



HAL
open science

Incorporation des gaz rares dans la matière organique primitive du système solaire

Yves Marrocchi

► **To cite this version:**

Yves Marrocchi. Incorporation des gaz rares dans la matière organique primitive du système solaire. Géochimie. Institut National Polytechnique de Lorraine - INPL, 2005. Français. NNT: . tel-00258016

HAL Id: tel-00258016

<https://theses.hal.science/tel-00258016>

Submitted on 20 Feb 2008

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.



Incorporation des gaz rares dans la matière organique primitive du système solaire

THESE

présentée et soutenue publiquement le 11 février 2005

pour l'obtention du

Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
(spécialité géosciences)

par

Yves Marrocchi

Rapporteurs :	Bernard Lavielle Sylvie Derenne	CNAB (Bordeaux) ENSCP (Paris)
Examineurs :	Marc Chaussidon Frank Podosek	CRPG (Nancy) Washington University (Saint Louis, USA)
Directeurs de thèse :	Bernard Marty Mike Toplis	CRPG (Nancy) DTP-CNRS (Toulouse)
Invités :	Laurent Michot François Robert	LEM (Nancy) LEME (Paris)

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - UPR 2300



"On ne peut pas toujours se promener au bord de la mer en pensant au prix du poisson"

Simone de Beauvoir

Remerciements

Le traditionnel rite des remerciements de thèse me permet de faire part de mon profond respect et affection à de nombreuses personnes que j'ai côtoyées lors de mon séjour en Lorraine, terre de contraste ...humide et grise. Je tiens particulièrement à remercier,

Bernard Marty de m'avoir offert la possibilité d'effectuer une thèse en cosmochimie, domaine qui me posait question depuis mon plus jeune âge. Je lui suis reconnaissant pour son enthousiasme, la richesse de ses conseils scientifiques ainsi que sa disponibilité.

Mike Toplis de m'avoir initié aux joies des silicates fondus mais également pour son humilité et son sens critique.

Les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail : les deux rapporteurs, Bernard Lavielle et Sylvie Derenne, les deux examinateurs, Frank Podosek et Marc Chaussidon ainsi que les deux invités, Laurent Michot et François Robert.

Les membres de l'équipe gaz rares avec qui j'ai eu le plaisir de travailler un peu plus de trois années avec sérieux mais sans perdre de vue la chance que nous avons de pouvoir faire de nos passions notre métier. Un énorme merci à Laurent Zimmermann qui m'a toujours livré sans retenue toute sa connaissance de la géochimie des gaz rares. Je voudrais lui exprimer ici toute ma gratitude pour son aide incommensurable et ce bien qu'il soit Lorrain et qu'il ne sache pas skier (rendez-vous dans la vallée d'Abondance cet hiver!). Raphaël Pik pour sa disponibilité et sa bonne humeur (le pastis franc-comtois est le meilleur Raph!), Pete Burnard pour ses judicieux conseils et sa joie de vivre. Bouchaib Tibari pour nos discussions lors des sessions d'analyse. Une pensée spéciale pour Reika Yokochi avec qui j'ai partagé ces trois années de thèse. Merci beaucoup de m'avoir fait découvrir un bout du Japon. J'espère que j'aurai réussi à te faire garder un bon souvenir de ton séjour en France.

Laurent Michot de m'avoir initié aux sciences de surface mais également pour sa bonne humeur et son humanité. J'espère, à l'avenir rencontrer, autant de gens sachant concilier travail et bonne humeur, sérieux sans se prendre au sérieux. Avec lui, j'associe tout le personnel du Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie de Nancy avec une mention spéciale pour Angelina Razafitianamaharavo, Frédéric Villiéras, Bruno Lartiges, Manue et Manuel Pelletier, Solange Mady, Guillaume Defontaine et Christophe Garnier.

François Robert de m'avoir livré une partie de ses insondables connaissances en cosmochimie, pour sa vitalité scientifique, son enthousiasme et le nombre incroyable d'anecdotes qu'il possède en réserve.

Sylvie Derenne de m'avoir initié aux subtilités de la matière organique des météorites et pour sa grande rigueur scientifique.

Laurent Binet d'avoir accepté d'analyser les échantillons du nébulotron par résonance paramagnétique électronique.

Je suis reconnaissant envers toutes les personnes du CRPG avec qui j'ai pu avoir des échanges scientifiques et humains constructifs : Marc Chaussidon, Guy Libourel, Etienne Deloule, Christian France-Lanord, Stéphanie Duchêne, Béatrice Luais, Andreas Pack, Jean

Carignan, Gaston Guilliani, Jacques Morel, Valérie Sourlier, Isabelle Goeffroy, Martine Noël, Catherine Zimmermann, Céline Fournier, Christiane Parmentier, Jean-Marie Portal, Bernadette Gérard et Luc Marin. Une mention toute particulière pour les habitués des bouffes du Placieux : Claire Rollion-Bard, Laurent Tissandier, Denis Mangin et Michel Champenois. J'espère que vous garderez de bons souvenirs du coq au vin jaune! Un énorme merci à toute l'équipe du service général pour leur disponibilité et leur bonne humeur, tout particulièrement à Jean-Claude Demange qui m'a sorti plus d'une fois des abîmes de perplexité dans lesquelles m'avaient plongé les caprices des spectromètres de masse et à Jean-Marc Chaffaut dit "comment qu'c'est gros" pour m'avoir fait découvrir les techniques de la pêche à la carpe.

Je remercie tous mes compagnons étudiants côtoyés à Nancy. Gilles Levresse et Nicolas Dauphas pour les discussions et les virées en montagne. Valier pour les courses à pied dans les forêts nancéennes et nos discussions sur la belle santé pour Magneeeeeeee!!! Elsa d'avoir réussi à me supporter dans le bureau pendant deux ans malgré mes organisation et rangement plus que déficients. J'ai apprécié nos discussions sur tous les sujets même si j'attends toujours que tu m'invites au restaurant. Merci à mes collègues de demi-bureau (ils comprendront), Céline et Christophe, pour nos discussions multiples et variées. Merci tout particulier à PH pour m'avoir permis de le chambrer sur l'OM sans retenue, nos discussions sur les spectromètres de masse, le rugby et le brouillard en Lorraine mais aussi d'avoir partagé l'appartement en cette fin de thèse. Chose promise, chose due, je remercie environ 493 fois Laure Martin de m'avoir fait découvrir tous les logiciels du monde mais aussi pour sa gentillesse... ça valait bien en retour que je te change une roue! Bonne continuation à toi. Merci tout plein à "SophiedeMontpellier" de m'avoir apporté le soleil à chacune de ses visites à Nancy mais également pour ses coups de gueule (que je partage) sur la connerie qui entoure cette planète. Enfin, vient l'heure de mon barbu préféré dont le grognement du matin restera à jamais gravé dans ma mémoire. Merci Mathieu d'avoir fait du 96 rue du Placieux une grotte agréable à vivre tant par les discussions, la cuisine, l'humour et l'amitié qui y régnaient. Rendez-vous oversea.

Un énorme merci à mes amis de Vandoncourt de m'avoir accompagné durant toutes ces années et de m'avoir permis de discuter d'autre chose que de science. Vous ne pouvez pas savoir à quel point j'apprécie votre diversité et votre ouverture d'esprit. Un merci tout particulier à Winny pour tout ce que tu m'as apporté comme connaissance et humilité.

Après Vandoncourt...Paris, où j'envoie mes amitiés et mon affection à Philippe, Renaud, Fred, Thomas, Alice, Marina, Mélanie, Stéphanie et Marie-Capucine. Enfin...j'ai quand même réussi à trouver des amis en Lorraine...en attendant de vous livrer le vin du Jura, merci à Manon, Sam et leurs deux petites merveilles, Anouck et Zoé, pour ces agréables soirées passées en votre compagnie.

Pour finir, je tiens à remercier mes Parents de m'avoir toujours soutenu dans mes choix, de m'avoir supporter dans les moments difficiles et pour leur gentillesse.

Anne enfin, mille mercis pour ta douceur, ta joie de vivre mais aussi d'avoir partagé ma vie pendant ces deux années. Elles sont une expérience enrichissante et unique qui restera à jamais en moi.

Table des matières

Chapitre I Introduction générale	1
I- Les météorites	2
I-1 Les chondrites	2
I-2 Les achondrites	3
I-3 Les météorites métalliques	4
I-4 Les météorites mixtes	5
II- Gaz rares, météorites et matière organique	5
II-1 La composante solaire	5
II-2 Les gaz rares dans les météorites	7
II-2-1 Composante globale	7
II-2-2 Attaque acide	8
II-2-3 Résidu acide insoluble : composants et porteurs des gaz rares	10
II-2-4 Fractionnement élémentaire	13
II-2-5 Température de relâche	15
II-2-6 Fractionnement isotopique	17
III- Localisation, structure et origine	20
III-1 Localisation des gaz rares P1	20
III-2 Structure de la matière organique insoluble	22
III-3 Origine de la phase Q et des gaz rares associés	23
IV- Choix des méthodes expérimentales	25
Chapitre II Méthodes analytiques	30
I- Extraction et purification des gaz rares	30
II- Analyse élémentaire et isotopique des gaz rares	31
III- Détermination des abondances	33
IV- Détermination des rapports isotopiques	35
V- Variabilité des standards	35
Chapitre III Adsorption élémentaire et isotopique	37
I- Adsorption élémentaire basse pression	37
I-1 Introduction	37
I-2 Geochimica & Cosmochimica Acta, sous presse	38
II- Adsorption isotopique par distillation de Rayleigh	51
II-1 Introduction	51
II-2 Protocole expérimental	52
II-3 Résultats	56
II-4 Conclusions	60
Chapitre IV Interlayer trapping of noble gases in IOM of primitive meteorites	62

Chapitre V Expérience de sublimation-condensation	73
I- Introduction	73
II- Protocole expérimental et analytique	75
II-1 Détermination de la composition isotopique de départ	75
II-2 Expérience de sublimation-condensation	76
II-3 Analyse du xénon	76
II-4 Analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE)	78
III- Résultats	78
III-1 Abondance élémentaire, rapports isotopiques et paliers de température	78
III-2 Résonance paramagnétique électronique	82
III-2-1 Spectre à température ambiante par balayage à champ magnétique large	82
III-2-2 Etude du signal C en fonction de la température de l'échantillon	83
III-2-3 Concentration en spin en fonction de la température	85
IV- Implications pour la formation de la matière organique et du piégeage des gaz rares P1	88
V- Conclusions	91
Chapitre VI Relation nanodiamants-oignons de carbone : expériences de changement de phases	92
I- Introduction	92
II- Protocole expérimental	95
III Résultats	99
III-1 Observation au Microscope Electronique à Transmission	99
III-2 Abondance élémentaire et rapports isotopiques	101
III-3 Paliers de température	102
IV- Intensité de piégeage, structure et température de relâche des gaz	106
IV-1 Piégeage élémentaire et isotopique	106
IV-2 Température de relâche et structure	107
V- Conclusions	110
Conclusions et perspectives	112
Annexe A Constantes d'adsorption	115
Annexe B Principe de la résonance paramagnétique électronique (RPE)	128
Bibliographie	133

Introduction

Les météorites primitives formées lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire présentent des concentrations en gaz rares très importantes. Ils sont essentiellement retenus dans un résidu organique insoluble qui résulte de l'attaque acide HF/HCl de la météorite de départ (Lewis *et al.*, 1975). Cette découverte a permis l'identification de grains carbonés, d'origines présolaires et porteurs d'anomalies isotopiques très importantes en gaz rares : nanodiamants, graphite et carbure de silicium (Lewis *et al.*, 1987; Bernatowicz *et al.*, 1987, Amari *et al.*, 1990) . Ces grains présolaires sont situés dans la fraction non oxydable du résidu organique insoluble mais ne peuvent rendre compte de la très forte concentration en gaz rares mesurés dans ce résidu. La majorité des gaz rares, référencés sous le nom de P1, sont piégés dans une énigmatique phase, appelée phase Q, située dans la fraction oxydable du résidu organique insoluble. La nature et l'origine de cette phase ainsi que le mécanisme de piégeage des gaz rares P1 sont très mal compris et restent sujet à débat. Deux types de modèles sont généralement proposés dans la littérature pour expliquer l'origine de la phase Q : (i) un modèle local dans lequel elle est formée lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire (Ozima *et al.*, 1998), (ii) un modèle interstellaire où la phase Q est importée dans la nébuleuse protosolaire et répartie de manière homogène (Huss & Alexander, 1987).

Cette thèse a pour but de mieux comprendre l'origine de la phase Q et des gaz rares P1 associés afin de pouvoir tester ces deux modèles. Elle est basée sur une double approche : expérimentale et analytique. Après une introduction générale sur les gaz rares piégés dans la matière organique insoluble et un chapitre consacré aux méthodes analytiques utilisées lors de cette thèse, quatre chapitres sont développés afin de présenter les résultats obtenus.

L'adsorption physique de gaz rares sur des particules carbonées est souvent évoqué pour rendre compte des caractéristiques des gaz rares P1. A ce titre, l'adsorption a reçu un traitement analytique et théorique important en cosmochimie. Les expériences ont cependant souvent été effectuées à des pressions élevées par rapport à celles qui sont estimées pour la nébuleuse protosolaire. L'existence à Nancy, au Laboratoire d'Environnement et Minéralurgie

(LEM), d'un appareillage d'adsorption basse pression a permis de quantifier ce phénomène dans ces gammes de pression. En association, une expérience a été développée au CRPG afin de quantifier le fractionnement isotopique induit par adsorption. L'ensemble des résultats est présenté dans le chapitre III.

La détermination de la localisation des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble est une contrainte importante afin de comprendre leur origine. Dans ce but, une expérience de solvation a été effectuée sur la matière organique insoluble de la météorite d'Orgueil (CI). Ce processus, qui consiste à mettre en contact un solvant (pyridine) avec la matière organique insoluble, entraîne le gonflement d'un facteur 2 du réseau organique macromoléculaire. Cette expérience, développée dans le chapitre IV, a pour objectifs : (i) la localisation des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble, (ii) d'obtenir des informations sur les environnements plausibles de formation de la phase Q. A la suite de cette expérience, deux processus physiques ayant pu avoir lieu dans la nébuleuse protosolaire ou le milieu interstellaire ont été testés.

Le piégeage des gaz rares P1 dans la phase Q a pu avoir lieu lors de phénomènes de condensation de matière organique au cours de l'évolution de la nébuleuse protosolaire. Afin de tester cette hypothèse, une expérience de sublimation-condensation d'anthracite dans une atmosphère de xénon partiellement ionisée a été effectuée grâce au nébulotron III, appareillage disponible au CRPG (Tissandier *et al.*, 2002). Cette expérience, présentée dans le chapitre V, a plusieurs objectifs : (i) quantifier l'influence de la condensation et de l'ionisation sur l'abondance et la composition isotopique du xénon piégé, (ii) tester si ce mécanisme peut reproduire le signal de la matière organique insoluble obtenu par Résonance Paramagnétique Electronique.

Les observations en Microscopie Electronique à Transmission (MET) de la matière organique insoluble ont révélé la présence de nanodiamants ainsi que de structure d'oignons de carbone (Lewis *et al.*, 1987; Vis *et al.*, 2002). Des travaux en sciences des matériaux ont montré un lien génétique entre ces deux structures, le chauffage ou l'irradiation intense de nanodiamants induisant la formation d'oignons de carbone (Ugarte, 1992; Kuznetsov *et al.*, 1994). Les caractéristiques physiques des oignons de carbone présentent des similitudes troublantes avec celles déterminées pour la matière organique insoluble. Il est possible que ce changement de phases se soit déroulé lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire ou plus en amont, dans le nuage moléculaire parent ou le milieu interstellaire. Afin de quantifier le piégeage des gaz rares lors de ce mécanisme, une expérience de changement de phases par effet thermique a été développée au CRPG. Cette expérience, présenté dans le chapitre VI, a

pour but : (i) de quantifier le rendement de piégeage du xénon lors de la transformation des nanodiamants, (ii) de tester les capacités de rétention thermique de la nouvelle structure obtenue.

Tables des figures

Chapitre I

- Fig. I-1 : Classification de météorites basée sur des arguments structuraux et chimiques (Sears & Dodd, 1998). [mes=mésosidérine, espal=pallasite (Eagle station), mgpal=pallasite (principal), aub=aubrite, dio=diogénite, euc=eucrite, how=howardite, ure=urélilite, SNC= Mars, ano=Lune] 2
- Fig. I-2 : Classification des météorites selon un critère chimique (Diagramme de Urey-Craig). La position des météorites dans le diagramme dépend de la spéciation du fer (oxydé-réduit) et donc de leur état redox. (Bradley & Jones, 1998) 3
- Fig. I-3 : Composition isotopique de l'oxygène dans les chondrites. Si tous les échantillons dériveraient entre eux par fractionnement de masse, ils devraient s'aligner sur la droite de pente 1/2 (Clayton, 1993) 4
- Fig. I-4 : Concentration élémentaire (mol.g⁻¹) en gaz rares des météorites d'Allende (CV3), Ivuana (CI) et Orgueil (CI) [roche totale]. La comparaison avec les roches terrestres (MORB) révèle leur très forte concentration en gaz rares (Mazor *et al.*, 1970; Marty & Ozima, 1986) 7
- Fig. I-5 : Concentration élémentaire en gaz rares dans la météorite d'Allende (CV3) pour la météorite totale, le résidu acide insoluble et le résidu oxydé. Le résidu acide insoluble présente une concentration beaucoup plus élevée induit par la localisation des gaz rares dans une très faible fraction de la météorite de départ. L'oxydation de ce résidu n'affecte principalement que les gaz rares lourds (Ar, Kr, & Xe). Cette phase porteuse des gaz rares lourds est depuis appelée phase Q (Lewis *et al.*, 1975) 9
- Fig. I-6 : (a) Xe-HL implanté dans les nanodiamants. Il est caractérisé par un enrichissement en isotopes légers et lourds. (b) Xe-S piégé dans les carbure de silicium. (c) Différents composants identifiés pour le xénon dans les météorites. Xe-P1 piégé dans la phase Q, le plus abondant (75-90 % du Xe total). Xe-HL, Xe-P3, Xe-P6 piégés dans les nanodiamants. Xe-S piégé dans les SiC (Lewis *et al.*, 1975, 1987; Huss & Lewis, 1995) 11
- Fig. I-7 : Concentration élémentaire des gaz rares P1 piégés dans la phase Q de différentes météorites déterminée par attaque acide séquentielle en milieu fermé (Closed System Stepped Etching, CSSE, Busemann *et al.*, 2000) 13
- Fig. I-8 : Composition élémentaire des gaz rares P1 normalisée à la composante solaire pour les météorites d'Orgueil (CI), Murchison (CM2) et Allende (CV3). Le patron d'abondance élémentaire des gaz rares P1 est fortement fractionné, jusqu'à 6 ordres de grandeurs par rapport aux valeurs solaires. Il est caractérisé par un très fort appauvrissement en gaz rares légers (He & Ne) par rapport aux gaz rares lourds (Ar, Kr, Xe) 15
- Fig. I-9 : Quantité de gaz rares relâchée du résidu acide de la météorite d'Orgueil en fonction de la température. Les patrons de relâche sont remarquablement similaires pour les cinq gaz rares. Cette similitude indique que la relâche des gaz rares s'effectue probablement par restructuration du porteur et non par diffusion (Huss & Lewis, 1996) 16
- Fig. I-10 : Composition isotopique du xénon pour les gaz rares P1 déterminée dans les résidus acides insolubles d'Orgueil (CI), d'Allende (CV3) et Murchison (CM2). Les gaz rares P1 présentent un fractionnement isotopique d'environ 1‰/uma par rapport à la valeur solaire (Wieler *et al.*, 1991, 1992; Huss & Lewis, 1995) 18

Fig. I-11 : Rapports isotopiques des gaz rares dans le résidu acide insoluble de la météorite d'Orgueil (CI). Les rapports isotopiques de Ar, Kr et Xe ne varient que très peu avec la température malgré la présence des gaz rares HL et S dont les rapports isotopiques sont très différents de ceux déterminés pour les gaz rares P1. Cette constance indique que les gaz rares lourds sont dominés par les gaz rares de type P1. Au contraire, les rapports isotopiques de l'hélium et du néon présentent des variations très importantes liées à la faible abondance de He-Q et Ne-Q ($\approx 15\%$; Huss & Lewis, 1996) 19

Fig. I-12: (a) Concentration en ^{132}Xe des différentes parties de la météorite Y-791198 [Chondres, rims=bordures d'accrétion des chondres, PCP=Poorly Characterized Phase = matrice]. Les bordures d'accrétion présentent les concentrations en xénon les plus élevées. (b) Paliers de températures sur la météorites Y-791198. Le xénon est dominé par le Xe-P1. Il n'y a pas de contribution significative de xénon solaire suggérant la formation de cette météorite dans un environnement protégé de l'irradiation du soleil jeune 21

Fig. I-13 : Scénario généralement admis pour la formation du système solaire. (a) Fragmentation en cœurs denses d'un nuage moléculaire parent. Chaque cœur dense isolé va donner naissance à un système stellaire. (b) Le cœur dense isolé subit un effondrement gravitationnel qui va concentrer la matière au centre et provoquer la mise en rotation du système. (c) La matière accrétée au centre du système va subir une augmentation de pression et de température jusqu'au stade où ces conditions sont suffisantes pour enclencher les réactions de fusion thermonucléaire. (d) La protoétoile constituée à 90 % de la masse de l'étoile finale est entourée par un disque d'accrétion de gaz et de poussières ($\approx 99\% - 1\%$) provenant des restes du nuage moléculaire parent. Ce stade d'évolution de l'étoile correspond au stade T-Tauri et l'ensemble (étoile + disque d'accrétion) correspond au stade dit de nébuleuse protosolaire (NPS) 26

Fig. I-14: Modèle des températures régnant dans la nébuleuse protosolaire en fonction du taux d'accrétion de masse et de la distance au soleil. D'après Bell *et al.* (1999). La zone estimée de formation des météorites (≈ 3 AU) présente une amplitude thermique considérable liée à la baisse du taux d'accrétion de masse. A la vue des modèles et des observations astronomiques, celui-ci semble chuter très rapidement (e.g., 10^5 ans) entraînant une baisse rapide de la température des disques d'accrétion. 27

Fig. I-15 : Représentation schématique de l'évolution temps-températures du nuage moléculaire parent jusqu'au stade de nébuleuse protosolaire. Les éventuels processus physiques pouvant être à l'origine du piégeage des gaz rares P1 dans la phase Q sont reportés sur ce schéma 28

Chapitre II

Fig. II-1 : Schéma du système double d'extraction 31

Fig. II-2: Schéma du spectromètre de masse statique VG 5400 32

Fig. II-3 : (a) Evolution de la sensibilité du ^{132}Xe en fonction du nombre de standards ($n = 97$, 2 mois). (b) Evolution du rapport isotopique $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ en fonction du nombre de standards ($n = 97$, 2 mois). (c) Rapport isotopique $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ en fonction du signal du ^{132}Xe mesuré par le spectromètre de masse. (d) Signal du standard suivant l'échantillon en fonction du signal de l'échantillon ($n = 27$) 36

Chapitre III

Fig. III-1 : (a) vue schématique de la surface d'un solide. Les hétérogénéités de surface qui peuvent être assimilées à des liaisons non saturées induisent les phénomènes d'adsorption physiques observés pour les gaz rares. (b) l'adsorption physique des gaz rares est un équilibre dynamique entre adsorption et désorption. La physisorption est un phénomène multicouche qui permet la concentration d'une importante quantité de gaz à la surface 38

Fig. III-2 : Rapport logarithmique des rapports isotopiques des gaz rares P1 par rapport aux gaz rares solaires. Ils sont reportés en fonction de $(m_{\text{He}}/m_{\text{k}})^{1/2} - (m_{\text{He}}/m_{\text{j}})^{1/2}$ avec m la masse et j et k indiquant les gaz rares considérés. ^4He est pris comme gaz de référence et les rapports isotopiques sont représentés avec le même facteur de réduction que l'hélium 52

Fig. III-3 : Schéma de l'appareillage développé afin d'amplifier par distillation de Rayleigh un éventuel fractionnement isotopique induit par les phénomènes d'adsorption	53
Fig. III-4 : photo de l'appareillage développé au CRPG	53
Fig. III-5 : Schéma de la ligne de pré-dilution utilisée afin de diluer les quantités de xénon introduites dans le volume A	54
Fig. III-6 : Déroulement d'un cycle d'adsorption isotopique. La composition isotopique du volume A est mesurée régulièrement au cours de l'expérience en fonction du nombre de cycles nécessaires pour adsorber plus de 99 % du xénon	55
Fig. III-7 : Evolution de la quantité de ^{130}Xe adsorbé et du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction du nombres de cycles effectués sur du kérogène. Le temps d'adsorption est de 15 min et celui de pompage de 5 min	56
Fig. III-8 : Evolution du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction de la quantité de xénon restante dans le système. La pente permet de déterminer le coefficient de fractionnement minimal pour l'adsorption de xénon sur du kérogène	57
Fig. III-9 : Evolution de la quantité de ^{130}Xe adsorbé et du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction du nombres de cycles effectués sur de la montmorillonite	59
Fig. III-10 : Evolution du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction de la quantité de xénon restant dans le système. La pente permet de déterminer le coefficient de fractionnement minimal pour l'adsorption de xénon sur la montmorillonite	60

Chapitre V

Fig. V-1 : Composition isotopique de la bouteille de xénon normalisée à l'air (moyenne des 5 aliquotes) utilisée pour les expériences de sublimation-condensation. Celle-ci est identique à celle de l'air, montrant l'absence de fractionnement isotopique lors de l'introduction et de la dilution du xénon avant l'analyse	75
Fig V-2 : Plan détaillé du nébulotron III (Tissandier <i>et al.</i> , 2002). L'anthracite est placé dans le creuset en nitrure de bore. Le xénon est introduit dans l'enceinte et est ionisé dans la zone entourée par la lampe UV. Le filament de tungstène est chauffé à environ 1200°C pendant 5 min permettant la sublimation de l'anthracite puis redescendu à température ambiante instantanément. Deux dépôts différents sont observés: sous la couvercle de quartz au dessus du creuset (NC) et dans le tube entouré par la lampe U.V (NT)	77
Fig. V-3 : Composition isotopique des deux types d'échantillons normalisée par rapport au gaz de départ. Les échantillons NP ne présentent pas de fractionnement isotopique alors que ceux NT montrent un fractionnement de masse très important de l'ordre de 1%/uma	79
Fig. V-4 : Abondance en ^{130}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ du xénon piégé dans les échantillons NC obtenus par condensation (rapports isotopiques $\times 100$)	80
Fig. V-5 : Abondance en ^{130}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ du xénon piégé dans les échantillons NT obtenus par condensation (rapports isotopiques $\times 100$)	81
Fig. V-6: Intensité RPE mesurée en fonction du champ magnétique appliqué, exprimé en Gauss, pour l'échantillon NT (a) et NC (b)	82
Fig; V-7 : Variation de l'intensité du signal RPE en fonction du champ magnétique appliqué et de la température de l'échantillon NT	83

Fig : V-8 : Variation de l'intensité du signal RPE en fonction du champ magnétique appliqué et de la température de l'échantillon NC	84
Fig. V-9 : Caractéristiques d'un signal RPE constitué d'une simple transition	86
Fig. V-10 : Evolution de la concentration en spins (spin.g^{-1}) en fonction de la température des mesures du signal RPE de l'échantillon NC	87
Fig. V-11 : Dépendance à la température de la concentration des spins électroniques déterminée dans la matière organique insoluble des météorites d'Orgueil (CI) et de Murchison (CM2)	87
Fig. V-12: Evolution de la concentrations en spins (spin.g^{-1}) en fonction de la température des mesures du signal RPE de l'échantillon NT	88

Chapitre VI

Fig. VI-1 : Structure détaillée d'une particule d'oignon de carbone obtenue par irradiation de nanodiamants. Les feuillets correspondent aux positions atomiques (002; Ugarte, 1992)	93
Fig. VI-2 : Présentation schématique de la transformation de deux plans de nanodiamants (111) en feuillets de graphite (001; Kuznetsov <i>et al.</i> , 1994)	94
Fig. VI-3 : Particule d'oignon de carbone observée par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution dans la météorite d'Allende (CV3, Vis <i>et al.</i> , 2002)	95
Fig. VI-4 : Abondance en ^{132}Xe des nanodiamants utilisés dans cette expérience en fonction de la masse analysée	96
Fig. VI-5 : (a) Composition isotopique des nanodiamants normalisée à l'air. (b) Composition isotopique du xénon introduit dans le four pour l'expérience à 1600°C , normalisée à l'air. (c) Composition isotopique du xénon introduit dans le four pour l'expérience à 2000°C , normalisée à l'air	98
Fig. VI-6 : Observations effectuées au microscope électronique à transmission. (a) Particules de nanodiamants. (b) Diffraction électronique des nanodiamants. (c) Structures obtenues après le chauffage des nanodiamants à 1600°C pendant une heure. (d) Diffraction électronique de la nouvelle structure	100
Fig. VI-7 : (a) Composition isotopique moyenne des échantillons synthétisés par chauffage des nanodiamants à 1600°C , normalisée à l'air, (b) Composition isotopique moyenne des échantillons synthétisés par chauffage des nanodiamants à 2000°C , normalisée à l'air	102
Fig. VI-8 : Abondance en ^{132}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ du xénon piégé dans la nouvelle structure résultant de l'évolution thermique des nanodiamants à 1600°C pendant une heure	103
Fig. VI-9 : Abondance en ^{132}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ du xénon piégé dans la nouvelle structure résultant de l'évolution thermique des nanodiamants à 2000°C pendant 30 min	104

Chapitre I

Introduction générale

Les premières minutes de l'univers ont été le théâtre de la synthèse des premiers éléments chimiques, l'hydrogène et l'hélium, lors de la nucléosynthèse cosmologique primitive. Ces éléments ont subi une évolution lente et complexe qui a conduit à la formation de structures de plus en plus grandes et organisées, observées aujourd'hui dans l'univers. Le système solaire représente ainsi un système stellaire parmi des milliards d'autres.

L'observation à grande échelle de l'univers a révélé son extraordinaire homogénéité chimique. Il est constitué à 99 % d'hydrogène et d'hélium hérités du Big-Bang lors de la nucléosynthèse cosmologique. La plupart des autres métaux (au sens astrophysique $Z > 2$) ont été synthétisés par les différentes générations d'étoiles lors de la nucléosynthèse stellaire. Le soleil est une étoile de troisième génération et résulte de l'effondrement gravitationnel d'une partie d'un nuage moléculaire dense. La composition de ce nuage primordial est donc le résultat de l'évolution chimique de l'univers et de la galaxie. Un des objectifs fondamentaux de la cosmochimie est de comprendre les processus physico-chimiques qui se sont déroulés lors de la formation du système solaire. Quels sont ceux à l'origine de la formation des météorites? Quelles sont les origines des compositions élémentaires et isotopiques observées dans celles-ci? Héritage nucléosynthétique ou processus internes à la nébuleuse protosolaire?

