Correspondance entre les images MEB en électrons rétrodiffusés et les images NanoSIMS des éléments les plus abondants d'une des deux images de la zone6-2 (images Sem62-OD_1,2,3,4).219

Fig. 5.6. 5. Valeurs moyennes des éléments majeurs pour les différents échantillons (IOM, Mtm, IOM50, IOM9 et Sem). 220

Fig. 5.6. 6. Relation entre les rapports $^{16}OH^-/H^-$ et $^{13}C^-/^{28}Si^-$ de la matrice de Semarkona comparée aux analogues (Mtm, IOM et Ker) et aux mélanges (IOM50 et IOM9).....221

Fig. 5.6. 7. Relation entre les rapports isotopiques et le rapport $^{13}C^-/^{28}Si^-$ de Semarkona, des analogues (Mtm et IOM) et des mélanges (IOM50 et IOM9). 222

Fig. 5.6. 8. Evolution des rapports $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et D^-/H^- dans la matrice de Semarkona, dans les analogues (Mtm, IOM et Ker) et dans les mélanges (IOM50 et IOM9). 223

Fig. 5.6. 1. Histogramme de distribution des rapports isotopiques des pixels de différentes images NanoSIMS de la matrice de Semarkona.....224

Fig. 5.6. 2. Evolution des rapports 16OD-/16OH- et D-/H- dans la matrice de Semarkona : à partir des ROI de 3.9 × 3.9 µm2 et à partir des ROI isolées en fonctions des hétérogénéités isotopiques.....225

Fig. 5.6. 3. Spectre de masse autour de 18 a.m.u. réalisé avant une analyse de la zone 5-1 : l'intensité de $^{17}OH^-$ est deux fois plus faible que celle de $^{16}OD^-$.....226

Fig. 5.6. 4. Evolution du rapport isotopique $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ et des intensités ioniques de $^{13}C^-$, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ à travers une zone riche en deutérium de l'image 4.....227

Fig. 5.6. 5. Evolution des rapports mesurés $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ (A), D^-/H^- (B) et $^{16}OH^-/H^-$ (C) en fonction des rapports $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et $^{13}C^-/H^-$ dépendants des proportions de mélange entre phyllosilicates et la matière organique dans les analogues et les mélanges IOM50 et IOM9.....230

Fig. 5.6. 6. Valeurs mesurées dans la matrice de Semarkona : (A) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-, (B) $^{16}OH^-/H^-$ en fonction de $^{13}C^-/H^-$, (C) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et (D) D^-/H^- en fonction de $^{13}C^-/H^-$.....231

Fig. 5.6. 7. Schéma du mélange à trois composants dans le diagramme de D/H en fonction de C/H: les mélanges des trois composants C1, C2 et C3 appartiennent au domaine délimité par les droites de mélange des composants pris deux à deux.....233

Fig. 5.6. 8. Modèle et valeurs mesurées dans la matrice de Semarkona : (A) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de D^-/H^-, (B) $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ en fonction de $^{13}C^-/^{16}OH^-$ et (C) D^-/H^- en fonction de $^{13}C^-/H^-$.....234

Fig. 5.6. 9. Droite de régression calculée à partir de la moyenne du D^+/H^+ mesuré et de référence pour les analogues.....238

Fig. 5.6. 10. Comparaison des D/H des phyllosilicates obtenus en Cs et en DUO.....240

Fig. 5.6. 11. Distribution du D/H dans le Système Solaire : mesuré dans les chondrites en roche totale, dans les inclusions fluides de chondrites, dans les phases hydratées des UOC et mesuré dans les phyllosilicates de Semarkona.....242

Liste des tableaux

Chapitre 1

Tableau 1. 1. Différences minéralogiques, pétrologiques et chimiques entre les chondrites à enstatite de type EH et EL. 28

Tableau 1. 2. Sous-types texturaux (pétrologiques) et minéralogiques des chondrites à enstatite proposé par Zhang et al. 1995. 30

Tableau 1. 3. Altération aqueuse et métamorphisme dans les principaux groupes de chondrites. Les températures (T) sont tirées de la compilation de Keil (2000). 37

Chapitre 2

Tableau 2. 1. Tailles en micromètre horizontales par verticales (Y×X) des fentes d'entrée et d'ouverture. 59

Chapitre 3

Table 3.1. Carbon abundance measured by EPMA in three NIST reference materials and in 22 Fe-Ni metal grains in Sahara 97096. ····85

Table 3.2. Reproducibility at 2σ and Instrumental Mass Fractionation (IMF) for the type III kerogen used as a standard for the NanoSIMS imaging. ····87

Table 3.3. N- and C-isotopic ratios of the organic matter measured in the matrix and in the metal (the number of the data stands for the number of ion image). ····93

Table 3. 4. Chemical analyses of SAH97096 for the bulk sample (columns 1-2) and for the HF-HCl residues (columns 3-7). ····95

Table 3. 5. H^-, N^- and C^- relative variation within NanoSIMS images for SAH97096 IOM, the type III Kerogen, Orgueil and Murchison IOM : the reported values correspond to the standard deviation over the mean of the H/C and N/C ionic ratios over the ROI defined in the images. ····100

Chapitre 4

Tableau 4. 1. Composition chimique des IOM isolées par Yang et Epstein (1983) et Laurent Rémusat (2006)....117

Tableau 4. 2. Valeurs isotopiques et élémentaires mesurées par Alexander et al. 2007 sur les IOM d'Orgueil, Murchison, Sémarkona, Bishunpur et Chainpur. 118

Tableau 4. 3. Liste des différents échantillons ainsi que de leur acronyme utilisés dans la suite de l'étude. 118

Tableau 4. 4. Conditions de mesure, rapport isotopique considéré, standard et coefficient de fractionnement instrumental (IMF) utilisés pour la mesure du D/H (moyenne μ et erreur sur la moyenne σμ à 95% de confiance).. 128

Tableau 4. 5. Moyenne, écart-type, erreur sur la moyenne à 95 % de confiance et nombre de ROI de 5.9 × 5.9 μm^2 des rapports D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans les IOM des chondrites Orgueil, Murchison, Sémarkona, Bishunpur et Chainpur et GRO95502, du kérogène et du charbon de bois...130

Tableau 4. 6. Valeurs minimales et maximales du D/H pour les ROI de chaque image des IOM des chondrites ordinaires Bishunpur, Sémarkona et Chainpur....134

Tableau 4. 7. Valeurs moyennes, écart-types (1σ) et erreurs sur la moyenne à 95 % de degré de confiance des rapports $^{13}C/^{12}C$ et $^{15}N/^{14}N$ dans l'IOM de GRO95502....136

Tableau 4. 8. Hétérogénéités isotopiques dans l'IOM des chondrites ordinaires : tailles totales analysées, D/H minimal et maximal des ROI, présence/absence de larges zones enrichies en D et taille des zones, nombres de hotspots identifiés et valeurs typiques.....139

Chapitre 5

Tableau 5.3. 1. Composition moyenne et écart-type de la montmorillonite de Camps Bertaux.....151

Tableau 5.3. 2. Résultats des analyses de concentration d'eau et D/H dans la montmorillonite.....152

Tableau 5.3. 3. Concentrations d'hydrogène et rapports isotopiques de l'IOM de GRO95502 et du kérogène de type 3.....154

Tableau 5.3. 4. Liste des différents échantillons ainsi que de leurs acronymes utilisés dans la suite de l'étude. 160

Tableau 5.3. 5. Récapitulatif des sessions de mesures NanoSIMS avec source césium réalisées.....161

Tableau 5.3. 6. Les principales espèces ioniques à la masse 18 a.m.u. et les pouvoirs de résolution en masse (MRP = M/ΔM) nécessaires pour séparer ^{16}OD de ces interférences.....164

Tableau 5.3. 7. Intensités ioniques moyennes de $^{13}C^-$, H^-, $^{16}OH^-$ et $^{28}Si^-$ (en $c.s^{-1}$) et écart-type à 1 σ...174

Tableau 5.3. 8. Intensités ioniques moyennes en $c.s^{-1}.pA^{-1}$ de l'amphibole (« Cumm ») et de l'hypersthène (« Hyp ») et des mélanges avec le kérogène (« Cumm-Ker » et « Hyp-Ker »).....176

Tableau 5.3. 9. Conditions analytiques des mesures NanoSIMS en DUO.....177

Tableau 5.4. 1. Intensités des ions les plus abondants exprimées en $c.s^{-1}.pA^{-1}$ des trois analogues. La variabilité (écart type sur moyenne des mesures (σ/μ) et le nombre d'analyses (N) est donné pour chaque échantillon. 183

Tableau 5.4. 2. Intensités ioniques moyennes et valeurs minimum et maximum en $c.s^{-1}.pA^{-1}$ de l'IOM de GRO95502 (IOM), de la montmorillonite (Mtm) et des mélanges à 50% poids d'IOM (IOM50), et 10% poids d'IOM (IOM9). 184

Tableau 5.4. 3. Valeurs moyennes, écart-types, erreurs sur la moyenne à 95% de confiance et variabilité des rapports isotopiques obtenues pour les trois pôles purs. 187

Tableau 5.4. 4. Intensités des ions H exprimées en $c.s^{-1}.pA^{-1}$, pourcentage massique d'hydrogène et rapport intensité sur quantité réelle dans les trois analogues.. 191

Tableau 5.4. 5. Rapports isotopiques de l'hydrogène moyen mesurés dans les analogues et les mélanges IOM50 et IOM9, écart-type (σ), erreur sur la moyenne (σ_μ) et nombre de mesures (N).....192

Tableau 5.6. 1. Intensité ioniques moyennes, erreur sur la moyenne et valeurs minimum et maximum (en $c.s^{-1}.pA^{-1}$) des analogues et des images réalisées dans la matrice de Semarkona estimées à partir des ROI de 25 × 25 pixels dans les images où les mesures avec les deux champs magnétiques ont été réalisées. 220

Tableau 5.6. 2. Intensités ioniques moyennes (en $c.s^{-1}.pA^{-1}$) et rapports isotopiques de l'hydrogène moyens mesurés dans les analogues et la matrice de Semarkona, écart-types (σ), erreurs sur la moyenne (σ_μ) et nombres de mesures (N). 228

Tableau 5.6. 3. Valeurs des coefficients α et β appliqués aux rapports isotopiques des analogues pour faire coïncider le modèle avec les mesures de la matrice de Semarkona. 235

Tableau 5.6. 4. Fraction surfacique d'IOM dans les mélanges IOM-Montmorillonite et dans la matrice de Semarkona. Les erreurs sur la moyenne sont données à 1σ (68% de confiance). 236

Tableau 5.6. 5. Rapports isotopiques obtenus en DUO et corrigés du fractionnement instrumental des trois zones de matrice de Semarkona et erreur incluant l'erreur statistique sur la mesure et l'erreur sur la moyenne du facteur de fractionnement instrumental de la montmorillonite. 239

Annexes

p. 1. Annexe 5.A. Evolution des intensités ioniques secondaires avec le courant primaire

p. 5. Annexe 5.B. Images NanoSIMS du mélange Ker50

p. 6. Annexe 5.C. Images NanoSIMS du mélange Ker9

p. 7. Annexe 5.D. Images NanoSIMS : Hypersthène, Mélange Hypersthène et kérogène, Cummingtonite, Mélange Cummingtonite et kérogène

p. 8. Annexe 5.E. Images ioniques de la Montmorillonite

p. 9. Annexe 5.F. Images ioniques et isotopiques du Kérogène

p. 10. Annexe 5.G. Images ioniques du Kérogène

p. 11. Annexe 5.H. Images ioniques et isotopiques de l'IOM

p. 12. Annexe 5.I. Images ioniques de l'IOM

p. 13. Annexe 5.J. Images ioniques et isotopiques de la montmorillonite

p. 14. Annexe 5.K. Images ioniques et isotopiques du mélange IOM50

p. 15. Annexe 5.L. Images ioniques du mélange IOM50

p. 16. Annexe 5.M. Images ioniques et isotopiques du mélange IOM9

p. 17. Annexe 5.N. Images ioniques du mélange IOM9

p. 18. Annexe 5.O. Images élémentaires et isotopiques de la matrice de Sémarkona

p. 21. Annexe 5.P. Images ioniques de la matrice de Sémarkona

p. 23. Annexe 5.Q. Tableau de données NanoSIMS

Annexe 5.A.

Evolution des intensités ioniques secondaires avec le courant primaire

Echantillons utilisés

Pour l'analyse de nos différents échantillons, il a parfois été nécessaire d'adapter l'intensité du courant primaire pour tenir compte des variations des intensités ioniques d'un échantillon à l'autre. Nous avons testé la dépendance de l'intensité des ions secondaires à celle des ions primaires pour un échantillon conducteur et un échantillon isolant.

Comme échantillon conducteur, nous avons utilisé la grille de silicium servant aux réglages de la machine. Il s'agit d'une tranche (l'appellation anglaise *wafer* est couramment utilisée) de silicium cristallin pur sur laquelle est gravée une grille dont les carreaux font 10 µm de côté.

Comme échantillon isolant, nous avons utilisé un verre basaltique de la ride Sud–Ouest Indienne contenant 50.8 % massique de Si et 2581 ppm poids d'H2O (cf. Thèse M. Clog 2010). En dehors de quelques cristaux facilement repérables, cet échantillon est homogène à l'échelle de nos analyses NanoSIMS.

Conditions analytiques

Les échantillons utilisés pour la mesure du rapport isotopique de l'hydrogène dans les phases d'un mélange sont très différents, tant dans leur composition que dans la nature des phases étudiées (minéraux silicaté et matière organique désorganisée). Il a parfois été nécessaire de modifier le courant primaire afin d'avoir un taux de comptage suffisant sur tous les échantillons. C'est le cas de la session d'octobre 2010, où les courants primaires utilisés varient de 65 à 1300 pA selon l'échantillon. Les intensités ioniques (en c/s) sont ensuite rapportées au courant primaire, afin de comparer les intensités des différents échantillons en ($c.s^{-1}.pA^{-1}$).

Des tests ont été effectués pour évaluer la dépendance entre l'intensité du courant primaire sur l'échantillon et l'intensité des ions secondaires dans de larges gammes de valeurs de courant primaire et pour des échantillons conducteurs et isolants. Pour ces tests, nous avons choisi des échantillons homogènes et bien plat afin de pouvoir comparer les différentes analyses réalisées sans dépendre des effets dus à la topographie de l'échantillon et / ou son hétérogénéité. La grille de silicium est utilisée comme échantillon conducteur. Un basalte de ride médio-océanique (DR15, cf. Thèse Matthieu Clog) contenant 2600 ppm de H_2O est utilisé comme échantillon isolant.

Les mesures ont été réalisées : (1) avec un diaphragme d'ouverture fixe de 200 µm (D1-3) et en modifiant les valeurs des lentilles Lo et L1 de la colonne primaire afin d'obtenir des courants primires de 1 à 100 pA, (2) avec des paramètres de lentilles fixes et un diaphragme d'ouverture variable (de 150 à 750 µm – D1-4 à D1-1) permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 50 à 1300 pA. Les ions sont collectés par 3 multiplicateurs d'électron à la sortie du spectromètre de masse : $^{16}OH^-$ sur le détecteur 2, $^{18}O^-$ sur détecteur 3 et $^{30}Si^-$ sur détecteur 5. Le canon à électron est utilisé pour les mesures du MORB. La fente de 30 µm de large (ES3) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture

rectangulaire de 200 µm de large (As2). La fente en énergie est maintenue ouverte. La zone pulvérisée est un carré de 5 × 5 µm2 divisé en 64 × 64 pixels. Afin d'atteindre l'équilibre de pulvérisation, un faisceau de 90 pA balaye les échantillons sur une surface de 10 x 10 µm2 pendant 10 minutes avant le début de l'analyse.

Résultats et commentaires

Sur la grille de silicium, l'intensité de l'ion $^{30}Si^-$ obtenue avec D1-3 et un courant primaire 1, 4, 10 et 100 pA augmente de façon linéaire avec le courant primaire, Fig. 5.A.1. Le coefficient de corrélation linéaire (Test de Pearson) est de 0.99998 pour ces données. La corrélation est moins nette pour les ions $^{16}OH^-$ et $^{18}O^-$ (voir l'exemple de $^{16}OH^-$, Fig. 5.A.1; le coefficient de corrélation est de 0.973 et 0.988 respectivement, pour $^{16}OH^-$ et $^{18}O^-$. Contrairement au silicium, l'oxygène et l'hydrogène ne sont pas des constituants de la grille ; ils proviennent de gaz résiduels au sein de la chambre d'analyse ou d'impuretés sur la grille. L'intensité de ces ions dépend donc de facteurs extérieurs qui peuvent varier d'une analyse à l'autre, ce qui peut expliquer que la corrélation soit moins bonne que pour le silicium.

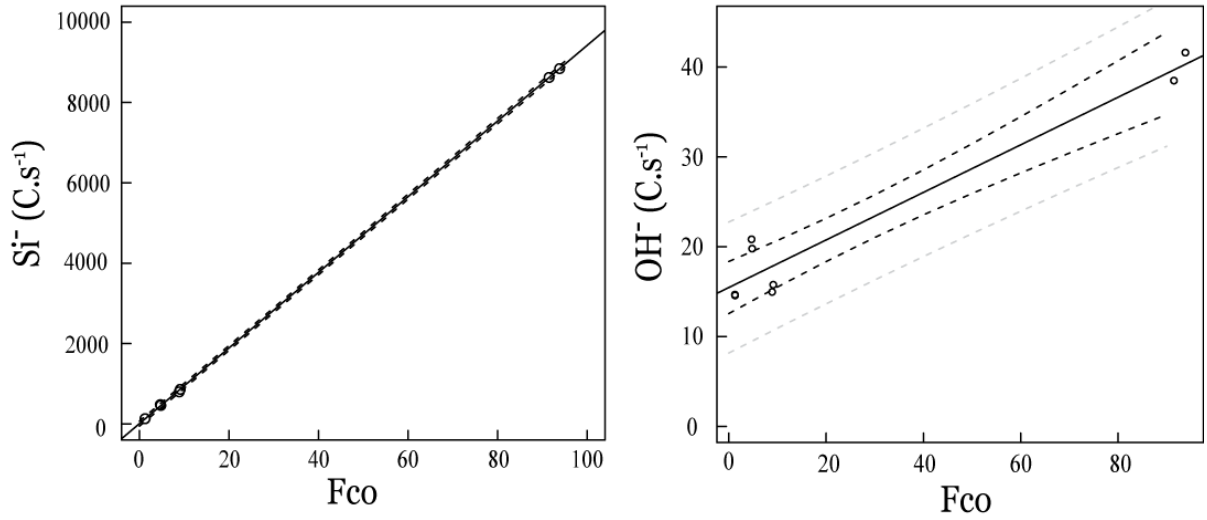


Fig. 5.A.1. Graphique de l'intensité secondaire en $^{30}Si^-$ et $^{16}OH^-$ en fonction du courant primaire sur l'échantillon (Fco). Les lignes pleines représentent les droites de régression linéaire et les droites en pointillées représentent les intervalles de confiance[1] (en noir) et prédictions[2] (en gris) à 95 % de niveau de confiance.

Pour le basalte DR15, analysé avec le canon à électron, on observe une très bonne corrélation linéaire des intensités de $^{30}Si^-$, $^{18}O^-$ et $^{16}OH^-$ avec le courant primaire : coefficient de régression 0.9990, 0.9994 et 0.9995 respectivement (voir graphique de $^{30}Si^-$ et $^{16}OH^-$ en Fig. 5.A.2).

En utilisant ces régressions, on peut prédire les valeurs d'intensité pour $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$, si le courant primaire est de 1.3 nA, à 3 et 4% près (intervalle de prédiction à 95% de niveau de confiance).

[1] L'intervalle de confiance définit les limites dans lesquelles se situe une valeur lue sur une droite de régression avec un certain niveau de confiance.
[2] L'intervalle de prédiction définit les limites (avec un certain niveau de confiance) dans lequel tombera une nouvelle valeur si elle fait partie du même type de distribution que les point ayant permis de déterminer la droite de régression.

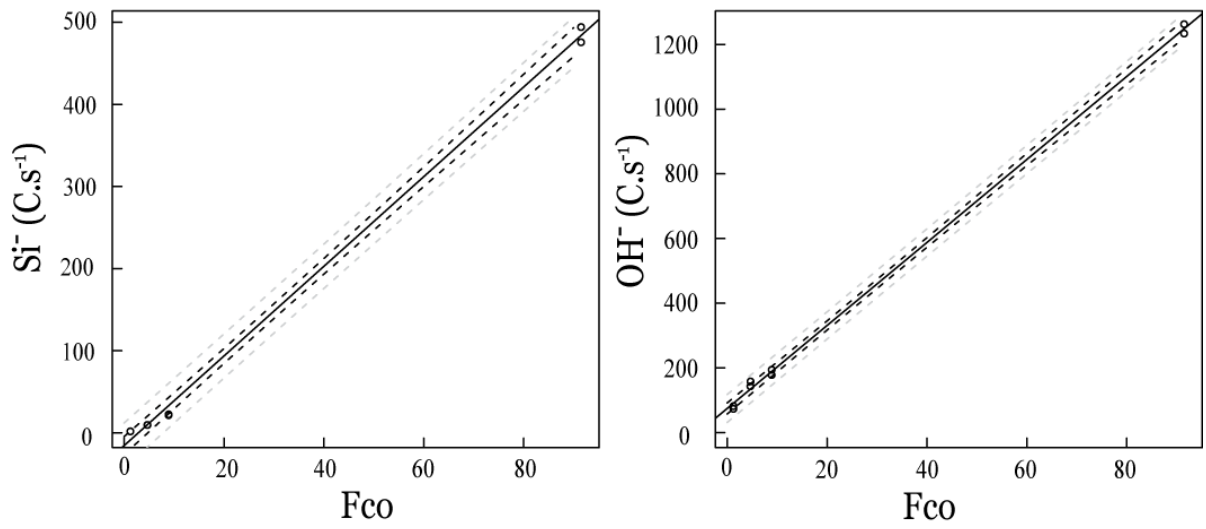


Fig. 5.A.2. Graphique de l'intensité secondaire en coups par seconde de $^{30}Si^-$ et $^{16}OH^-$ en fonction du courant primaire sur l'échantillon (Fco). Les lignes pleines représentent les droites de régression linéaire et les droites en pointillées représentent les intervalles de confiance (en noir) et prédictions (en gris) à 95 % de niveau de confiance.

Pour des analyses réalisées sur le basalte, avec différentes positions du diaphragme D1, de D1-1 à D1-5, les corrélations linéaires sont moins robustes (cf. Fig. 5.A.3): les coefficients sont de 0.976 et 0.958 pour Si et $^{18}O^-$ ($^{16}OH^-$ est trop intense et n'a pas pu être mesuré pour les courants primaires élevés).

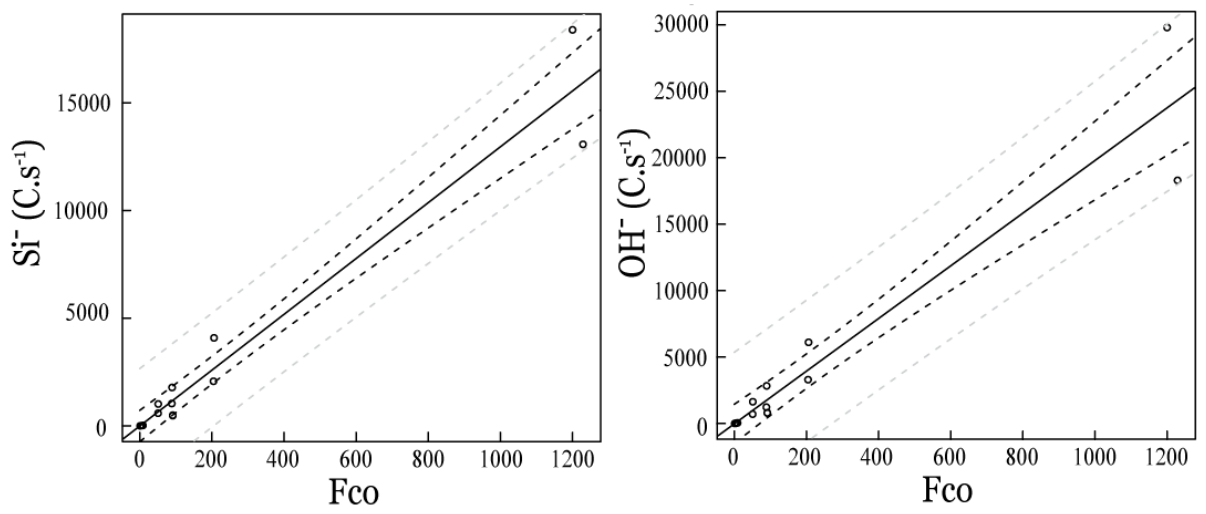


Fig. 5.A.3. Graphique de l'intensité secondaire en coups par seconde de ^{30}Si et ^{16}OH en fonction du courant primaire sur l'échantillon (Fco). Les lignes pleines représentent les droites de régression linéaire et les droites en pointillées représentent les intervalles de confiance (en noir) et prédictions (en gris) à 95 % de niveau de confiance.

Les intensités de $^{30}Si^-$ et $^{18}O^-$ des images obtenues à fort courant (> 100 pA) ne s'alignent pas bien sur la corrélation définie par les mesures à plus faible courant. En utilisant les régressions obtenues, les prédictions pour les intensités de $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$, si le courant primaire est de 1.3 nA, sont seulement à 15 et 19% près (intervalle de prédiction à 95% de niveau de confiance).

De plus, les intensités ioniques de ces images ne sont pas homogènes sur l'aire pulvérisée de 5 x 5 μm^2. Un mauvais centrage du canon à électron sur la zone balayée par le faisceau primaire peut être à l'origine de ce phénomène. Sur la photographie Fig. 5.A.4 suivante, une

aire non-carrée où l'or a été finement pulvérisé est visible au bord des zones balayées par le faisceau primaire. Ces zones pulvérisées par le faisceau d'électron ne semblent pas parfaitement centrées sur les zones carrées pulvérisées par le faisceau d'ion primaire.

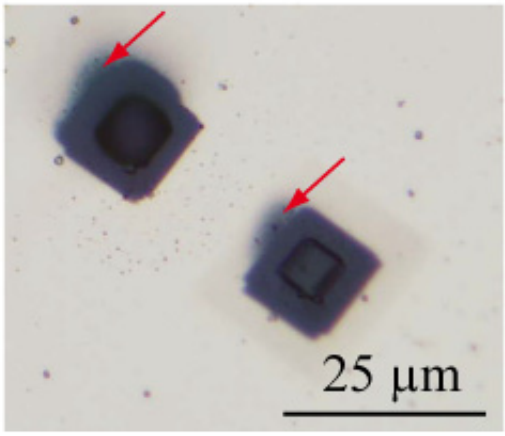
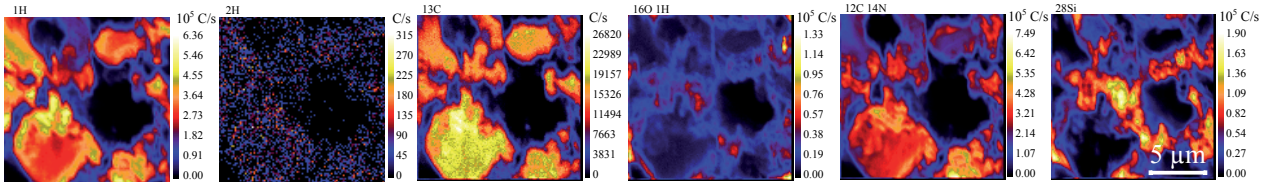


Fig. 5.A.4. Photographie au microscope optique des zones pulvérisées à la NanoSIMS sur le basalte DR15. Les grands carrés sombres sont les zones pulvérisées lors du « pre-sputtering » (10 x 10 µm²) les petits au centre sont les zones analysées (5 x 5 µm²). Les flèches rouges indiquent des zones où l'or a été légèrement pulvérisé probablement par les électrons.

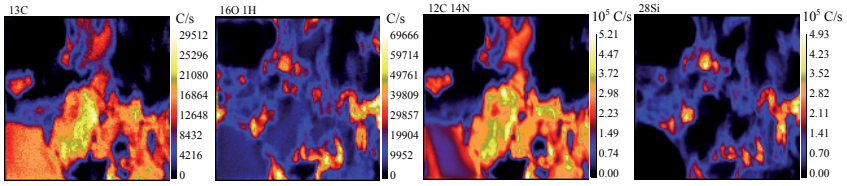
Les intensités ioniques des échantillons sont parfaitement corrélées avec les courants primaires de 1 à 100 pA, que l'échantillon soit conducteur ou isolant. Pour les courants plus élevées les intensités mesurées sur l'échantillon isolant avec le canon à électron sont moins bien corrélées avec le courant primaire. Cela peut être la conséquence de la position du faisceau d'électrons compensateurs de charge. Avec la NanoSIMS, il est difficile de s'assurer que le canon à électron est bien centré sur l'échantillon. De ce fait, il est préférable d'éviter les analyses à forts courants si possible ; il est nécessaire, sinon, de tenir compte de cet effet sur l'intensité dans le calcul des erreurs.