Les gaz rares, du fait de leur inertie chimique et de leur faible concentration dans le système solaire, se révèlent être de puissants traceurs en cosmochimie. En effet, les météorites présentent des concentrations en gaz rares relativement importantes, piégées lors de différents processus physico-chimiques qui ont eu lieu lors de phénomènes stellaires explosifs, dans le milieu interstellaire, dans le nuage moléculaire parent ou dans la nébuleuse protosolaire. La compréhension des processus physico-chimiques à l'origine de l'incorporation de ces gaz rares dans les météorites doit permettre de contraindre leur condition de formation.

I- Les météorites

La datation des météorites primitives a révélé des âges de 4.57 milliards d'années (Göpel *et al.*, 1994; Amelin & Krot, 2002). Ces observations sont confirmées par la présence de produits de décroissance radioactive d'isotopes de courtes périodes, présents uniquement au moment de la formation du système solaire (par exemple, $^{129}\text{I} \Rightarrow ^{129}\text{Xe}$: $T_{1/2} = 17$ Ma, $^{26}\text{Al} \Rightarrow ^{26}\text{Mg}$: $T_{1/2} = 0.7$ Ma, $^{131-136}\text{Xe}$ produit par la fission de ^{244}Pu : $T_{1/2} = 82$ Ma; Reynolds, 1960; Lee *et al.*, 1976; Hsu *et al.*, 2000). Il existe quatre principales classes de météorites reflétant des lieux de formations et des évolutions différentes dans la nébuleuse protosolaire (Fig. I-1). Cette classification est basée sur des arguments structuraux, chimiques et isotopiques (Fig. I-2 & I-3).

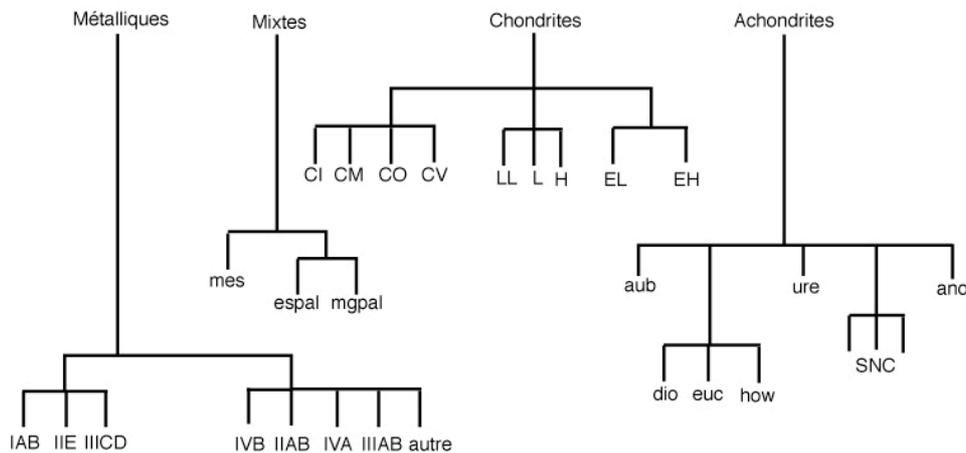


Fig I-1 : Classification de météorites basée sur des arguments structuraux et chimiques (Sears & Dodd, 1998). [mes=mésosidérite, espal=pallasite (Eagle station), mgpal=pallasite (principal), aub=aubrite, dio=diogénite, euc=eucrite, how=howardite, ure=urélilite, SNC= Mars, ano=Lune].

I-1 Les chondrites

Ces météorites rocheuses sont constituées d'un assemblage hétérogène de phases : inclusions réfractaires, chondres, matrice, sulfures, silicates, alliages métalliques. Elles tirent leur nom de la présence de chondres, petites billes silicatées amorphes ou cristallisées d'un diamètre variant de 0.1 mm à quelques millimètres (Sears & Dodd, 1988). L'origine de ces structures reste encore aujourd'hui très débattue. Leurs distributions de taille et de structure peuvent refléter des variations dans les mécanismes de formation, le lieu de formation ou un tri postérieur à leur formation (Brearley & Jones, 1998). Ces variations sont également

visibles dans le diagramme d'Urey & Craig (1953) qui montre l'hétérogénéité de l'état redox des météorites (Fig. I-2, Sears & Dodd, 1988) mais aussi par le biais des isotopes de l'oxygène. En effet, les chondrites présentent des valeurs très différentes, à la fois sur la droite de fractionnement terrestre (CI, E) et sur la droite de pente 1 (CO, CV, CM..., Fig. I-3; Clayton, 1993). La plupart des chondrites ont subi des processus d'altérations secondaires mais forment une classe homogène de météorites non différenciées qui n'ont pas subi de fusion. Les chondrites carbonées CI sont considérées comme étant les roches les plus primitives du système solaire. En effet, exception faite des éléments très volatils, elles présentent les mêmes abondances que celles de la photosphère solaire (Anders & Grevesse, 1989).

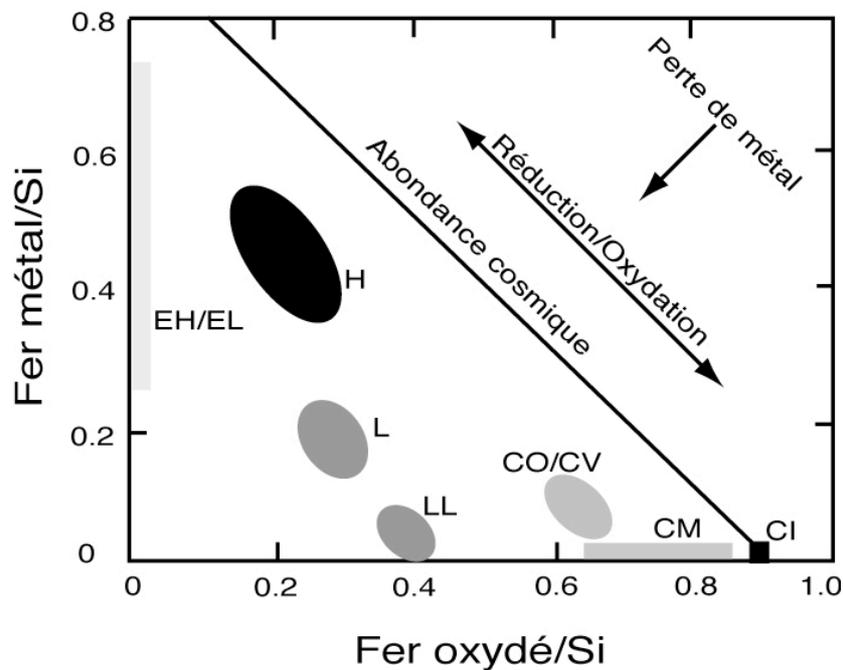


Fig. I-2 : Classification des météorites selon un critère chimique (Diagramme de Urey-Craig). La position des météorites dans le diagramme dépend de la spéciation du fer (oxydé-réduit) et donc de leur état redox (Bradley & Jones, 1998).

I-2 Les achondrites

Les achondrites sont des météorites relativement hétérogènes représentées par huit groupes. Chaque groupe occupe un champ unique dans le diagramme des isotopes de l'oxygène (Fig. I-3). Ces météorites ont subi une fusion et sont donc des roches magmatiques différenciées. Elles sont relativement peu représentées en nombre, mais présentent une

diversité d'origine très importante (Fig I-1). Toutes ces météorites ont subi des processus planétaires importants qui ont, pour la plupart, effacé les phases nébulaires de leur histoire. Ces groupes sont caractérisés par l'absence de chondres par rapport aux chondrites. Cependant, ils permettent d'obtenir des indications sur l'intensité des processus ignés qui ont eu lieu dans le jeune système solaire.

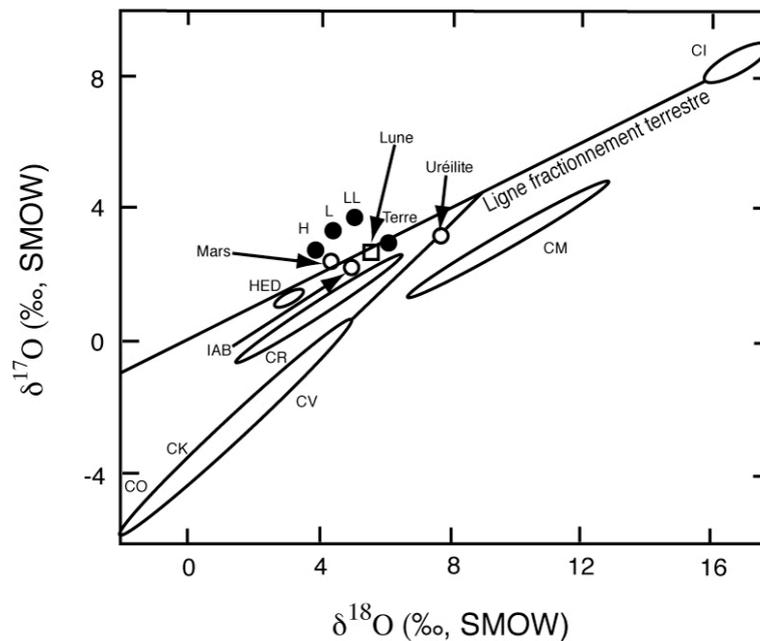


Fig. I-3 : Composition isotopique de l'oxygène dans les chondrites. Si tous les échantillons dériveraient entre eux par fractionnement de masse, ils devraient s'aligner sur la droite de pente 1/2 (Clayton, 1993)

I-3 Les météorites métalliques

Les météorites métalliques sont constituées de quatre groupes (Fig. I-1). Elles sont composées d'une majorité de fer couplée à quelques pour-cent de nickel (de 5 wt% jusqu'à 35 wt%, McSween Jr., 1999). La majorité des météorites métalliques présente des compositions isotopiques de l'oxygène, déterminées dans les inclusions minérales, proches de la droite de fractionnement terrestre (Fig. I-3, Clayton, 1993). L'interprétation de l'origine de ces météorites est liée à la différenciation métal/silicate de certains corps parents. Les météorites métalliques représentent donc des noyaux de corps parents différenciés. Cette hypothèse semble confirmée par l'existence de météorites qui contiennent peu ou pas de métal contrairement à leur corps parent originel (météorites HED, McSween Jr., 1999). Le métal manquant serait donc le résultat de la ségrégation dans le noyau lors de la différenciation métal/silicate.

I-4 Les météorites mixtes

Les météorites mixtes sont un mélange de roche et de métal. Elles sont composées d'olivine, de plagioclase et/ou de pyroxène inclus dans une matrice de métal. La plupart de ces fractions silicatées sont très similaires aux roches ignées des achondrites. Les isotopes de l'oxygène mesurés dans les olivines sont très différents suivant les météorites et révèlent l'existence de nombreux groupes de météorites mixtes. Ces variations sont vraisemblablement liées à des origines et des évolutions différentes (Clayton, 1993). En effet, ce type de météorites peut être vu comme un mélange de matériaux issus du manteau et du noyau d'un corps parent. Cependant, la texture de ces météorites semble indiquer que la phase métallique a été fondue de manière concomitante au mélange avec les silicates (McSween Jr., 1999). Un moyen d'effectuer ce mélange est une collision entre deux corps parents différenciés permettant le mélange d'un manteau solide avec un noyau encore sous forme liquide.

II- Gaz rares, météorites et matière organique

Les gaz rares occupent la dernière colonne du tableau de Mendeleïev et possèdent donc une couche externe saturée en électrons. A ce titre, il ne forment pas de liaisons chimiques entre eux ou avec les autres éléments mais sont régis par des interactions physiques de type van der Waals, induites par des effets de polarisation électrique (Ozima & Podosek, 2002). Le système solaire, durant son évolution, est passé par un stade durant lequel une partie de ses constituants s'est condensée sous forme solide tandis que les autres -les plus abondants- restaient sous forme gazeuse. Du fait de leur inertie chimique, les gaz rares sont donc appauvris dans les objets du système solaire, de manière parfois très marquée. Ils constituent donc d'excellents traceurs pour identifier les processus liés à la formation des météorites.

II-1 La composante solaire

Le soleil est issu de l'effondrement d'une partie d'un nuage moléculaire froid et dense. La composition de ce nuage est le résultat d'un mélange de diverses sources nucléosynthétiques au cours de l'évolution de la galaxie. Le soleil représentant plus de 99 % de la masse du système solaire, la détermination de sa composition élémentaire et isotopique en gaz rares permet d'obtenir une bonne estimation de celle du nuage moléculaire parent. Du

fait de l'impossibilité d'accéder à un échantillon du soleil, les recherches se sont concentrées sur les particules irradiées par le soleil, définies sous le terme générique de vent solaire. Ces particules ionisées émises par la surface du soleil sont implantées à la surface des corps sans atmosphère (Lune, astéroïdes, IDP's). Il est important de noter que les émissions corpusculaires du soleil sont émises par la surface du soleil (photosphère) et ne proviennent pas du centre du soleil, zone des réactions thermonucléaires qui modifient sa composition. Ainsi, l'analyse des gaz rares implantés dans les 100 premiers nanomètres de la surface de grains lunaires, par le biais de techniques d'ablation laser ou d'attaque acide en ligne, a permis la définition de la composante solaire et la comparaison avec les valeurs mesurées dans les météorites (Tables I-1 & I-2; Eberhart *et al.*, 1972; Benkert *et al.*, 1993; Wieler & Baur, 1994, 1995). Il est généralement admis cependant que l'abondance élémentaire mesurée dans les grains lunaires présente un fractionnement par rapport à la composante solaire originale. Celui-ci peut être induit par des différences dans l'accélération des différents éléments mais également par la capacité des cibles exposées au vent solaire à retenir les gaz rares. Ce fractionnement est confirmé par la variabilité des résultats sur différents grains lunaires (Table I-1, Eberhart *et al.*, 1972). Cependant, l'amplitude de ce fractionnement reste négligeable en comparaison de ceux qui sont observés dans les différents composants identifiés dans les météorites.

Abondances (mol.g ⁻¹)	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁸⁴ Kr	¹³⁰ Xe	Références
Vent Solaire						
Ilménite 12001 (125 µm)	4.64 10 ⁻⁶	1.82 10 ⁻⁸	8.93 10 ⁻¹⁰	5.66 10 ⁻¹³	1.22 10 ⁻¹⁴	[1]
Ilménite 12001 (10.9 µm)	8.93 10 ⁻⁵	3.39 10 ⁻⁷	1.00 10 ⁻⁸	7.00 10 ⁻¹²	1.53 10 ⁻¹⁴	[1]
Ilménite 12001 (10.4 µm)	7.54 10 ⁻⁶	1.08 10 ⁻⁷	2.14 10 ⁻⁸	1.43 10 ⁻¹¹	3.89 10 ⁻¹³	[1]
Météorite Totale						
Allende (CV3)	1.38 10 ⁻⁹	2.09 10 ⁻¹²	9.81 10 ⁻¹²	1.02 10 ⁻¹³	7.58 10 ⁻¹⁴	[2]
Résidu Acide (HF/HCl)						
Allende	8.43 10 ⁻⁸	4.84 10 ⁻¹⁰	1.41 10 ⁻⁹	1.70 10 ⁻¹¹	1.35 10 ⁻¹¹	[2]
Résidu oxydé HNO₃						
Allende	7.54 10 ⁻⁸	4.22 10 ⁻¹⁰	1.74 10 ⁻¹⁰	1.73 10 ⁻¹²	1.87 10 ⁻¹²	[2]

Table I-1 : Abondance élémentaire (mol.g⁻¹) du vent solaire (SW) implanté dans l'ilménite du sol lunaire 12001, de la météorite d'Allende (CV3), du résidu acide HF/HCl et du résidu oxydé HNO₃ de cette météorite. [1] Eberhart *et al.* (1972), [2] Lewis *et al.* (1975).

II-2 Les gaz rares dans les météorites

II-2-1 Composante globale

L'analyse systématique des gaz rares dans les météorites a révélé plusieurs caractéristiques. Les concentrations élémentaires sont relativement hétérogènes entre les différentes classes de météorites et il peut exister jusqu'à trois ordres de grandeur de différences pour le xénon (Fig. I-4, Mazor *et al.*, 1970; Moniot, 1980). Il existe également des hétérogénéités au sein d'une même classe de météorites (Fig. I-4; Mazor *et al.*, 1970). La comparaison avec les roches terrestres laisse apparaître l'abondance élevée des gaz rares dans les météorites. En effet, les basaltes des rides médio-océaniques (MORB) présentent des abondances élémentaires jusqu'à cinq ordres de grandeur inférieures aux météorites (Fig. I-4, Marty & Ozima, 1986; Niedermann *et al.*, 1997). Cette différence peut être interprétée comme l'existence d'un mécanisme de piégeage très efficace lors de la formation des météorites mais également comme un indice d'un très fort dégazage du manteau terrestre (Ozima, 1975; Staudacher & Allègre, 1982; Sarda *et al.*, 1985; Marty, 1989; Moreira *et al.*, 1998). Quoi qu'il en soit, les météorites sont les roches du système solaire connues à ce jour qui présentent les plus fortes concentrations en gaz rares exception faite des roches du réacteur nucléaire naturel d'Okelobondo (Meshik *et al.*, 2000).

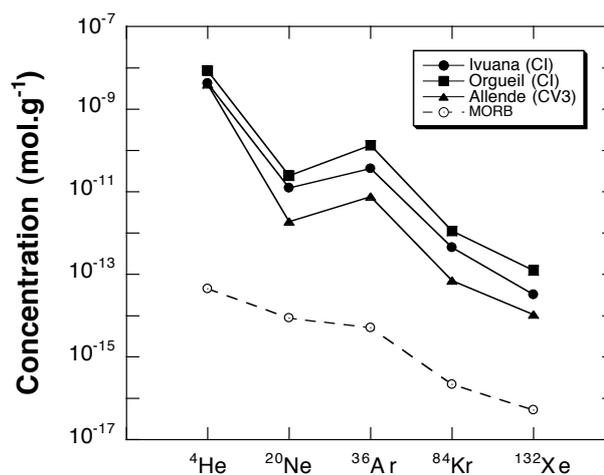


Fig. I-4 : Concentration élémentaire (mol.g⁻¹) en gaz rares des météorites d'Allende (CV3), Ivuana (CI) et Orgueil (CI) [roche totale]. La comparaison avec les roches terrestres (MORB) révèle leur très forte concentration en gaz rares (Mazor *et al.*, 1970; Marty & Ozima, 1986).

	$^3\text{He}/^4\text{He}$	$^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$	$^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$	$^{78}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{80}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{82}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{83}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	$^{86}\text{Kr}/^{84}\text{Kr}$	Références
SW	0.000457	13.8	0.0328	5.6	-	-	0.2028	0.2004	0.3037	[1]
SW	0.000426	13.7	0.0333	-	0.006359	0.04075	0.20501	0.20276	0.30115	[2]
SEP	0.000217	11.2	0.0295	4.87	-	-	-	-	0.3205	[3]
P1*	0.000168	-	-	5.29	0.0065	0.03997	0.2035	0.2024	0.3077	[4]
P1**	0.000159	10.7	<0.0318	5.29	0.00621	0.03952	0.2015	0.2017	0.3099	[5]
P1***	0.000153	10.7	0.0294	5.29	0.00611	0.03928	0.2013	0.2019	0.3103	[6]
P3	-	8.91	0.029	0.19	0.00650	0.03990	0.2035	0.2036	0.3111	[7]
P6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
HL	-	8.5	0.036	0.227	0.00430	0.03080	0.1600	0.1993	0.3603	[7]
S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

	$^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	Références
SW	0.004882	0.004234	0.08475	1.042	0.1661	0.8272	0.3666	0.2985	[8], [9]
SEP	-	-	-	0.996	0.1513	0.812	0.3841	0.3172	[1]
P1*	0.00467	0.00414	0.083	1.04	0.163	0.8212	0.3779	0.3165	[4]
P1**	0.00465	0.00406	0.08255	<1.07	0.1627	0.821	0.3807	0.3184	[5]
P1***	0.00459	0.00409	0.08259	1.036	0.1622	0.8198	0.3799	0.3177	[6]
P3	0.00451	0.00404	0.0806	1.042	0.1591	0.8232	0.3770	0.3100	[7]
P6	0.00438	0.00444	0.089	1.114	0.166	0.8214	0.3291	0.3100	[7]
HL	0.00842	0.00569	0.0908	1.056	0.1544	0.8442	0.6361	0.7000	[7]
S	0	0.00033	0.2159	0.118	0.4826	0.186	0.0222	0.0034	[10]

Table I-2 : Composition isotopique du vent solaire (SW), des particules énergétiques solaires (solar energetic particles ou SEP) et des différents pôles identifiés dans le résidu acide des météorites primitives. [1] Wieler & Baur (1994), [2] Geiss *et al.* (1972), [3] Benkert *et al.* (1993), [4] Huss *et al.* (1994b), [5] Wieler *et al.* (1991), [6] Wieler *et al.* (1992) [7] Huss & Lewis (1994a), [8] Pepin *et al.* (1995), [9] Wieler & Baur (1995), [10] Lewis *et al.* (1994). * Gaz rares P1 déterminés à partir du résidu acide HF/HCl d'Orgeuil (Huss & Lewis, 1996). ** Composition isotopique des gaz rares P1 de Murchison déterminée par attaque acide séquentielle en milieu fermé (Closed System Stepwise Etching, CSSE, Wieler *et al.*, 1991, 1992). *** Composition isotopique des gaz rares P1 d'Allende (CSSE, Wieler, 1991, 1992).

II-2-2 Attaque acide

Lewis *et al.* (1975) ont réalisé une attaque acide HF/HCl sur la météorite d'Allende (CV3) afin de définir la phase porteuse des gaz rares. Ce type d'attaque a pour conséquence la dissolution des silicates et la préservation d'un résidu de matière organique insoluble. Dans le cas d'Allende, ce résidu représente environ 1 % de la masse de la météorite de départ (Lewis *et al.*, 1975). Son analyse a révélé une situation étonnante. En effet, 90 % des gaz rares

présents dans la météorite d'Allende sont concentrés dans cette très faible fraction organique de la météorite (Fig. I-5, Table I-1). Par la suite, ces auteurs ont utilisé HNO_3 pour effectuer une attaque acide oxydante sur ce résidu acide insoluble. Seulement 4 % de la masse du résidu acide d'Allende est affecté par cette attaque, représentant environ 0.03 % de la masse de la météorite totale. L'analyse du résidu oxydé montre que l'hélium et le néon présentent une baisse de leur concentration d'environ 10 % - 15 % et sont donc peu affectés par cette oxydation (Lewis *et al.*, 1975; Wieler *et al.*, 1991, 1992). En revanche, l'argon, le krypton et le xénon voient leur concentration chuter d'un facteur dix (Fig. I-5, Table I-1). La phase sensible à l'oxydation par HNO_3 , porteuse de la majorité de l'Ar, du Kr et du Xe ainsi que d'une faible partie de l'He et du Ne, est depuis cette étude appelée phase Q, pour quintessence (Lewis *et al.*, 1975).

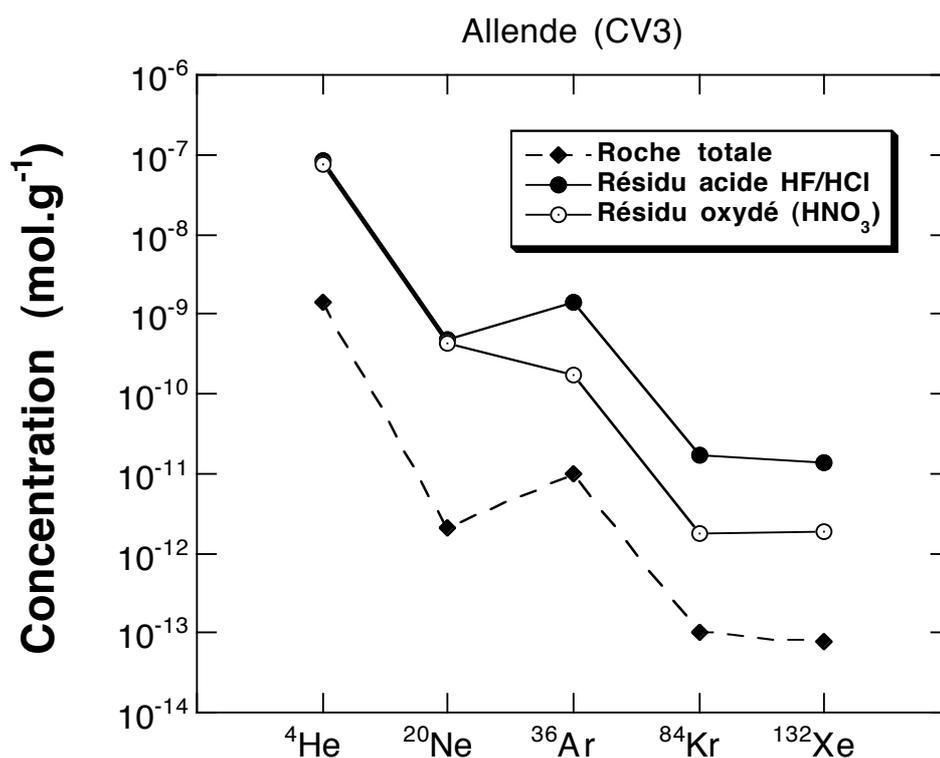


Fig. I-5 : Concentration élémentaire en gaz rares dans la météorite d'Allende (CV3) pour la météorite totale, le résidu acide insoluble et le résidu oxydé. Le résidu acide insoluble présente une concentration beaucoup plus élevée induite par la localisation des gaz rares dans une très faible fraction de la météorite de départ. L'oxydation de ce résidu n'affecte principalement que les gaz rares lourds (Ar, Kr, & Xe). Cette phase porteuse des gaz rares lourds est depuis appelée phase Q (Lewis *et al.*, 1975).

II-2-3 Résidu acide insoluble : composants et porteurs des gaz rares

La séparation des différents constituants du résidu acide insoluble par des processus physico-chimiques couplés à des observations par Microscopie Electronique à Balayage et à Transmission (MEB - MET) a permis la découverte de nombreuses phases présentes dans le résidu. La minéralogie représente un assemblage complexe de matière organique de natures variables, de phases minérales résistant à l'attaque acide, ainsi que d'alliages métalliques (Table I-3, Lewis *et al.*, 1975). L'analyse systématique de ce résidu a amené une des plus grandes découvertes dans le domaine de la cosmochimie mais aussi de l'astrophysique : la conservation dans les météorites de grains d'origine présolaire. En effet, il a été démontré la présence dans le résidu acide des chondrites primitives de plusieurs types de grains d'origines présolaires : nanodiamants (≈ 2 nm; Lewis *et al.*, 1987), SiC (Bernatowicz *et al.*, 1987), graphite (Amari *et al.*, 1990a, b), TiC (Bernatowicz *et al.*, 1991, 1992) et Al_2O_3 (Huss *et al.*, 1992). L'origine présolaire de ces grains est démontrée par la présence d'anomalies isotopiques en gaz rares couvrant des gammes de fractionnement inconciliables avec les processus physico-chimiques ayant pu avoir lieu dans la nébuleuse protosolaire. En revanche, elles présentent un bon accord avec les modèles astrophysiques de nucléosynthèse stellaire (Clayton, 1989; Gallino *et al.*, 1990).

Minéraux	Matière Organique	Alliages Métalliques
Chromite Spinelle	SiC Nanodiamants Graphite Macromolécules Hydrocarbures aromatiques polycycliques	Troilite (FeS) Pentlandite [(Fe, Ni) ₉ S ₈] Kamacite (Fe _{0.94} Ni _{0.06}) Awaruite (Fe _{0.32} Ni _{0.68})

Table I-3 : Composition minéralogique du résidu acide insoluble de la météorite d'Allende (Lewis *et al.*, 1975)

Les deux composants présentant les anomalies isotopiques du xénon les plus marquées sont le composant HL piégé dans les nanodiamants (Huss & Lewis, 1994a,b) et le composant S situé dans les carbures de silicium (SiC, Fig. I-6a et I-6b; Amari *et al.*, 1994, 1995; Lewis *et al.*, 1994).

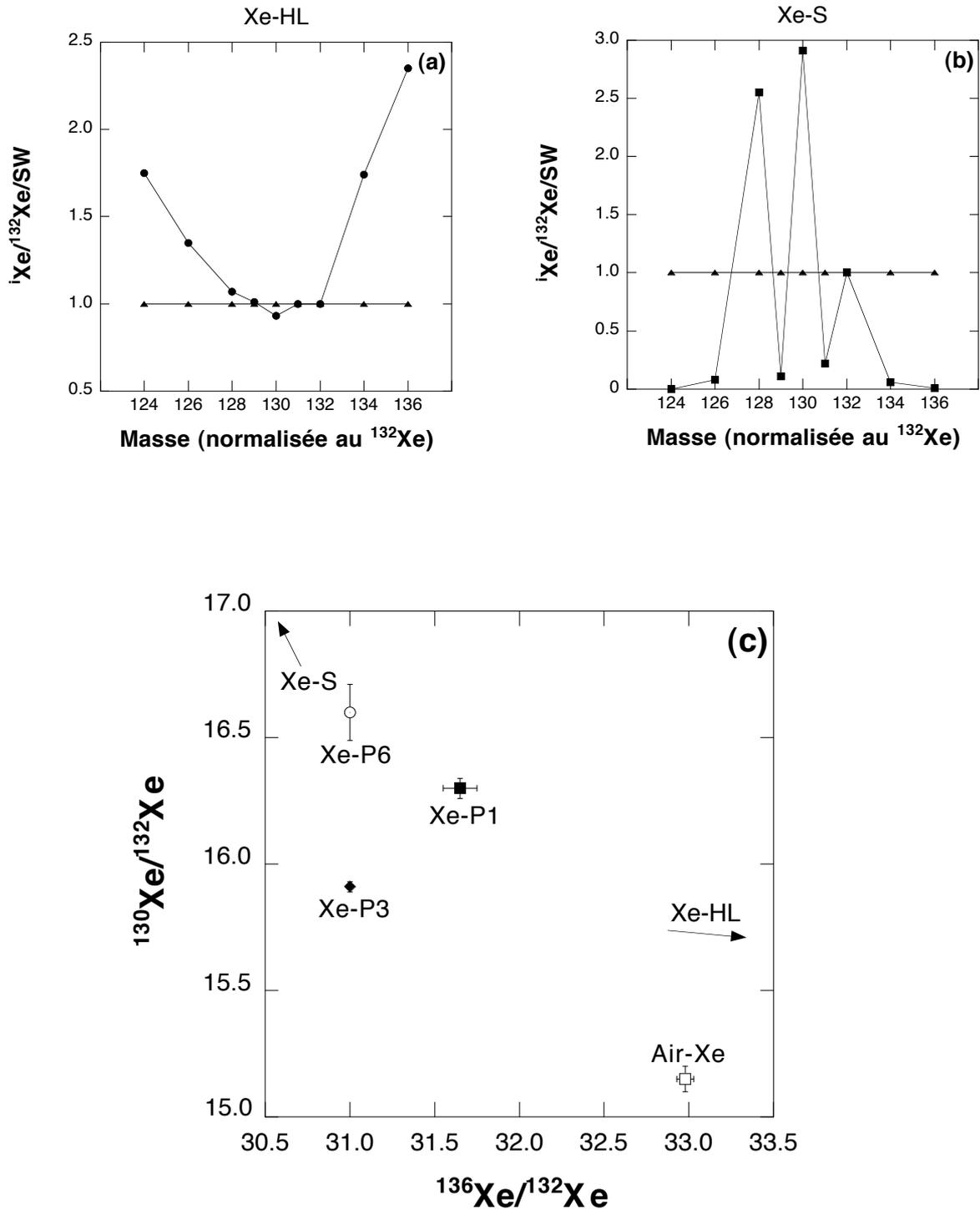


Fig. I-6 : (a) Xe-HL implanté dans les nanodiamants. Il est caractérisé par un enrichissement en isotopes légers et lourds. (b) Xe-S piégé dans les carbures de silicium. (c) Différents composants identifiés pour le xénon dans les météorites. Xe-P1 piégé dans la phase Q, le plus abondant (75-90 % du Xe total). Xe-HL, Xe-P3, Xe-P6 piégés dans les nanodiamants. Xe-S piégé dans les SiC (Lewis *et al.*, 1975, 1987; Huss & Lewis, 1995).