Annexe 5.B.
Images NanoSIMS du mélange Ker50

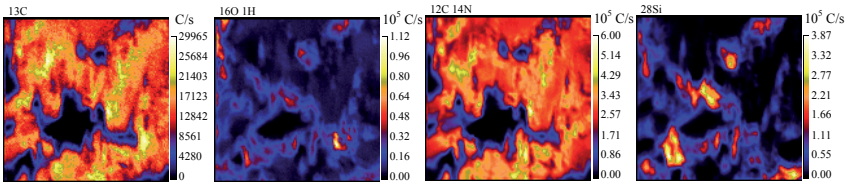
(a) im−OH−1.im



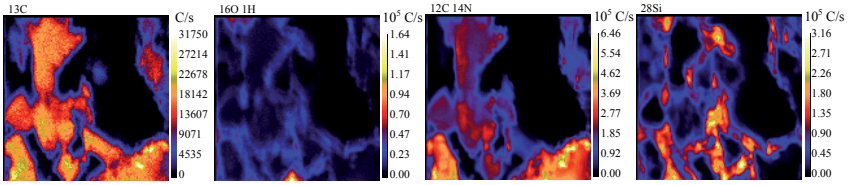
(b) im−OH−2_1.im



(c) im−OH−2_2.im

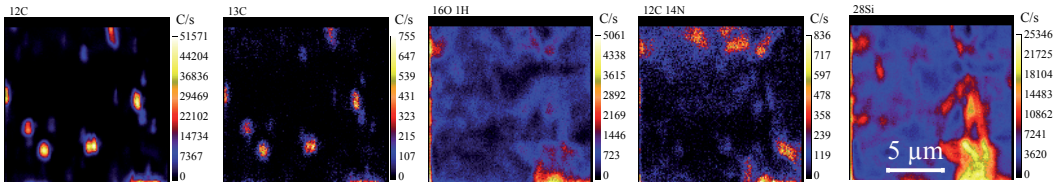


(d) im−OH−2_3.im

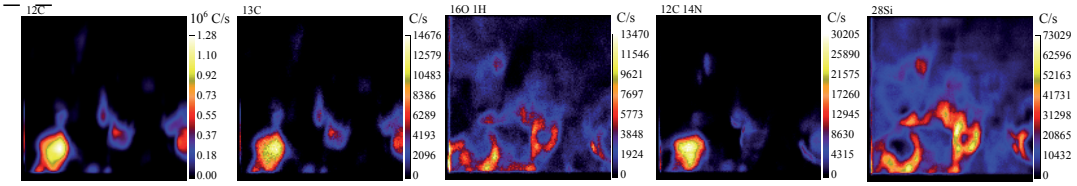


Annexe 5.C.
Images NanoSIMS du mélange Ker9

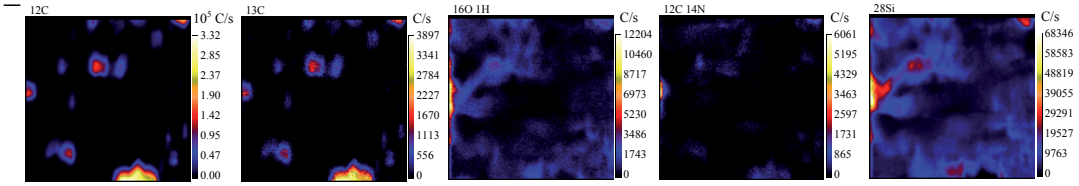
(a) im−OH−11_1_corr.im



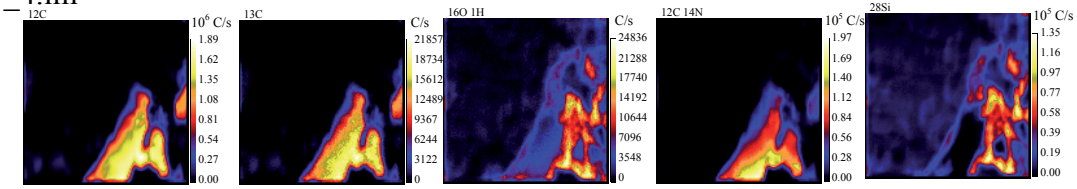
(b) im−OH−11_2_corr.im



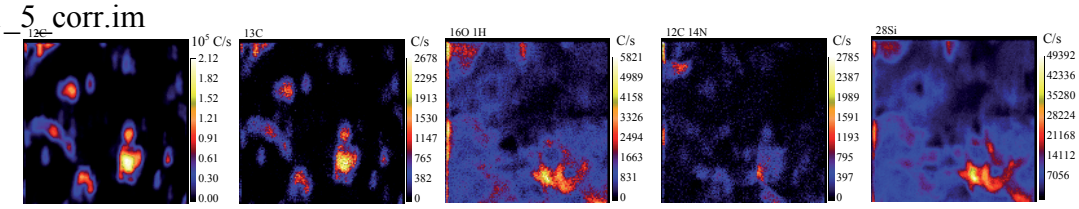
(c) im−OH−11_3.im



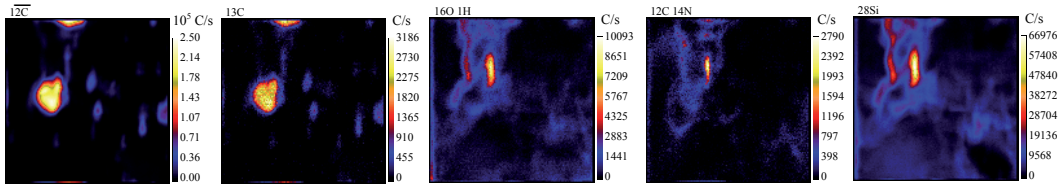
(d) im−OH−11_4.im



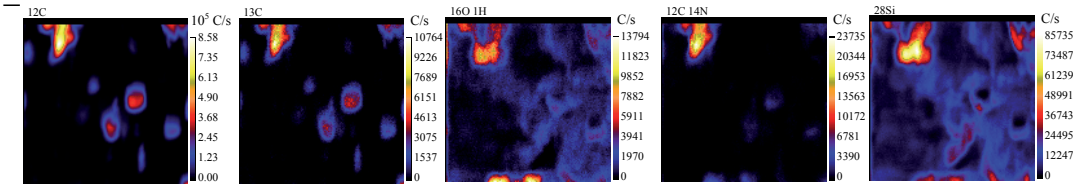
(e) im−OH−11_5_corr.im



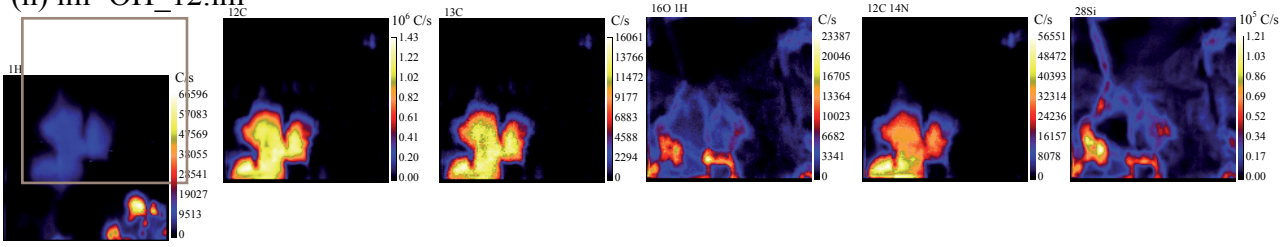
(f) im−OH−11_6_corr.im



(g) im−OH−11_7.im



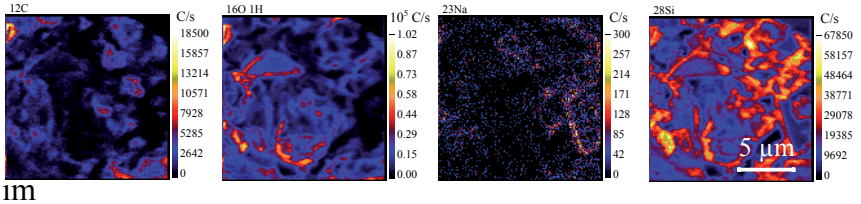
(h) im−OH_12.im



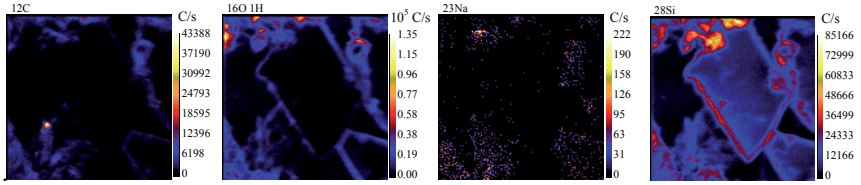
Annexe 5.D

Hypersthène

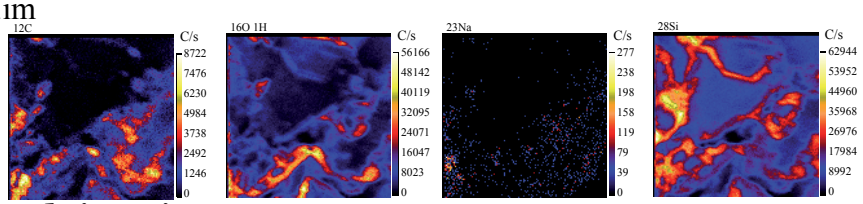
(a) Hyp−OH_1.im



(b) Hyp−OH_2.im

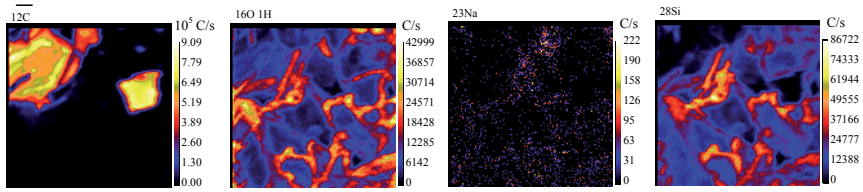


(c) Hyp−OH_3.im

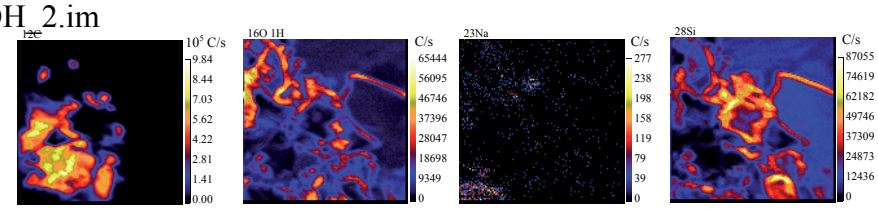


Mélange Hypersthène - kérogène

(d) HypKer−OH_1.im

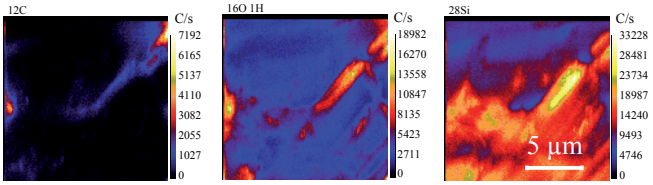


(e) HypKer−OH_2.im

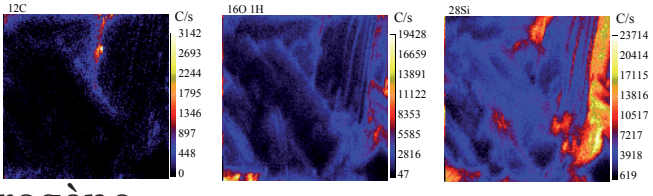


Cummingtonite

(f) Cumm−OH_1.im

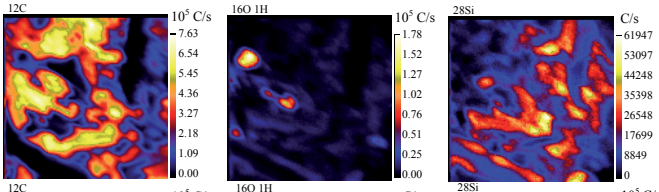


(g) Cumm−OH_2.im

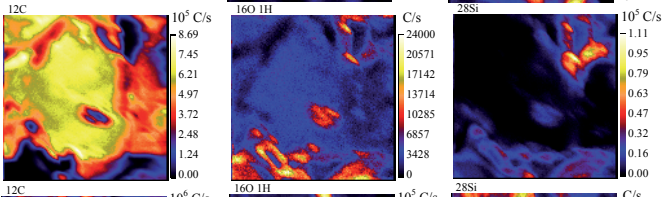


Mélange Cummingtonite - kérogène

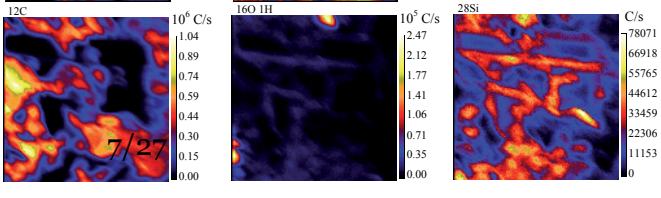
(h) CummKer−OH_1.im



(i) CummKer−OH_2.im



(j) CummKer−OH_3.im



Annexe 5.E.

Images ioniques de la Montmorillonite

(a) im−OH−3.im

(b) im−OH_5.im

(c) im−OH−6.im

(d) im−OH−20.im

(e) im−OH−21.im

(f) Mtm−anc−OH−1.im

(g) Mtm−anc−OH−2_1.im

(h) Mtm−anc−OH−2.im

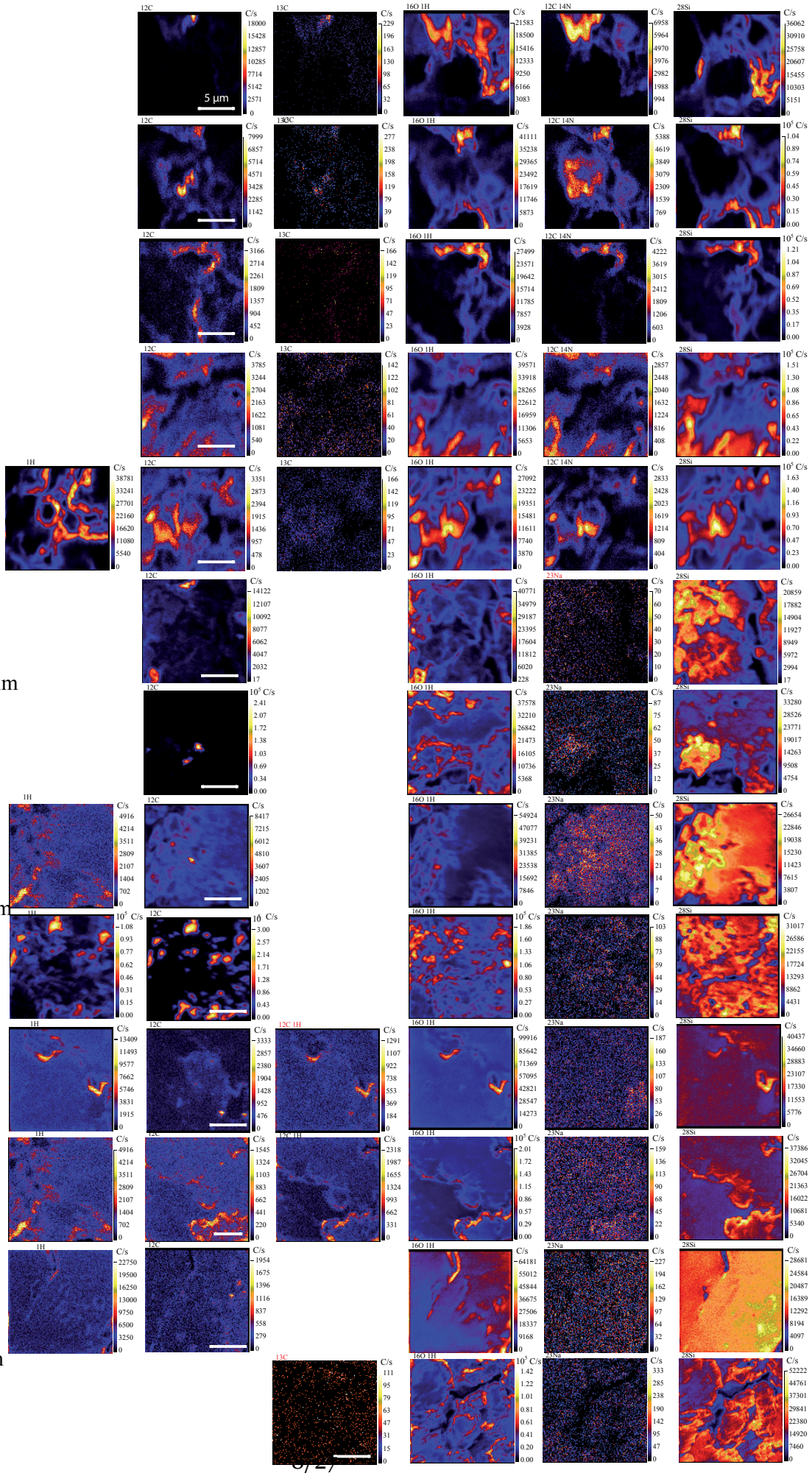
(i) Mtm−resine−OH_1.im

(j) Mtm−plat−OH_1.im

(k) Mtm−plat−OH_2.im
(raster 20 x 20 µm2)

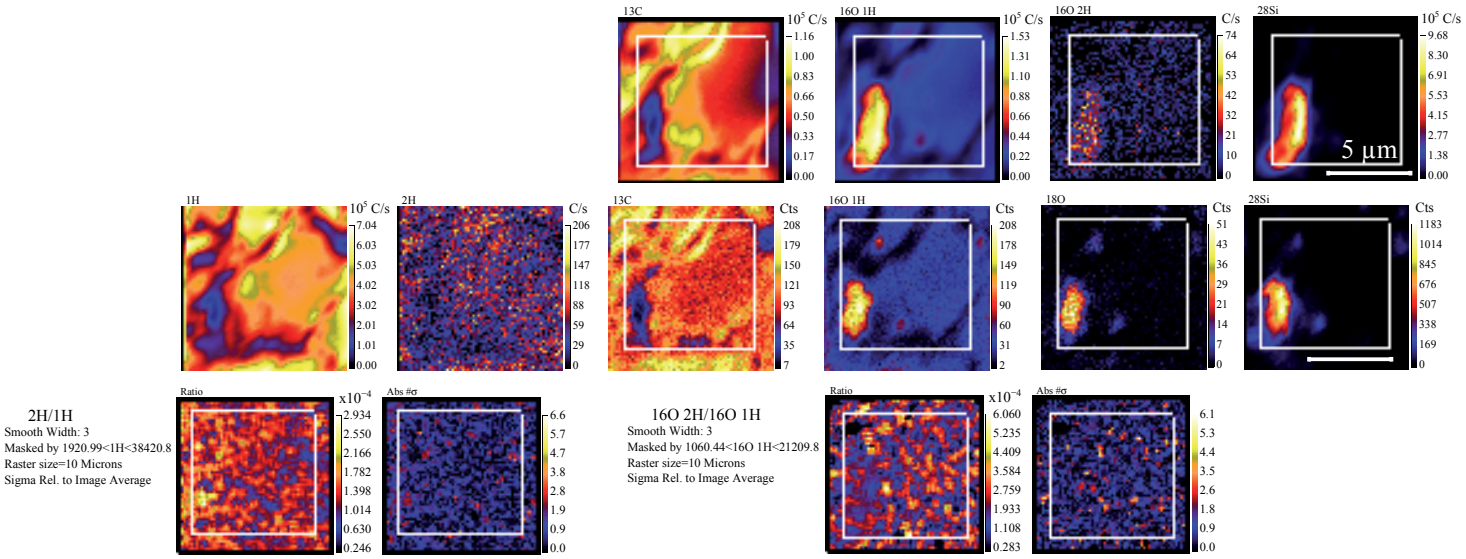
(l) Mtm−plat−OH_3.im

(m) Mtm−plat−OH_4.im

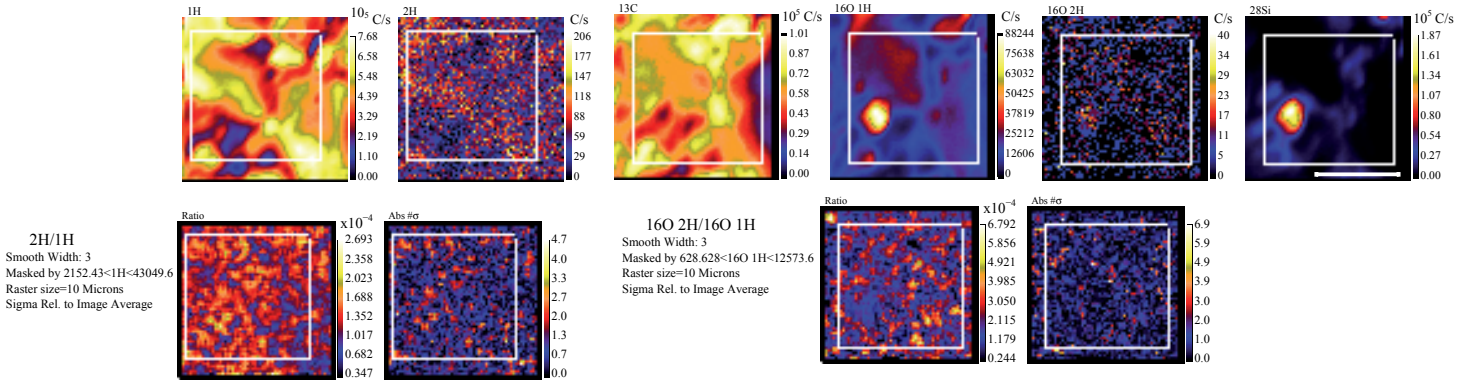


Annexe 5.F.
Images ioniques et isotopiques du Kérogène

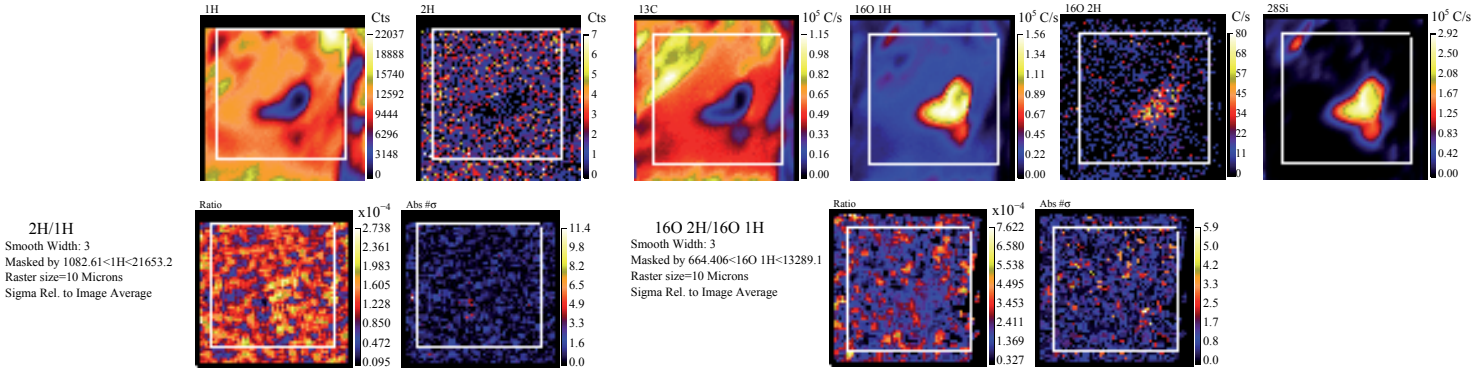
(a) Ker−OD_1.im



(b) Ker−OD_2.im



(c) Ker−OD_4bis.im



Annexe 5.G. Images ioniques du Kérogène

Mai 2011

(a) im−OH−7.im

(b) im−OH−8.im

(c) im−OH−9.im

(d) im−OH−10.im

Juillet 2011 (1)

(e) OH−H_5_4.im

(f) Ker−OH_6.im

(g) Ker−OH_7.im

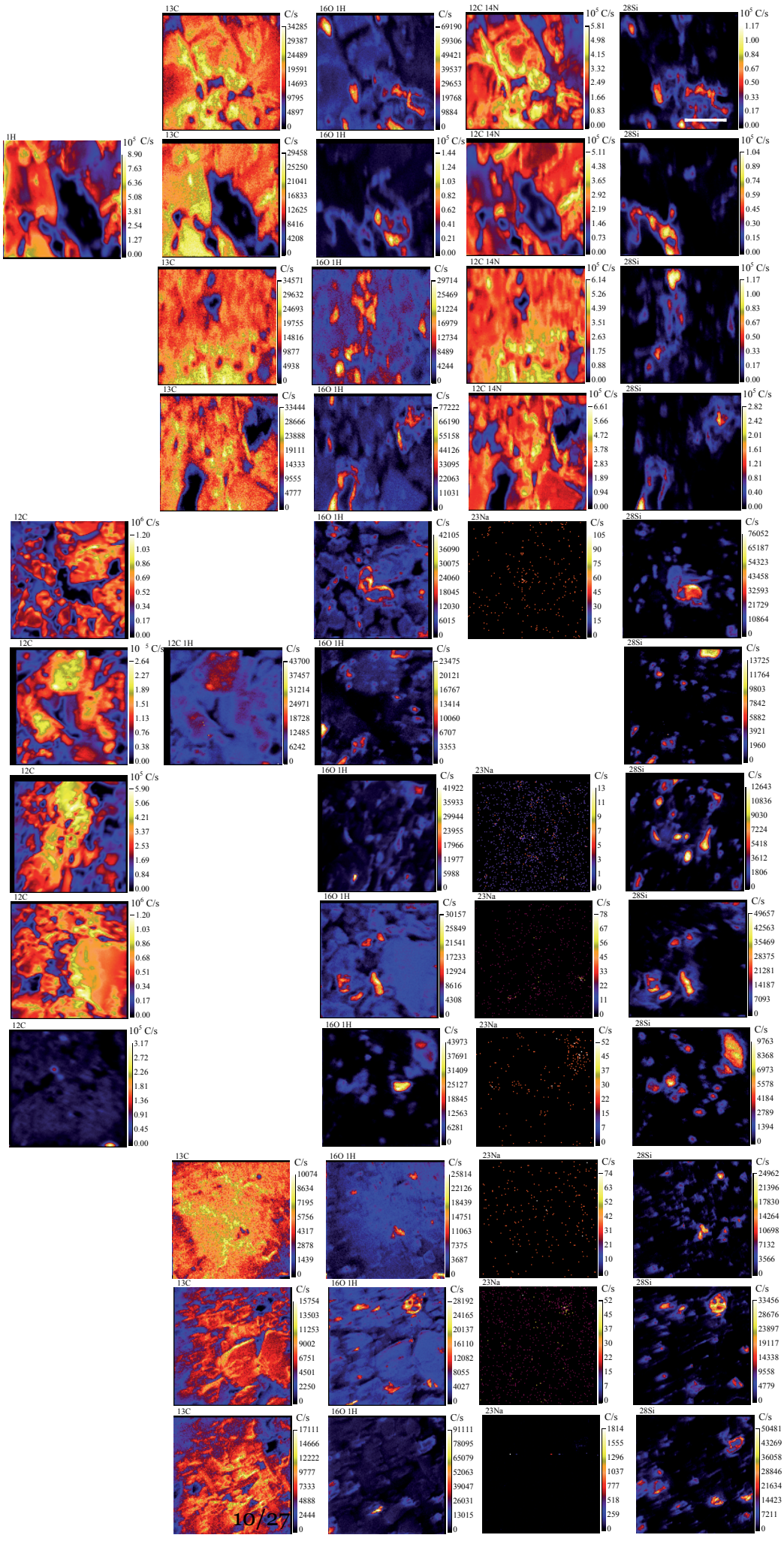
(h) Ker−OH_8.im

(i) Ker−OH_9.im

(j) Ker−OH_10.im

(k) Ker−OH_11.im

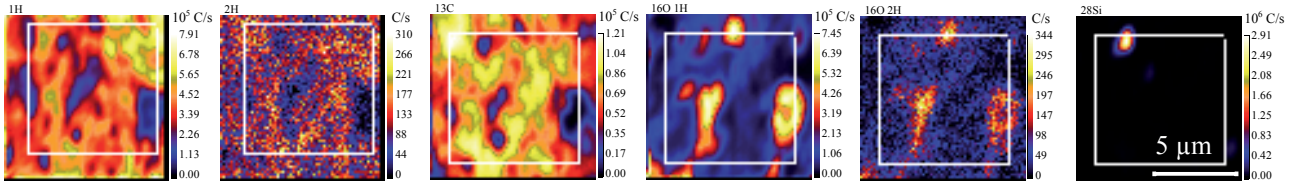
(l) Ker−OH_12.im



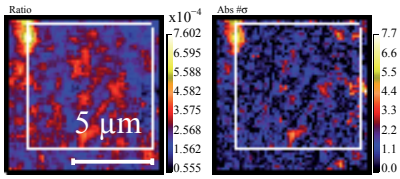
Annexe 5.H.