D'autres composants ont également pu être identifiés et sont répertoriés sous des noms différents et parfois contradictoires qui peuvent prêter à confusion. Les différentes phases porteuses ainsi que les gaz rares qui leur sont associées sont résumés dans la table I-4. La concentration et la composition isotopique des différents composants en gaz rares localisés dans les grains présolaires sont relativement bien déterminées aujourd'hui (Table I-4, Fig I-6c).

Composant	Porteur	Gaz rares	Synonymes ¹
P1	phase Q	He-P1 Ne-P1 Ar-P1 Kr-P1 Xe-P1	gaz planétaire ² gaz Q ^{3,4,5} gaz planétaire normal ⁶
HL	Diamant	He-HL Ne-HL Ar-HL Kr-HL Xe-HL	He-A ^{7,8} Ne-A ^{7,8,9} , Ne-A2 ^{4,10} CCFKr ⁴ , Kr-H ¹¹ CCFXe ^{4,12,13} , Xe-X ^{14,15}
P3	Diamant	He-P3 Ne-P3 Ar-P3 Kr-P3 Xe-P3	Ne-A1 ^{4,10}
P6	Diamant	He-P6 Ne-P6 Ar-P6 Kr-P6 Xe-P6	H-Cδ Xe ¹⁶
Ne-E(H), Kr-S, Xe-S	SiC	Ne-E(H) Kr-S Xe-S	
Ne-E(L)	Graphite	Ne-E(L)	

Table I-4 : Terminologie des gaz rares utilisée dans la littérature. ¹Ozima & Podosek (2002), ²Frick & Moniot (1977a, b), ³Lewis *et al.* (1977), ⁴Alaerts *et al.* (1980), ⁵Wieler *et al.* (1991, 1992), ⁶Huss & Alexander (1987), ⁷Black (1972), ⁸Reynolds *et al.* (1978), ⁹Pepin (1967), ¹⁰Tang & Anders (1988a,b), ¹¹Huss & Lewis (1991a), ¹²Alaerts *et al.* (1979a,b), ¹³Ott *et al.* (1981), ¹⁴Manuel *et al.* (1972), ¹⁵Clayton (1976), ¹⁶Verchovsky *et al.* (1992).

En revanche, la nature exacte de la phase Q, porteur des gaz rares P1 (Table I-4), n'a pas pu être déterminée jusqu'à aujourd'hui. Si les premiers travaux suggéraient une composition riche en Fe et Cr pour la phase Q (Lewis *et al.*, 1975), Ott *et al.* (1981) ont montré que les gaz rares étaient relâchés majoritairement en association avec du carbone plutôt qu'avec le Fe ou le Cr. De plus, les gaz rares sont toujours présents dans un résidu où le Fe et le Cr ont été éliminés. Ces résultats ont été confirmés depuis par des expériences de

combustion par paliers de température sur le résidu acide insoluble d'Orgueil où les gaz rares sont relâchés de manière concomitante avec le carbone et l'azote (Verchosky *et al.*, 2002). Si la nature organique de la phase Q ne fait plus de doute aujourd'hui, sa structure et son origine restent encore très mal comprises. Cependant, les nombreuses analyses déjà effectuées depuis sa découverte permettent d'esquisser sa carte d'identité.

II-2-4 Fractionnement élémentaire

A la suite de la découverte des grains présolaires dans le résidu acide, de nombreux travaux se sont concentrés sur les gaz rares P1 piégés dans la phase Q afin de déterminer précisément sa composition élémentaire et isotopique. Ces analyses ont été effectuées sur le résidu acide insoluble par des systèmes d'attaque acide en ligne qui ont permis une bonne caractérisation des gaz rares P1 (Wieler *et al.*, 1991, 1992; Busemann *et al.*, 2000). Ces travaux ont révélé une similitude remarquable des patrons d'abondance élémentaire au sein d'une même classe de météorites mais également entre les classes (Fig. I-7; Table I-5; Busemann *et al.*, 2000). Ce patron d'abondance élémentaire des gaz rares P1 est présent dans les chondrites carbonées par ailleurs les plus riches en carbone (jusqu'à 3 wt%; Sears & Dodd, 1988). Des indices de sa présence ont été également mis à jour dans les uréilites et les météorites de fer (Wilkening & Marti, 1976; Goebel *et al.*, 1978; Huss *et al.*, 1996; Busemann *et al.*, 2000).

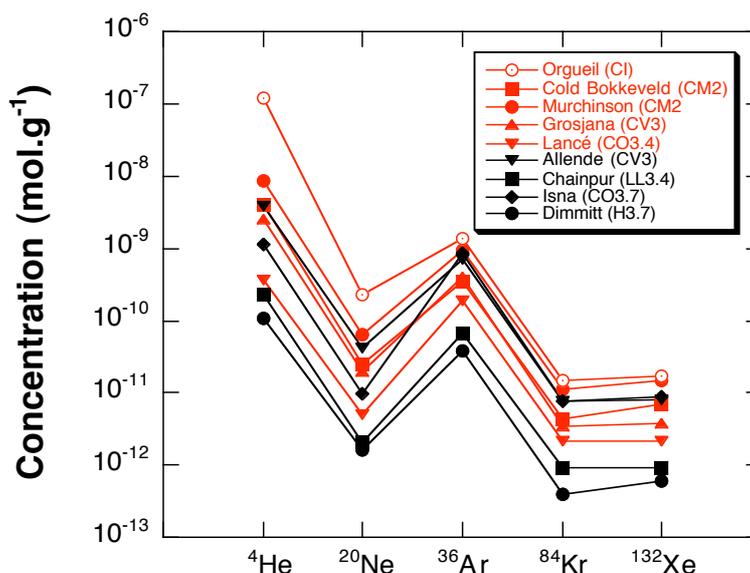


Fig. I-7 : Concentration élémentaire des gaz rares P1 piégés dans la phase Q de différentes météorites déterminée par attaque acide séquentielle en milieu fermé (Closed System Stepped Etching, CSSE, Busemann *et al.*, 2000)

Il existe des différences de concentrations absolues importantes entre différents résidus. Les chondrites carbonées semblent présenter des concentrations plus importantes que les chondrites ordinaires (Fig. I-7). Cette observation est sans doute à relier au caractère primitif des chondrites carbonées. La similitude des patrons d'abondance élémentaire entre classes de météorites permet d'émettre deux hypothèses quant à l'origine des gaz rares P1 dans la phase Q : (i) l'existence d'un réservoir homogène en gaz rares lors de l'accrétion des corps parents, (ii) un processus unique à l'origine du piégeage des gaz rares dans la nébuleuse protosolaire ou, plus en amont, dans le nuage moléculaire parent.

Abondances (mol.g ⁻¹)	Classe	⁴ He	²⁰ Ne	³⁶ Ar	⁸⁴ Kr	¹³² Xe
Cold Bokkeveld	CM2	4.116 10 ⁻⁹	2.543 10 ⁻¹¹	3.569 10 ⁻¹⁰	4.327 10 ⁻¹²	6.826 10 ⁻¹²
Murchison	CM2	8.801 10 ⁻⁹	6.379 10 ⁻¹¹	9.458 10 ⁻¹⁰	1.115 10 ⁻¹¹	1.516 10 ⁻¹²
Grosjana	CV3	2.535 10 ⁻⁹	1.963 10 ⁻¹¹	4.019 10 ⁻¹⁰	3.390 10 ⁻¹²	3.836 10 ⁻¹²
Allende	CM2	3.944 10 ⁻⁹	4.193 10 ⁻¹¹	7.151 10 ⁻¹⁰	7.584 10 ⁻¹²	8.031 10 ⁻¹²
Lancé	CO3.4	3.743 10 ⁻¹⁰	5.019 10 ⁻¹²	1.922 10 ⁻¹⁰	2.146 10 ⁻¹²	2.145 10 ⁻¹²
Isna	CO3.7	1.144 10 ⁻⁹	9.935 10 ⁻¹²	8.356 10 ⁻¹⁰	7.638 10 ⁻¹²	8.637 10 ⁻¹²
Chainpur	LL3.4	2.279 10 ⁻¹⁰	2.070 10 ⁻¹²	6.647 10 ⁻¹¹	9.324 10 ⁻¹³	1.142 10 ⁻¹²
Dimmitt	H3.7	1.079 10 ⁻¹⁰	1.606 10 ⁻¹²	3.881 10 ⁻¹¹	4.015 10 ⁻¹³	7.004 10 ⁻¹³
Orgueil	CI	1.231 10 ⁻⁷	2.329 10 ⁻¹⁰	1.367 10 ⁻⁹	1.452 10 ⁻¹¹	1.748 10 ⁻¹¹

Table I-5 : Abondances élémentaires (mol.g⁻¹) des gaz rares P1 déterminés par attaque acide séquentielle en milieu fermé (Closed-System Stepped Etching, CSSE, Busemann *et al.*, 2000)

La comparaison des valeurs déterminées pour les gaz rares P1 avec celles de la composante solaire confirme le très fort fractionnement élémentaire observé par Lewis *et al.* (1975) (Fig. I-8). Les gaz rares P1 sont fortement appauvris en He et Ne et enrichis en gaz rares lourds par rapport à la valeur solaire (Eberhart *et al.*, 1972; Busemann *et al.*, 2000). Ces patrons d'abondance élémentaire des météorites ont dans un premier temps été référencés sous le nom de planétaire. En effet, ils présentent des similitudes avec ceux des atmosphères des planètes telluriques, exception faite du xénon. Cependant, le lien entre les deux n'est pas confirmé par les rapports isotopiques et il est préférable d'éviter ce terme.

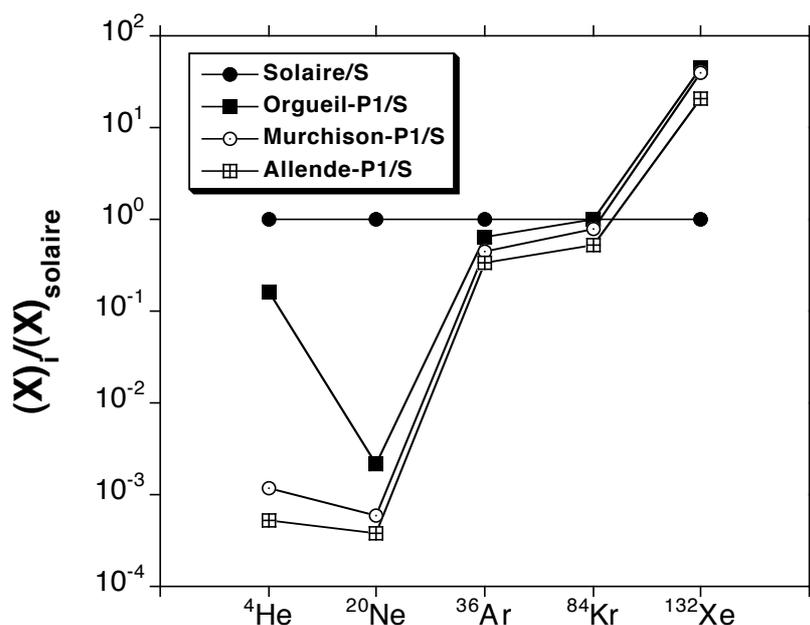


Fig. I-8 : Composition élémentaire des gaz rares P1 normalisée à la composante solaire pour les météorites d'Orgueil (CI), Murchison (CM2) et Allende (CV3). Le patron d'abondance élémentaire des gaz rares P1 est fortement fractionné, jusqu'à 6 ordres de grandeurs par rapport aux valeurs solaires. Il est caractérisé par un très fort appauvrissement en gaz rares légers (He & Ne) par rapport aux gaz rares lourds (Ar, Kr, Xe).

II-2-5 Température de relâche

Des expériences de pyrolyse par paliers de température sur le résidu acide insoluble d'Orgueil (CI) ont révélé une distribution bimodale des gaz rares et surtout leur très forte rétention thermique dans la matière organique (Fig I-9, Frick & Moniot, 1977a, b; Eberhart, 1978; Srinivasan *et al.*, 1978). Un premier pic majoritaire en concentration est observé à environ 1100°C, suivi par un second pic à 1500°C. Il est intéressant de constater que ces deux pics sont présents pour tous les gaz rares et ce, aux mêmes températures (Fig I-9). Cette concomitance semble indiquer que la libération des gaz rares en dehors du réseau de la matière organique n'est pas liée à un phénomène de diffusion (Frick & Moniot, 1977b). Il est probable qu'elle soit liée à une restructuration interne du ou des porteur(s) des gaz rares sous l'effet de la température ou à l'existence de sites de piégeages différents caractérisés par des énergies d'activations différentes. Ces expériences ont été confirmées par Huss *et al.* (1996) pour Orgueil (CI) et également pour douze autres météorites de différentes classes (LL3.0, LL3.1, LL3.5, L3.5, L3.7, H3.6, EH3, EH4, EH5, CV3 et CO3). Les gaz rares semblent très fortement piégés dans le réseau de la matière organique à la vue des températures de relâche.

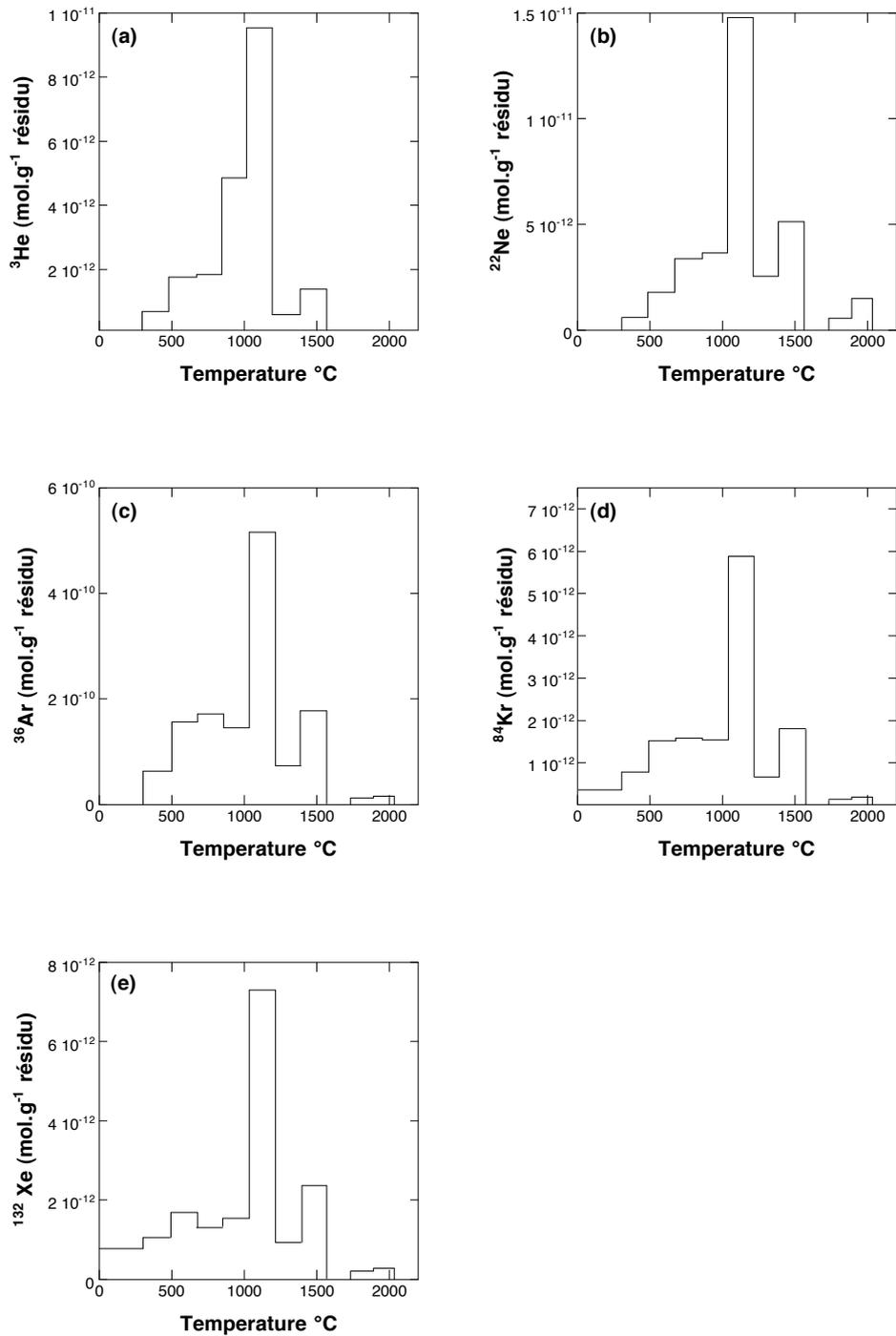


Fig. I-9 : Quantité de gaz rares relâchée du résidu acide de la météorite d'Orgueil en fonction de la température. Les patrons de relâche sont remarquablement similaires pour les cinq gaz rares. Cette similitude indique que la relâche des gaz rares s'effectue probablement par restructuration du porteur et non par diffusion (Huss & Lewis, 1996).

II-2-6 Fractionnement isotopique

L'incertitude sur la véritable nature de la phase Q a rendu très difficile la détermination de la composition isotopique des gaz rares piégés. Les premières analyses ont été effectuées par différence, c'est-à-dire en comparant la composition isotopique du gaz d'un échantillon de résidu avant et après l'oxydation par HNO_3 (Lewis *et al.*, 1975; Srinivasan *et al.*, 1977). Cette méthode par différence est adaptée pour la détermination de la composition isotopique des gaz rares lourds P1 (Ar, Kr et Xe) car moins de 15 % de ces gaz sont encore présents dans le résidu oxydé (Lewis *et al.*, 1975). En revanche l'hélium et le néon sont peu affectés par l'oxydation et restent piégés dans le réseau oxydé. La détermination de leur composition isotopique est donc très délicate par cette méthode. D'autres travaux ont utilisé des techniques de pyrolyse par paliers de température sur des résidus acides insolubles afin d'isoler la composition isotopique des gaz rares P1. Cette détermination est relativement précise grâce aux techniques physico-chimiques qui permettent d'extraire les grains présolaires porteurs d'anomalies isotopiques du résidu acide (Huss & Lewis, 1994a, b, 1996; Lewis *et al.*, 1996). L'utilisation de la technique d'attaque acide en ligne (Closed-System Stepped Etching : CSSE) développée pour l'analyse du vent solaire implanté dans les sols lunaires a permis de déterminer directement et de manière précise la composition isotopique des gaz rares P1 (Wieler *et al.*, 1986, 1991, 1992, 1994, 1995; Benkert *et al.*, 1988).

Ces études ont révélé que l'hélium, le néon et l'argon de la phase Q sont très appauvris en isotopes légers par rapport à la composante solaire (i.e., $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_Q = 10.7$ contre $(^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne})_{\text{sw}} = 13.8$; Eberhardt *et al.*, 1972; Wieler *et al.*, 1991, 1992; Benkert *et al.*, 1993; Wieler & Baur, 1994; Becker *et al.*, 1996). En revanche, le xénon présente une variation isotopique de moindre importance par rapport à la composante solaire, de l'ordre de 1 %/uma (Fig 1-10, Wieler *et al.*, 1991, 1992; Huss *et al.*, 1996; Busemann *et al.*, 2000). Les résultats obtenus par CSSE sont en bon accord avec ceux obtenus par pyrolyse (Fig. I-10). Cette similitude permet d'interpréter les variations isotopiques observées en fonction de la température (Fig. I-11; Huss *et al.*, 1996). Les isotopes de l'hélium présentent de légères variations (Fig. I-11a) qui peuvent être dues à la présence d'hélium cosmogénique (Huss *et al.*, 1996). En revanche, la composition isotopique du néon présente les plus fortes variations observées pour les gaz rares (Fig. I-11b).

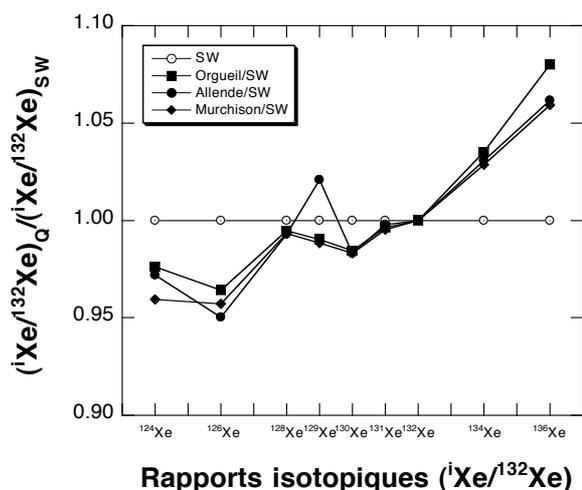


Fig. I-10 : Composition isotopique du xénon pour les gaz rares P1 déterminée dans les résidus acides insolubles d'Orgueil (CI), d'Allende (CV3) et Murchison (CM2). Les gaz rares P1 présentent un fractionnement isotopique d'environ 1%/uma par rapport à la valeur solaire (Wieler *et al.*, 1991, 1992; Huss & Lewis, 1995).

Seul le néon extrait durant les paliers de basse température et aux environs de 1000°C présente une composition isotopique proche de celle déterminée pour la phase Q ($^{20}Ne/^{22}Ne \approx 10.5$, Busemann *et al.*, 2000). La variabilité importante de la composition isotopique du néon en fonction de la température est à relier à la faible abondance de Ne-Q ($\approx 15\%$) ainsi qu'à la présence de Ne-E, composé quasi-pur en ^{22}Ne implanté dans les SiC (Ne-E(H)) et dans les graphites présolaires (Ne-E(L)) lors de phénomènes de nucléosynthèse stellaire (e.g., étoiles AGB; Amari *et al.*, 1995). Les compositions isotopiques de l'argon, du krypton et du xénon présentent en revanche très peu de variations en fonction de la température (Fig. I-11c, d, e). Cette constance résulte du fait que les gaz rares lourds P1 sont dominants en concentration par rapport aux autres composants (P3 + P6 + HL + S). En effet, les gaz P1 représentent entre 75-90% des gaz rares lourds piégés dans les résidus acides des météorites. Ils possèdent également un intervalle de température de relâche très important, de 200°C jusqu'à $\approx 2000^\circ C$. Les gaz rares P3 des nanodiamants ne représentent que 1 à 2 % du xénon piégé dans le résidu et sont relâchés par pyrolyse à des températures inférieures à 800°C tandis que le composant HL, enrichi en isotopes lourds et légers, est relâché à des températures supérieures à 1000°C et ne peut représenter plus de 3% du xénon total. Les gaz rares P6 et S ne sont libérés qu'à très haute température et présentent des concentrations très faibles. La composition isotopique des gaz rares P1 semble donc aujourd'hui relativement bien connue (Table I-2). Ils présentent un fractionnement élémentaire important par rapport aux valeurs solaires mais les rapports

isotopiques sont en revanche relativement proche. Cette composition peut être obtenue par un processus induisant un fractionnement de masse couplé à des apports extérieurs mineurs, par exemple, les produits de fission issus de la décroissance du ^{244}Pu et du ^{238}U .

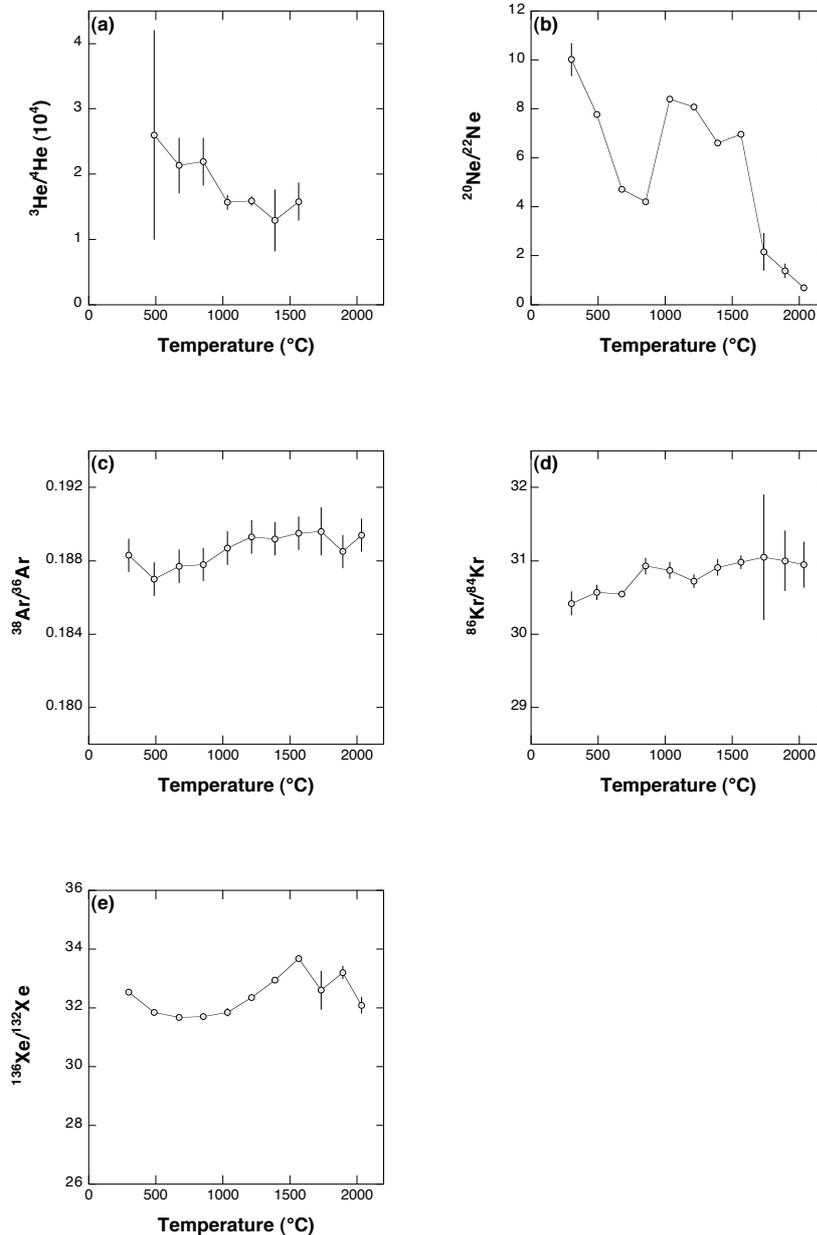


Fig. I-11 : Rapports isotopiques des gaz rares dans le résidu acide insoluble de la météorite d'Orgueil (CI). Les rapports isotopiques de Ar, Kr et Xe ne varient que très peu avec la température malgré la présence des gaz rares HL et S dont les rapports isotopiques sont très différents de ceux déterminés pour les gaz rares P1. Cette constance indique que les gaz rares lourds sont dominés par les gaz rares de type P1. Au contraire, les rapports isotopiques de l'hélium et du néon présentent des variations très importantes liées à la faible abondance de He-Q et Ne-Q ($\approx 15\%$; Huss & Lewis, 1996).

III- Localisation, structure et origine

III-1 Localisation des gaz rares P1

La découverte du résidu acide insoluble a permis l'identification des grains présolaires dans les météorites. En revanche, quasiment aucune information n'est disponible sur la localisation des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble des météorites. Il semble que le porteur des gaz rares P1 ne soit pas une phase discrète séparable du reste de la matière organique mais plutôt des sites répartis de manière hétérogène dans le résidu acide. L'hypothèse la plus communément admise est que la phase Q soit une série de sites d'adsorption protégés dans un labyrinthe de pores de carbone amorphe (Wacker *et al.*, 1985; Wacker, 1989). Ces sites d'adsorption seraient situés proches de la surface de la partie carbonée pour rendre compte de la très forte perte de gaz par oxydation par HNO₃ liée à une très faible perte de masse, inférieure à 1% (Lewis *et al.*, 1975; Yang & Anders, 1982a, b; Yang *et al.*, 1982; Zadnik *et al.*, 1985; Swindle, 1998). Cependant, cette hypothèse semble être remise en question par les analyses par paliers de combustion effectuées par Verchosky *et al.* (2002). Lors de ces expériences, 60% de l'argon et du xénon sont relâchés lorsque 80% du carbone a subi une combustion. Cette observation va dans le sens d'une présence des gaz rares dans le volume du porteur et non uniquement en surface. La concomitance des gaz rares et de l'azote, composante structurale des macromolécules des météorites (Gardinier *et al.*, 2000; Sephton & Gilmour, 2000), semble renforcer cette vision d'une distribution plus ou moins homogène des gaz rares dans le volume.

L'utilisation d'un laser microsonde par Nakamura *et al.* (1999) a permis d'effectuer des analyses *in situ* des gaz rares dans la météorite Yamato 791198 (CM), dans le but de comprendre la microdistribution des gaz rares P1. Cette météorite présente une pétrographie relativement simple : chondres, bordures d'accrétion des chondres et une matrice mal caractérisée (Metzler *et al.*, 1992). L'analyse montre que les gaz rares primordiaux sont majoritairement situés dans les bordures d'accrétion des chondres (rims, Fig I-12a pour le xénon). Ce résultat semble indiquer que ces bordures ont été accrétées à la surface des chondres avant la formation des corps parents. De plus, les concentrations identiques d'une bordure à une autre au sein d'une même météorite indiquent que la phase Q devait être distribuée de manière homogène dans la zone de formation des bordures d'accrétion dans la nébuleuse protosolaire (Metzler *et al.*, 1992; Nakamura *et al.*, 1999). Il est intéressant de noter

également l'absence de gaz rares de type solaire dans cette météorite (Fig. II-12b). Cette observation implique que les corps parents des météorites CM se sont accrétés dans une zone dense de la nébuleuse solaire qui a dû jouer le rôle de bouclier vis-à-vis de l'irradiation du soleil jeune.