Images ioniques et isotopiques de l'IOM

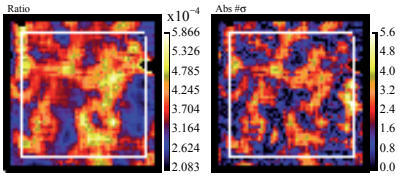
(a) IOM−OD_4.im



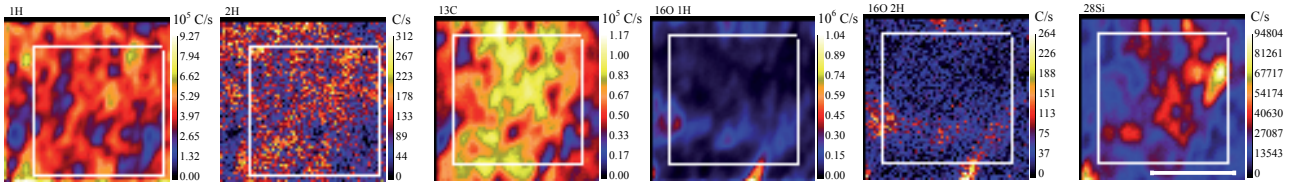
2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 1997.48<1H<39950.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



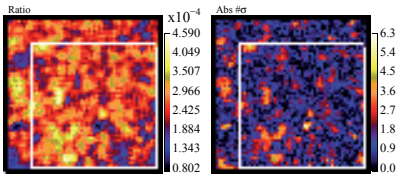
16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 5
Masked by 2807.29<16O 1H<56146.8
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



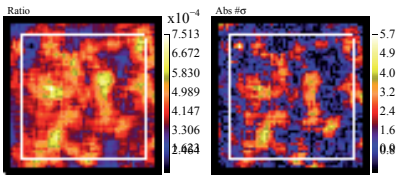
(b) IOM−OD_5.im



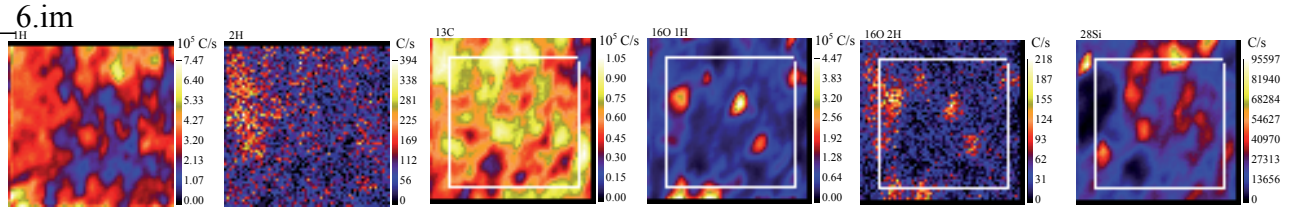
2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 2508.14<1H<50163.9
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



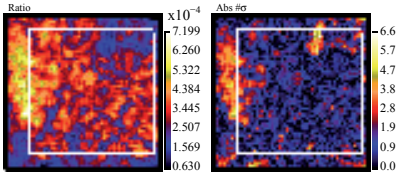
16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 5
Masked by 2875.93<16O 1H<57519.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



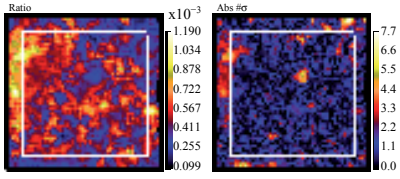
(c) IOM−OD_6.im



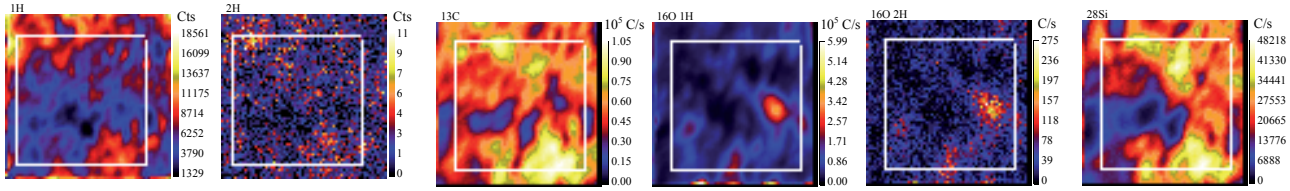
2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 1229.22<1H<24585.3
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



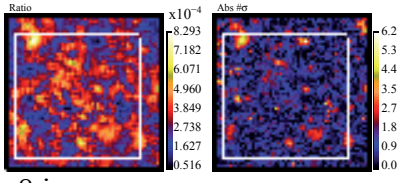
16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 1803.59<16O 1H<36072.8
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



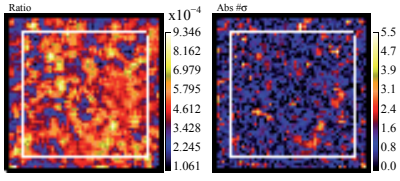
(d) IOM−OD_7.im



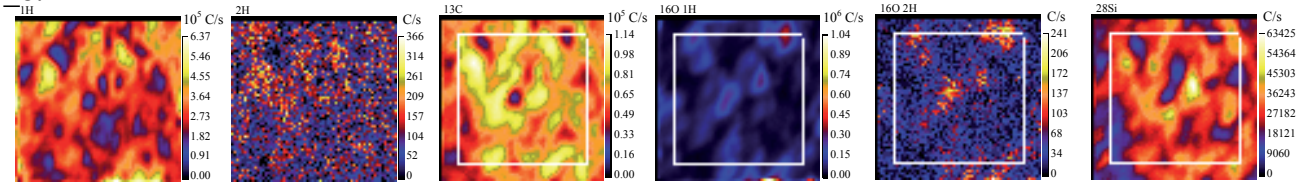
2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 798.894<1H<15978.9
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



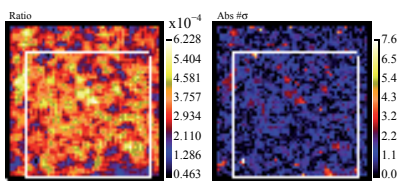
16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 1627.77<16O 1H<32556.3
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average



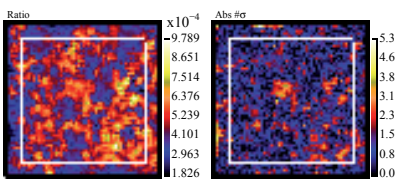
(e) IOM−OD_8.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 805.256<1H<16106.1
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

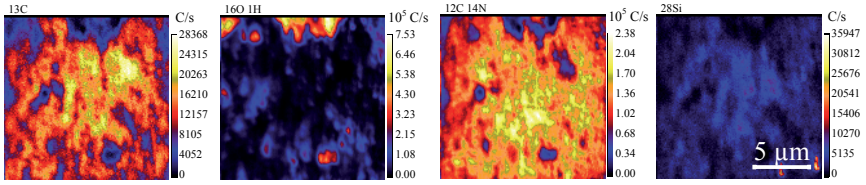


16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 2645.78<16O 1H<52916.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

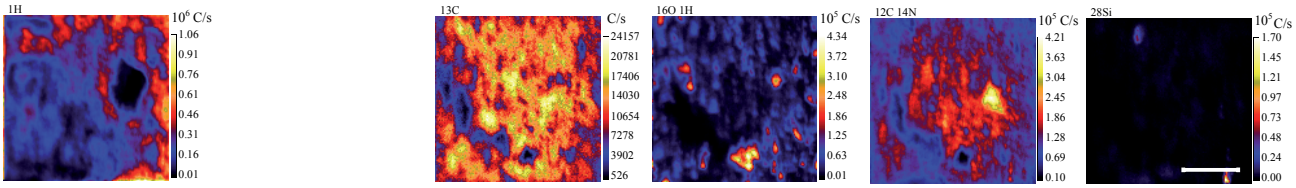


Annexe 5.I.
Images ioniques de l'IOM

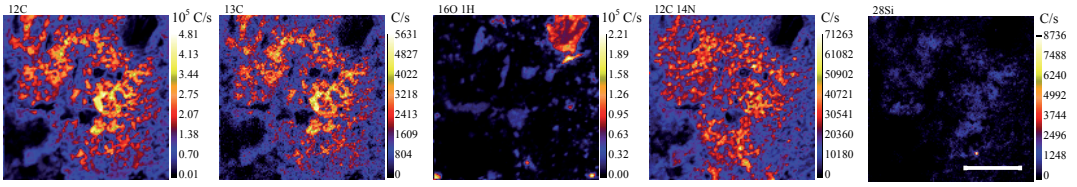
(a) im−OH−17.im



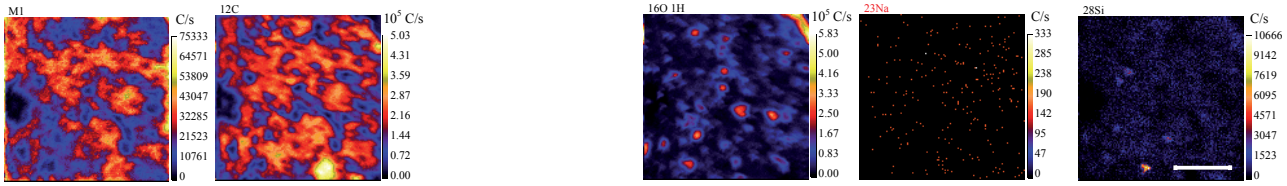
(b) im−OH−18.im



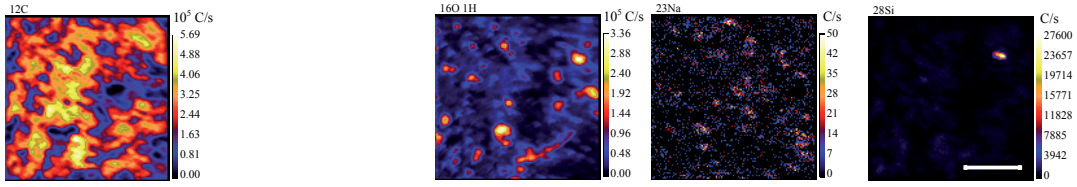
(c) im−OH−19.im



(d) IOM−gro−OH_1.im



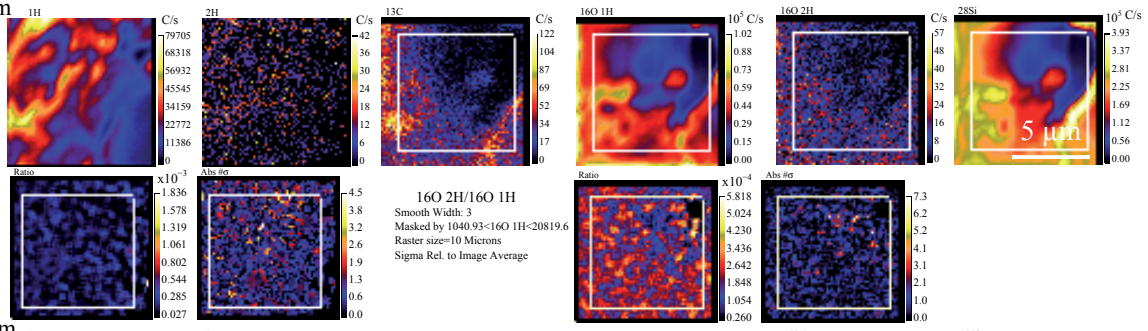
(e) IOM−gro−OH_2.im



Annexe 5.J.

Images ioniques et isotopiques de la montmorillonite

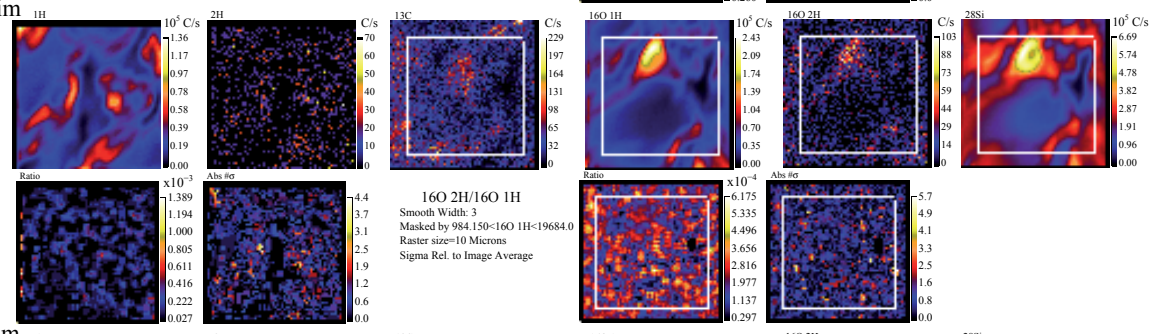
(a) Mtm_plat_OD_5.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 355.489<1H<7110.78
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 1040.93<16O 1H<20819.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

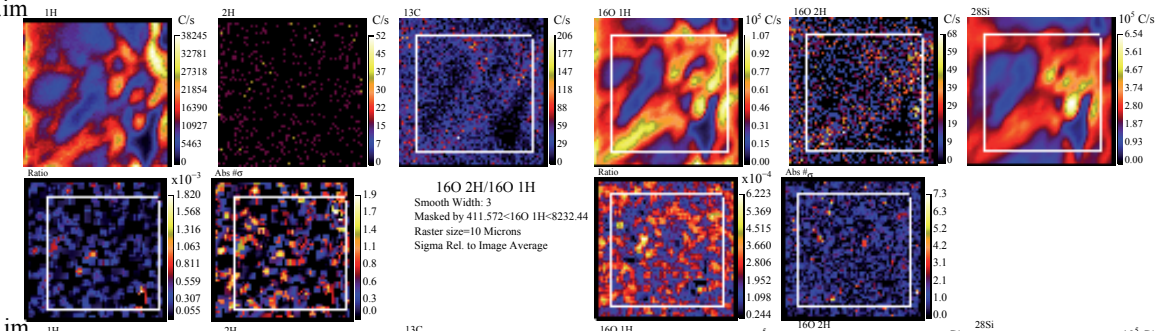
(b) Mtm−plat−OD_7.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 253.406<1H<5069.11
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 984.150<16O 1H<19684.0
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

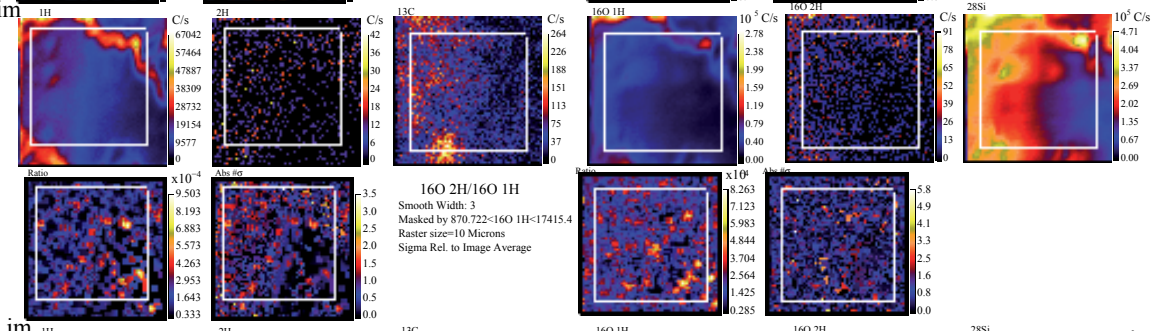
(c) Mtm−plat−OD_8.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 101.350<1H<2028.00
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 411.572<16O 1H<8232.44
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

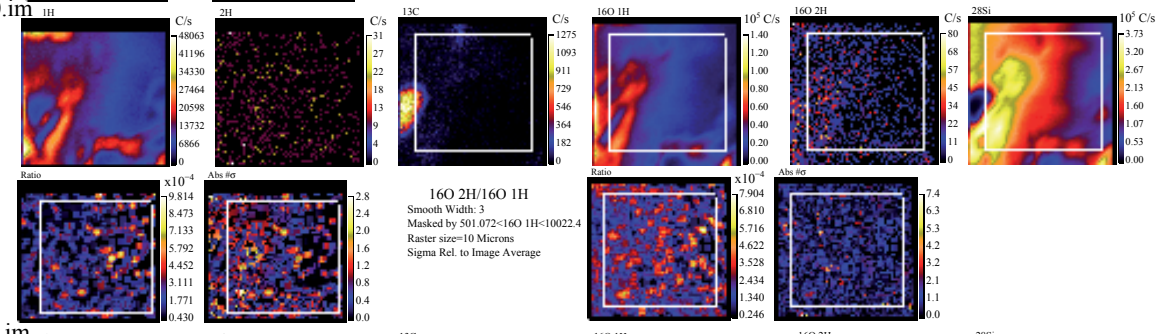
(d) Mtm−plat−OD_9.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 231.267<1H<4626.33
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 870.722<16O 1H<17415.4
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

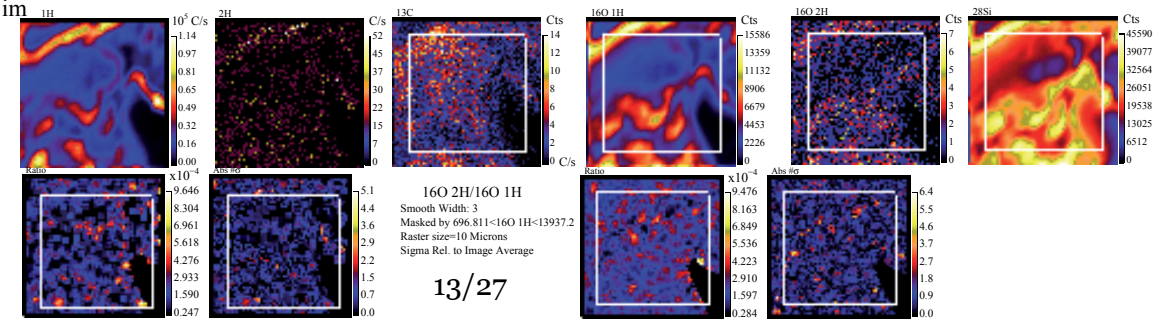
(e) Mtm−plat−OD_10.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 194.356<1H<3888.11
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 501.072<16O 1H<10022.4
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

(f) Mtm−plat−OD_11.im



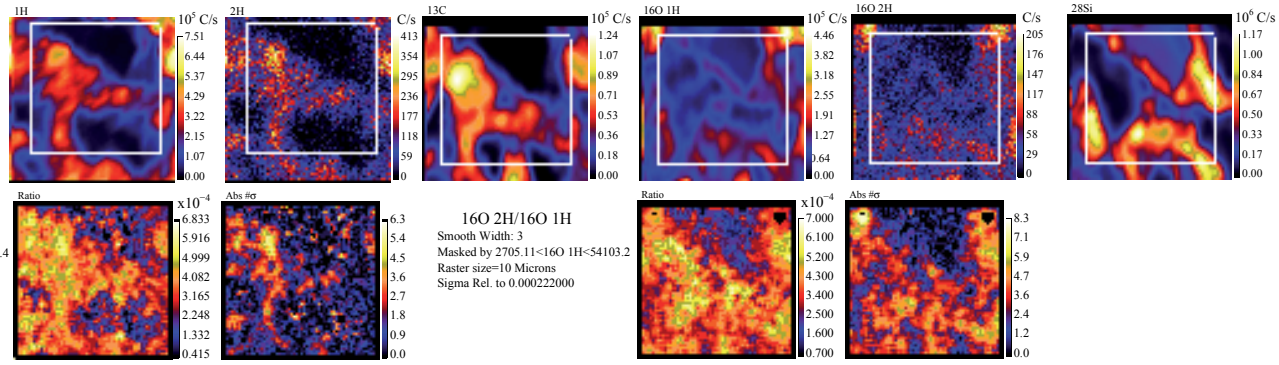
2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 274.117<1H<5483.33
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 696.811<16O 1H<13937.2
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

Annexe 5.K.