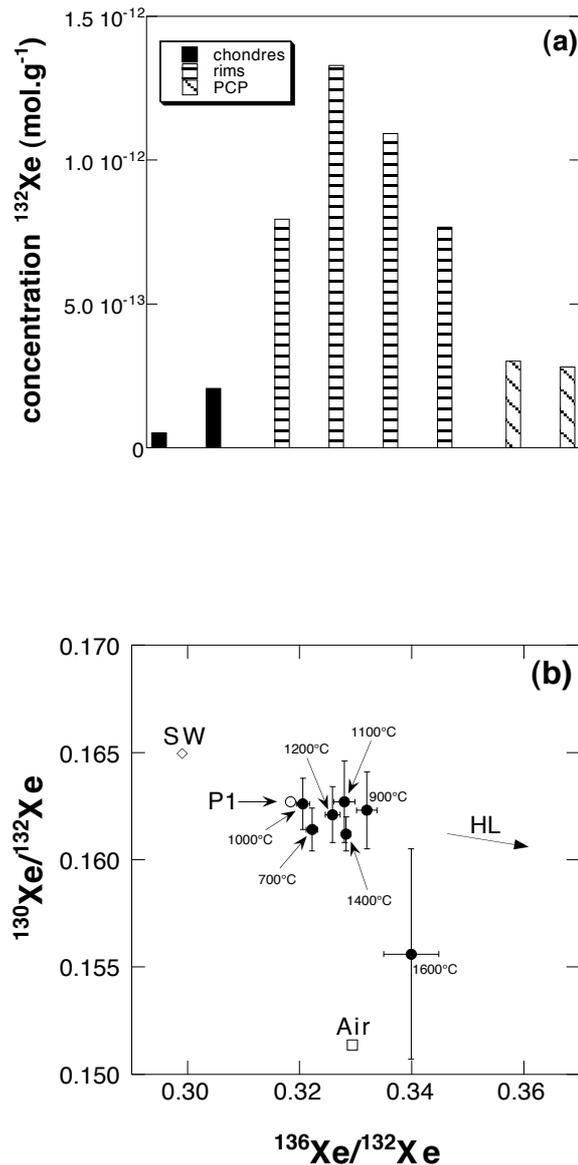


Fig. I-12: (a) Concentration en ^{132}Xe des différentes parties de la météorite Y-791198 [Chondres, rims = bordures d'accrétion des chondres, PCP = Poorly Characterized Phase = matrice]. Les bordures d'accrétion présentent les concentrations en xénon les plus élevées. (b) Paliers de températures sur la météorite Y-791198. Le xénon est dominé par le Xe-P1. Il n'y a pas de contribution significative de xénon solaire suggérant la formation de cette météorite dans un environnement protégé de l'irradiation du soleil jeune.

III-2 Structure de la matière organique insoluble

La matière organique des météorites est généralement divisée en deux parties : la fraction soluble et la fraction macromoléculaire insoluble (Derenne *et al.*, 2002). Les gaz rares sont situés dans la fraction insoluble qui représente 70 % à 90 % du carbone organique total des météorites d'Orgueil et de Murchison (Derenne *et al.*, 2001). Elle est caractérisée par une très forte teneur en carbone, environ 50% dans le cas de Murchison et plus de 65 % pour la météorite d'Orgueil (Table I-6; Derenne *et al.*, 2001). Des analyses par RMN du carbone 13 et spectroscopie infrarouge ont révélé le très fort degré d'aromaticité de la matière organique insoluble (Studier *et al.*, 1972; Gardinier *et al.*, 2000; Derenne *et al.*, 2001). De plus, ces études ont permis de définir le meilleur analogue chimique terrestre connu à ce jour, qui est un kérogène immature de type III (Table I-6; Gardinier *et al.*, 2000).

	Composition
Orgueil (CI)	$C_{100}H_{72}O_{10}N_2S_4$
Murchinson (CM)	$C_{100}H_{71}O_{12}N_3S_2$
Allende (CV)^a	$C_{100}H_{1.8}O_7N_{0.5}S_4$
Tagish Lake (C?)	$C_{100}H_{46}O_{15}N_{10}S_7$
Kerogen type III^b	$C_{100} H_{75} O_{9.2}N_2$

Table I-6 : Composition chimique du résidu acide insoluble des météorites d'Orgueil (CI), Murchison (CM2), Allende (CV3), Tagish Lake (C?) ainsi que du kérogène terrestre de type III. La composition est normalisée à 100 atomes de carbone (Gardinier *et al.*, 2000). ^a forte altération due au métamorphisme (CV6), ^b Kérogène de type III (le moins mature)

Des expériences de pyrolyse et d'hydrolyse effectuées sur la fraction insoluble ont permis de mettre à jour une partie de sa structure et notamment la taille des unités polyaromatiques. Ce résidu est constitué de groupes aromatiques liés entre eux par de courtes chaînes aliphatiques. Les unités de base sont relativement petites et ne contiennent que 4 à 9

cycles aromatiques (Sephton *et al.*, 1999, 2000, 2004; Gardinier *et al.*, 2000; Derenne *et al.*, 2001, 2002, 2003; Remusat *et al.*, 2003).

Des observations au microscope électronique à transmission à haute résolution (MET-HR) dans le résidu acide d'Orgueil, couplées à une analyse quantitative des images, permettent d'évaluer la taille moyenne ainsi que l'organisation des unités dans le résidu acide. Elles ont révélé une faible organisation structurale (Derenne *et al.*, 2002). Les unités comprennent des couches subnanométriques dont une très forte proportion (50 %) sont des couches uniques (Derenne *et al.*, 2002). Ces observations suggèrent la présence d'unités aromatiques petites et fortement substituées. D'autres observations en MET-HR dans les résidus acides des météorites d'Allende (CV3), Léoville (CV3) et Vigarano (CV3) ont permis de visualiser de nombreuses structures organiques : oignons de carbone, particules de noir de carbone (carbon blacks), graphène (Vis *et al.*, 2000).

La structure de la fraction insoluble est de plus en plus étudiée aujourd'hui. Cependant, elle s'avère être d'une complexité extrême et de nombreux travaux sont encore nécessaires afin de mieux préciser sa structure. De plus, il est nécessaire d'être prudent sur la véritable nature et structure de la phase Q. En effet, il a été montré que cette phase ne pouvait représenter qu'une très faible fraction du résidu acide insoluble de certaines météorites (Verchovsky *et al.*, 2002).

III-3 Origine de la phase Q et des gaz rares associés

De nombreux mécanismes ont été proposés dans la nébuleuse solaire ou dans le milieu interstellaire pour expliquer l'origine de la phase Q et des gaz rares P1 associés : adsorption, plasma, implantation, condensation, capture active, fullerènes, occlusion de pores... (Frick, 1979; Niemeyer & Marti, 1981; Yang & Anders, 1982a, b; Huss & Alexander, 1987; Wacker, 1989; Suzuki & Matsuda, 1990; Nichols *et al.*, 1992; Sandford *et al.*, 1998; Vis *et al.*, 2000; Matsuda & Yoshida, 2001; Hohenberg *et al.*, 2002). Aucun mécanisme, identifié à ce jour, n'est capable de reproduire toutes les caractéristiques des gaz rares P1 piégés dans la phase Q. Cependant, les nombreuses analyses structurales permettent d'esquisser des hypothèses sur le milieu de formation de la phase Q et des gaz rares P1 associés.

La fraction organique insoluble est composée d'aromates polycycliques (PAH). Ces aromates polycycliques ont également été découverts dans les poussières interplanétaires

(IDP's; Clemett *et al.*, 1993) ainsi que dans les météorites martiennes (McKay *et al.*, 1996). Ils sont considérés comme la classe de composés organiques la plus abondante et la plus répandue dans l'univers (Dwek *et al.*, 1987; Puget & Léger, 1989; Allamandola *et al.*, 1989). Les PAH sont observés dans la phase gazeuse de nombreux environnements interstellaires, dont les nébuleuses protoplanétaires, les nébuleuses planétaires, les régions H II et le milieu interstellaire diffus (Allamandola *et al.*, 1999). Cette présence multiple va dans le sens d'une origine interstellaire de la matière organique des météorites. Cette hypothèse est confirmée par la mesure du rapport isotopique (D/H) du résidu acide de différentes météorites. Celui-ci présente des rapports (D/H) de 15 à 40 fois supérieurs à celui estimé pour la nébuleuse protosolaire (Robert *et al.*, 1979; Yang & Epstein, 1983; Halbout *et al.*, 1990), suggérant une origine interstellaire (Sanford *et al.*, 2000). En effet, ils ne peuvent avoir une origine nucléosynthétique du fait de la destruction du deutérium lors de la nucléosynthèse stellaire (phase de synthèse de l'hélium). Les rapports (D/H) élevés sont généralement interprétés comme le résultat de processus interstellaires : réactions ion-molécule à basse température dans les nuages moléculaires denses (Geiss & Reeves, 1981; Dalgarno & Lepp, 1984; Halbout *et al.*, 1990), chimie gaz-grains à basse température (Tielens, 1983) et/ou photodissociation unimoléculaire des aromatiques polycycliques en phase gazeuse (Allamandola *et al.*, 1987, 1989). Il convient cependant d'être prudent vis-à-vis de cette interprétation. En effet, le rapport isotopique (D/H) des molécules organiques interstellaires détectées à ce jour n'est pas connu. De plus, la structure de la matière organique des météorites est encore aujourd'hui très mal comprise. Les macromolécules du résidu acide présentent une concentration en azote relativement forte qui indique un degré de maturation négligeable, caractérisé par des températures inférieures à 350 K (Table I-6; Ehrenfreund *et al.*, 1991).

Des travaux récents de Résonance Electronique Paramagnétique n'excluent cependant pas une origine nébulaire de cette matière organique (Binet *et al.*, 2002, 2004a, b). Le résidu acide insoluble est caractérisé par la présence de radicaux libres concentrés dans des micro-régions de la matière organique. La concentration en radicaux libres présente une dépendance à la température qui peut être interprétée comme la présence de di-radicaux dans la structure aromatique (Binet *et al.*, 2004a, b). Cette composante est inconnue dans les échantillons terrestres. De tels di-radicaux peuvent s'être formés par impacts sur les corps parents ou par irradiation par le rayonnement galactique. Cependant, il est plus probable que cette signature soit le résultat de conditions de formations particulières de la matière organique insoluble car peu de mécanismes peuvent reproduire le signal RPE. Des processus

de chimie interstellaire comme l'irradiation de glaces ou de réactions ion-molécule dans la phase gazeuse peuvent être évoqués. Une autre possibilité est la condensation hors équilibre de matière organique dans la nébuleuse. Quoi qu'il en soit, ces résultats permettent de limiter les mécanismes plausibles à l'origine des gaz rares P1 dans la phase Q. Cependant, de nombreux environnements et conditions de synthèses restent possibles afin de reproduire les caractéristiques de la phase Q et des gaz rares P1 associés.

IV- Choix des méthodes expérimentales

La naissance des systèmes stellaires dans l'univers reste encore aujourd'hui mal comprise et de nombreuses interrogations persistent quant à leurs conditions de formation. Cependant, les observations infrarouges et millimétriques des étoiles jeunes ont permis d'élaborer un scénario de formation des étoiles de type solaire (Shu *et al.*, 1987; André *et al.*, 2000). Il est généralement admis que les systèmes stellaires résultent de l'effondrement de nuages moléculaires composés à plus de 99 % d'hydrogène et d'hélium (Fig. I-13a). Ces nuages, d'une température de 30 à 50K et d'une masse de 10^4 à $10^6 M_{\odot}$ (M_{\odot} = masse solaire), vont se fragmenter en cœurs denses indépendants les uns des autres (Fig. I-13b). L'effondrement gravitationnel a pour conséquence la formation d'une protoétoile par accrétion de gaz au centre du cœur dense depuis l'enveloppe. Un disque central de 200-300 U.A. de rayon (Unité Astronomique = distance Terre-Soleil) se forme en raison de la rotation de l'enveloppe (Fig. I-13b). La durée de cette phase, relativement rapide, est estimée à environ 10^5 ans. La protoétoile en formation utilise la quasi totalité de la masse disponible dans l'enveloppe (Fig I-13c). Les restes de celle-ci sont chauffés par la protoétoile centrale et constitue un disque circumstellaire de centaines d'UA de rayon qui continue à alimenter la protoétoile centrale. Cette phase dure environ 10^5 ans et permet d'atteindre des conditions de pression et de température suffisantes pour provoquer la mise en route des réactions de fusion thermonucléaire (Fig. I-13c). La fin de la phase protostellaire correspond au moment où l'enveloppe a totalement disparu. Il ne subsiste qu'un disque d'accrétion de masse variable (10^{-3} - $0.1 M_{\odot}$) qui correspond au stade T-Tauri classique. L'étoile ainsi constituée devient visible optiquement et rentre dans le cadre de la séquence principale du diagramme de Hertzsprung-Russell (Fig. I-13d).

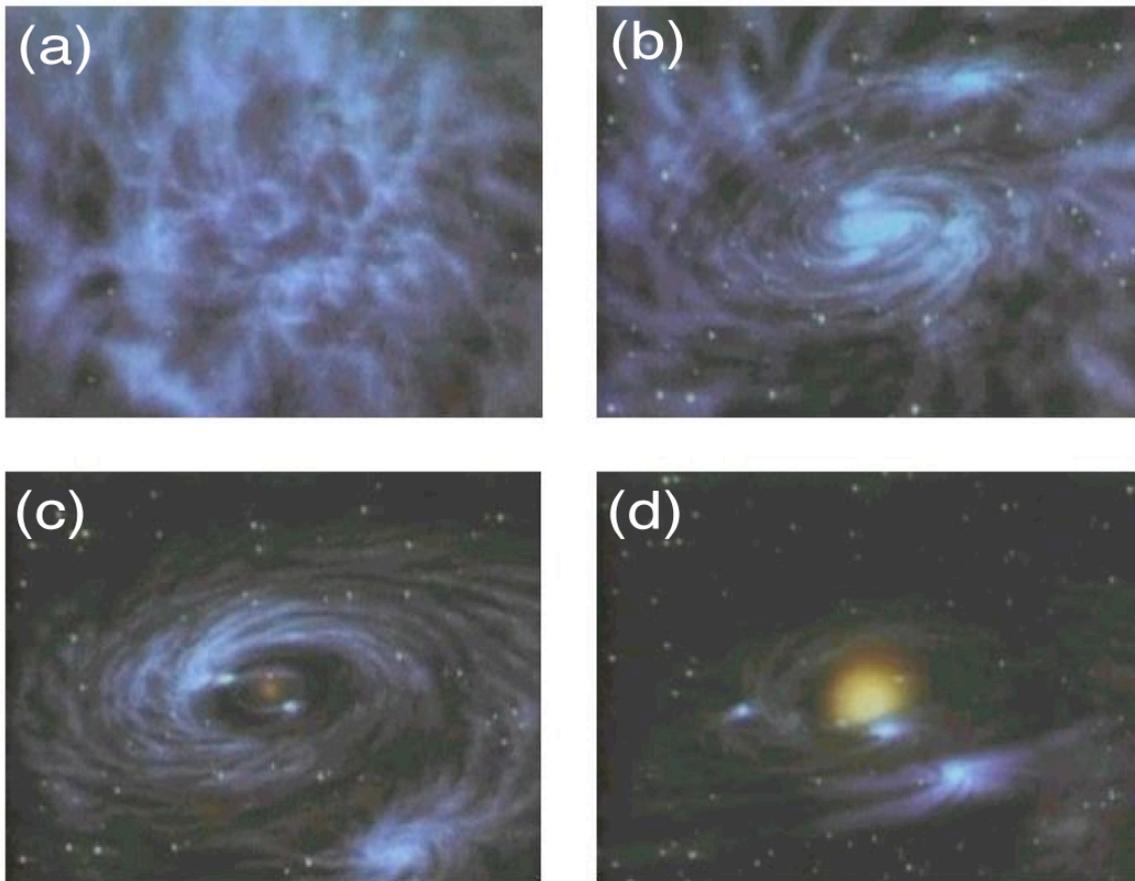


Fig. I-13 : Scénario généralement admis pour la formation du système solaire. (a) Fragmentation en cœurs denses d'un nuage moléculaire parent. Chaque cœur dense isolé va donner naissance à un système stellaire. (b) Le cœur dense isolé subit un effondrement gravitationnel qui va concentrer la matière au centre et provoquer la mise en rotation du système. (c) La matière accrétée au centre du système va subir une augmentation de pression et de température jusqu'au stade où ces conditions sont suffisantes pour enclencher les réactions de fusion thermonucléaire. (d) La protoétoile constituée à 90 % de la masse de l'étoile finale est entourée par un disque d'accrétion de gaz et de poussières ($\approx 99\% - 1\%$) provenant des restes du nuage moléculaire parent. Ce stade d'évolution de l'étoile correspond au stade T-Tauri et l'ensemble (étoile + disque d'accrétion) correspond au stade dit de nébuleuse protosolaire (NPS).

Ce stade où l'étoile, formée à 90 %, est entourée d'un disque circumstellaire d'accrétion correspond au stade dit de nébuleuse protosolaire (NPS). La formation des premiers objets solides du système solaire, tels que les inclusions réfractaires et les chondres, ainsi que l'accrétion des corps parents des météorites ont lieu lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire. Lors de ce stade, le disque d'accrétion continue d'alimenter l'étoile centrale et présente une structure et une évolution thermique très différentes du nuage moléculaire. La structure thermique du disque d'accrétion est fortement corrélée au taux d'accrétion de masse correspondant au flux de masse du disque vers l'étoile centrale. Les forts taux d'accrétion de

masse ($10^{-5} M_{\odot}/\text{yr}$), correspondant à un disque jeune, massif et riche en poussières, engendrent des températures très élevées, suffisantes pour vaporiser une partie du matériel du disque (e.g., silicates, Fig. I-14, Bell *et al.*, 1997,1999; Bell, 1999). A ce stade d'évolution, la nébuleuse est considérée comme turbulente (Dubrulle *et al.*, 1995; Drouart *et al.*, 1999, Bockelée-Morvan *et al.*, 2002). Les observations et les modèles ont montré que ce taux d'accrétion de masse décline rapidement (e.g., $2 \cdot 10^5$ ans) pour atteindre des valeurs de 10^{-8} - $10^{-9} M_{\odot}/\text{yr}$, qui correspondent à des températures de l'ordre de 20-60 K à 3 UA (eg., zone de formation des météorites, Fig. I-14).

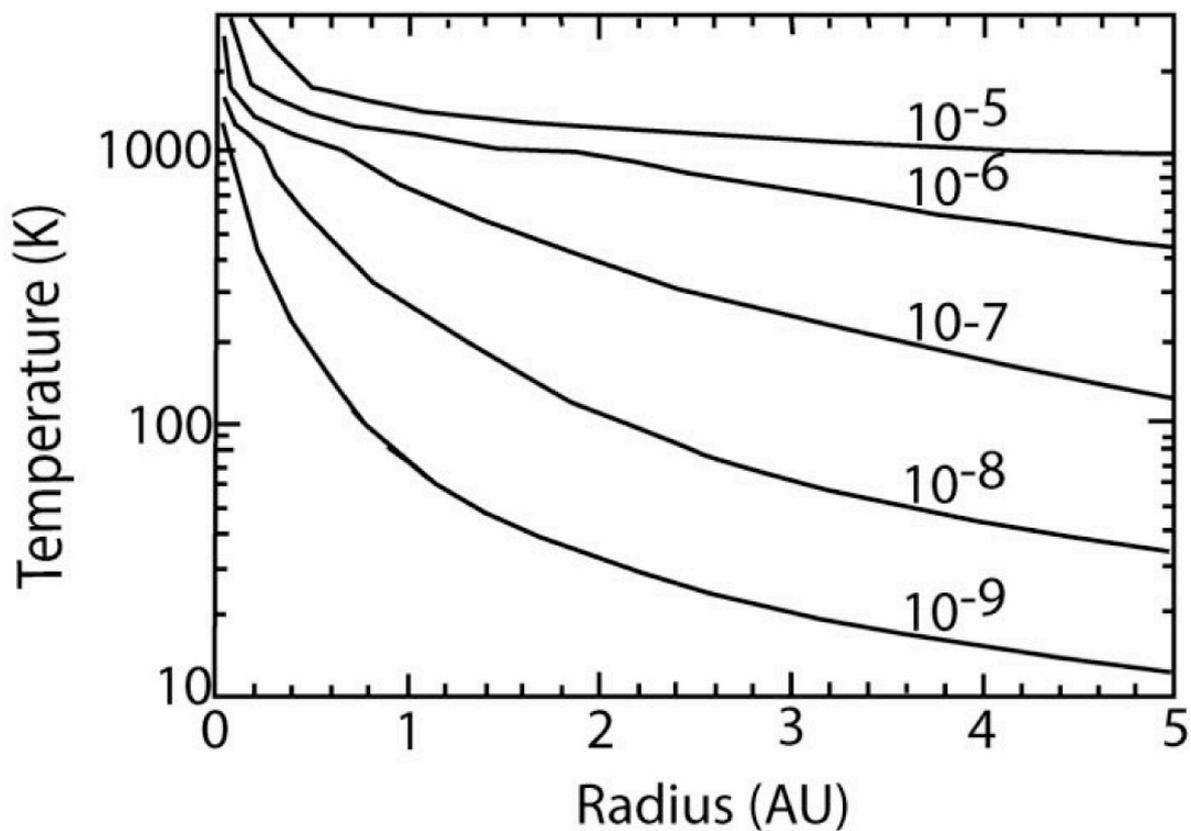


Fig. I-14: Modèle des températures régnant dans la nébuleuse protosolaire en fonction du taux d'accrétion de masse et de la distance au soleil. D'après Bell *et al.* (1999). La zone estimée de formation des météorites (≈ 3 AU) présente une amplitude thermique considérable liée à la baisse du taux d'accrétion de masse. A la vue des modèles et des observations astronomiques, celui-ci semble chuter très rapidement (e.g., 10^5 ans) entraînant une baisse rapide de la température des disques d'accrétion.

Ainsi, au contraire des nuages moléculaires qui présentent des températures très froides, le stade de nébuleuse protosolaire est caractérisé par une amplitude thermique très importante au cours de son évolution (Boss, 1993; Hartmann *et al.*, 1998; Woolum & Cassen, 1999; Humayum & Cassen, 2000). De ce fait, de nombreux processus physico-chimiques ont pu

prendre place lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire mais également en amont, dans le nuage moléculaire parent (Fig. I-15).

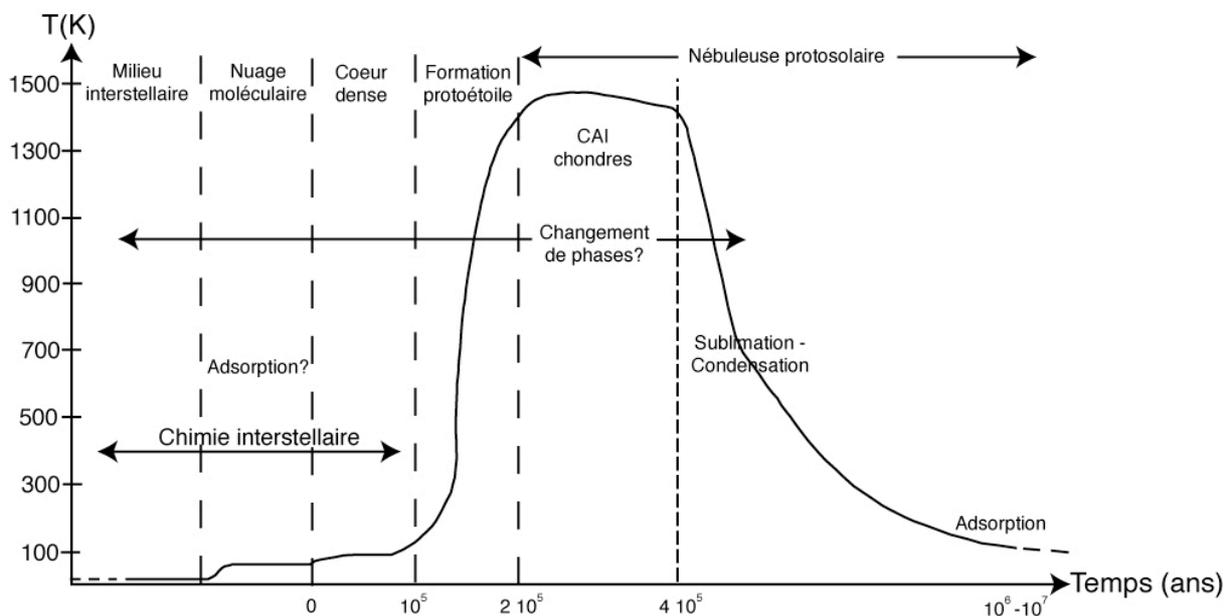


Fig. I-15 : Représentation schématisée de l'évolution temps-températures du nuage moléculaire parent jusqu'au stade de nébuleuse protosolaire. Les éventuels processus physiques pouvant être à l'origine du piégeage des gaz rares P1 dans la phase Q sont reportés sur ce schéma.

Dans le cas des gaz rares, la similitude des patrons d'abondance élémentaire et isotopique dans le résidu acide de différents types de météorites peut être interprétée comme l'existence d'un mécanisme unique à l'origine du piégeage des gaz rares P1 (Busemann *et al.*, 2000). Cependant, le grand intervalle de température, mais également de pression et de temps entre le milieu interstellaire, le nuage moléculaire et la nébuleuse protosolaire, offre un éventail important de mécanismes plausibles pouvant reproduire ce piégeage. **Quels processus physiques choisir pour étudier l'incorporation des gaz rares dans la matière organique?** De plus, la structure de la matière organique insoluble reste encore aujourd'hui indéterminée. **Dès lors, quels types d'échantillons tester comme possible précurseur?** J'ai décidé au cours de cette thèse de me focaliser sur des mécanismes physiques ayant pu avoir lieu durant l'évolution de la nébuleuse protosolaire. Une expérience chimique de solvation a également été menée sur le résidu acide insoluble d'Orgueil (CI) afin de mieux comprendre la localisation des gaz rares P1 et les mécanismes possibles à l'origine de leur incorporation dans la phase Q. Ainsi, trois processus physiques ont été testés afin de reproduire les caractéristiques des gaz rares P1 piégés dans la phase Q : l'adsorption, la condensation et le changement de phases (Fig. I-15). Ces expériences ont été effectuées sur des échantillons

variés, régulièrement proposés dans la littérature comme précurseur de la phase Q ou plausibles à la vue des connaissances actuelles de sa structure. Les expériences d'adsorption basse pression ont ainsi été réalisées sur des échantillons de kérogène, de particules de noir de carbone, de ferrihydrite et de montmorillonite. Elles ont été réalisées en collaboration avec le Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) de Nancy. Les résultats seront présentés dans le chapitre III, en association avec ceux obtenus dans le cadre d'une expérience développée au CRPG afin de quantifier un éventuel fractionnement isotopique lié à l'adsorption. Afin de comprendre la localisation des gaz rares P1 dans la phase Q une expérience de solvation a été menée sur le résidu acide d'Orgueil. Les résultats, présentés dans le chapitre IV, m'ont amené à tester deux nouveaux processus physiques par la suite. Une expérience de sublimation-condensation d'anthracite dans une atmosphère de xénon partiellement ionisé a été effectuée à l'aide du Nébulotron III (Tissandier *et al.*, 2002). Elle a pour but de quantifier un éventuel fractionnement isotopique du xénon par ce mécanisme ainsi que la possibilité de former les di-radicaux observés dans le résidu acide des météorites (chapitre V). Une dernière expérience a consisté à chauffer des nanodiamants dans une atmosphère de xénon afin de quantifier le rendement de piégeage de ce changement de phases et le lien génétique possible entre les nanodiamants et la phase Q. Les résultats sont présentés dans le chapitre VI. La réalisation de ces expériences a nécessité l'utilisation de nombreuses méthodes expérimentales et analytiques. Les méthodes analytiques seront développées dans le chapitre II tandis que les protocoles expérimentaux seront détaillés au fur et à mesure dans les chapitres suivants.

Chapitre II

Méthodes Analytiques

I- Extraction et purification des gaz rares

Plusieurs techniques d'extraction sont disponibles en géochimie des gaz rares : broyage, fusion laser et fusion par effet Joule. Tous les échantillons synthétiques ou naturels analysés au cours de cette thèse se présentaient sous forme de poudre organique très volatile. De plus, la nécessité d'effectuer des expériences par paliers de température m'a amené à opter pour un système d'extraction à double fours (Fig. II-1). Ce système a été développé par Reika Yokochi dans le cadre de sa thèse au CRPG afin d'analyser l'azote dans les xénolithes mantelliques (Yokochi *et al.*, en prép.). Il est constitué d'un tube en quartz horizontal, chauffé par un four classique par effet joule, connecté par une vanne tiroir manuelle à un four à induction. Les échantillons sont placés à l'intérieur du système par le biais d'un tube de quartz terminé par une bride CF16 (Fig. II-1). Ils sont dirigés dans le four souhaité à l'aide d'un aimant qui pousse un barreau de métal situé à proximité des échantillons. Le tube en quartz est utilisé pour effectuer les expériences par paliers de température entre 200°C à 1000°C. Lors des fusions, la vanne tiroir est fermée afin d'isoler le four à induction et ainsi réduire le volume (Fig. II-1). La température est contrôlée par un thermocouple avec une précision de $\pm 5^\circ\text{C}$. Les fusions à des températures supérieures à 1000°C sont effectuées dans le four à induction. Dans ce cas, la fusion est réalisée à l'aide d'un générateur de hautes fréquences qui alimente une bobine en cuivre (GTM6, 6kW, CELES). Le courant induit par les hautes fréquences permet d'atteindre des températures très élevées. Celles-ci sont calibrées à l'aide d'un pyromètre optique avec une précision de $\pm 100^\circ\text{C}$. Une fois la fusion terminée, le gaz est détendu dans la ligne gaz rares et purifié à l'aide de deux getters (mousse de titane) opérant respectivement à 700°C et à température ambiante pendant 10 min. L'utilisation de ces pièges permet de purifier les gaz présents dans la ligne par adsorption chimique des gaz réactifs

(H₂O, CO₂...). La pression de l'échantillon, mesurée grâce à une jauge ionique située dans la ligne, est ajustée par dilution afin d'atteindre une valeur suffisamment faible pour pouvoir être introduite dans le spectromètre de masse (pression < 10⁻⁷ mbar).

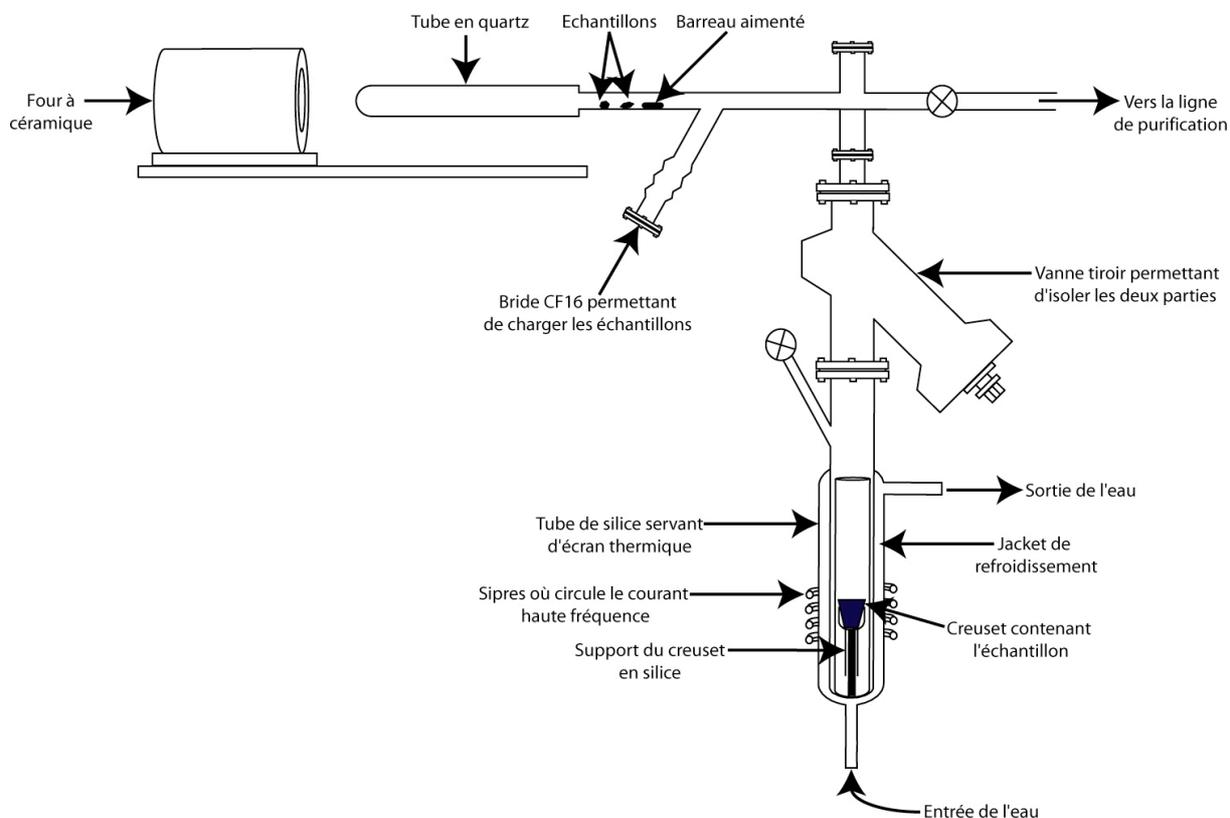


Fig. II-1 : Schéma du système double d'extraction

II- Analyse élémentaire et isotopique des gaz rares

Le spectromètre de masse utilisé lors de cette thèse est un spectromètre gaz rares VG 5400 opérant en mode statique (Fig. II-2). Le principe de ce type de spectromètre a été développé par Reynolds (1956). Il est constitué d'une source à gaz de type Nier qui permet de travailler avec des courants d'émission élevés. Ce type de source possède un bon rendement ionisation-extraction-transport qui permet d'obtenir de fortes sensibilités pour les gaz rares ($\approx 1 \times 10^{-3} \text{ A.Torr}^{-1}$ pour le xénon). Le spectromètre de masse est muni d'un collecteur de type Faraday (résistance $10^{11} \Omega$) et d'un multiplicateur d'électrons secondaires (résistance $10^{13} \Omega$) lui-même équipé d'un système de comptage d'ions (ORTEC 996). Le multiplicateur d'électrons secondaires permet une amplification du signal d'un facteur 100 environ par rapport au collecteur de Faraday. La résolution de masse est de 230 sur la cage de Faraday et de 650 sur le multiplicateur d'électrons secondaires.

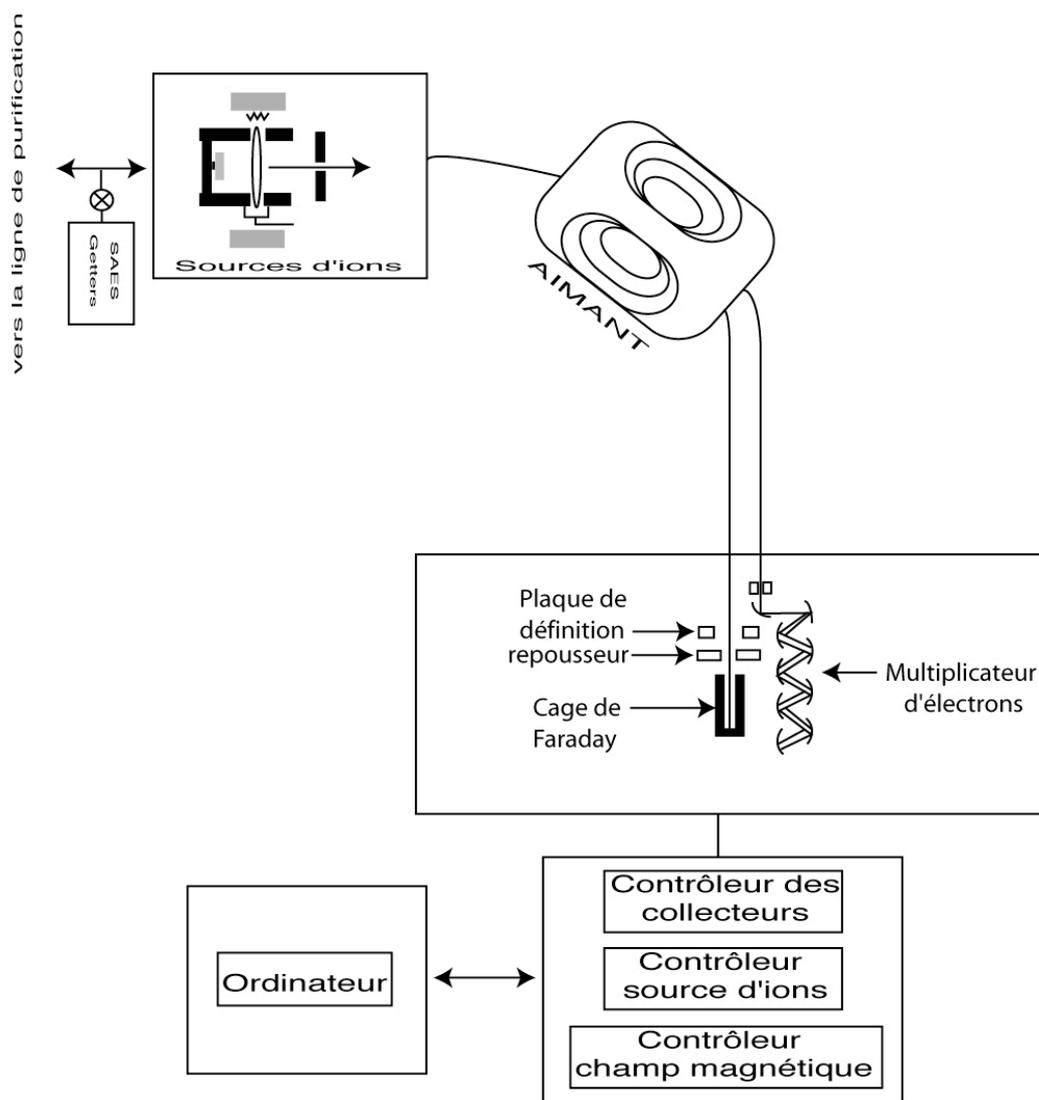


Fig. II-2: Schéma du spectromètre de masse statique VG 5400

Lorsque la pression dans la ligne est suffisamment faible pour que le gaz puisse être introduit dans le spectromètre de masse, le pompage du spectromètre est isolé. Le gaz présent dans la ligne est alors équilibré avec le spectromètre pendant 30 secondes. L'analyse commence par le balayage des masses et la détermination des centres des pics obtenus. Dans le cas du xénon, 9 balayages de masse sont effectués pour les isotopes 124, 126, 128, 129, 130, 131, 132, 134 et 136. A la fin des balayages, la vanne d'introduction du gaz est fermée et les différentes masses ainsi que les bruits de fond à la base des pics (baseline) sont mesurés par le multiplicateur d'électrons secondaires pendant 25 cycles (≈ 70 min). La procédure utilisée permet à la fin d'un cycle d'analyse de redescendre le champ magnétique par paliers afin d'éviter les problèmes liés à l'hystérésis de l'aimant. Le spectromètre de masse est remis en pompage à la fin de l'analyse. L'abondance et les rapports isotopiques sont déterminés par

l'extrapolation au temps zéro de la relation volts = f(temps) donnés par le spectromètre de masse.

III- Détermination des abondances

Le calcul des abondances en gaz rares nécessite la connaissance de la sensibilité du spectromètre de masse pour un gaz rare donné, de la dilution effectuée pour l'analyse de l'échantillon ainsi que du blanc lié à la technique d'extraction. La sensibilité représente le rapport "signal de sortie/quantité analysée" dans le spectromètre de masse. Elle est exprimée en Ampères (courant électrique de sortie) par Torr (pression partielle du gaz rare dans le spectromètre). La sensibilité est déterminée par l'analyse de standards. Dans le cas du xénon, le standard utilisé est de l'air dont l'azote, l'hélium, le néon, l'argon, l'eau et le CO₂ ont été éliminés. La connaissance des différents volumes du standard, de la ligne de purification et du spectromètre de masse permet de calculer la sensibilité pour un gaz rare considéré :

$$S = \left(\frac{V}{R \times P} \right)$$

où S est la sensibilité (A.Torr⁻¹), V le signal donné par le spectromètre de masse (Volt), R la résistance du collecteur (Ω) et P la pression partielle du gaz rare considéré dans le spectromètre de masse (Torr). La détermination de la sensibilité et la connaissance des volumes utilisés pour la dilution permettent de calculer l'abondance du gaz rare considéré. Dans le cas du ¹³²Xe, l'équation est la suivante :

$$A_{132_{Xe}} = \left(\frac{\frac{V \times v_e}{R}}{S \times D \times 760} \right) \frac{V_m}{V_m}$$

avec :

$A_{132_{Xe}}$: abondance en ¹³²Xe (mole)

V : signal à la masse 132 (Volt)

v_e : volume de départ (four quartz ou four à induction)

R : résistance du collecteur (Ω)

S : sensibilité ($A \cdot Torr^{-1}$)

D : coefficient de dilution

V_m : volume molaire du gaz rare considéré (cm^3 STP)

L'abondance calculée doit également tenir compte du blanc. Celui-ci correspond à la quantité de gaz rare résiduel dans les parties dédiées à l'extraction, à la purification et à l'analyse. Le blanc déterminé est donc soustrait à l'abondance calculée pour l'échantillon :

$$A_{Ech} = (A_{^{132}Xe})_{Cal} - (A_{^{132}Xe})_{Blk}$$

Avec :

A_{Ech} : abondance en ^{132}Xe de l'échantillon corrigée du blanc

$(A_{^{132}Xe})_{Cal}$: abondance en ^{132}Xe calculée pour l'échantillon

$(A_{^{132}Xe})_{Blk}$: abondance en ^{132}Xe calculée pour le blanc

Le calcul des abondances implique l'utilisation de plusieurs données sur lesquelles une incertitude existe. L'incertitude finale sur les abondances est calculée par la propagation de ces incertitudes. Soit f une fonction des variables indépendantes x_1, x_2, \dots, x_n alors :

$$f = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

Si l'on considère les incertitudes σ_i sur x_i non corrélées alors l'incertitude σ_f sur f se calcule dans le cas du ^{132}Xe :

$$\sigma_{^{132}Xe}^2 = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

où $\sigma_{^{132}Xe_{Ech}}$ est l'écart-type sur l'abondance de ^{132}Xe de l'échantillon. L'incertitude sur le blanc est calculée de la même manière et l'erreur absolue est obtenue par la formule :

$$\sigma_{^{132}Xe_{Ech}} = (\sigma_{A_{Ech}}^2 + \sigma_{A_{Blk}}^2)^{1/2}$$

IV- Détermination des rapports isotopiques

Les incertitudes sur les rapports isotopiques sont le résultat des incertitudes sur les différentes données. Il est nécessaire de calculer le rapport isotopique corrigé du blanc et des variations sur les valeurs déterminées pour les standards :

$$\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Cor} = \frac{{}^{132}Xe_{Ech} \times \left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Ech} - {}^{132}Xe_{Blk} \times \left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Blk}}{{}^{132}Xe_{Ech} - {}^{132}Xe_{Blk}} \times \frac{\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Air}}{\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Std}}$$

où ${}^{132}Xe_{Ech}$ est l'abondance calculée pour l'échantillon (mole), $\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Ech}$ le rapport isotopique de l'échantillon, ${}^{132}Xe_{Blk}$ l'abondance calculée pour le blanc (mole), $\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Blk}$ le rapport isotopique du blanc, $\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Air}$ le rapport isotopique de l'air et $\left(\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}\right)_{Std}$ celui mesuré lors de l'analyse d'un standard. Comme deux standards encadrent chaque échantillon, il correspond à la moyenne des deux standards. L'incertitude sur le rapport isotopique corrigé est calculée par propagation de toutes les incertitudes sur les mesures par la formule :

$$\sigma^2_{\frac{{}^iXe}{{}^{132}Xe}} = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \sigma_{x_i}^2$$

V- Variabilité des standards

La variabilité des sensibilités calculées à partir des standards et leurs rapports isotopiques sont présentés pour une session d'analyse dans les figures II-3a et II-3b. Ils présentent une bonne reproductibilité dans le temps avec une variation d'environ 5 % pour la sensibilité de ${}^{132}Xe$ et de moins de 1 % pour les rapports isotopiques du xénon. Cette bonne reproductibilité des standards permet de minimiser les incertitudes sur les abondances et les rapports isotopiques des échantillons. Les rapports isotopiques ne présentent pas de

fractionnement de masse en fonction de la quantité de signal analysée, contrairement à ce qui a été décrit dans la littérature pour l'hélium et l'argon (Fig. II-3c; Burnard & Farley, 1999). Afin de minimiser les biais dans les calculs d'erreur, j'ai décidé d'encadrer tous les échantillons analysés par deux standards. La pression du standard suivant l'échantillon est ajustée de façon qu'elle soit la plus proche possible de celle de l'échantillon, et donc que les signaux électriques mesurés soient similaires (Fig. II-3d).

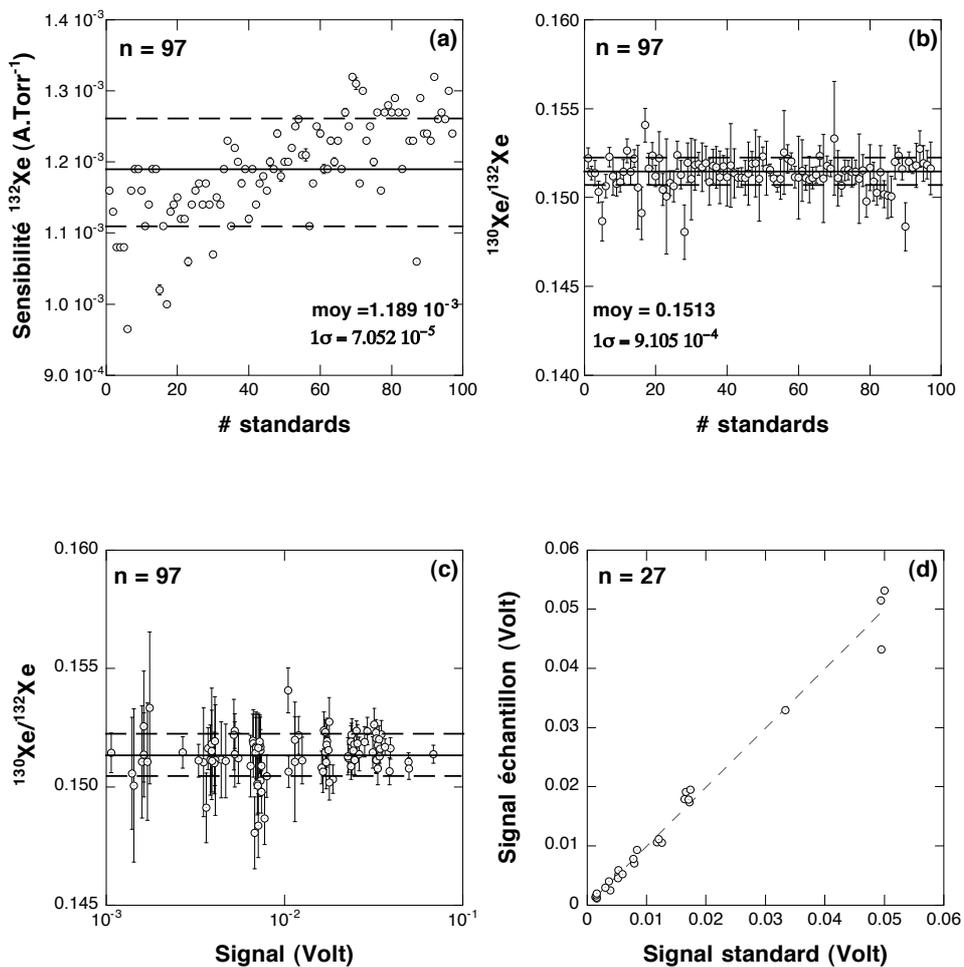


Fig. II-3 : (a) Evolution de la sensibilité du ^{132}Xe en fonction du nombre de standards ($n = 97$, 2 mois). (b) Evolution du rapport isotopique $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ en fonction du nombre de standards ($n = 97$, 2 mois). (c) Rapport isotopique $^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ en fonction du signal du ^{132}Xe mesuré par le spectromètre de masse. (d) Signal du standard suivant l'échantillon en fonction du signal de l'échantillon ($n = 27$).

Chapitre III

Adsorption élémentaire et isotopique

I- Adsorption élémentaire basse pression

I-1 Introduction

L'adsorption gaz/solide est définie comme la concentration d'une espèce gazeuse (adsorbat) à la surface d'un solide (adsorbant). Ce phénomène est induit par la nature non saturée des surfaces solides. En effet, toute surface solide est hétérogène et contient des "liaisons" non saturées qui permettent à des molécules gazeuses de venir s'adsorber à la surface (Fig. III-1). Le degré d'interaction est dépendant de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant mais également de la nature physique ou chimique des interactions. Dans le cas d'adsorption de gaz rares sur une surface solide, l'adsorption est d'ordre physique (physisorption). Ce mécanisme est un équilibre dynamique régi par les forces de van der Waals. Celles-ci résultent des forces d'interactions moléculaires, à savoir les interactions dipôle-dipôle et les forces de dispersion (Ozima & Podosek, 2002).

L'évolution thermique d'un nuage moléculaire jusqu'au stade de nébuleuse protosolaire offre de nombreux environnements possibles où l'adsorption a pu jouer un rôle dans la concentration et le piégeage des gaz rares. Ce mécanisme, très efficace aux basses températures, a pu avoir lieu dans le nuage moléculaire ou lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire (Fig. II-3). Ce processus physique a reçu un traitement théorique et analytique important dans la communauté cosmochimique ces trente dernières années (Fanale & Cannon, 1971, 1972, 1974; Barker & Torkelson, 1975; Fanale *et al.*, 1978; Srinivasan *et al.*, 1978; Podosek *et al.*, 1980, 1981; Levsky *et al.*, 1981; Bernatowicz *et al.*, 1984, Wacker *et al.*, 1985; Zadnik *et al.*, 1985; Wacker, 1989, Hohenberg *et al.*, 2002). Ces expériences ont cependant été menées à des pressions sensiblement supérieures à celles estimées pour la

nébuleuse protosolaire. L'existence à Nancy d'un appareillage unique pour quantifier l'adsorption basse pression des gaz rares m'a amené à effectuer des expériences d'adsorption en collaboration avec le Laboratoire d'Environnement et de Minéralurgie (LEM). Ainsi, des expériences d'adsorption basse pression de l'argon, du krypton et du xénon ont été effectuées sur des phases carbonées et minérales connues pour être présentes dans Orgueil (CI), une des météorites les plus primitives connue à ce jour.

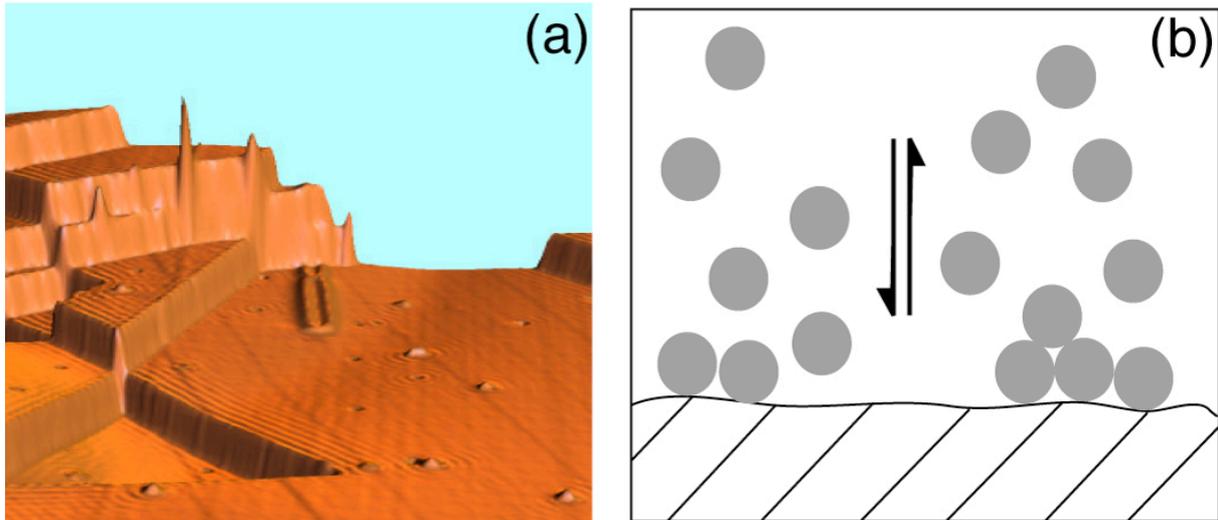


Fig. III-1 : (a) vue schématique de la surface d'un solide. Les hétérogénéités de surface qui peuvent être assimilées à des liaisons non saturées induisent les phénomènes d'adsorption physiques observés pour les gaz rares. (b) l'adsorption physique des gaz rares est un équilibre dynamique entre adsorption et désorption. La physisorption est un phénomène multicouche qui permet la concentration d'une importante quantité de gaz à la surface

I-2 Low pressure adsorption of Ar, Kr and Xe on carbonaceous materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite and montmorillonite: Implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter.

Yves Marrocchi, Angelina Razafitianamaharavo, Laurent J. Michot, and Bernard Marty

Geochimica and Cosmochimica Acta (2005) 69, No. 9, 2419-2430



ELSEVIER

doi:10.1016/j.gca.2004.09.016

Low-pressure adsorption of Ar, Kr, and Xe on carbonaceous materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite, and montmorillonite: Implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter

YVES MARROCCHI,^{1,*} ANGELINA RAZAFITIANAMAHARAVO,² LAURENT J. MICHOT,² and BERNARD MARTY^{1,3}¹Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS UPR 2300, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France²Laboratoire Environnement et Minéralurgie, 54501 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France³Ecole Nationale Supérieure de Géologie, Rue du Doyen Roubault, BP 40, 54501 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France

(Received March 10, 2004; accepted in revised form September 13, 2004)

Abstract—Noble gases trapped in meteorites are tightly bound in a carbonaceous carrier labeled “phase Q.” Mechanisms having led to their retention in this phase or in its precursors are poorly understood. To test physical adsorption as a way of retaining noble gases into precursors of meteoritic materials, we have performed adsorption experiments for Ar, Kr, and Xe at low pressures (10^{-4} mbar to 500 mbar) encompassing pressures proposed for the evolving solar nebula. Low-pressure adsorption isotherms were obtained for ferrihydrite and montmorillonite, both phases being present in Orgueil (CI), for terrestrial type III kerogen, the best chemical analog of phase Q studied so far, and for carbon blacks, which are present in phase Q and can be considered as possible precursors.

Based on adsorption data obtained at low pressures relevant to the protosolar nebula, we propose that the amount of noble gases that can be adsorbed onto primitive materials is much higher than previously inferred from experiments carried out at higher pressures. The adsorption capacity increases from kerogen, carbon blacks, montmorillonite to ferrihydrite. Because of its low specific surface area, kerogen can hardly account for the noble gas inventory of Q. Carbon blacks in the temperature range 75 K–100 K can adsorb up to two orders of magnitude more noble gases than those found in Q. Irreversible trapping of a few percent of noble gases adsorbed on such materials could represent a viable process for incorporating noble gases in phase Q precursors. This temperature range cannot be ruled out for the zone of accretion of the meteorite precursors according to recent astrophysical models and observations, although it is near the lower end of the temperatures proposed for the evolving solar nebula. Copyright © 2005 Elsevier Ltd

1. INTRODUCTION

Extraterrestrial noble gases trapped in primitive meteorites are important tracers for understanding the history of the early solar system. Although noble gases trapped in primitive meteorites are present in different carriers (e.g., graphite, diamonds, SiC; Lewis et al., 1987; Anders and Zinner, 1993; Zinner, 1998; Nittler, 2003), the main noble gas carrier, also referred to as “phase-Q” or “P1” (hereafter labeled phase Q), is closely associated with carbonaceous material (Lewis et al., 1975; Ott et al., 1981). The nature of the residue obtained after demineralization of bulk samples by HF and HCl which contains phase Q is poorly characterized. It appears to be composed mainly of aromatic moieties linked by short aliphatic chains for which the best chemical terrestrial analog is type III kerogen (Gardiner et al., 2000; Remusat et al., 2003).

Trapped noble gases in chondrites share common characteristics. First, they are concentrated in the carbonaceous residue obtained after acid attack of chondrites, which accounts for a very small fraction ($\approx 1\%$) of the total mass of the meteorite. Second, noble gases are tightly bound and have high release temperatures under vacuum of up to 1000°C, which suggests

that they are associated with retentive sites (Busemann et al., 2000). Third, these gases are released upon oxidation using HNO_3 . Fourth, the noble gas elemental abundance patterns are strongly fractionated by up to six orders of magnitude relative to solar, with marked depletions of light relative to heavy noble gases.

Q-noble gases from different types of primitive meteorites exhibit comparable elemental and isotopic compositions (Wieler et al., 1991, 1992; Huss et al., 1996; Busemann et al., 2000; Busemann and Eugster, 2002). These similarities suggest that one single reservoir, homogeneously mixed and distributed, existed before or during the accretion of planetary bodies. Thus, a common process could have determined the characteristics of Q noble gases in the asteroid region of the solar system (Ozima et al., 1998; Pepin, 2003) or in the protosolar molecular cloud (Huss and Alexander, 1987). Mechanisms leading to the trapping of noble gases in carbonaceous carriers are poorly understood. In the case of xenon, active capture, or “anomalous adsorption,” was shown to occur on freshly crushed mineral surfaces in ultra-high vacuum conditions (Bernatowicz et al., 1982; Garrison et al., 1987). In the presence of ionizing radiations, Kr and Xe were also shown to exhibit active capture in silicate smokes (Nichols et al., 1992) and in growing low-Z metal films (Hohenberg et al., 2002). According to Hohenberg et al. (2002), anomalous adsorption may account for the large noble gas concentration of phase Q. Another hypothesis put forward to explain this high concentration is trapping during

* Author to whom correspondence should be addressed (yvesm@crpg.cnrs-nancy.fr).

† Present address: McDonnell Center for Space Sciences, Laboratory of Physics, Washington University, St. Louis, Missouri, 63130 USA

condensation of gaseous carbonaceous materials (Frick, 1979; Niemeyer and Marti, 1981; Suzuki and Matsuda, 1990). Gas adsorption could also represent one of the mechanisms leading to noble gas trapping in phase Q precursors, thus accounting for the relative enrichment of heavy noble gases. On the basis of high-resolution transmission electron microscopy studies, Vis et al. (2002) proposed recently that the most plausible process leading to noble gas trapping could be low-temperature adsorption on concave carbonaceous surfaces.

Previous adsorption experiments succeeded in reproducing Q-like elemental abundance patterns (Fanale and Cannon, 1972; Niemeyer and Marti, 1981; Yang and Anders, 1982a,b; Wacker, 1989). However, extrapolated to plausible nebular pressures, the adsorbed noble gas amounts computed from these results were lower than those of phase Q by about four orders of magnitude. It is important to note that these experiments were carried out at pressures (for example $\approx 5 \cdot 10^{-4}$ mbar for Xe; Wacker et al., 1985) not relevant to those inferred for the evolving solar nebula (hereafter SN; $\approx 10^{-13}$ to 10^{-14} mbar for Xe; Ozima and Podosek, 2002). This could have led to erroneous conclusions on the role of adsorption (Yang and Anders, 1982a,b; Wacker et al., 1985).

Noble gas adsorption is a reversible surface process that does not involve trapping in the structure of organic matter. However, it has been shown that noble gases were retained after months of exposure to vacuum and that ~ 1 – 10% could be trapped (Niederman and Eugster, 1992), and only released upon oxidation (Yang et al., 1982; Zadnik et al., 1985). In addition, terrestrial noble gas contamination in Allende samples was found to be released at temperatures between 700 to 1000 °C, suggesting that noble gas adsorbed at low temperature could be tightly bound (Srinivasan et al., 1978). It must be pointed out that terrestrial weathering may also play a role in trapping (Scherer et al., 1996).