Images ioniques et isotopiques du mélange IOM50

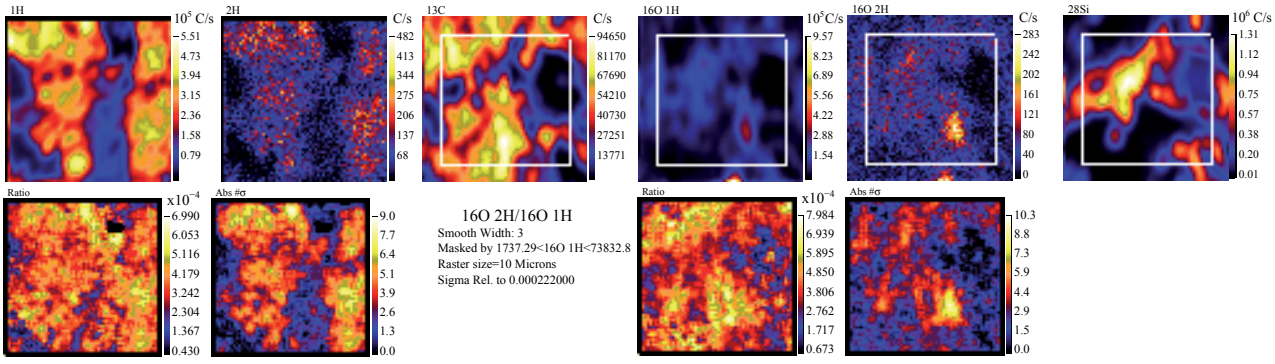
(a) IOM50−OD_9.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 1231.67<1H<39328.4
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to 0.000162000

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 2705.11<16O 1H<54103.2
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to 0.000222000

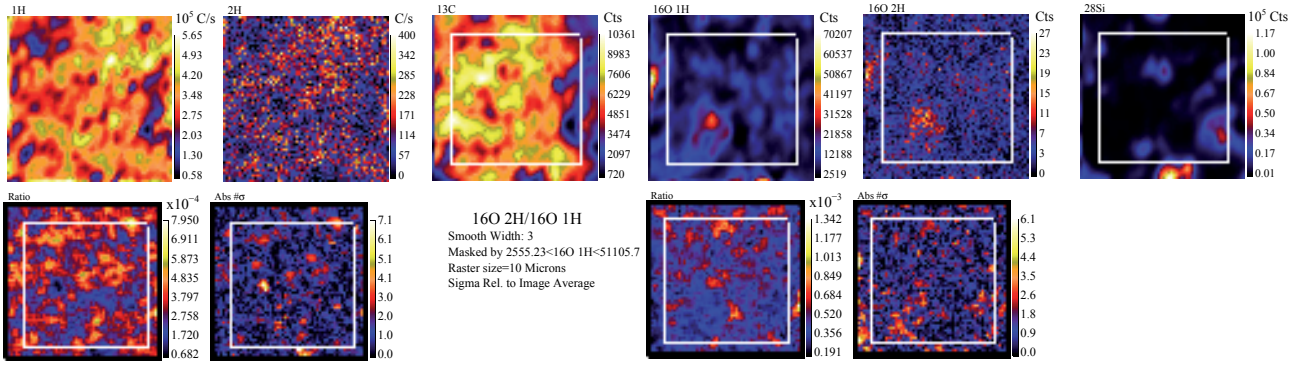
(b) IOM50−OD_10.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 1444.64<1H<28893.8
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to 0.000162000

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 1737.29<16O 1H<73832.8
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to 0.000222000

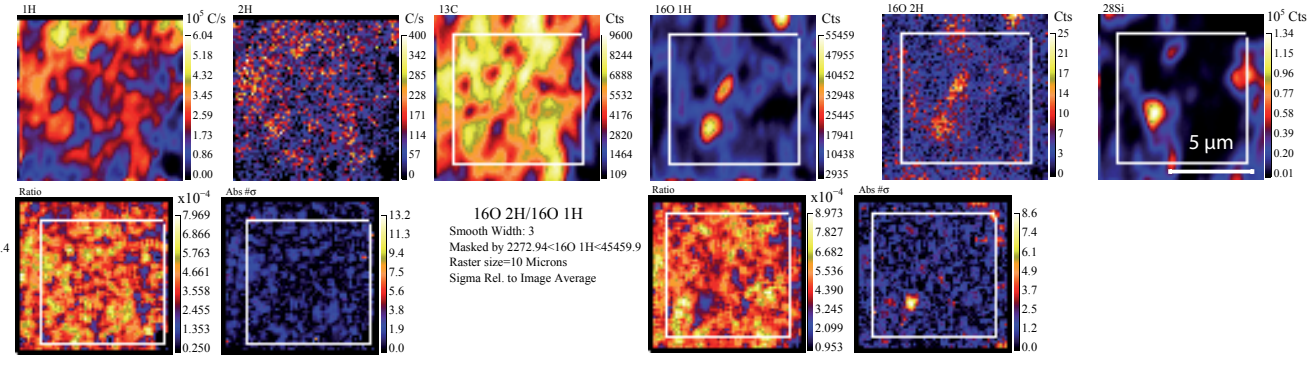
(c) IOM50−OD_14.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 793.389<1H<15868.8
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 2555.23<16O 1H<51105.7
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

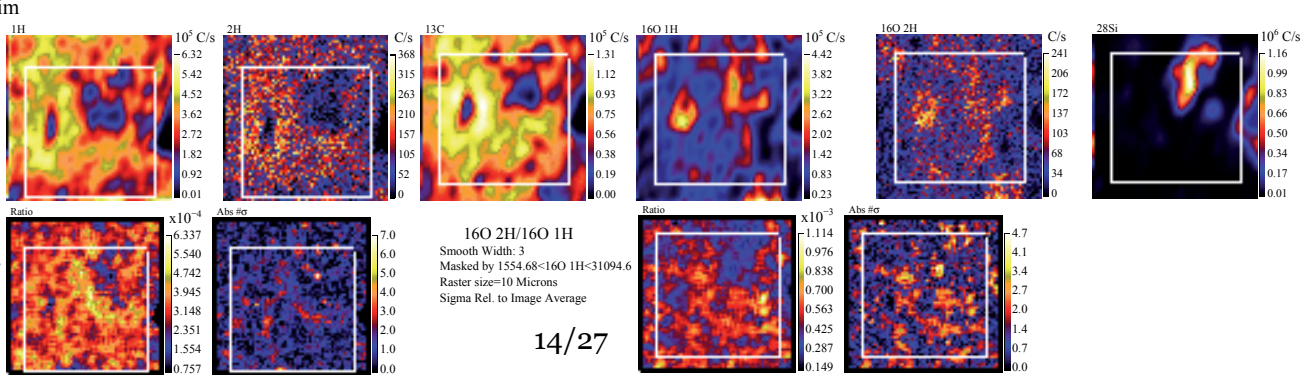
(d) IOM50−OD_15.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 767.722<1H<15355.4
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 2272.94<16O 1H<45459.9
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

(e) IOM50−OD_16.im

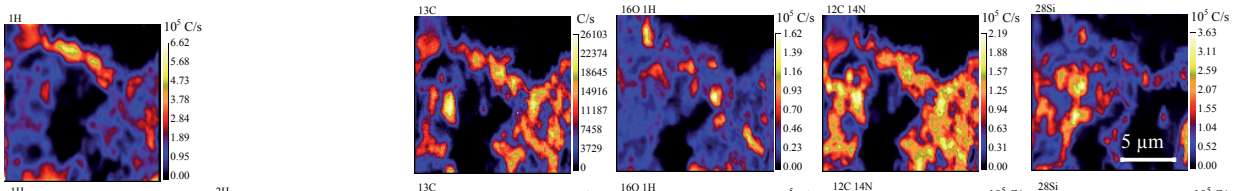


2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 1016.53<1H<20331.7
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

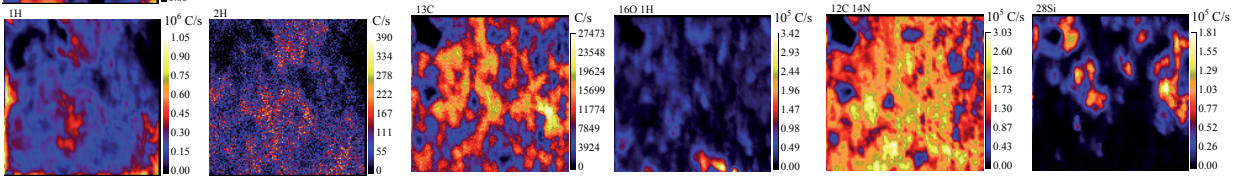
16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 1554.68<16O 1H<31094.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

Annexe 5.L
Images ioniques du mélange IOM50

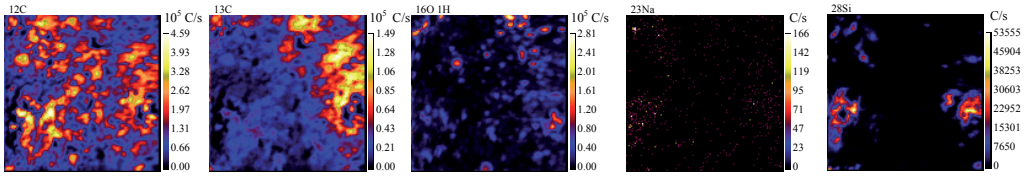
(a) im−OH−22.im



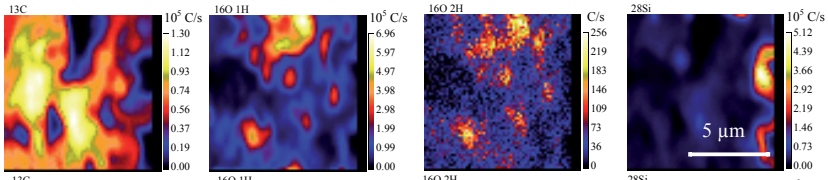
(b) im−OH−24.im



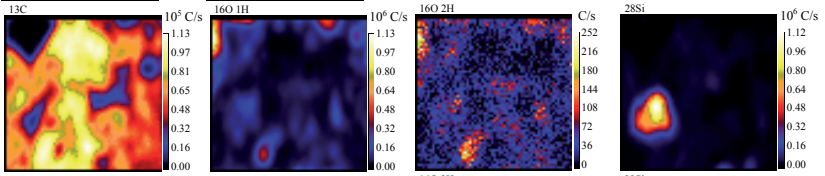
(c) OH−H_5_1.im



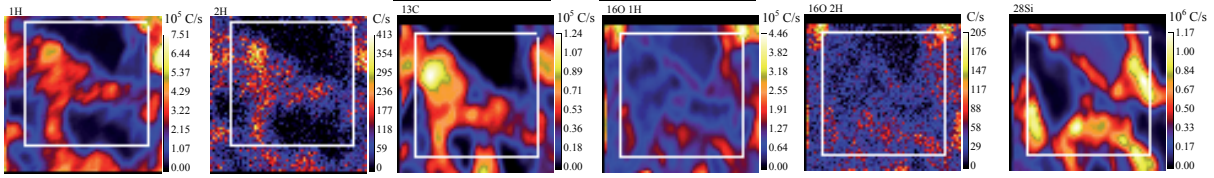
(d) IOM50−OD_7.im



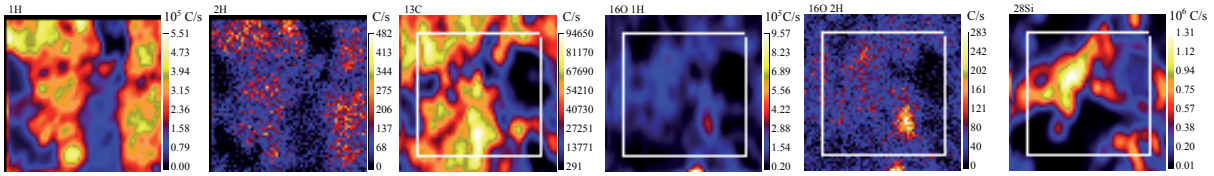
(e) IOM50−OD_8.im



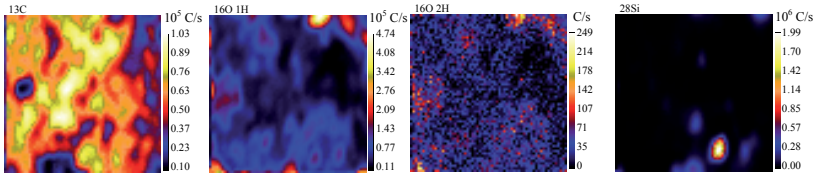
(f) IOM50−OD_9.im



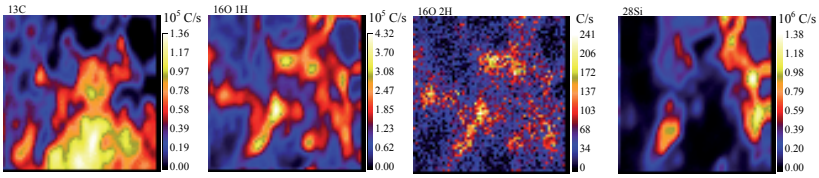
(g) IOM50−OD_10.im



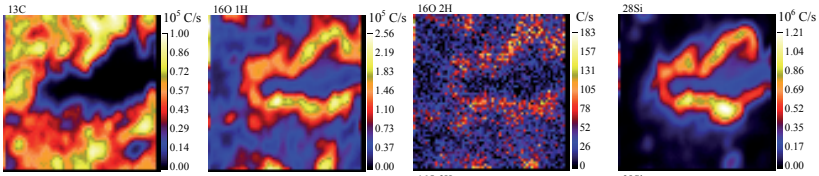
(h) IOM50−OD_11.im



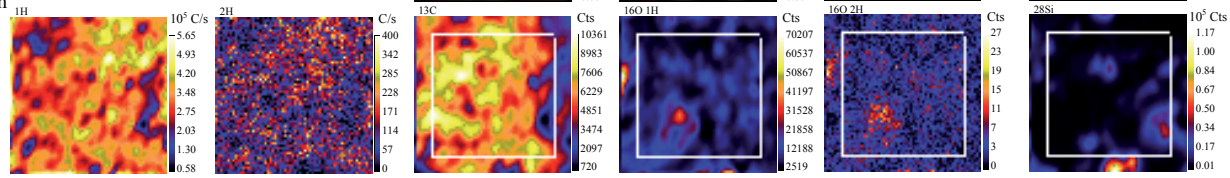
(i) IOM50−OD_12.im



(j) IOM50−OD_13.im

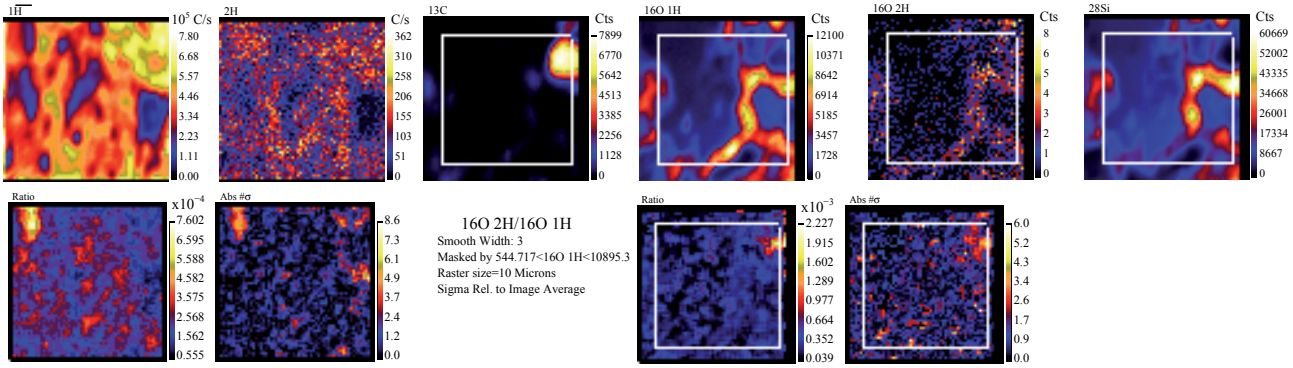


(k) IOM50−OD_14.im



Annexe 5.M.
Images ioniques et isotopiques du mélange IOM9

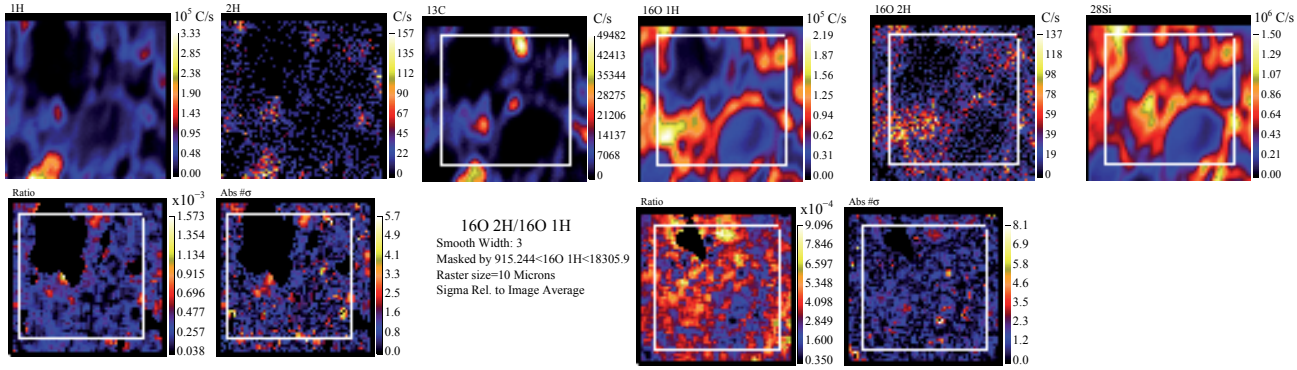
(a) IOM9−OD_4.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 1997.48<1H<39950.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 544.717<16O 1H<10895.3
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

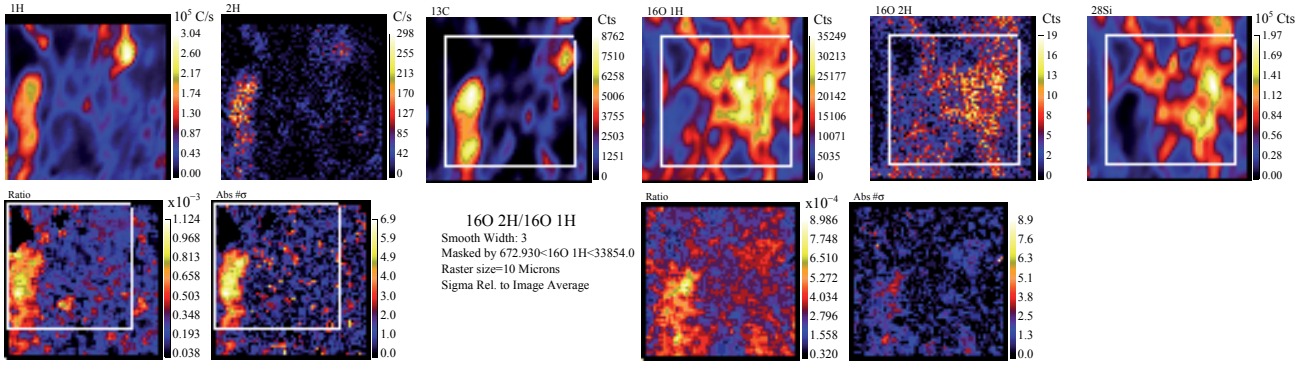
(b) IOM9−OD_5.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 746.406<1H<14929.1
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 915.244<16O 1H<18305.9
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

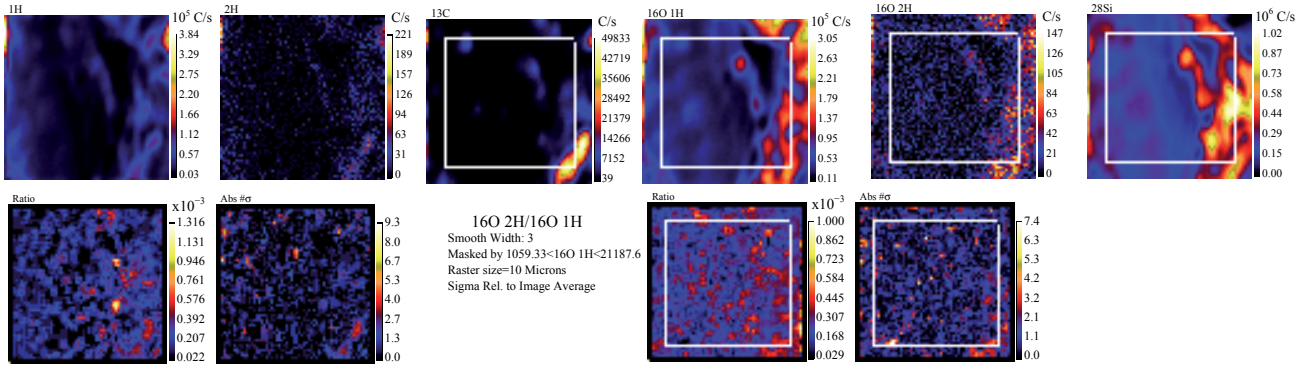
(c) IOM9−OD_6_1.im



2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 830.183<1H<16604.7
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 672.930<16O 1H<33854.0
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

(d) IOM9−OD_6_2.im

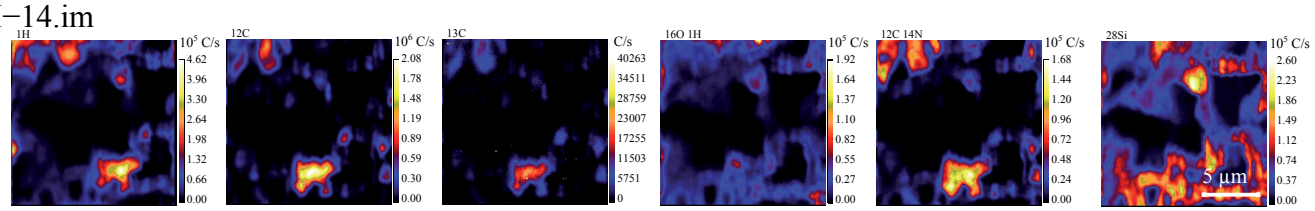


2H/1H
Smooth Width: 3
Masked by 408.730<1H<17119.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

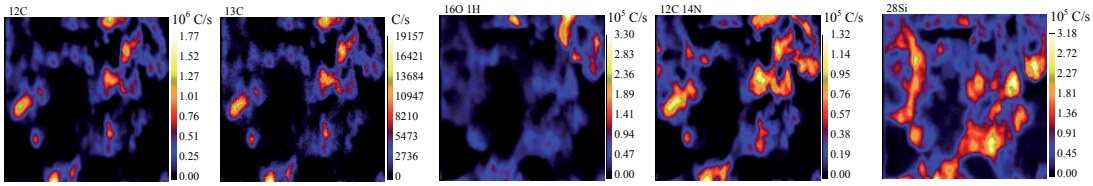
16O 2H/16O 1H
Smooth Width: 3
Masked by 1059.33<16O 1H<21187.6
Raster size=10 Microns
Sigma Rel. to Image Average

Annexe 5.N.
Images ioniques du mélange IOM9

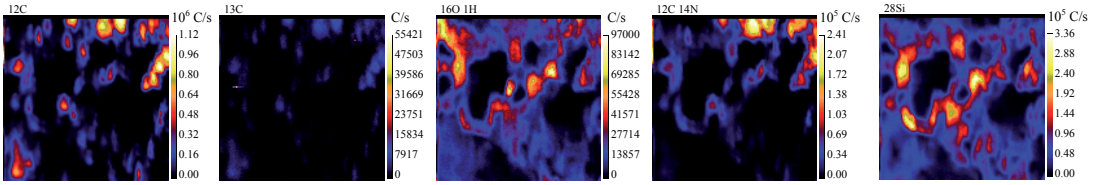
(a) im−OH−14.im



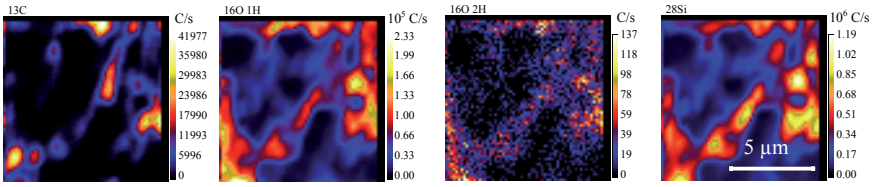
(b) im−OH−15.im



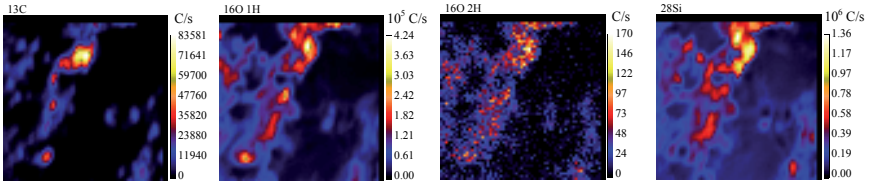
(c) im−OH−16.im



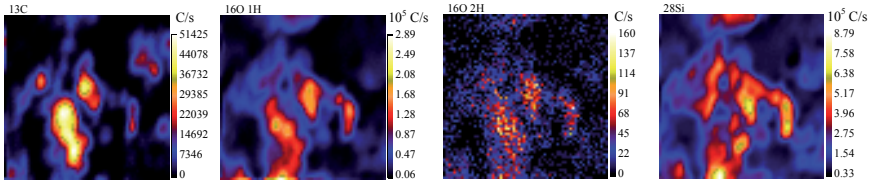
(d) IOM9−OD_1.im



(e) IOM9−OD_2.im



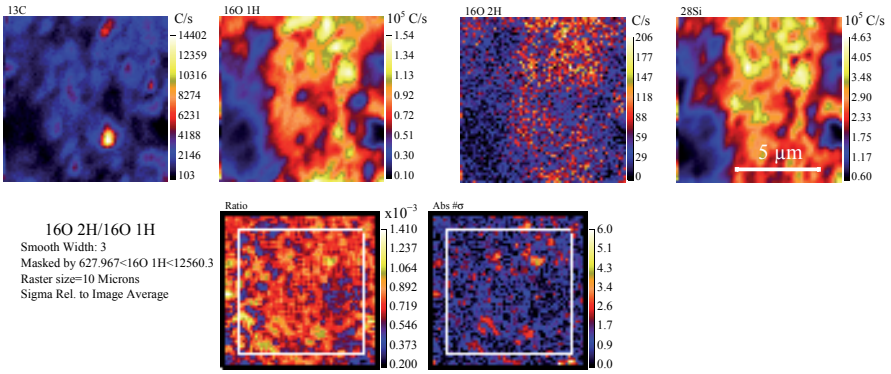
(f) IOM9−OD_3.im



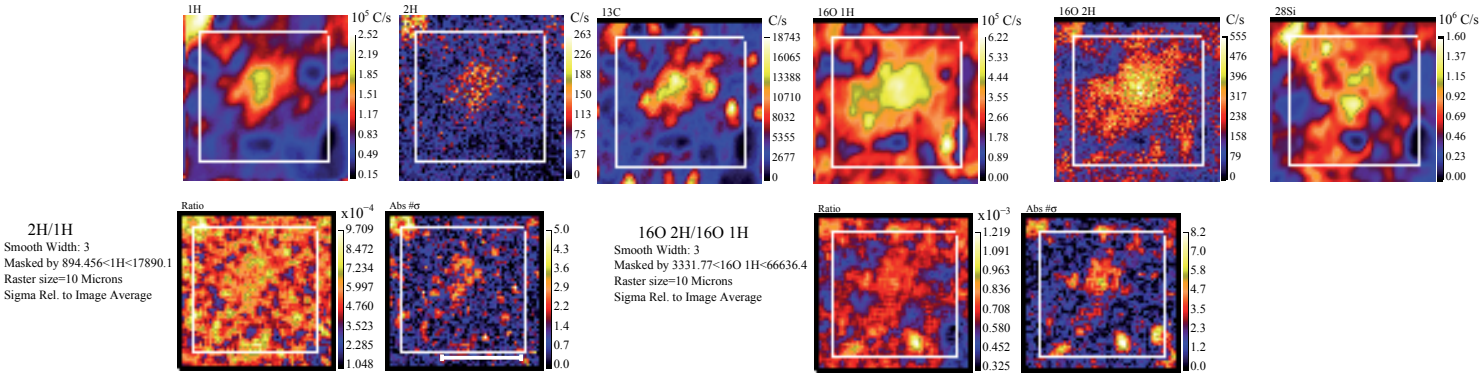
Annexe 5.0. (1/3)
Images élémentaires et isotopiques de la matrice de Sémarkona

Matrice de Sémarkona _ Zone 62

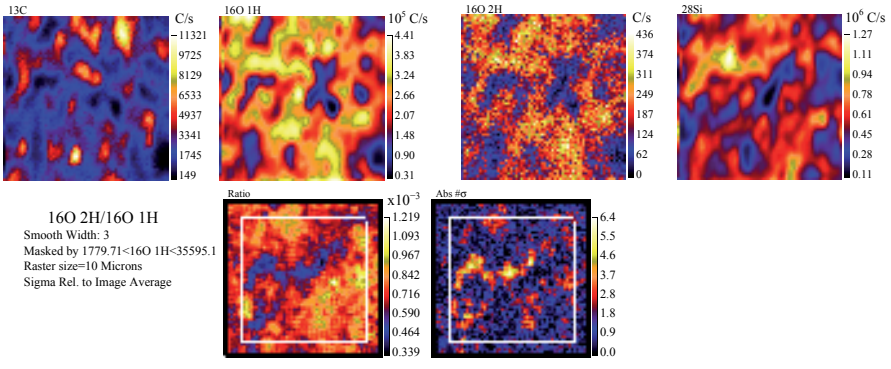
(a) Sem62−OD_1.im



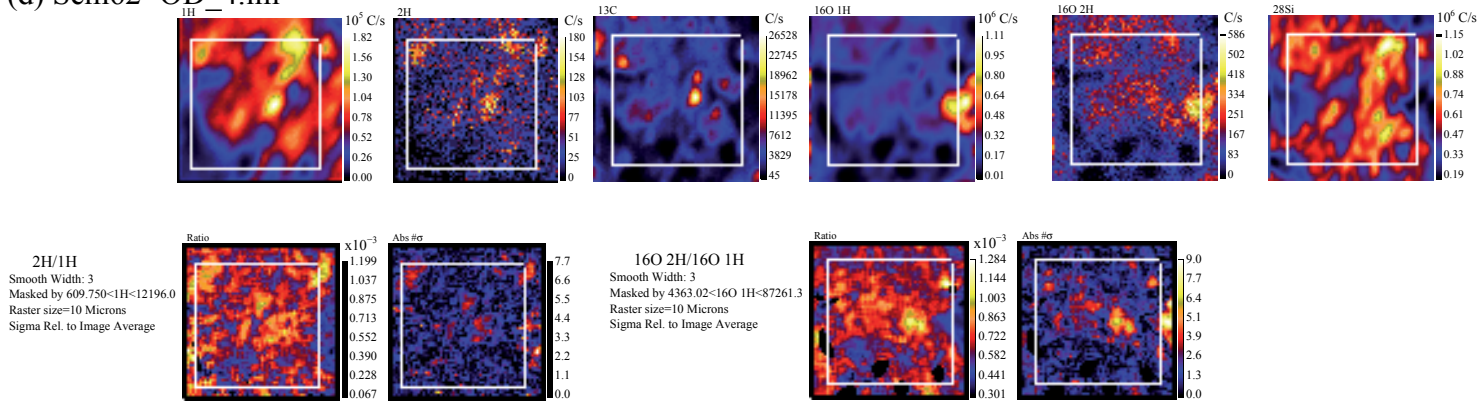
(b) Sem62−OD_2.im



(c) Sem62−OD_3.im



(d) Sem62−OD_4.im

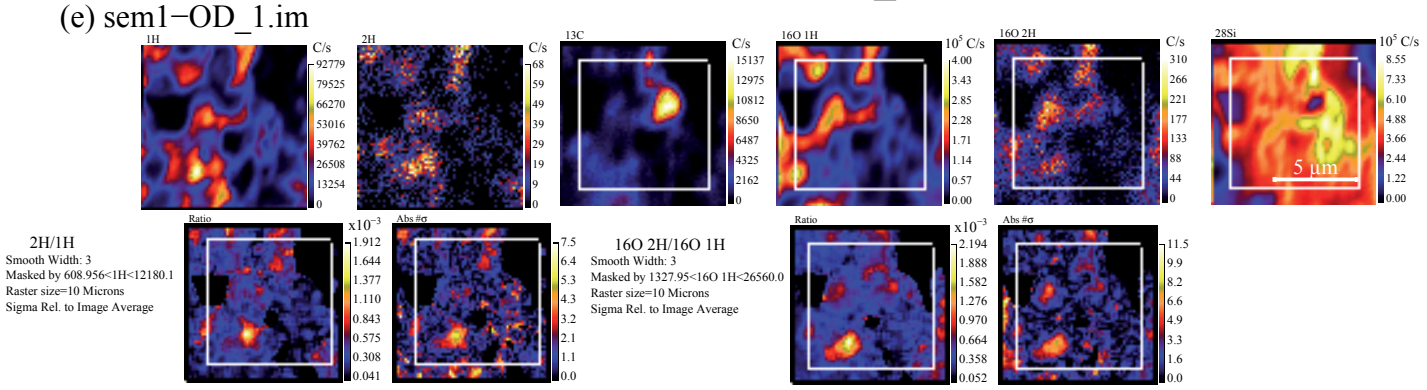


Annexe 5.O. (2/3)

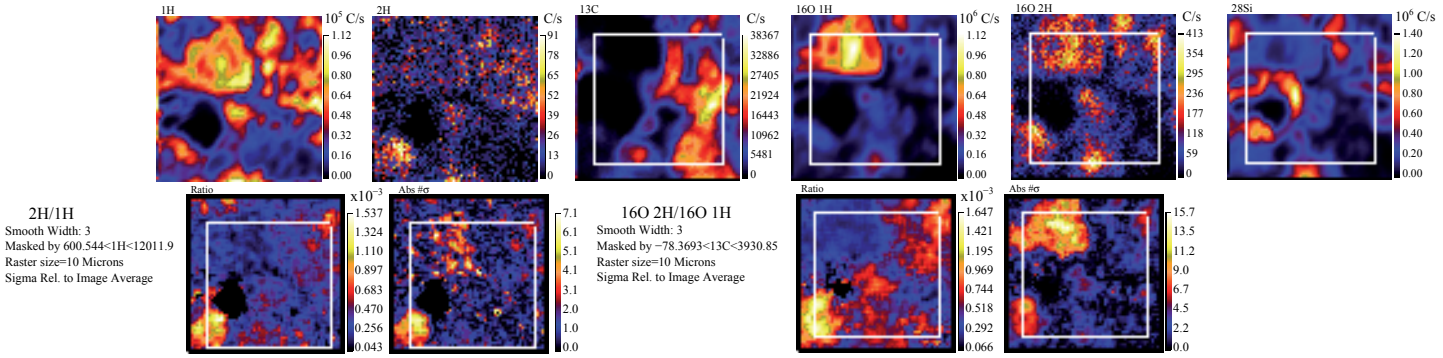
Images élémentaires et isotopiques de la matrice de Sémarkona