To document adsorption at low pressure relevant to the early evolution of the solar nebula (Wood and Morfill, 1988; Cassen, 1994; Cameron, 1995; Dubrule et al., 1995; Bell, 1999), we report results of experiments designed to study the adsorption of Ar, Kr, and Xe at very low pressure. In addition, such experiments allow one to probe the most energetic surface sites of the materials investigated, i.e., the surface sites that are most likely relevant in noble gas trapping. Low-pressure adsorption isotherms were obtained on terrestrial type III kerogen (considered to be the best chemical analog of phase Q studied so far; Gardinier et al., 2000), carbon blacks (considered as a possible precursors of meteoritic organic matter; hereafter CB; Zadnik et al., 1985; Vis et al., 2002) subjected to various physical and/or chemical treatments, and two mineral phases known to be present in primitive extraterrestrial material (e.g., Orgueil) and having contrasted surface chemistry and area, ferrihydrite, and montmorillonite.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Samples

Ferrihydrite. Ferrihydrite was synthesized according to procedures described in Cornell and Schwertmann (1996) and Liang et al. (2000). A solution of 0.05M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ was rapidly titrated to a pH of ~ 10 by dropwise addition of 0.1M KOH. The resulting precipitate was dialyzed to remove excess salts and finally dried at 50°C in air. X-ray

Table 1. Chemical composition of meteoritic insoluble organic fraction and kerogen used in this study. The chemical composition was normalized to 100 carbon atoms (Gardinier et al., 2000).

	Composition ^a
Orgueil (CI)	$\text{C}_{100}\text{H}_{72}\text{O}_{10}\text{N}_2\text{S}_4$
Murchinson (CM)	$\text{C}_{100}\text{H}_{71}\text{O}_{12}\text{N}_3\text{S}_2$
Allende (CV) ^b	$\text{C}_{100}\text{H}_{1.8}\text{O}_7\text{N}_{0.5}\text{S}_4$
Tagish Lake (C?)	$\text{C}_{100}\text{H}_{46}\text{O}_{15}\text{N}_{10}\text{S}_7$
Kerogen type III ^c	$\text{C}_{100}\text{H}_{75}\text{O}_{9.2}\text{N}_2$

^a Chemical composition normalized at 100 carbon atoms.

^b Strong alteration induced by metamorphism (CV6).

^c Less mature type III kerogen.

diffraction and Mossbauer analyses were performed to confirm that the synthesized sample was two-line ferrihydrite.

Montmorillonite. The montmorillonite used in this study is a sample from Wyoming (Swy2) purchased from the Source Clays Repository at Purdue University, Indiana, USA. Before use, it was sodium-saturated by exchanging it three times in a 1M NaCl solution. The resulting slurry was washed extensively by centrifugation and redispersion in MilliQ water. After each centrifugation, the bottom of the centrifuge tube that contained various impurities such as quartz, feldspar, and iron oxide was discarded. The purity of the final air-dried sample was checked by X-ray diffraction.

Kerogen. It has been suggested that terrestrial kerogen represents a relevant chemical analog of Q (Gardinier et al., 2000). We used type III kerogen (Dogie Creek, Wyoming, USA), whose chemical composition is close to that of Q in primitive carbonaceous chondrites such as Orgueil and Murchinson (Table 1).

Carbon blacks. Even if kerogen is chemically close to the insoluble organic fraction of meteorites, it probably has significant structural differences with Q. In addition, recent combustion experiments (Verchovsky et al., 2002) strongly suggest that only minor combustible constituents of the macromolecular organic matter of meteorites are the noble gas carriers. This phase is probably the result of maturation of different precursors. Organic matter in the interstellar medium (ISM) is formed of simple molecules (< 100 amu), whereas meteoritic organic matter presents macromolecular structures composed of aromatic moieties linked by short aliphatic chains (Robert, 2002). In view of this uncertainty, it is relevant to test various carbonaceous materials for their adsorption capacity to assess the influence of adsorption energy and specific surface area. Recent high-resolution transmission electron microscopy observations of organic material in the Allende (CV3), Leoville (CV3), and Vigarano (CV3) meteorites have revealed the presence of abundant carbon-black particles that are not observed in type III kerogen (Vis et al., 2002). Low-pressure argon adsorption experiments were carried out on carbon blacks subjected to various physical or chemical treatments. We used carbon black MT 990 (medium particles, thermal black) from HUBER Corp. Four sets of samples were prepared using physical or chemical treatments. The first set of CB was oxidized by H_2O_2 at 95°C for 6 h using the protocol defined by Sosa et al. (1993). A second set of CB ($50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) was attacked by HNO_3 10M at 95°C for 6 h. The suspension was centrifuged and carbon washed by resuspension with water, shaken for 4 h, centrifuged and dried at 90°C for 12 h in a vacuum chamber at less than 1500 Pa. Another CB aliquot was oxidized with oxygen at 600°C for 1 h and cooled in a flow of He (Sosa et al., 1996). Graphitized CB was obtained by treatment of the MT 990 at 2700°C for 48 h, followed by cooling in an inert atmosphere.

2.2. Experimental Procedure

Two types of gas adsorption setups were used in this study. (i) The first experiment, based on the classical Brunauer Emmet Teller method (hereafter BET, Brunauer et al., 1938), allowed us to determine the adsorption capacity of the adsorbent (namely the volume of the mono-

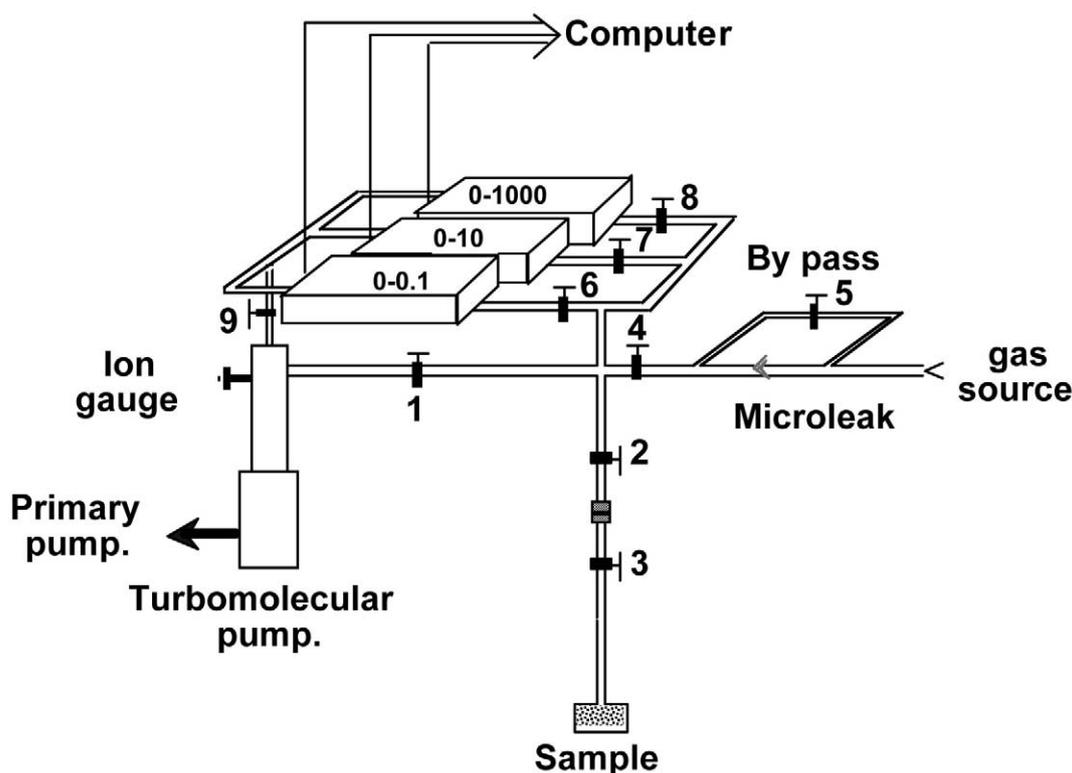


Fig. 1. Scheme of the quasi-equilibrium adsorption volumetry apparatus. The pressure range of the three high-precision pressure gauges is in mbar. Tube diameters are 8 mm.

layer for each studied material). (ii) The second experiment was designed to measure adsorption parameters of noble gases at very low pressure.

(i) The first experimental setup is a step-by-step volumetric adsorption device. In such a setup, adsorbate gaseous molecules are first introduced in a known volume kept at 298 K. The pressure is recorded and the adsorbate is then put into contact with the adsorbent (sample) kept at a constant temperature (in the case of nitrogen, 77 K, corresponding to a saturating vapor pressure of 1.01 bar). The pressure drops and stabilizes towards a value called the equilibrium pressure. The amount of molecules adsorbed at equilibrium pressure is computed from the equilibrium pressure and the volumes of the line which had been previously calibrated using helium. The adsorbate pressure is then increased by a given increment until a new equilibrium pressure is reached. The procedure is repeated step by step, allowing the adsorption isotherm of the adsorbent to be established. Stepwise desorption is carried out in a similar way, to characterize the microstructure of the adsorbent. Indeed, the desorption isotherm differs from the adsorption isotherm depending on the nature of pores and their size distribution (Gregg and Sing, 1982).

Approximately 500 mg of sample were outgassed overnight at 298 K (kerogen, CBs), 323 K (ferrihydrite), and 383 K (montmorillonite). The specific surface areas were then determined using the classical BET method (Brunauer et al., 1938), and the presence of micropores (diameter lower than 2 nm) was assessed using the t -plot method (De Boer et al., 1966). According to the BET theory, the isothermal adsorption of vapor on a solid surface can be described by the following equation:

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (1)$$

where V is the volume of adsorbate per gram of adsorbent (in $\text{cm}^3 \text{STP.g}^{-1}$) at equilibrium pressure P , P_0 is the saturating vapor pressure, V_m is the volume of gas equivalent to a single monolayer, and C

$= \exp[(E_1 - E_L)/RT]$ where E_1 is the adsorption energy of the first layer of adsorbed gas on the solid and E_L the energy of liquefaction of the adsorbate (Brunauer et al., 1938). In the relative pressure range (P/P_0) between 0.05 and 0.25, this equation is generally valid, which allows the determination of both V_m and C . Indeed, in a plot of $y = (P/P_0)/V(1 - P/P_0)$ as a function of $x = P/P_0$, Eqn. 1 yields a straight line whose slope and intercept are $(C-1)/V_m C$ and $1/V_m C$, respectively. V_m can be converted into a specific surface area value using the cross sectional area of the adsorbate (in the case of N_2 , $\sigma_m = 16.26 \text{ \AA}^2$; McClellan and Harnsberger, 1967).

(ii) The second experiment is a quasi-equilibrium gas adsorption device developed in LEM (Laboratoire Environnement et Minéralurgie), Nancy. It is difficult to get isotherm data at very low pressures following the step-by-step equilibrium method outlined above, because the time required to reach equilibrium can be exceedingly long and because the resolution of measurements is poor in this low-pressure range (Michot et al., 1990). To circumvent this problem, a quasi-equilibrium method has been developed in which the adsorbate is introduced in the cell through a calibrated microleak at a flow rate sufficiently slow ($\approx 0.05 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) to ensure equilibrium all along the adsorption isotherm (Fig. 1; Michot et al., 1990, 1998; Villiéras et al., 1992, 1996, 1997, 1999; Michot and Villiéras, 2002). The gas flow in the system is controlled by the pressure in the volume adjacent to the microleak. The first phase of the experiment is to measure the pressure evolution in the system as a function of time without adsorbent. To do so, the pumping system and the volume in which the adsorbent is loaded are isolated (valves 1 and 2 closed, Fig. 1). The evolution of pressure vs. time is linear, therefore the adsorption on the internal walls of the line is negligible. The system is then pumped down (valve 4 closed and valves 1 and 2 open) to a pressure of 10^{-6} mbar (measured with an ion gauge located close to the pump, Fig. 1). After stabilization of the vacuum, the pressure gauges that will be used for measuring noble gas pressures (see below) are reset to zero. These pressure gauges admit a detection limit of 10^{-4} mbar, giving an upper limit for the static vacuum during the experiments. A separate experiment checked that

the gauges remained at zero in static condition (i.e., pumps closed), for the duration typical of the adsorption experiments, indicating that the static pressures were always lower than 10^{-4} mbar.

The same experiment is repeated but this time in the presence of the adsorbent (valve 2 open, Fig. 1). Knowing the volume of the system, the flow rate, and taking into account both the non-ideality of the adsorbate and thermal effusion corrections that are crucial for measurements at low pressure, the amount of adsorbed gas is calculated by comparing the resulting evolution curves obtained with, and without, adsorbent (Villieras et al., 1996). The experimental device is equipped with three high-precision capacitance manometers (0–0.1 mbar, 0–10 mbar, 0–1000 mbar, Baratron) allowing measurement of pressures in the range 10^{-4} mbar to 500 mbar. The measured pressures (P) are then divided by the saturating vapor pressures (P_0) at the temperature of the adsorbent. Because the temperature of the latter differs from that of the pressures gauges, a correction for thermal transpiration is applied (Takaishi and Sensui, 1963). This correction allows one to compute the pressure of a gas in a cold region from the pressure measured in a warmer region (Dusham and Lafferty, 1962). This is the case of our experiment because the pressure gauge is at room temperature, whereas the gas in contact with the adsorbate is at liquid nitrogen temperature. Correction for thermal transpiration, computed for example using equation and coefficients given in Takaishi and Sensui (1963), can reach several orders of magnitude (Podosek et al., 1981). At 77 K, the Ar and Kr saturating vapor pressures are 0.18 bar and $1.32 \cdot 10^{-3}$ bar, respectively. In this study, the relative pressures (P/P_0) were in the range 10^{-8} to 0.15 for Ar and Kr. At 77 K, the xenon vapor pressure is very low ($1.17 \cdot 10^{-6}$ bar), prohibiting a precise measurement of the Xe pressure with our experimental setup. For this reason, the xenon adsorption experiments were carried out at 196 K. At this temperature, the Xe saturating vapor pressure is 4.78 bar, which allows us to investigate pressures in the range 10^{-10} –0.1, taking into account the correction for thermal transpiration (Takaishi and Sensui, 1963).

Approximately 1 g of sample was used for each experiment. Before adsorption, the samples were outgassed overnight at 298 K (kerogen, CBs), 323 K (ferrihydrite), and 383 K (montmorillonite) until a residual pressure of 10^{-6} mbar was reached. The frequency of measurements was adjusted to get ~ 200 experimental points per unit of $\ln(P/P_0)$, and the duration of a complete measurement was approximately 15 h. This method allowed us to obtain information on the initial stages of adsorption and to determine the adsorption parameters at pressures that are close to those estimated for the solar nebula (Fig. 2). Between 2000 and 3000 data points could be collected for relative pressures (P/P_0) < 0.15.

3. RESULTS

3.1. Nitrogen Adsorption

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were determined to yield specific surface area and pore size distribution for each of the samples. Although this information is not directly relevant to the study of noble gas adsorption, it provides general information about the adsorption behavior of the samples that can be helpful in the interpretation of low-pressure data, especially regarding the potential importance of micropores. For kerogen, the shape of the adsorption-desorption isotherm of nitrogen (Fig. 3a) reveals a weak affinity between the adsorbate and the adsorbent as the amount adsorbed does not increase strongly at low P/P_0 (Gregg and Sing, 1982). In this case, the use of the BET equation for determining the surface area is questionable as monolayer completion is not really distinguishable from multilayer formation. Still, we decided to apply such a procedure to obtain at least some estimate of the “surface area” of kerogen. The value thus obtained is rather low, approximately $4 \text{ m}^2/\text{g}$ (Table 2). The adsorption-desorption isotherm of nitrogen on ferrihydrite (Fig. 3b) is typical of a

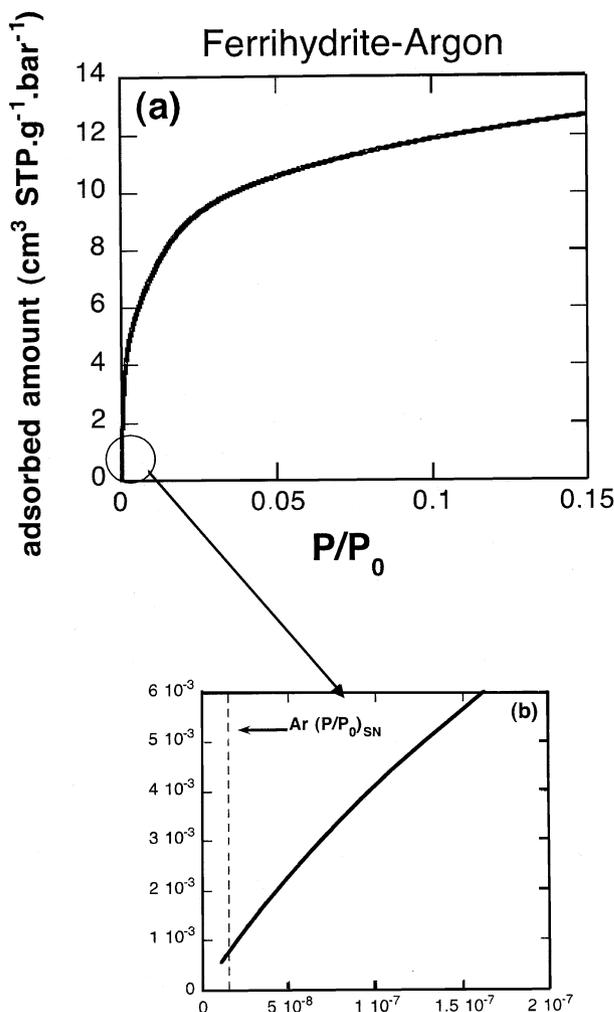


Fig. 2. (a) Argon adsorption isotherm on ferrihydrite at 77 K. (b) Expanded view of (a) towards the low-pressure range of the argon adsorption isotherm. Experimental setup allowed accurate measurements in the very low pressure range, from 10^{-4} mbar to 500 mbar, corresponding to relating pressures of 10^{-8} to 0.15 for argon and krypton, and 10^{-10} to 0.1 for xenon (see text for thermal transpiration correction). The isotherm covers the argon partial pressure range typical of the solar nebula. Kr and Xe adsorption isotherms do not cover the SN partial pressure range but Henry’s law behavior is expected at very low pressure. Adsorption constants were determined using the very low pressure adsorption isotherm.

solid presenting a quasi-continuous distribution of pore sizes in the transition range between large micropores and small mesopores and with a small external surface area (Hofmann et al., 2004). The total specific surface area derived from the BET treatment is high, approximately $400 \text{ m}^2/\text{g}$ (Table 2). The nitrogen adsorption-desorption isotherm on montmorillonite (Fig. 3c) reveals the presence of both micropores and mesopores and a specific surface area around $80 \text{ m}^2/\text{g}$. The t -plot treatment (De Boer et al., 1966) yields a nonmicroporous surface area of $50 \text{ m}^2/\text{g}$ and an equivalent microporous surface area of approximately $30 \text{ m}^2/\text{g}$ (Table 2). CB samples are characterized by the absence of micropores and present specific surface area in the range 5.5 – $11.6 \text{ m}^2/\text{g}$,

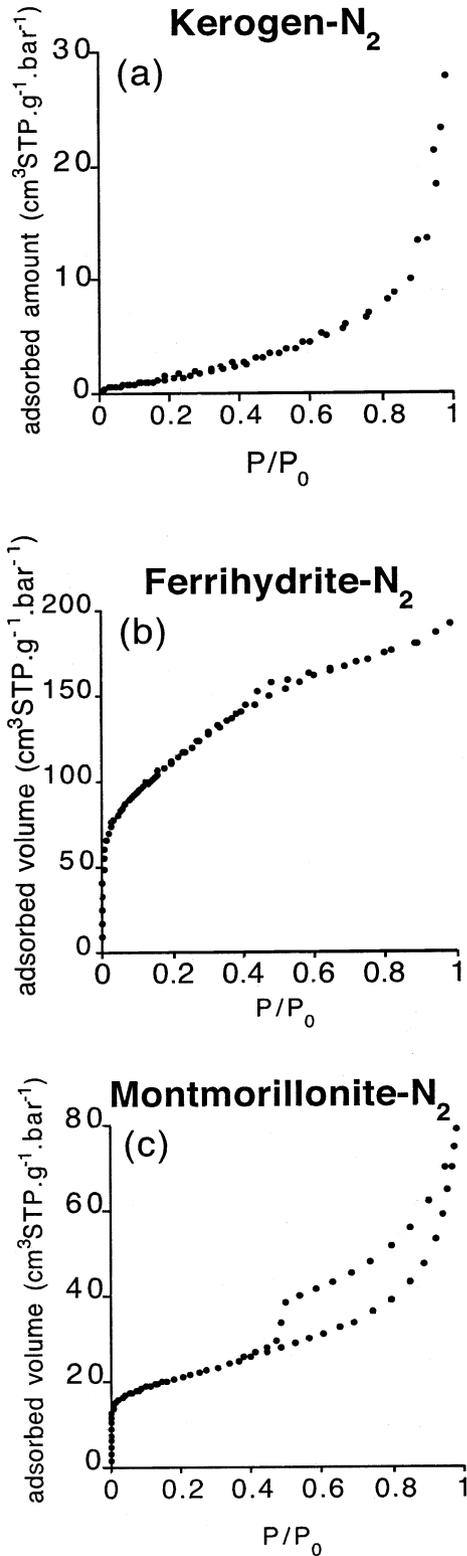


Fig. 3. (a) Nitrogen adsorption isotherm on kerogen at 77 K. (b) Nitrogen adsorption isotherm on ferrihydrite at 77 K. (c) Nitrogen adsorption isotherm on montmorillonite at 77 K. Specific surface areas were determined using these isotherms and the BET equation (Brunauer et al., 1938).

depending on the nature of the applied chemical or physical treatments (Table 3).

3.2. Noble Gas Adsorption

Heterogeneous surface domains with different adsorption potentials are present in all natural samples. To each domain corresponds a specific adsorption behavior, yielding different values for the Henry's coefficient (Fig. 2). As a result, the relationship between adsorbed amount and pressure is not linear, so that Henry's law is only an approximation that can be applied in a given range of pressure. Previously, most adsorption experiments were carried out at relatively high pressures, in adsorption domains corresponding to low slopes of the adsorbed amount vs. pressure correlations, thus yielding low Henry's coefficients (Fanale and Cannon, 1972; Niemeyer and Marti, 1981; Yang and Anders, 1982a,b; Wacker, 1989). Extrapolation of these Henry's coefficients to very low pressures will underestimate the amount of adsorbed gas. In the low-pressure range relevant to solar nebula conditions, the correlation is also close to linear (Fig. 4) but with a much steeper slope which corresponds to the progressive filling of the most energetic adsorption sites (Fig. 2).

The linear region can be interpreted in terms of Henry's law

$$\theta_{i,j} = H_{i,j} * P_i \quad (2)$$

where θ is the surface coverage defined as V/V_m for a given adsorbate i and a given adsorbent j , P_i is the partial pressure of i , and $H_{i,j}$ is the Henry coefficient of adsorbent j for adsorbate i that can be written as:

$$H_{i,j} = \frac{[kT]^{1/2}}{[2\pi m_i]^{3/2}} \frac{1}{v_{a,i,j}^3} e^{\varphi_{a,i,j}^0/kT} \quad (3)$$

where k is Boltzmann constant equal to $1.32 \cdot 10^{-21}$ joules (J)/K, $\overline{v_{a,i,j}}$ is the average vibrational frequency of the adsorbed molecule i on the adsorbent j , and $\varphi_{a,i,j}^0$ the energy of the normal adsorbate-adsorbent bond. $H_{i,j}$ can be determined from the slope of the low-pressure adsorption isotherm.

$P_{0,i}$, saturating vapor pressure of adsorbate i , can be expressed as:

$$P_{0,i} = \frac{[2\pi m_i]^{3/2}}{[kT]^{1/2}} v^3 e^{-\varphi_{0,i}/kT} \quad (4)$$

where φ_0 is the energy of the normal bond in a crystal of the adsorbate and ν the average vibrational frequency of the adsorbate in a crystal of the adsorbate. When plotting $\theta_{i,j}$ as a function of the relative pressure P/P_0 , Eqn. 2 becomes:

$$\theta_{i,j} = H'_{i,j} * (P/P_{0,i}) \quad (5)$$

with $H'_{i,j} = H_{i,j} * P_{0,i}$. If one assumes that the average vibrational frequency ν_a of the adsorbed molecule is equal to the average vibrational frequency ν of the adsorbate in a crystal of the adsorbate, then Eqn. 5 reduces to:

$$H'_{i,j} = e^{(\varphi_{a,i,j} - \varphi_0)/kT} \quad (6)$$

For each of the adsorbates, the isotherms exhibit a linear relationship at low relative pressure ($P/P_0 \leq 10^{-4}$; Fig. 4) with

Table 2. Specific area and distribution of pores of investigated samples.

	Specific area (m ² /g)	Micropores (8–20 Å)	Mesopores (20–400 Å)
Kerogen	4.5	no	no
Ferrihydrite	400	large	small
Montmorillonite	80	30 m ² /g	50 m ² /g
Original carbon black	6.8	no	small
Carbon black O ₂ , 600°C, 1 h	5.5	no	small
Carbon black graphitized, 2700°C, 48 h	7.5	no	small
Carbon black oxidized, H ₂ O ₂ , 95°C, 6 h	6.1	no	small
Carbon black oxidized, HNO ₃ , 10M, 95°C, 6 h	11.6	no	small

correlations coefficients higher than 0.98, allowing a reliable determination of the slope ($e^{(\varphi_{a,i,j} - \varphi_0)/RT}$). Taking into account the temperature of the experiment, it then allows a reliable determination of $(\varphi_a - \varphi_0)$ (see Tables 3 and 4 for experimental data and Tables E2–E24 presented in the electronic annex for adsorption parameters computed at various temperatures). The values thus obtained are almost constant at approximately 5.10^{-21} J for kerogen and 8.10^{-21} J for montmorillonite. In the case of ferrihydrite, the value obtained for xenon ($1.6.10^{-20}$ J) is significantly higher than those calculated for Ar and Kr ($\approx 1.10^{-20}$ J), which can be assigned to the porous structure of ferrihydrite. Indeed, because of the continuous pore size distribution of this material, the influence of the adsorbate size can be significant. The same tendency can be observed for montmorillonite but to a lesser extent. Carbon blacks present an important variability of the specific surface area and interaction parameter $(\varphi_a - \varphi_0)$ (Table 3) depending on chemical or physical treatments.

4. DISCUSSION

All the results reported in the next subsections have been calculated using the canonical pressure of the solar nebula reported in the literature (10^{-3} mbar; e.g., Pepin, 1991; Ozima and Podosek, 2002) and the noble gas relative abundances in the solar nebula presented in the electronic annex (Table A1, Anders and Grevesse, 1989). In the temperature range discussed below (75 K–90 K), Ar and Kr are in the gaseous state. According to the phase diagram, the solid/gas transition of xenon occurs at a temperature of 70 K for a pressure of 10^{-3} mbar. Therefore, for the temperature range of interest, xenon is also essentially in the gaseous state.

Table 3. Specific surface area, argon adsorption constant at 77 K and adsorbate/adsorbent interaction parameter for various kinds of carbon blacks (CB).

Treatment	Specific area (m ² · g ⁻¹)	H 77 K	$(\varphi_a - \varphi_0)$ Joules
Original CB	6.8	7885	$9.5 \cdot 10^{-21}$
O ₂ , 600°C, 1 h	5.5	638	$6.8 \cdot 10^{-21}$
Graphitized, 2700°C, 48 h	7.5	14356	$1.0 \cdot 10^{-20}$
Oxidized, H ₂ O ₂ , 95°C, 6 h	6.1	13077	$1.0 \cdot 10^{-20}$
Oxidized, HNO ₃ , 10M, 95°C, 6 h	11.6	58235	$1.1 \cdot 10^{-20}$

4.1. Adsorption on Kerogen

Using Eqn. 6 and values of the adsorbate-adsorbent interaction parameters (Table 4), the values of H' can be calculated for any temperature between 75 K and 150 K for Ar and Kr, and between 75 K and 200 K for Xe. The calculated amounts of noble gases adsorbed at the canonical SN pressure can then be compared to those found in phase Q. In the case of kerogen, this comparison shows that adsorption in the range 75 K–90 K fails to account for the amount of Q gases in Orgueil (Fig. 5). On the basis of data displayed in Figure 5, one can estimate that temperatures less than 70 K would be required to reproduce the abundance patterns of Ar and Kr using type III kerogen as a phase Q analog. The relatively high abundance of xenon will be discussed in the next subsection.

4.2. Adsorption on Potential Phase Q Precursors

Low-pressure argon adsorption isotherms obtained at 77 K for kerogen and for five carbon blacks show that kerogen has

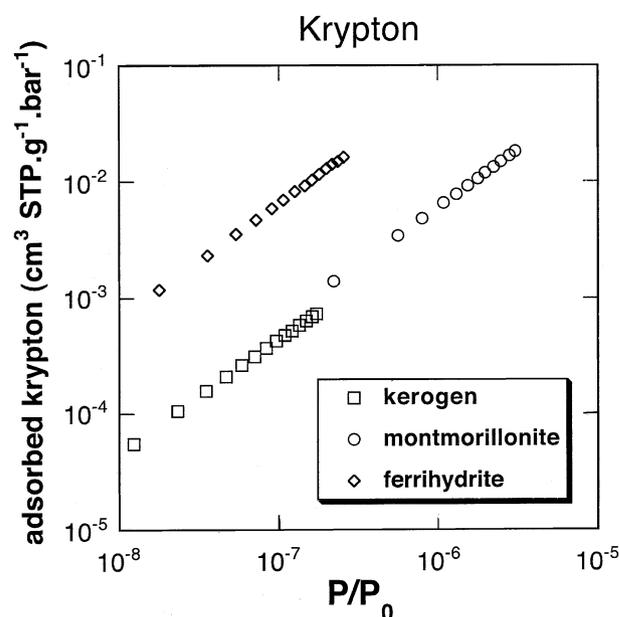


Fig. 4. Argon adsorption isotherm ($P/P_0 \leq 10^{-4}$) for kerogen, montmorillonite, and ferrihydrite at low pressure. The isotherms are linear at low pressure with correlation coefficients >0.98 , allowing a reliable determination of the adsorption parameters.

Table 4. Adsorption constant (H') at experiment temperatures for Ar, Kr, and Xe and resulting adsorbate-adsorbent interaction parameters ($\varphi_a - \varphi_0$).

Sample	Gas	T(K)	H	r^2	$(\varphi_a - \varphi_0)$ Joules
Kerogen	Ar	77	160	0.997	$5.39 \cdot 10^{-21}$
	Kr	77	158	0.998	$5.38 \cdot 10^{-21}$
	Xe	196	6.1	0.999	$5.65 \cdot 10^{-21}$
Ferrihydrite	Ar	77	10950	0.997	$9.88 \cdot 10^{-21}$
	Kr	77	18800	0.999	$1.04 \cdot 10^{-20}$
	Xe	196	426	0.994	$1.63 \cdot 10^{-20}$
Montmorillonite	Ar	77	2000	0.988	$8.07 \cdot 10^{-21}$
	Kr	77	1570	0.996	$7.82 \cdot 10^{-21}$
	Xe	196	40	0.998	$9.97 \cdot 10^{-21}$

the lowest surface area and adsorption energy. Adsorption rates at low pressures, which are a function of surface areas as well as amounts of adsorbed gases, and a function of adsorption energies, are the lowest for kerogen (Fig. 6). As predicted from the shape of the isotherms, the interaction parameters (Table 3) are significantly higher for carbon black samples, the highest value ($1.2 \cdot 10^{-20}$ J) being obtained for the carbon blacks sample oxidized by HNO_3 .