Matrice de Sémarkona _ Zone 1

(e) sem1−OD_1.im

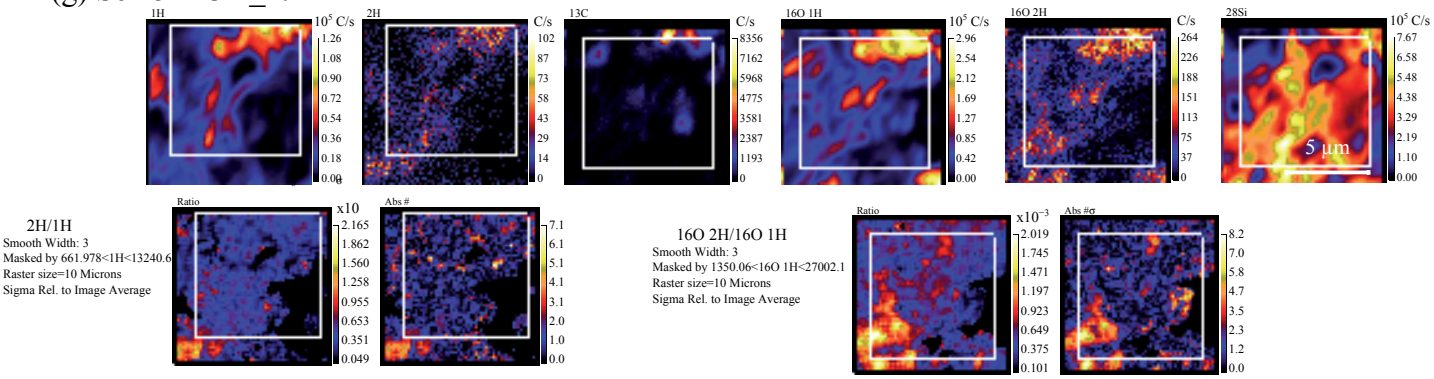


(f) sem1−OD_2.im

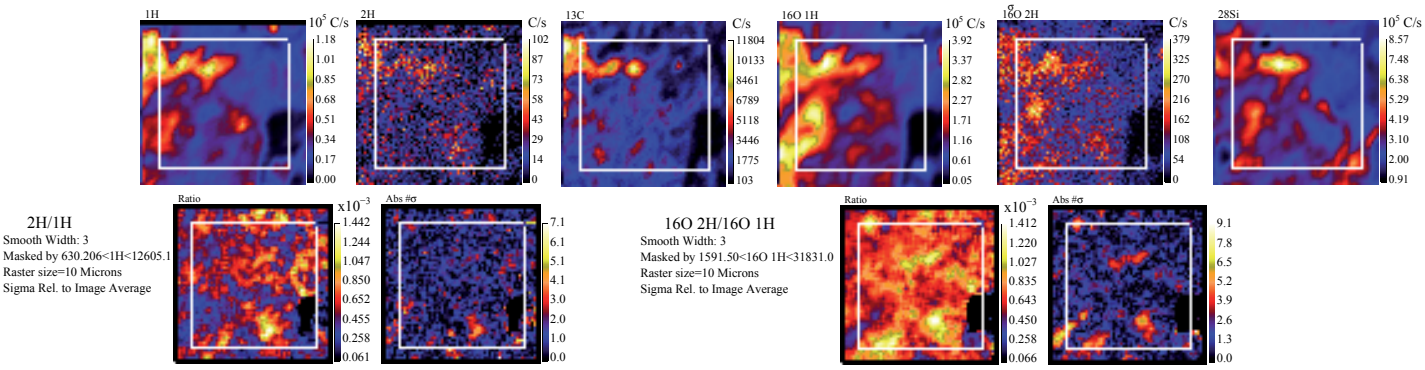


Matrice de Sémarkona _ Zone 51

(g) Sem51−OD_1.im



(h) Sem51−OD_2.im

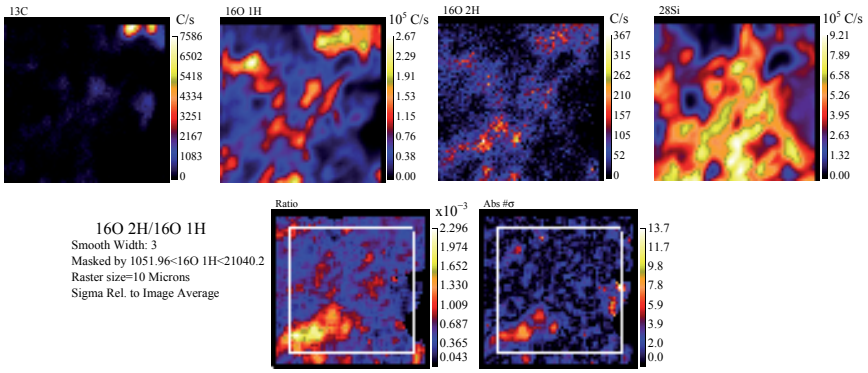


Annexe 5.O. (3/3)

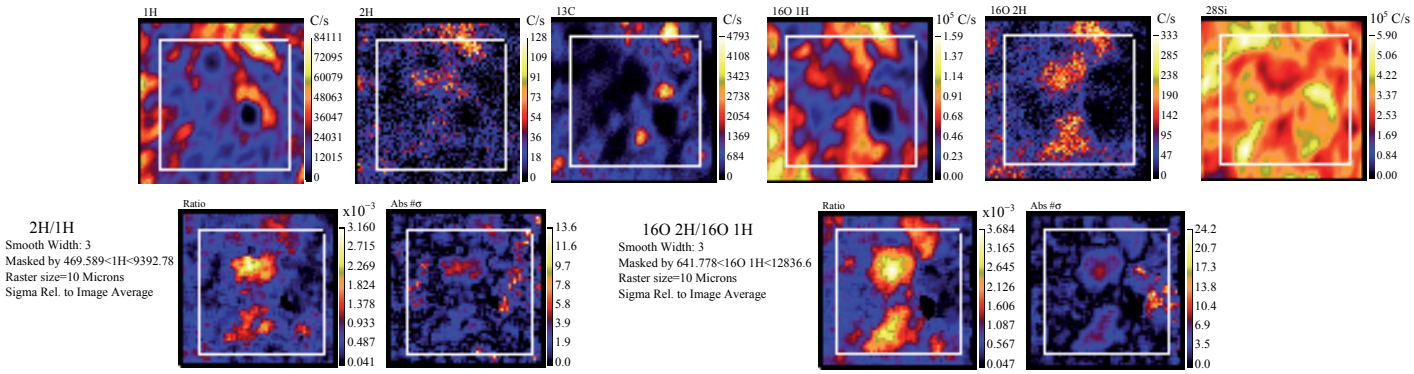
Images élémentaires et isotopiques de la matrice de Sémarkona

Matrice de Sémarkona _ Zone 51

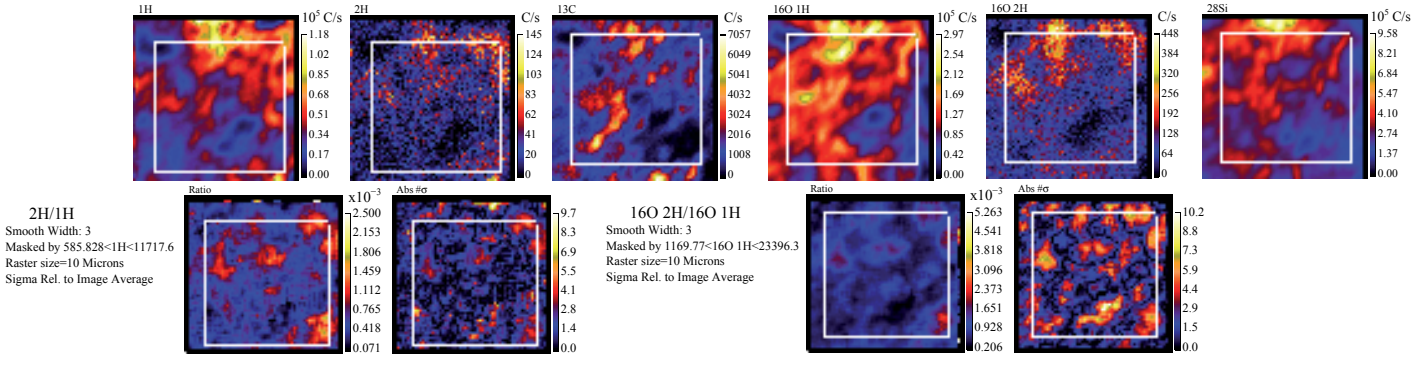
(i) Sem51−OD_3.im



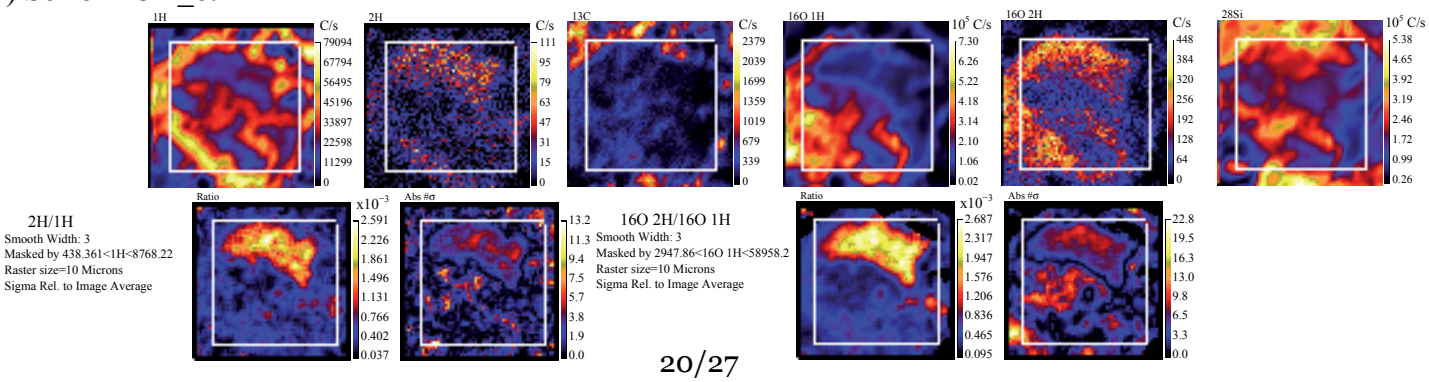
(j) Sem51−OD_4.im



(k) Sem51−OD_5.im



(l) Sem51−OD_6.im



Annexe 5.P. (1/2)

Images ioniques de la matrice de Sémarkona

(a) Sem−OH_1.im

(b) Sem−OH_2.im

(c) Sem−OH_3.im

(d) Sem−OH_4.im

(e) Sem−OH_5.im

(f) Sem−OH_6.im

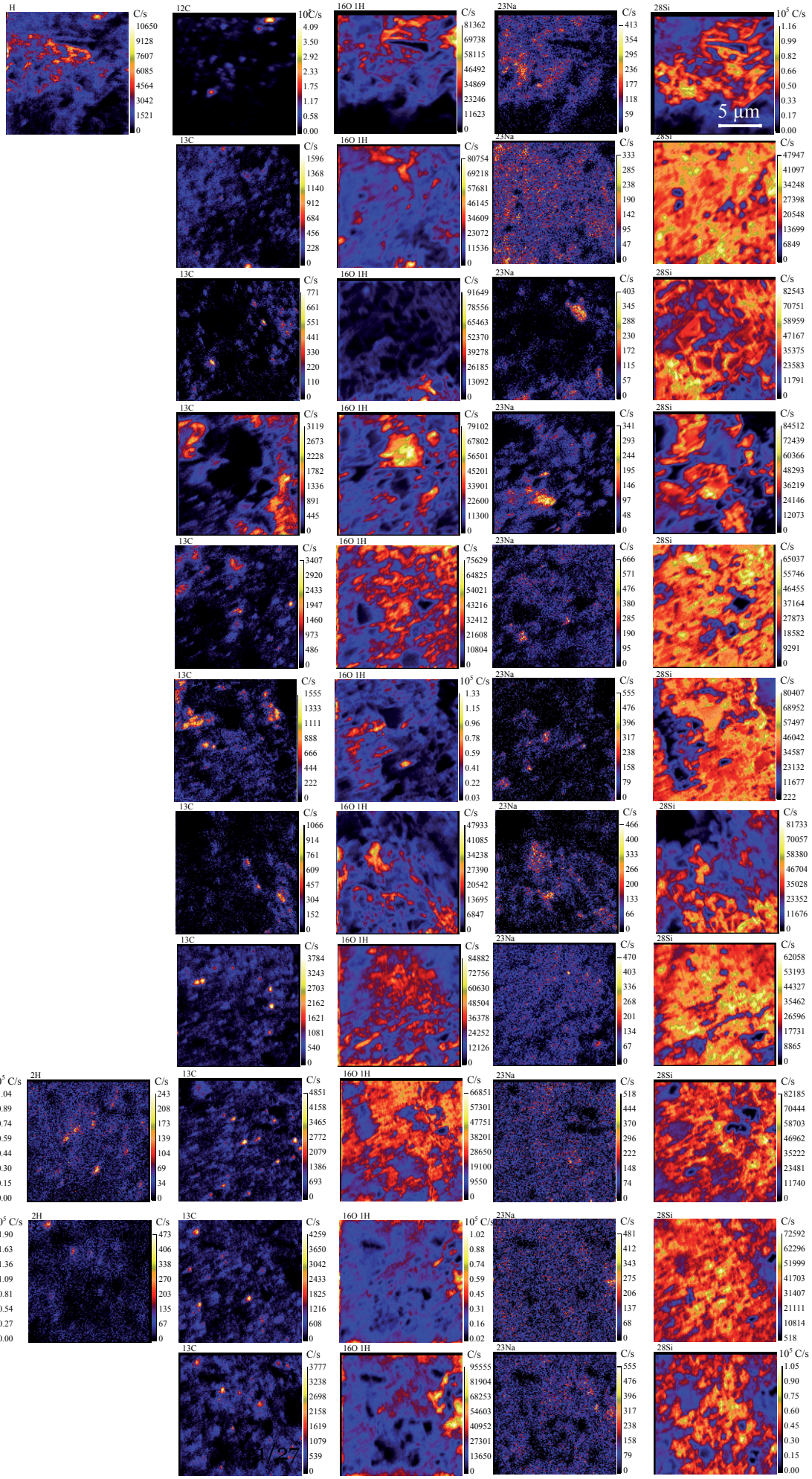
(g) Sem−OH_7.im

(h) Sem−OH_9.im

(i) Sem−OH_10.im

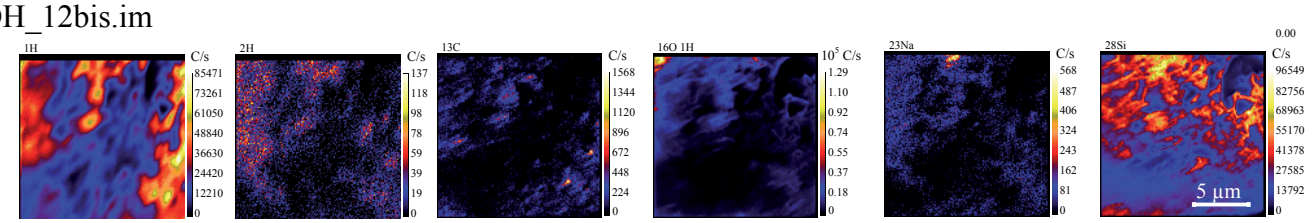
(j) Sem−OH_11.im

(k) Sem−OH_11_2.im

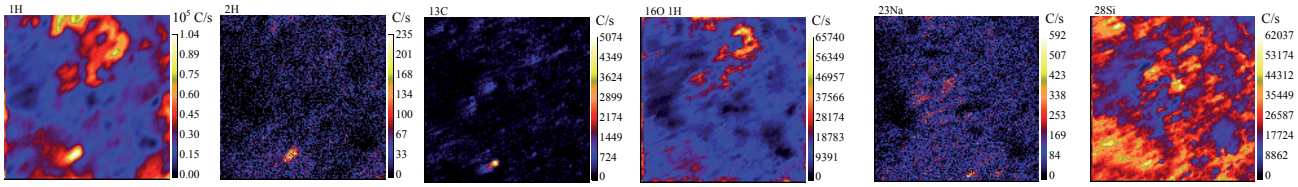


Annexe 5.P. (2/2)
Images ioniques de la matrice de Sémarkona

(l) Sem−OH_12bis.im



(m) Sem−OH_13.im



Annexe 5.Q
Tableau de données NanoSIMS

Données NanoSIMS obtenues sur les différents échantillons à partir de ROI de 25 × 25 pix ou 3.9 × 3.9 µm²: les intensités ioniques sont données en c.s-1.pA et les erreurs sur les rapports correspondent à la somme quadratique de l'erreur sur la statistique de comptage, de l'erreur de reproductibilité maximale estimée à partir des analogue et de la contribution du pic du $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$.