On the basis of data obtained for kerogen, montmorillonite, and ferrihydrite (Table 4), it is reasonable to assume that the interaction parameters derived from argon adsorption data can be used for krypton and xenon. Indeed, these three samples present almost the same interaction parameter ($\varphi_a - \varphi_0$) for each of the noble gases investigated. As Kr and Xe adsorption coefficients were not determined for carbon blacks, we extrapolate the Henry's coefficients for Kr and Xe using values of ($\varphi_a - \varphi_0$) determined from the argon isotherm on carbon blacks.

All the carbon blacks investigated present specific surface area and interaction parameters which can reproduce the concentration of Ar and Kr in phase Q of Orgueil at a temperature

of 75 K (Fig. 7; the case of xenon is discussed below). In view of the data obtained for carbon blacks subjected to various physical and chemical treatments, a value of $\approx 9 \cdot 10^{-21}$ J, which is the mean of all carbon blacks investigated in this study, can be taken for ($\varphi_a - \varphi_0$). Taking a surface area value of approximately $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, which is a value common for carbonaceous materials (Sosa et al., 1996), the computed amount of adsorbed noble gases on carbon blacks can account for the noble gas inventory of carbonaceous matter in primitive meteorites if the temperature is 75 K or lower (Fig. 7). It must be pointed out that the value of $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ is a minimum considering the very small particle size of carbon blacks observed in phase Q (Vis et al., 2002). Several studies have reported irreversible adsorption of Kr and Xe for some forms of carbonaceous material. Indeed, only 1% to 10% were released at high temperature of 800 to 1000 °C, strongly suggesting trapping in the organic network (Yang et al., 1982; Zadnik et al., 1985). Assuming that only 1% of the originally adsorbed noble gases are irreversibly trapped, the heavy noble gas content of phase Q can be reproduced in the case of adsorption at 75 K on carbon blacks oxidized with HNO_3 (Fig. 8).

As illustrated in Figures 5, 7, and 8, the adsorbed pattern of argon and krypton is comparable to that observed in phase Q, but adsorbed Xe is enriched by two orders of magnitude relative to phase Q. This difference tends to vanish with increasing temperature and within uncertainties for adsorption at 100 K. However, at this temperature the amount of noble gas adsorbed is comparable to that found in phase Q, which leaves little space for irreversible trapping (Fig. 9). We do not have a clear explanation for this Xe overabundance during adsorption relative to phase Q. Part of this discrepancy could be due to the fact that we used a solar noble gas pattern to compute the adsorbed amounts, which may fail to match precisely the original noble gas abundance. For example, xenon is enriched by a factor of 4 in the solar wind relative to the (inferred) solar nebula period (Wieler, 2002).

It is also important to note that here we assume equilibrium adsorption. Considerably higher noble gas amounts could have been trapped if adsorption and phase Q formation took place simultaneously. This view is in agreement with observations of Vis et al. (2002) who reported the presence of onion-like structures with internal voids of ~ 2 nm where noble gases could be trapped. In a continuous adsorption process taking place at decreasing temperature, it is conceivable that the

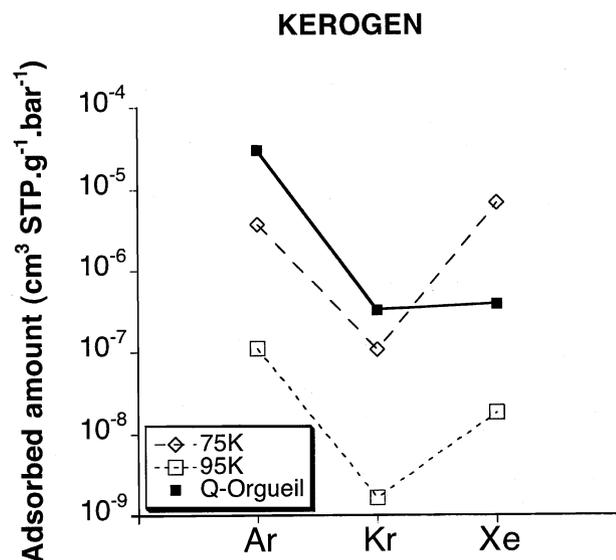


Fig. 5. Elemental fractionation pattern for kerogen at different temperature compared to phase Q pattern of Orgueil (elemental concentration in the acid-resistant meteoritic residues; Huss et al., 1996; Busemann et al., 2000).

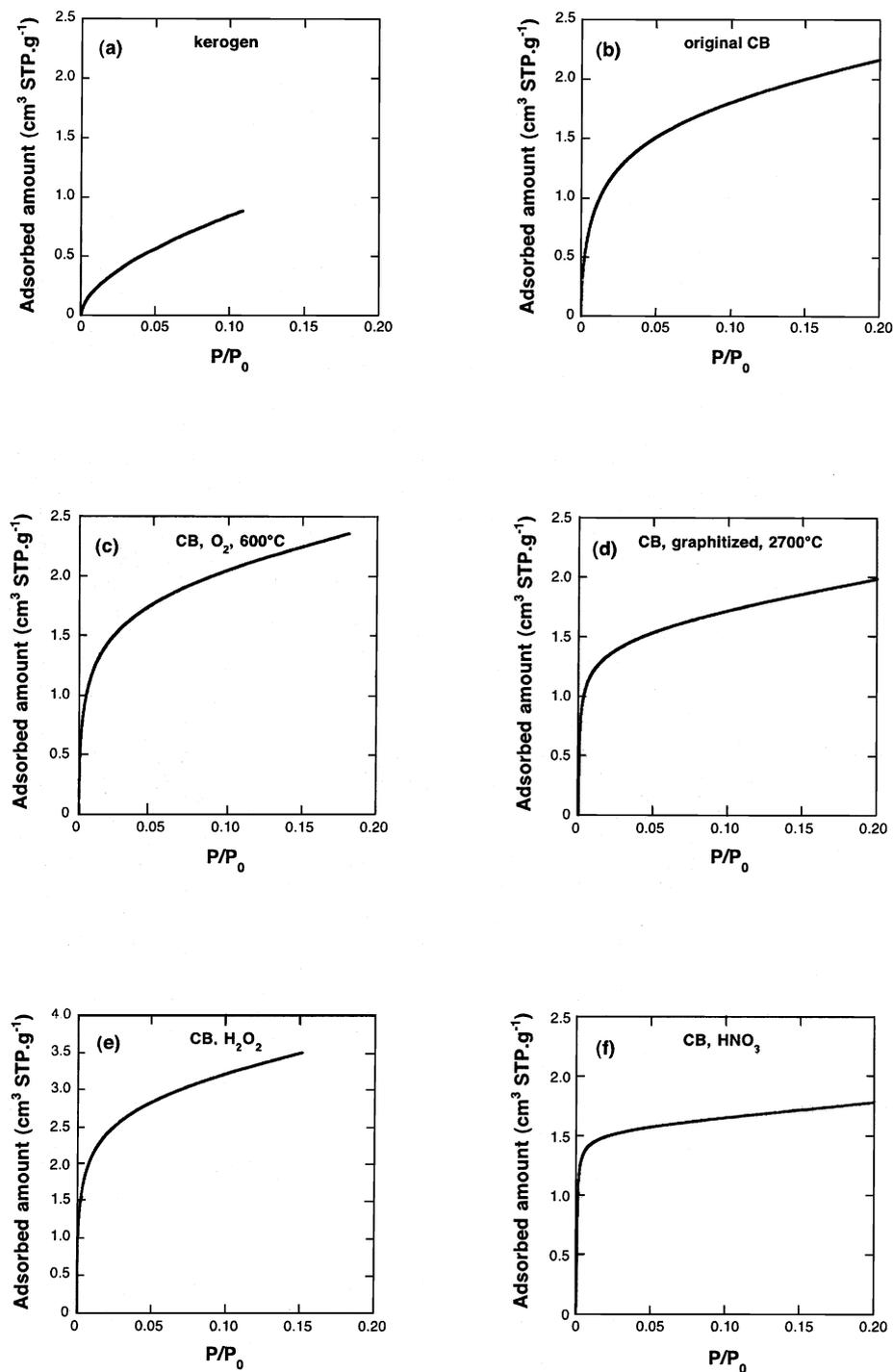


Fig. 6. Low-pressure argon isotherm at 77 K on different materials (a) kerogen, (b) carbon blacks, (c) carbon blacks oxidized at 600°C, (d) carbon blacks graphitized at 2700°C, (e) carbon blacks oxidized with H₂O₂, (f) carbon blacks leached with HNO₃ 10M.

amount of trapped noble gases differed for each gas according to the evolution of the partial pressure with temperature.

Although these new experiments show that low-temperature adsorption can account for the amounts of noble gases trapped in Q, they do not provide explanation for the observed isotopic differences between Solar and Q. We are currently investigating isotopic fractionation of noble gas during Rayleigh-like

adsorption experiments, but so far we have not detected any measurable isotopic fractionation. If no isotopic fractionation occurs during adsorption, then it is necessary to invoke that noble gases were already fractionated from Solar at the time of adsorption on phase Q. Ozima et al. (1998) have proposed that isotopic and elemental fractionation of solar noble gases occurred during Rayleigh-like gas escape from the solar nebula,

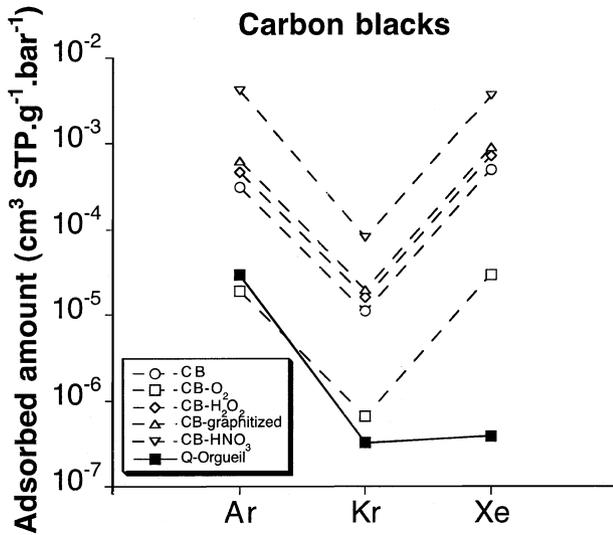


Fig. 7. Elemental fractionation pattern for five carbon blacks at 75 K compared to phase Q pattern of Orgueil.

without specifying the nature of the processes involved. Such a model could account for the isotopic ratios of Q relative to solar fairly well, but discrepancies were observed for elemental ratios, thus leaving open the possibility that further elemental processing was involved. Likewise, Pepin (2003) investigated the possibility that Q fractionation took place either during UV irradiation of the edge of the protosolar disk by a nearby star or during gravitational escape of a methane-rich atmosphere around planetesimals. In both processes, adsorption was invoked as being the major factor in the trapping of noble gases onto grains, although Pepin (2003) acknowledged that there was a problem of quantitative adsorption given adsorption parameters known at that time. The present study, which pre-

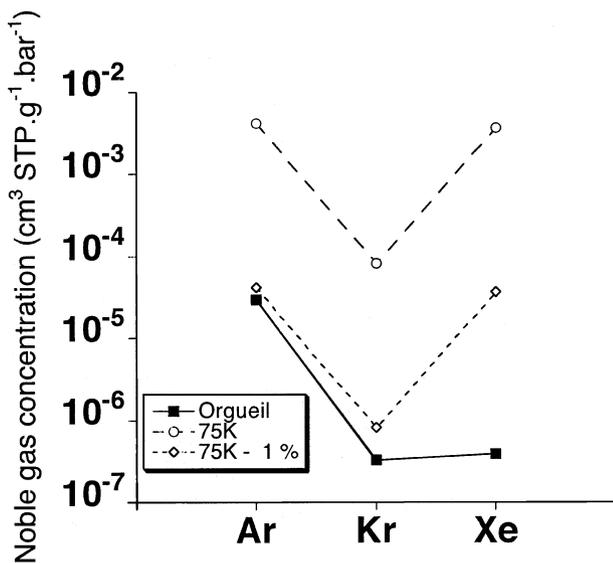


Fig. 8. Elemental fractionation pattern for carbon blacks leached by HNO₃, 10M and 1% adsorbed gas irreversibly trapped compared to phase Q of Orgueil.

dicts much higher amounts of adsorbed noble gases onto grains, may revitalize this type of model.

4.3. Meteoritic and Astrophysical Constraints on Parent Bodies Accretion

One could argue that the low temperature range needed to account for the noble gas concentration in meteorites is unrealistic. However, the relatively high content of nitrogen in meteoritic organic macromolecules (Table 1) shows that this organic matter has undergone negligible maturation (Ehrenfreund et al., 1991), strongly suggesting that this material has never been heated to temperatures higher than 350 K. This maximum temperature is in good agreement with low temperature processing inferred from our results. In the temperature range of ≈ 70 K, few species are present, mainly noble gases, H and CO, and one can envision that the synthesis of organic matter occurred concomitantly with noble gas incorporation.

According to some models describing the evolution of the protosolar nebula (Bell et al., 1999) and to recent astrophysical observations (Woolum and Cassen, 1999), temperatures between 60 K and 100 K are currently proposed for the region located between 2 and 3 AU, where accretion of meteorite parent bodies is believed to have taken place. In the standard SN evolution model, the thermal structure is a function of the mass accretion rate (M_{\odot}) corresponding to the mass flow toward the Sun. Higher accretion rates (10^{-5} to $10^{-6} M_{\odot}/\text{yr}$), corresponding to a younger, dustier and more massive disk, would result in a very hot disk, enough to vaporize all but the most refractory materials within few AU of the Sun (Boss, 1993; Bell et al., 1997, 1999; Bell, 1999). It is difficult to precisely estimate the time period over which T-Tauri disks cool from these hot states, but several arguments support the possibility that the mass accretion rate declined drastically in less than 10^5 yr (Humayun and Cassen, 2000). Hartmann et al. (1998) observed 56 class II T-Tauri stars and found that 44 of them have a mass accretion rate between 10^{-7} and $10^{-9} M_{\odot}/\text{yr}$ in the time interval of 3.10^5 to 3.10^6 yr. These models and observations suggest that the hot phase of the solar nebula lasted only for 10^5 years, representing only a short fraction of the solar nebula lifetime. Thus, the mass accretion rate in the SN could have decreased very quickly to reach values (10^{-8} to $10^{-9} M_{\odot}/\text{yr}$) corresponding to low temperatures in the range 20 K–60 K at 3 AU (Bell, 1999). Despite discrepancies between theoretical estimates of nebula lifetimes (<1 Ma) and time-scales constrained by isotopic data for meteorites (several Ma), it seems relevant to consider that meteorite aggregation occurred all along the SN evolution, even at low temperature (Podosek and Cassen, 1994).

Such low temperatures are also required to account for the recent discovery of extrasolar giant planets (hot-Jupiters) located close (less than 0.2 AU) to their central star (Collier Cameron, 2002). The occurrence of planets close to their star suggests that the circumstellar disks are cold enough to allow gas accretion near the central star. However, some astrophysical models (Schneider, 1996; Boss, 2002) predict that the formation of hot-Jupiters is unlikely to occur so close to central stars, thus proposing a postformation migration.

Interstellar dense molecular clouds represent another environment where phase Q noble gases could have been trapped.

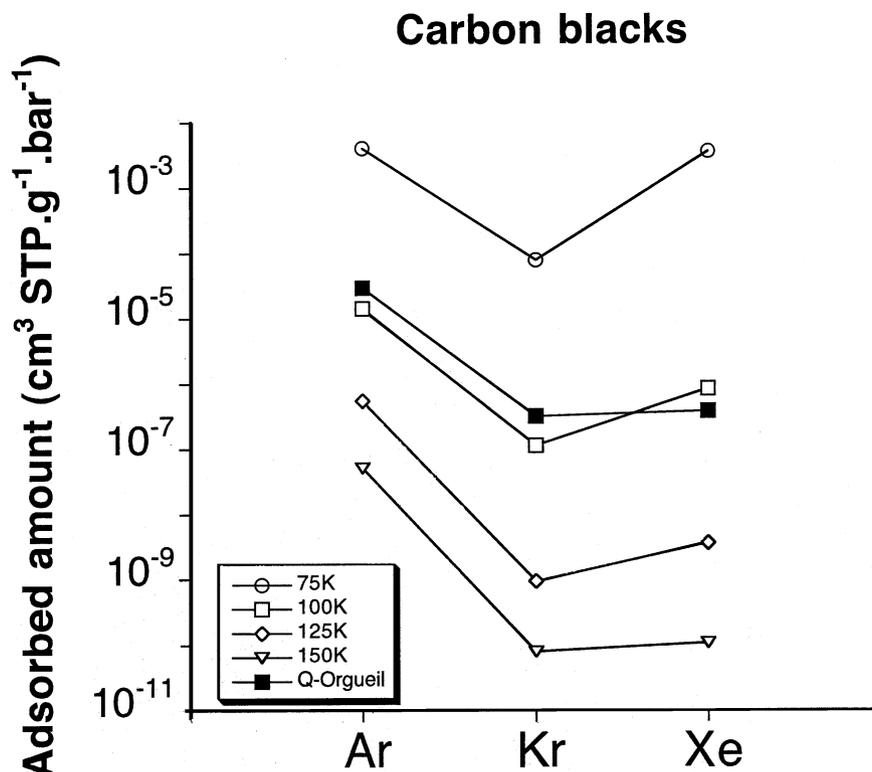


Fig. 9. (a) Elemental fractionation pattern for carbon blacks oxidized by HNO₃ at different temperatures.

With respect to this possibility, phase Q and nanodiamonds in primitive chondrites present a homogeneous distribution on a micron-scale (Huss and Alexander, 1987; Huss et al., 1996; Nakamura et al., 1999a,b; Amari et al., 2001, 2004). These authors have suggested that this distribution could be due to a presolar origin for phase Q and its trapped noble gases. Interstellar molecular clouds could have temperatures typically in the range 10 K–25 K. The lack of information concerning the noble gas partial pressure in the ISM as well as noble gas vapor pressures at very low temperature prevents us from quantitatively investigating noble gas adsorption on organic matter in the ISM. However, the present study documenting high noble gas adsorption at very low pressures and temperatures leaves open the possibility that Q noble gases originated in the ISM, as proposed by Sandford et al. (1998).

5. CONCLUSIONS

The present work provides results of an experiment designed to study adsorption of Ar, Kr, and Xe on materials found in primitive meteorites at pressures relevant to those inferred for the solar nebula. The adsorption efficiency increases from kerogen, carbon blacks, montmorillonite, to ferrihydrite. As most heavy noble gases in primitive meteorites are trapped in carbonaceous carriers, special attention was paid to kerogen and carbon blacks. Type III kerogen, which is a good chemical analog for phase Q (but not for its physical nature), has a low adsorption capacity. In contrast, carbon blacks, which are considered as potential precursors of phase Q (Vis et al., 2002), can adsorb high quantities of

noble gases at low pressure. At 75 K, the noble gas amounts adsorbed on carbon black are up to two orders of magnitude higher than those found in phase Q. This work therefore shows that low-pressure physical adsorption of noble gases can account for the noble gas content observed in meteorites, even if only a few percent of adsorbed gases are irreversibly trapped. Irreversible adsorption could be facilitated by specific nebular conditions such as the occurrence of freshly created surfaces or radiation-induced defects (Bernatowicz et al., 1982; Hohenberg et al., 2002). As a consequence, it will be important to design low-pressure adsorption experiments in the presence of ionizing radiations.

Acknowledgments—Manuel Pelletier is thanked for assistance during sample analysis. We are grateful to Laurent Zimmermann and Pete Burnard for helpful discussions. Frédéric Villiéras is thanked for providing us with carbon black samples. We thank C. M. Hohenberg and two anonymous reviewers for constructive comments and Associate Editor R. Wieler for careful editing. This work was supported by the Programme National de Planétologie (Institut National des Sciences de l'Univers, CNRS). This is CRPG-CNRS contribution 1702.

Associate editor: R. Wieler

REFERENCES

- Amari S., Zaizen S., and Matsuda J. (2001) Search for Q. *Meteorit. Planet. Sci.* **28**, A10–A11.
- Amari S., Zaizen S., and Matsuda J. (2004) An attempt to separate Q from the Allende meteorite by physical methods. *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**, 4665–4667.

- Anders E. and Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197–214.
- Anders E. and Zinner E. (1993) Interstellar grains in primitive meteorites: Diamond, silicon carbide and graphite. *Meteoritics* **28**, 490–514.
- Bell K. R., Cassen P., Klahr H. H., and Henning T. (1997) The structure and appearance of protostellar accretion disks: Limits on disk flaring. *Astrophys. J.* **486**, 372–387.
- Bell K. R. (1999) Reprocessing in luminous disks. *Astrophys. J.* **526**, 411–434.
- Bell K. R., Cassen P., Wasson J. T. and Woolum D. S. (1999) The FU Orionis phenomenon and solar nebula material. In *Protostars and Planets IV* (eds. V. Manning, A. P. Boss and S. Russell), pp. 897–926. University of Arizona, Tucson, AZ.
- Bernatowicz T. J., Kramer F. E., Podosek F. A., and Honda M. (1982) Adsorption and excess fission Xe: Adsorption of Xe on vacuum crushed minerals. *J. Geophys. Res.* **87**, A465–A476.
- Boss A. P. (1993) Evolution of the solar nebula. II. Thermal structure during nebula formation. *Astrophys. J.* **417**, 351–367.
- Boss A. P. Stellar metallicity and the formation of extrasolar gas giant planets. *Astrophys. J.* **567** (2), L149–L153, 2002.
- Brunauer S., Emmet P. H., and Teller E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319.
- Busemann H. and Eugster O. (2002) The trapped noble gas component in achondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 1865–1891.
- Busemann H., Baur H., and Wieler R. (2000) Primordial noble gases in 'phase Q' in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed-system etching. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 949–973.
- Cameron A. G. W. (1995) The first ten million years in the solar nebula. *Meteoritics* **30**, 133–161.
- Cassen P. (1994) Utilitarian models of the solar nebula. *Icarus* **112**, 405–429.
- Collier Cameron A. (2002) Extrasolar planets: What are hot Jupiters made of? *Astro. Geoph.* **43** (4), 421–425.
- Cornell R. M. and Schwertmann U. (1996) *The Iron Oxides*. VCH Verlag, Weinheim. 570 pp.
- De Boer J. H., Lippens B. C., Linsen B. G., Brokhoff J. C. P., Van der Heuvel A., and Osinga T. J. (1966) The t-curve of multimolecular N₂ adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.* **23**, 577–599.
- Dubrulle B., Morfill G., and Sterzik M. (1995) The dust subdisk in the protoplanetary nebula. *Icarus* **114**, 237–246.
- Dusham S. and Lafferty J. M. (1962) *Scientific Foundation of Vacuum Technique*, 2nd ed. Wiley. 806 pp.
- Ehrenfreund P., Robert F., d'Hendecourt L., and Behar F. (1991) Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at 3.4 μm. *Astron. Astrophys.* **252**, 712–717.
- Fanale F. P. and Cannon W. A. (1972) Origin of planetary primordial rare gas: The possible role of adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 319–328.
- Frick U. (1979) Noble gas fractionation during synthesis of carbonaceous matter. *Lunar and Planet. Sci. X*. Lunar Planet. Inst., Houston (abstr.).
- Gardinier A., Derenne S., Robert F., Behar F., Largeau C., and Maquet J. (2000) Solide state CP/MAS ¹³C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchinson meteorites: Quantitative study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 9–21.
- Garrison D. H., Olinger C. T., Hohenberg C. M., and Caffee M. W. (1987) Noble gases in grain-size separates from Pesyanoe; a study in anomalous acquisition of terrestrial xenon. *Lunar and Planet. Sci. XIX*. Lunar Planet. Inst., Houston (abstr.).
- Gregg S. J. and Sing K. S. W. (1982) *Adsorption, Surface Area and Porosity* 2nd ed Academic Press, London.
- Hartmann L., Calvet N., Gulbring E., and D'Alessio P. (1998) Accretion and the evolution of T-Tauri disks. *Astrophys. J.* **495**, 385–400.
- Hofmann A., Pelletier M., Michot L., Stradner A., Schurtenberger P., and Kretzschmar R. (2004) Characterization of the pores in hydrous ferric oxyde aggregates formed by freezing and thawing. *J. Colloid Interf. Sci.* **271**, 163–173.
- Hohenberg C. M., Thonnard N., and Meshik A. (2002) Active capture and anomalous adsorption: New mechanisms for the incorporation of heavy noble gases. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 257–267.
- Humayun M. and Cassen P. (2000) Processes determining the volatile abundances of the meteorites and terrestrial planets. In *Origin of Earth and Moon* (eds. R. M. Canup and K. Righter), pp. 3–23. University of Arizona Press, Tucson, AZ.
- Huss G. R. and Alexander E. C. Jr. (1987) On the pre-solar origin of the normal planetary noble gas component in meteorites. *J. Geophys. Res.* **92**, (Suppl.) E710–E716.
- Huss G. R., Lewis R. S., and Hemkin S. (1996) The "normal planetary" noble gas component in primitive chondrites: Compositions, carrier and metamorphic history. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3311–3340.
- Lewis R. S., Snivasan B., and Anders E. (1975) Host phase of a strange xenon component in Allende. *Science* **190**, 1251–1262.
- Lewis R. S., Ming T., Wacker J. F., Anders E., and Steel E. (1987) Interstellar diamonds in meteorites. *Nature* **326**, 160–162.
- Liang L. Y., Hofmann A., and Gu B. H. (2000) Ligand-induced dissolution and release of ferrihydrite colloids. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 2027–2037.
- McClellan A. L. and Harnsberger H. F. (1967) Cross-sectional areas of molecules adsorbed on solid surface. *J. Colloid Interf. Sci.* **23**, 577–599.
- Michot L., François M., and Case J. M. (1990) Surface heterogeneity studied by a quasi-equilibrium adsorption device. *Langmuir* **6**, 647–653.
- Michot L. J., Villiéras F., Lambert J. F., Bergaoui L., Grillet Y., and Robert J. L. (1998) Surface heterogeneity of micropores in pillared clays: The limit of classical pore-filling mechanisms. *J. Phys. Chem. B* **102**, 3466–3476.
- Michot L. J. and Villiéras F. (2002) Assessments of surface energetic heterogeneity of synthetic of Na saponite: The role of layer charge. *Clay Minerals* **37**, 39–57.
- Nakamura T., Nagao K., Metzler K., and Takaoka N. (1999a) Heterogeneous distribution of solar and cosmogenic noble gases in CM chondrites and implications for the formation of CM parent bodies. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 257–273.
- Nakamura T., Nagao K., and Takaoka N. (1999b) Microdistribution of primordial noble gases in CM chondrites determined by in situ laser microprobe analysis: Decipherment of nebular processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 241–255.
- Nichols R. H. Jr., Nuth J. A. III, Hohenberg C. M., Olinger C. T., and Moore M. H. (1992) Trapping of noble gases in proton-irradiated silicates smokes. *Meteoritics* **27**, 555–559.
- Niederman S. and Eugster O. (1992) Noble gases in lunar anorthositic rocks 60018 and 65315: Acquisition of terrestrial krypton and xenon indicating an irreversible adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 493–509.
- Niemeyer S. and Marti K. (1981) Noble gas trapping by laboratory carbon condensates. *Proc. Lunar Planet. Sci.* **12B**, 1177–1188.
- Nittler L. R. (2003) Presolar stardust in meteorites: Recent advances and scientific frontiers. *Earth Planet. Sci. Lett.* **6540**, 1–15.
- Ott U., Mack R., and Chang S. (1981) Noble-gas-rich separates from the Allende meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1751–1788.
- Ozima M. and Podosek F. A. (2002) *Noble Gas Geochemistry*. Cambridge Univ. Press, Cambridge, U.K. 286 pp.
- Ozima M., Wieler R., Marty B., and Podosek A. (1998) Comparative studies of solar, Q-gases and terrestrial noble gases and implications on the evolution of the solar nebula. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 301–314.
- Pepin R. O. (1991) On the origin and early evolution of terrestrial planet atmospheres and meteoritic volatiles. *Icarus* **92**, 2–79.
- Pepin R. O. (2003) On noble gas processing in the solar accretion disk. *Space Sci. Rev.* **106**, 211–230.
- Podosek F. A., Bernatowicz T. J., and Kramer F. E. (1981) Adsorption of xenon and krypton on shales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 2401–2415.
- Podosek F. A. and Cassen P. (1994) Theoretical, observational and isotopic estimates of the lifetime of the solar nebula. *Meteoritics* **29**, 6–25.
- Remusat L., Derenne S., and Robert F. (2003) Conventional and TMAH assisted pyrolysis on the insoluble organic matter of Orgueil and Murchison. *Lunar and Planet. Sci. XXXIV*. Lunar Planet. Inst., Houston. #1230 (abstr.).