Montmorillonite

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
mtm_1	771	0.1	0.6	901	0.2	4565	1.50E-04	1.70E-05	2.32E-04	2.40E-05
	900	0.2	0.6	969	0.2	5011	1.67E-04	1.81E-05	2.33E-04	2.40E-05
	877	0.1	0.7	1168	0.3	5857	1.59E-04	1.77E-05	2.32E-04	2.38E-05
	801	0.1	0.7	1131	0.3	5850	1.52E-04	1.74E-05	2.27E-04	2.33E-05
mtm_5	1211	0.2	0.5	764	0.2	3893	1.57E-04	1.70E-05	2.31E-04	2.38E-05
	691	0.1	0.4	609	0.1	3301	1.73E-04	2.09E-05	2.33E-04	2.42E-05
	1131	0.2	0.3	546	0.1	2727	1.63E-04	1.82E-05	2.29E-04	2.39E-05
	956	0.1	0.1	282	0.1	1156	1.37E-04	1.58E-05	1.83E-04	2.01E-05
mtm_7	1915	0.3	0.6	524	0.1	2960	1.40E-04	1.70E-05	2.05E-04	2.32E-05
	2076	0.3	0.4	690	0.2	3071	1.65E-04	2.02E-05	2.23E-04	2.44E-05
	1766	0.3	0.7	1233	0.3	5128	1.60E-04	1.91E-05	2.19E-04	2.32E-05
	1794	0.3	0.5	742	0.2	3446	1.62E-04	2.11E-05	2.11E-04	2.30E-05
mtm_8	722	0.1	0.5	882	0.2	4181	1.79E-04	2.67E-05	2.18E-04	2.36E-05
	742	0.1	0.3	746	0.2	4585	1.42E-04	2.23E-05	2.13E-04	2.40E-05
	633	0.1	0.5	637	0.1	3403	1.85E-04	3.18E-05	2.11E-04	2.35E-05
	1031	0.1	0.6	1032	0.2	5476	1.42E-04	2.01E-05	2.35E-04	2.52E-05
mtm_9	986	0.2	1.0	518	0.1	3291	1.77E-04	2.13E-05	2.16E-04	2.41E-05
	487	0.1	0.4	277	0.1	1887	1.65E-04	2.81E-05	2.05E-04	2.71E-05
	1142	0.2	1.0	641	0.1	3913	1.75E-04	2.10E-05	2.15E-04	2.42E-05
	1090	0.2	0.4	570	0.1	2756	1.61E-04	1.95E-05	2.03E-04	2.25E-05
mtm_10	1121	0.2	1.0	701	0.2	3791	2.01E-04	2.43E-05	2.37E-04	2.76E-05
	740	0.1	0.3	356	0.1	2048	1.88E-04	2.42E-05	2.09E-04	2.52E-05
	1023	0.1	1.0	647	0.1	3793	1.44E-04	1.95E-05	2.23E-04	2.46E-05
	566	0.1	0.4	315	0.1	2140	1.84E-04	2.58E-05	2.05E-04	2.62E-05
mtm_11	1918	0.3	0.4	945	0.2	4332	1.67E-04	1.95E-05	2.21E-04	2.44E-05
	1052	0.2	0.2	555	0.1	4167	1.61E-04	2.56E-05	2.44E-04	2.67E-05
	1523	0.2	0.7	609	0.1	3252	1.50E-04	1.88E-05	2.30E-04	2.51E-05
	1322	0.2	0.4	562	0.1	3449	1.61E-04	2.16E-05	2.27E-04	2.49E-05

Kérogène Type III

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
Ker_1	10734	1.4	773	845	0.2	3836	1.34E-04	1.27E-05	2.04E-04	2.13E-05
	14826	1.9	745	297	0.1	74	1.25E-04	1.18E-05	2.21E-04	2.45E-05
	13942	1.9	976	359	0.1	838	1.40E-04	1.34E-05	2.04E-04	2.29E-05
	15819	1.9	732	335	0.1	35	1.23E-04	1.16E-05	2.15E-04	2.40E-05
Ker_2	14171	1.9	812	329	0.1	491	1.33E-04	1.26E-05	1.89E-04	2.11E-05
	19555	2.3	796	281	0.1	83	1.15E-04	1.08E-05	2.16E-04	2.47E-05
	19770	2.6	931	388	0.1	61	1.31E-04	1.22E-05	2.03E-04	2.21E-05
	16393	2.0	865	267	0.1	104	1.25E-04	1.17E-05	2.00E-04	2.27E-05
Ker_4bis	15540	1.9	664	422	0.1	229	1.19E-04	1.19E-05	2.10E-04	2.39E-05
	12727	1.6	540	661	0.1	937	1.27E-04	1.25E-05	2.04E-04	2.22E-05
	17088	2.0	1026	433	0.1	267	1.18E-04	1.14E-05	2.00E-04	2.27E-05
	17347	2.0	787	503	0.1	423	1.18E-04	1.13E-05	1.98E-04	2.22E-05

IOM GRO95502

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
IOM_6	15882	5.3	887	1006	0.5	305	3.33E-04	3.15E-05	4.89E-04	4.03E-05
	14094	4.7	917	1018	0.5	371	3.31E-04	3.23E-05	4.86E-04	3.97E-05
	17803	6.5	1063	1341	0.7	344	3.66E-04	3.42E-05	5.31E-04	4.28E-05
	18415	4.9	871	1306	0.5	410	2.66E-04	2.52E-05	4.14E-04	3.37E-05
IOM_7	9691	3.0	663	1098	0.5	202	3.10E-04	3.00E-05	4.46E-04	3.64E-05
	12657	4.4	900	1610	0.8	372	3.46E-04	3.35E-05	5.01E-04	4.07E-05
	14223	5.0	831	688	0.3	309	3.55E-04	3.38E-05	4.67E-04	3.91E-05
	13173	4.2	838	1072	0.5	413	3.21E-04	3.05E-05	4.73E-04	3.87E-05
IOM_8	15793	5.2	1006	1364	0.6	401	3.28E-04	3.09E-05	4.44E-04	3.59E-05
	16611	5.2	1042	1027	0.5	423	3.14E-04	2.96E-05	5.26E-04	4.28E-05
	19860	7.0	1122	1448	0.7	423	3.50E-04	3.28E-05	4.76E-04	3.84E-05
	18266	6.0	1031	1619	0.7	438	3.26E-04	3.06E-05	4.38E-04	3.59E-05
IOM_11_4	12599	4.7	697	1211	0.5	276	3.76E-04	3.49E-05	4.50E-04	3.66E-05
	12761	5.0	992	879	0.4	357	3.90E-04	3.62E-05	5.05E-04	4.20E-05
	14561	6.2	979	864	0.4	376	4.24E-04	3.98E-05	5.03E-04	4.17E-05
	13420	4.9	924	945	0.5	359	3.67E-04	3.41E-05	4.82E-04	3.96E-05
IOM_11_5	14861	5.7	1083	1529	0.8	306	3.83E-04	3.54E-05	4.91E-04	3.99E-05
	17956	6.2	1147	1502	0.7	384	3.44E-04	3.19E-05	4.75E-04	3.88E-05
	15699	6.1	1038	956	0.4	397	3.87E-04	3.57E-05	4.52E-04	3.83E-05
	16778	5.9	1160	1126	0.5	502	3.54E-04	3.27E-05	4.78E-04	3.90E-05
IOM_11_6	11810	4.3	965	865	0.4	367	3.61E-04	3.39E-05	4.88E-04	4.05E-05
	12473	4.4	915	1315	0.6	376	3.57E-04	3.40E-05	4.82E-04	3.91E-05
	12767	4.9	989	1083	0.5	420	3.82E-04	3.56E-05	4.69E-04	3.83E-05
	14648	5.1	1143	1197	0.6	511	3.47E-04	3.26E-05	4.81E-04	3.92E-05

Mélange IOM50

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
IOM50_9	7879.4	3.2	734.2	1756.7	0.7	7489.4	4.12E-04	3.82E-05	4.10E-04	4.15E-05
	5957.0	2.1	622.9	1739.6	0.7	7380.0	3.51E-04	3.34E-05	4.22E-04	4.31E-05
	8593.8	3.6	806.0	1159.4	0.4	3777.3	4.21E-04	3.89E-05	3.86E-04	3.93E-05
	4255.2	1.2	226.6	1749.4	0.6	7417.7	2.81E-04	2.72E-05	3.47E-04	3.51E-05
IOM50_14	20604.6	5.9	1096.9	2428.8	1.0	796.4	2.87E-04	2.68E-05	4.11E-04	4.17E-05
	19487.2	5.8	929.8	1442.8	0.6	2050.6	2.98E-04	2.86E-05	4.37E-04	4.48E-05
	18957.1	6.5	1171.9	1285.6	0.6	993.5	3.42E-04	3.19E-05	5.06E-04	5.21E-05
	22304.2	7.3	964.9	1520.7	0.7	892.5	3.26E-04	3.07E-05	4.86E-04	4.94E-05
IOM50_15	12330.7	5.1	911.4	2254.2	1.0	4518.7	4.15E-04	3.88E-05	4.45E-04	4.51E-05
	11547.9	4.7	909.7	1224.7	0.6	1055.8	4.11E-04	3.85E-05	4.71E-04	4.83E-05
	15693.9	6.2	1069.2	1872.3	0.9	1854.2	3.97E-04	3.70E-05	4.64E-04	4.71E-05
	13297.8	4.8	894.1	1531.3	0.7	2343.7	3.64E-04	3.41E-05	4.55E-04	4.64E-05
IOM50_16	22832.0	7.9	1285.1	1799.9	0.9	487.3	3.44E-04	3.19E-05	4.95E-04	5.02E-05
	18535.4	6.5	1078.7	1562.1	0.8	835.8	3.51E-04	3.26E-05	5.37E-04	5.45E-05
	22593.5	7.9	1290.3	2010.1	1.0	894.2	3.50E-04	3.24E-05	4.76E-04	4.83E-05
	13845.4	4.3	759.6	2308.3	1.0	4004.9	3.13E-04	2.94E-05	4.12E-04	4.19E-05
IOM50_17	13893.7	5.5	868.9	840.8	0.4	370.4	3.96E-04	3.66E-05	5.32E-04	5.58E-05
	9265.4	3.1	700.6	2005.4	0.9	7070.3	3.32E-04	3.12E-05	4.24E-04	4.35E-05
	16667.4	5.5	727.2	993.8	0.5	1903.9	3.30E-04	3.05E-05	4.61E-04	4.80E-05
	13256.3	3.5	403.5	1320.4	0.5	5392.5	2.63E-04	2.46E-05	3.70E-04	3.84E-05

Mélange IOM9

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
IOM9_5	2818	0.9	93	1437	0.5	8496	3.24E-04	3.32E-05	3.62E-04	3.71E-05
	1842	0.5	32	766	0.2	6076	2.49E-04	2.74E-05	3.04E-04	3.21E-05
	769	0.2	18	418	0.2	7776	2.99E-04	3.76E-05	3.63E-04	3.94E-05
	1912	0.6	82	947	0.3	7367	3.10E-04	3.36E-05	3.49E-04	3.63E-05
IOM9_6_1	5259	2.9	352	1408	0.6	4579	5.48E-04	5.18E-05	4.01E-04	4.08E-05
	3040	0.8	109	1935	0.7	10709	2.68E-04	2.74E-05	3.44E-04	3.49E-05
	2876	1.1	142	1410	0.5	7295	3.98E-04	4.02E-05	3.33E-04	3.40E-05
	5397	1.4	201	2250	0.8	10744	2.58E-04	2.52E-05	3.43E-04	3.48E-05
IOM9_6_2	1508	0.3	6	583	0.1	3399	1.84E-04	2.03E-05	2.38E-04	2.57E-05
	1662	0.5	69	1068	0.3	5368	2.79E-04	3.14E-05	3.10E-04	3.21E-05
	1434	0.3	10	560	0.1	3070	1.90E-04	2.10E-05	2.37E-04	2.56E-05
	1550	0.4	25	800	0.2	4519	2.56E-04	2.68E-05	2.82E-04	3.02E-05

Semarkona

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
Sem62_2	3147	1.7	79	4973	3.3	10924	5.44E-04	5.11E-05	6.71E-04	6.25E-05
	2772	1.4	68	4876	3.1	8583	5.09E-04	4.79E-05	6.29E-04	5.86E-05
	4174	2.3	109	5310	3.5	13699	5.52E-04	5.12E-05	6.68E-04	6.22E-05
	3953	2.1	108	5767	3.9	11203	5.41E-04	5.03E-05	6.73E-04	6.26E-05
Sem62_4	1870	0.8	54	2564	1.6	7736	4.53E-04	4.36E-05	6.31E-04	5.91E-05
	2781	1.4	56	3525	2.3	9218	5.03E-04	4.74E-05	6.64E-04	6.22E-05
	2610	1.4	75	3391	2.4	8593	5.45E-04	5.13E-05	7.01E-04	6.58E-05
	3458	1.8	70	3595	2.4	9609	5.30E-04	4.95E-05	6.68E-04	6.24E-05
Sem1_1	2035	1.0	21	1519	0.8	6184	4.73E-04	4.54E-05	5.56E-04	5.30E-05
	793	0.2	9	630	0.2	7973	2.53E-04	2.77E-05	3.94E-04	3.97E-05
	1239	0.6	14	1589	0.8	6761	4.55E-04	4.45E-05	5.23E-04	4.97E-05
	755	0.3	43	838	0.5	6918	4.51E-04	4.61E-05	5.96E-04	5.71E-05
Sem1_2	1651	0.9	69	1593	1.2	4764	5.55E-04	5.43E-05	7.60E-04	7.18E-05
	1436	0.5	225	1356	0.7	1832	3.45E-04	3.46E-05	5.15E-04	4.89E-05
	3601	0.8	29	7002	2.0	5335	2.35E-04	2.26E-05	2.81E-04	2.63E-05
	3136	1.3	211	2271	1.4	4544	4.19E-04	3.96E-05	6.30E-04	5.93E-05
Sem51_1	1072	0.5	3	896	0.8	6817	4.96E-04	4.82E-05	8.76E-04	8.29E-05
	243	0.1	3	440	0.2	5558	3.23E-04	3.96E-05	4.79E-04	4.90E-05
	895	0.3	6	1105	0.7	4744	3.75E-04	3.72E-05	6.04E-04	5.74E-05
	1305	0.5	7	1486	0.9	4766	4.18E-04	4.01E-05	6.05E-04	5.71E-05
Sem51_2	1389	0.7	40	2418	1.7	4825	4.82E-04	4.60E-05	6.84E-04	6.41E-05
	994	0.6	24	1288	1.0	4204	5.65E-04	5.56E-05	7.66E-04	7.21E-05
	1802	1.0	45	2520	1.8	5186	5.51E-04	5.17E-05	7.30E-04	6.83E-05
	994	0.6	22	1427	1.1	3466	6.09E-04	5.82E-05	7.38E-04	6.96E-05
Sem51_4	797	0.6	7	725	1.0	4644	6.99E-04	6.78E-05	1.34E-03	1.27E-04
	734	0.4	8	682	0.7	4493	5.68E-04	5.54E-05	1.06E-03	9.99E-05
	788	0.7	4	679	0.9	4583	8.63E-04	8.23E-05	1.32E-03	1.25E-04
	1204	0.9	12	614	0.7	4395	7.18E-04	6.77E-05	1.15E-03	1.08E-04
Sem51_5	1254	0.6	28	1724	1.2	4305	5.19E-04	4.95E-05	7.15E-04	6.71E-05
	1240	0.8	10	1109	1.0	3237	6.72E-04	6.34E-05	8.77E-04	8.26E-05
	1578	1.2	25	2003	2.1	5041	7.48E-04	6.98E-05	1.04E-03	9.68E-05
	1871	1.3	24	1652	1.5	4344	6.93E-04	6.48E-05	9.00E-04	8.43E-05
Sem51_6	1405	0.6	4	4326	2.2	3042	4.06E-04	3.90E-05	4.99E-04	4.66E-05
	1139	0.5	2	2145	1.2	2191	4.81E-04	4.66E-05	5.46E-04	5.14E-05
	1153	0.9	4	2271	2.1	3166	8.18E-04	7.68E-05	9.29E-04	8.68E-05
	1096	0.9	3	1088	1.3	2844	8.32E-04	7.94E-05	1.23E-03	1.15E-04

Données NanoSIMS obtenues la matrice de Semarkona à partir de ROI sélectionnées en fonction des hétérogénéités isotopiques: les intensités ioniques sont données en $c.s^{-1}$.pA et les erreurs sur les rapports correspondent à la somme quadratique de l'erreur sur la statistique de comptage, de l'erreur de reproductibilité maximale estimée à partir des analogues et de la contribution du pic du $^{17}OH^-$ sur $^{16}OD^-$.

ROI sélectionnées sur des critères isotopiques

Image	H^-	D^-	$^{13}C^-$	$^{16}OH^-$	$^{16}OD^-$	$^{28}Si^-$	D^-/H^-	σ	$^{16}OD^-/^{16}OH^-$	σ
Sem-51_6	862	1.5	2.2	1141	2.4	3001	1.71E-03	2.6E-04	2.12E-03	1.7E-04
Sem-51_4	742	1.4	1.8	754	2.1	3391	1.95E-03	2.0E-04	2.81E-03	2.4E-04
Sem1_2	4 768	0.9	1.1	13116	3.1	2825	1.89E-04	2.5E-05	2.37E-04	2.0E-05
Sem1_2	3 997	4.4	46.7	3033	4.2	10383	1.09E-03	1.3E-04	1.38E-03	1.2E-04
Sem1_1	3 739	2.7	23.6	1089	1.7	6764	1.18E-03	1.5E-04	1.57E-03	1.5E-04

Résumé / Abstract

La majorité des éléments volatils des chondrites se trouvent dans la matière organique et les argiles. Ces derniers se sont formés en présence d'eau et en ont conservé la signature isotopique. Le premier objectif de cette étude est la caractérisation par différentes techniques d'analyse de la matière organique dans deux classes distinctes de chondrites afin d'obtenir des informations sur sa répartition dans la nébuleuse protosolaire.

Le second objectif est l'estimation des compositions isotopiques de la matière organique et des argiles à l'échelle micrométrique dans la matrice des chondrites où ces phases sont finement mêlées pour déterminer la nature des relations qui les lient. A partir de l'imagerie en spectrométrie de masse des ions secondaires (NanoSIMS), nous avons développé un protocole analytique faisant appel à la déconvolution des rapports ioniques D^-/H^- et $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ mesurés dans des mélanges connus de matière organique et de phyllosilicates. Ce protocole a été appliqué à la matrice de la chondrite ordinaire Semarkona. L'absence de relation spatiale dans les compositions isotopiques en hydrogène de la matière organique et des argiles de Semarkona est incompatible avec un échange isotopique entre ces deux phases. Par contre, des plages micrométriques d'argiles riches en deutérium ($D/H > 3000 \times 10^{-6}$) forment des ilots au sein de la matrice constituée majoritairement d'argiles de $D/H \sim 800 \times 10^{-6}$. Cette observation montre la faible extension (quelques μm) de l'altération aqueuse. Le processus de formation des argiles riches en deutérium reste à comprendre.

Most of the volatile elements of the chondrites are located in the organic matter and in the clays. The latter were formed during the aqueous alteration and kept the isotopic signature of the water. The study consists in the characterization through different techniques of the organic matter in two distinct classes of chondrites in order to shed light on its distribution in the protosolar nebula. The organic matter and the clays are intimately mixed in the matrix of chondrites. The measurement of their isotopic compositions should allow to determine whether a link exists between these two phases.

An analytical protocol was developed using the nanoscale secondary ion mass spectrometer (NanoSIMS) along with the deconvolution of the D^-/H^- and $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ ratios measured in mixtures of known proportions of organic matter and clays. Using this protocol, measurements have been carried out on the matrix of the ordinary chondrite Semarkona. No spatial links were observed between the organic matter and clays. This observation attests the absence of isotopic exchange between these two phases. Exceptionally D-rich clays ($D/H > 3000 \times 10^{-6}$) are present in Semarkona. Although the origin of these clays remains puzzling, their presence in a matrix that is constituted by clays having lower D/H ratios ($D/H \sim 800 \times 10^{-6}$) shows the restricted spread of the aqueous alteration (few μm).