- Robert F. (2002) Water and organic D/H ratios in the solar system: A record of an early irradiation of the nebula? *Planet. Space Sci.* **50**, 1227–1234.
- Sandford S. A., Bernstein M. P., and Swindle T. D. (1998) The trapping of noble gases by the irradiation and warming of interstellar analogs. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, A135.
- Scherer P., Loeken T., and Schultz L. (1996) Changes in the noble gas pattern of hot desert meteorites caused by weathering: Correlation with terrestrial age and weathering grade. *Lunar and Planet. Sci. XXVII*. Lunar Planet. Inst., Houston. (abstr.).
- Schneider D. (1996) Hot Jupiters. Why do some giant planets hug their stars? *Scientific American* **275** (5), 14–15.
- Sosa R. C., Masy D., and Rouxhet P. G. (1993) Influence of surface properties of carbon black on the activity of adsorbed catalase. *Carbon* **32** (7), 1369–1375.
- Sosa R. C., Parton R. F., Neys P. E., Lardinois O., Jacobs P. A., and Rouxhet P. G. (1996) Surface modification of carbon black by oxidation and its influence on the activity of immobilized catalase and iron-phthalocyanines. *J. Mol. Cata. A: Chemical* **110**, 141–151.
- Srinivasan B., Lewis R. S., and Anders E. (1978) Noble gases in the Allende and Abee meteorites and a gas-rich mineral fraction: Investigation by stepwise heating. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 183–198.
- Suzuki K. and Matsuda J.-I. (1990) Noble gases in the amorphous carbon synthesized by glow-discharge CVD. *Lunar and Planet. Sci. XXI*. Lunar Planet. Inst., Houston. (abstr.).
- Takaishi M. and Sensui J. (1963) Corrections for thermal transpiration. *Tr. Farad. Soc.* **59**, 2503–2515.
- Verchovsky A. B., Sephton M. A., Wrigth I. P., and Pillinger C. T. (2002) Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion. *Earth Planet. Sci. Lett.* **199**, 243–255.
- Villiéras F., Cases J. M., François M., Michot L. J., and Thomas F. (1992) Texture and surface energetic heterogeneity of solids from modeling of low pressure gas adsorption isotherms. *Langmuir* **8**, 1789–1795.
- Villiéras F., Michot L. J., Cases J. M., Berend I., Bardot F., François M., Gérard G. and Yvon J. (1996) Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals. In *Equilibria and Dynamics of Gas Adsorption on Heterogeneous Solid Surfaces* (eds. W. Rudzinsky, W. A. Steele and G. Zgrablich), pp. 573–623. Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam.
- Villiéras F., Michot L. J., Bardot F., Cases J. M., François M., and Rudzinsky W. (1997) An improved derivative isotherm summation method to study surface heterogeneity of clay minerals. *Langmuir* **13**, 1104–1117.
- Villiéras F., Michot L. J., Bernaby E., Chamerois M., Legens C., Gérard G., and Cases J. M. (1999) High resolution gas adsorption study on mineral surfaces: Assessment of surface heterogeneity of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces* **146**, 163–174.
- Vis R. D., Mrowiec A., Kooyman P. J., Matsubara K., and Heymann D. (2002) Microscopic search for the carrier phase Q of the trapped planetary noble gases in Allende, Leoville and Vigarano. *Meteorit. Planet. Sci.* **37**, 1391–1399.
- Wacker J. F. (1989) Laboratory simulation of meteoritic noble gases. III. Sorption of neon, argon, krypton and xenon on carbon: Elemental fractionation. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 1421–1433.
- Wacker J. F., Zadnik M. G., and Anders E. (1985) Laboratory simulation of meteoritic noble gases. I. Sorption of xenon on carbon: Trapping experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1035–1048.
- Wieler R., Anders E., Baur H., Lewis R. S., and Signer P. (1991) Noble gases in 'phase Q': Closed-system etching of an Allende residue. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 1709–1722.
- Wieler R., Anders E., Baur H., Lewis R. S., and Signer P. (1992) Characterisation of Q-gases and other noble gas components in the Murchinson meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 2907–2921.
- Wieler R. (2002) Noble gases in the solar system. *Rev. Mineral. Geochem.* **47**, 21–70.
- Wood J. A. and Morfill G. E. (1988) A review of solar nebula models. In *Meteorites and the Early Solar System* (eds. J. F. Kerridge and M. S. Matthews), pp 329–347. University of Arizona Press, Tucson, AZ.
- Woolum D. S. and Cassen P. (1999) Astronomical constraints on nebular temperatures: Implications for planetesimal formation. *Meteorit. Planet. Sci.* **34** (6), 897–907.
- Yang J., Lewis R. S., and Anders E. (1982) Sorption of noble gases by solids, with reference to meteorites. I. Magnetite and carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 841–860.
- Yang J. and Anders E. (1982a) Sorption of noble gases by solids, with reference to meteorites. II. Chromite and carbon. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 861–875.
- Yang J. and Anders E. (1982b) Sorption of noble gases by solids, with reference to meteorites. III. Sulfides, spinels and other substances; on the origin of planetary gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 877–892.
- Zadnik M. G., Wacker J. F., and Lewis R. S. (1985) Laboratory simulation of meteoritic noble gases. II. Sorption of xenon on carbon: Etching and heating experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1049–1059.
- Zinner E. (1998) Stellar nucleosynthesis and the isotopic composition of presolar grains from primitive meteorites. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **26**, 147–188.

ELECTRONIC ANNEX

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.gca.2004.09.016.

II- Adsorption isotopique par distillation de Rayleigh

II-1 Introduction

Ozima *et al.* (1998) ont effectué une synthèse des rapports élémentaires et isotopiques des gaz rares P1 et solaires disponibles dans la littérature. La similitude remarquable des compositions élémentaires et isotopiques des gaz rares P1, déterminées dans différentes météorites, ont amené ces auteurs à considérer ces gaz comme un composant unique (Ott *et al.*, 1985; Wieler, 1994; Huss *et al.*, 1996; Busemann *et al.*, 1997). Ils proposent que les gaz rares P1 dérivent de la composante solaire par un processus indépendant de l'incorporation dans les corps parents et lié à la masse comme dans le cadre d'une distillation de Rayleigh (dans la phase gazeuse protosolaire). Le formalisme mathématique proposé par Rayleigh (1896) pour le fractionnement entre composants s'échappant d'un réservoir peut être adapté pour les systèmes en équilibre thermodynamique. Dans ce cas, il est possible d'obtenir une relation entre la masse et les compositions isotopiques :

$$\text{Log} \left[\frac{\left(\frac{n_k}{n_j} \right)_Q}{\left(\frac{n_k}{n_j} \right)_{SW}} \right] = \left[\left(\frac{m_{He}}{m_k} \right)^{1/2} - \left(\frac{m_{He}}{m_j} \right)^{1/2} \right] \times \text{Log}(F_{He})$$

où n_i est la quantité du gaz rare considéré, m_i est la masse du gaz rare considéré et F_{He} est la fraction restante d'hélium dans un système donné. Dans le modèle d'Ozima *et al.* (1998) l'hélium 4 est pris comme gaz rare de référence et les compositions isotopiques sont représentées avec le même facteur de réduction que l'hélium. La figure III-11 montre que les rapports isotopiques calculés s'accordent relativement bien le long d'une ligne. Ce résultat suggère que les gaz rares P1 peuvent être reliés à la composante solaire par un processus de distillation de Rayleigh avec un facteur d'appauvrissement de l'hélium dans le système d'environ 10^{-3} .

Bien qu'il n'existe pas de modèle d'évolution de la nébuleuse solaire impliquant une distillation de Rayleigh, j'ai tout de même décidé de tester ce modèle. En effet, dans le cadre des mécanismes d'adsorption, un phénomène de distillation de Rayleigh est envisageable dans lequel les gaz rares P1 représenteraient un résidu fractionné d'éléments volatils piégés à partir

de la nébuleuse. Si l'adsorption à l'équilibre est supposée ne pas induire de fractionnement isotopique mesurable (Bernatowicz & Podosek, 1986), un mécanisme de distillation de Rayleigh peut permettre d'amplifier un éventuel fractionnement isotopique.

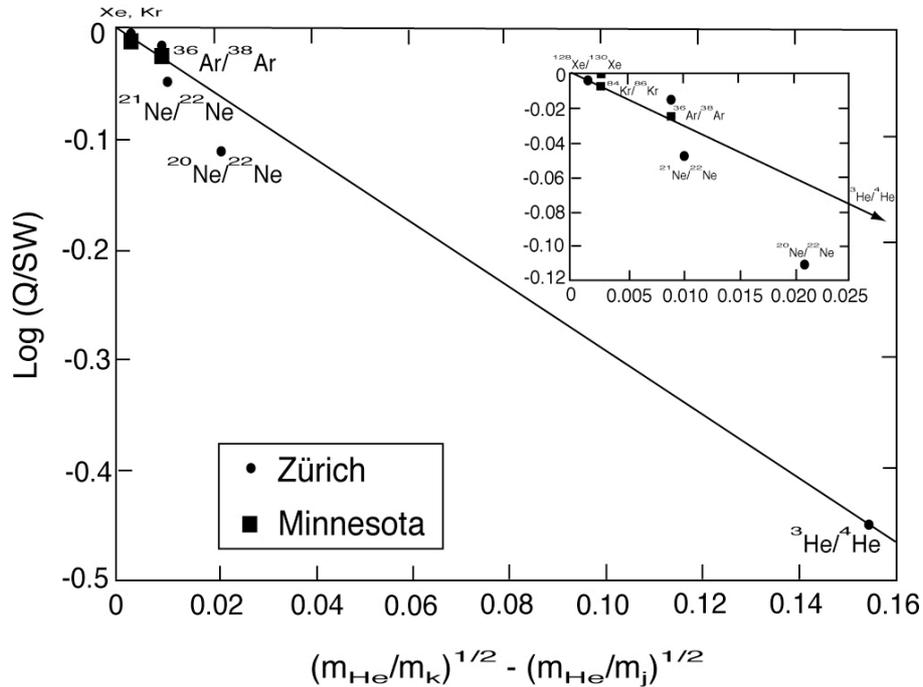


Fig. III-2 : Rapport logarithmique des rapports isotopiques des gaz rares P1 par rapport aux gaz rares solaires. Ils sont reportés en fonction de $(m_{\text{He}}/m_k)^{1/2} - (m_{\text{He}}/m_j)^{1/2}$ avec m la masse et j et k indiquant les gaz rares considérés. ^4He est pris comme gaz de référence et les rapports isotopiques sont représentés avec le même facteur de réduction que l'hélium.

II-2 Protocole expérimental

Afin de tester le modèle proposé par Ozima *et al.* (1998), j'ai développé au CRPG une expérience visant à quantifier un éventuel fractionnement isotopique du xénon induit par adsorption (Fig III-12 et III-13). Il est constitué d'un volume en acier inoxydable électropoli de 10 litres (vol. A; Fig. III-12) connecté à un doigt en quartz de 3 cm³ dans lequel est placé l'échantillon étudié (Vol B, Fig. III-12). Les deux volumes sont isolés l'un de l'autre par une vanne pneumatique (vanne 2, Fig. III-12) et sont connectés à deux pompes turbomoléculaires afin d'atteindre l'ultravide nécessaire pour la réalisation des analyses (Fig. III-12). La vanne 1 est fermée afin d'isoler le volume A du volume B. La volume A est mis en condition statique et du xénon est introduit dans ce volume depuis une bouteille (Fig. III-12). La pression généralement introduite est de l'ordre de 0.1 mbar de xénon pur. Ce gaz est pompé pour atteindre une pression de xénon d'environ $5 \cdot 10^{-5}$ mbar.

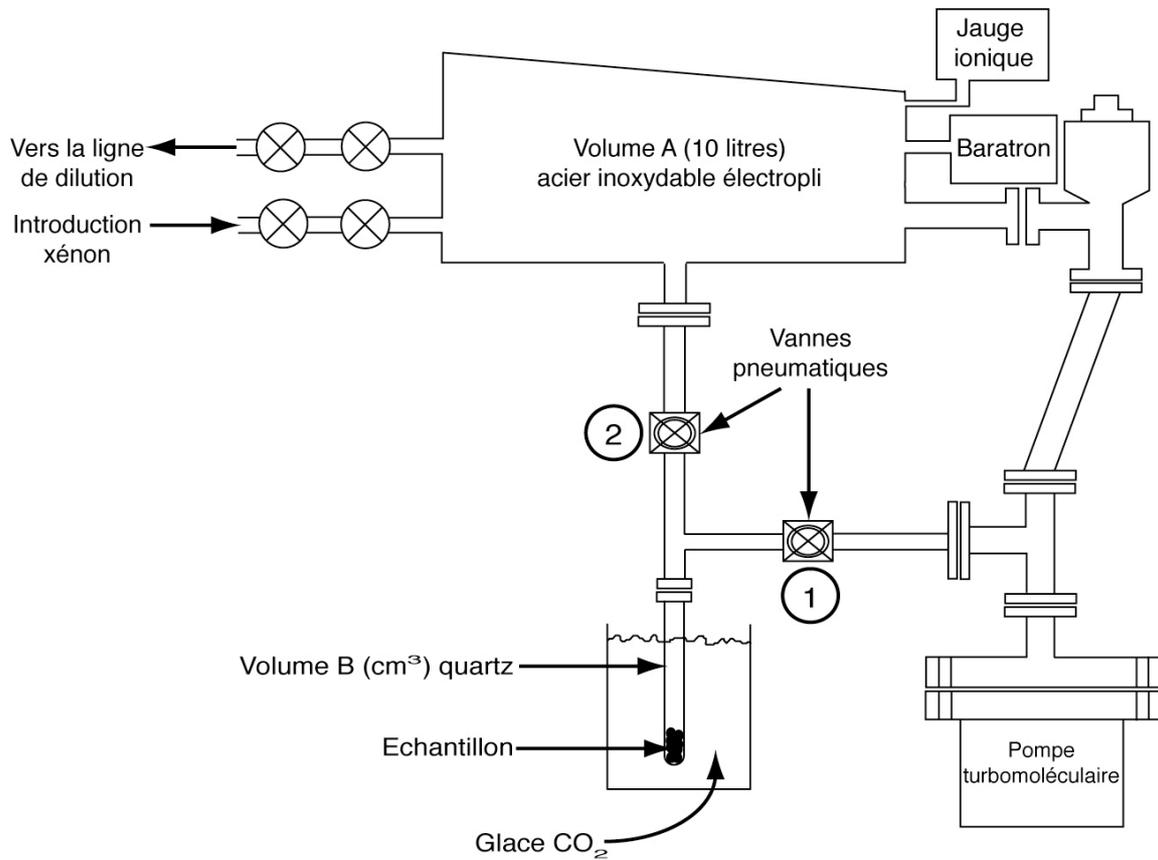


Fig. III-3 : Schéma de l'appareillage développé afin d'amplifier par distillation de Rayleigh un éventuel fractionnement isotopique induit par les phénomènes d'adsorption



Fig. III-4 : photo de l'appareillage développé au CRPG

Un aliquote est prélevé entre deux vannes ultrarapides puis dilué dans une pré-ligne gaz rares (Fig. III-14), développée au CRPG dans le cadre de cette thèse, afin d'atteindre des pressions compatibles avec l'introduction dans la ligne de purification. Le xénon est purifié par le biais de getter (mousse de titane) opérant à 700°C et à température ambiante pendant 10 minutes. Il est ensuite introduit dans le spectromètre de masse afin de déterminer son abondance et sa composition isotopique. Cette procédure est répétée trois fois pour s'assurer de l'homogénéité de la composition isotopique du xénon présent dans le volume A.

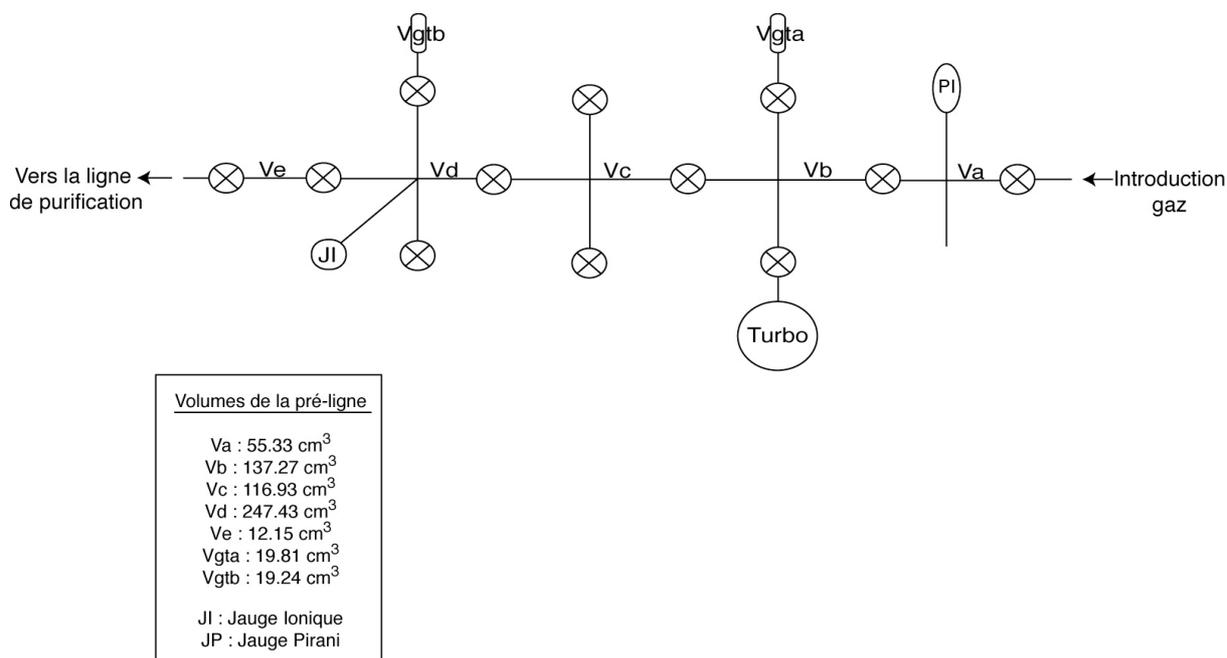


Fig. III-5 : Schéma de la ligne de pré-dilution utilisée afin de diluer les quantités de xénon introduites dans le volume A.

L'expérience consiste à effectuer des cycles d'adsorption, par la mise en contact du xénon présent dans le volume A avec l'échantillon. Les vannes pneumatiques ont été automatisées grâce à un programme LABVIEW qui permet de contrôler le temps d'équilibre et de pompage. L'échantillon est placé dans un bain de glace de CO₂ (196 K). Un cycle d'adsorption est résumé dans la figure III-15. L'opération est répétée plusieurs fois afin d'adsorber une très forte quantité de xénon et ainsi se situer dans des conditions proches d'une distillation de Rayleigh. J'ai effectué des expériences sur du kérogène terrestre de type III considéré comme étant le meilleur analogue chimique de la phase Q (Gardinier *et al.*, 2000) ainsi que sur une argile synthétique, la montmorillonite, présente dans la météorite d'Orgueil. Les cycles d'adsorption ont été effectués à une température de 196 K pour le kérogène, et de

273 K pour la montmorillonite. Suivant la surface spécifique des échantillons et les températures des expériences, j'ai effectué entre 16 et 200 cycles d'adsorption afin que plus de 99 % du xénon soit adsorbé. La composition isotopique du volume A est régulièrement mesurée suivant la même procédure que décrit précédemment. Si un fractionnement isotopique est induit par l'adsorption, il doit être visible dans l'évolution de la composition isotopique du xénon présent dans volume A. En effet, le volume mort situé dans le volume B et pompé à chaque cycle ne représente jamais plus de 0.03% des quantités adsorbées et n'a donc que peu d'influence sur les expériences.

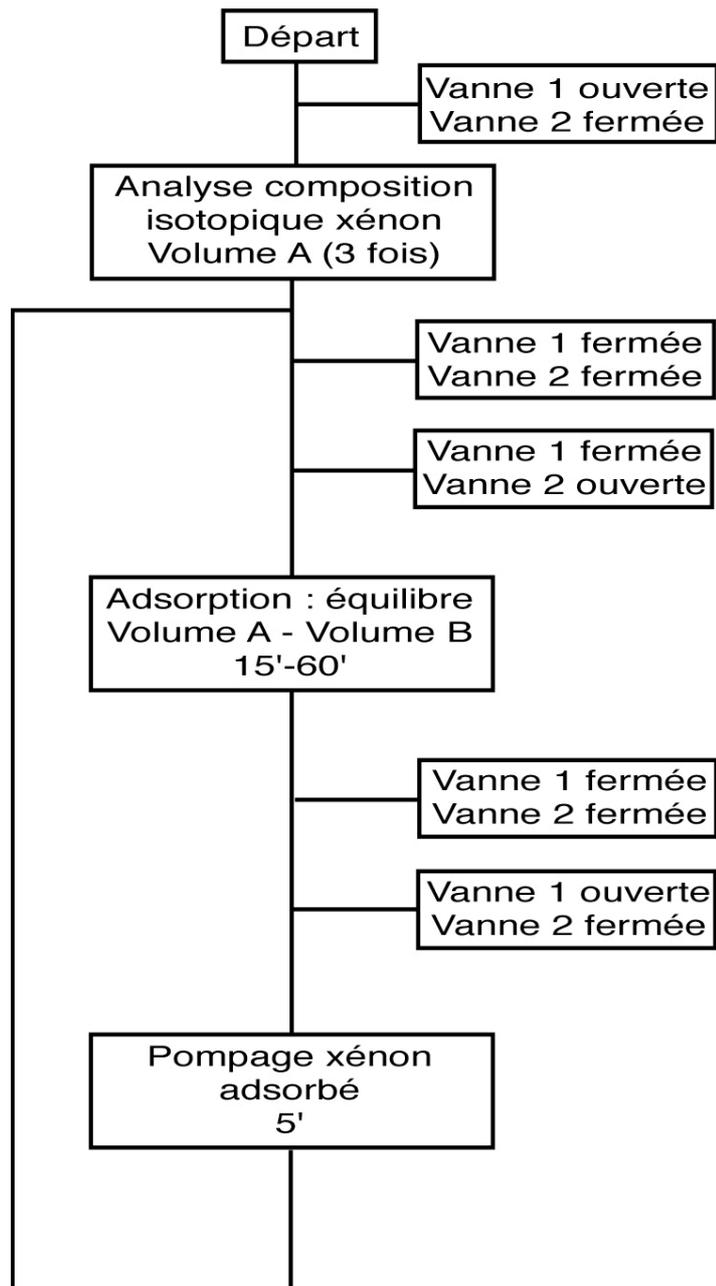


Fig. III-6 : Déroulement d'un cycle d'adsorption isotopique. La composition isotopique du volume A est mesurée régulièrement au cours de l'expérience en fonction du nombre de cycles nécessaires pour adsorber plus de 99 % du xénon.

II-3 Résultats

Kérogène : La surface spécifique de l'échantillon est relativement faible ($4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, cf I-2, ce chapitre), ce qui m'a amené à effectuer les expériences à une température de 196 K. Les quantités adsorbées sont relativement importantes et ce, dès les premiers cycles d'adsorption (e.g., 50% du xénon adsorbé après trois cycles, Fig. III-16).

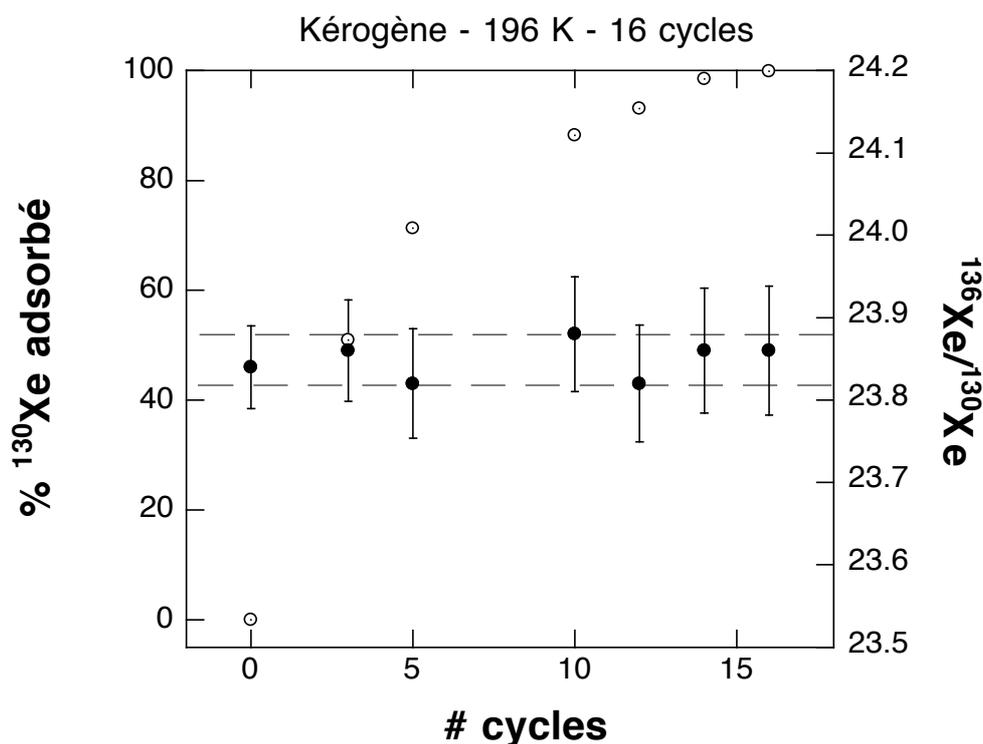


Fig. III-7 : Evolution de la quantité de ^{130}Xe adsorbé et du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction du nombre de cycles effectués sur du kérogène. Le temps d'adsorption est de 15 min et celui de pompage de 5 min.

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du nombre de cycles présente une relation logarithmique jusqu'à ce que plus de 99 % du xénon ait été adsorbé au bout de 16 cycles. Cette évolution est liée à la baisse de l'abondance du xénon au fur et à mesure de l'expérience, les quantités adsorbées étant fonction de celles présentes dans le volume A. La composition isotopique du xénon, mesurée régulièrement, ne présente aucune variation significative (Fig. III-16, table III-5). Les durées d'équilibre et de pompage ont été ajustées afin de tester leur influence sur l'évolution des rapports isotopiques. Cependant, aucune variation significative n'a pu être mise en évidence. Il est possible que la faible surface spécifique ainsi que la structure non microporeuse du kérogène puissent influencer un éventuel fractionnement

isotopique. En effet, il est généralement admis que la présence de micropores ($< 20 \text{ \AA}$) peut induire un fractionnement isotopique et un piégeage important par des effets de "goulot d'étranglement" (Waker *et al.*, 1985, Zadnik *et al.*, 1985, Waker, 1989). Il est possible cependant de déterminer le coefficient de fractionnement maximal pour l'adsorption à partir de ces données. Dans le cas d'une distillation de Rayleigh, l'évolution du rapport isotopique est liée à la fraction de gaz restant dans le système par l'équation suivante :

$$\frac{R_{Fin}}{R_{Ini}} = f^{\alpha-1}$$

où R_{Ini} correspond au rapport isotopique de départ, R_{Fin} est le rapport isotopique final (dans ce cas, il correspond au rapport isotopique mesuré après 3, 5, 10, 12, 14 et 16 cycles d'adsorption), f correspond à la fraction de xénon restant dans le système et α représente le coefficient de fractionnement (Fig. III-17). La pente obtenue permet de déterminer un coefficient de fractionnement maximal de $0.3 \text{ ‰} \pm 6.9 \text{ ‰}$ (2σ), impossible à détecter avec les précisions atteintes en géochimie des gaz rares.

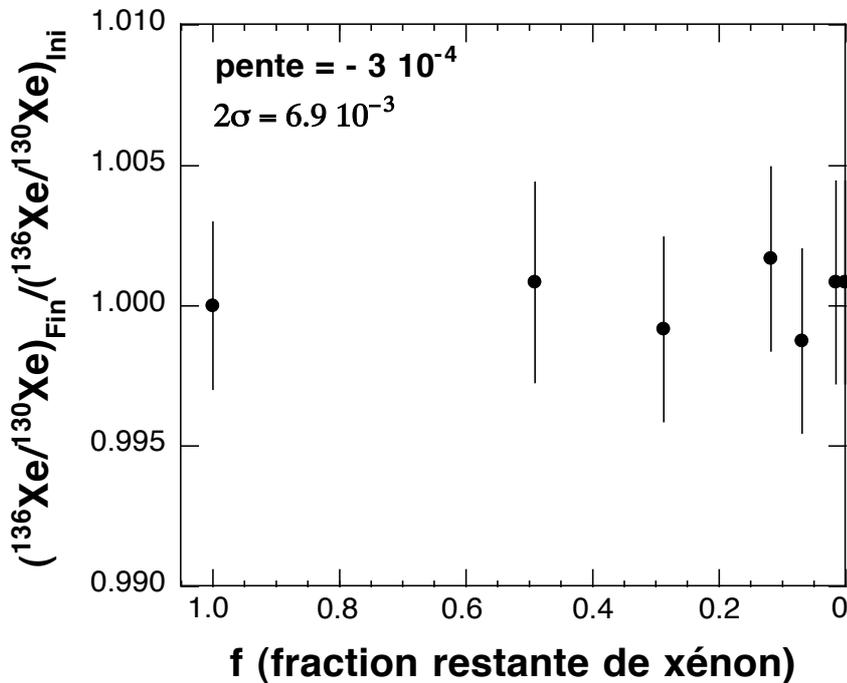


Fig. III-8 : Evolution du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction de la quantité de xénon restant dans le système. La pente permet de déterminer le coefficient de fractionnement minimal pour l'adsorption de xénon sur du kérogène.

# Cycles	moles ^{130}Xe	% adsorbé	$^{124}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$
0	$1.12 \cdot 10^{-9}$	0	0.215 ± 0.002	0.208 ± 0.002	4.543 ± 0.006	63.54 ± 0.02	52.62 ± 0.03	67.79 ± 0.02	27.13 ± 0.04	23.84 ± 0.05
3	$5.49 \cdot 10^{-10}$	50.92	0.217 ± 0.004	0.209 ± 0.004	4.561 ± 0.008	63.52 ± 0.03	52.81 ± 0.04	67.56 ± 0.03	27.26 ± 0.05	23.86 ± 0.06
5	$3.22 \cdot 10^{-10}$	71.26	0.209 ± 0.004	0.211 ± 0.004	4.582 ± 0.008	63.61 ± 0.03	52.77 ± 0.03	67.81 ± 0.03	27.19 ± 0.06	23.82 ± 0.06
10	$1.32 \cdot 10^{-10}$	88.22	0.213 ± 0.004	0.208 ± 0.004	4.551 ± 0.008	63.73 ± 0.03	52.91 ± 0.03	67.78 ± 0.03	27.09 ± 0.06	23.88 ± 0.06
12	$7.71 \cdot 10^{-11}$	93.11	0.217 ± 0.004	0.213 ± 0.005	4.536 ± 0.009	63.42 ± 0.03	52.73 ± 0.03	67.70 ± 0.03	27.17 ± 0.06	23.81 ± 0.06
14	$1.73 \cdot 10^{-11}$	98.45	0.214 ± 0.005	0.209 ± 0.005	4.516 ± 0.009	63.59 ± 0.03	52.84 ± 0.04	67.65 ± 0.03	27.22 ± 0.06	23.86 ± 0.07
16	$1.04 \cdot 10^{-12}$	99.9	0.211 ± 0.005	0.212 ± 0.005	4.584 ± 0.009	63.74 ± 0.04	52.66 ± 0.04	67.59 ± 0.04	27.06 ± 0.06	23.86 ± 0.07

Table III-1 : Kérogène. Evolution de la quantité de ^{130}Xe adsorbé et des rapports isotopiques du xénon en fonction du nombre de cycles d'adsorption effectués (rapport isotopique * 10)

Montmorillonite : Afin de tester l'influence de ces paramètres structuraux, j'ai décidé d'effectuer la même expérience sur une argile synthétique, la montmorillonite. En effet, celle-ci présente une surface spécifique plus importante ($80 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) mais surtout une structure riche en micropores pouvant induire un fractionnement isotopique (cf I-2, ce chapitre). Les expériences avec différents temps d'équilibre et de pompage ont été effectués à 273 K. Cette température relativement élevée m'a amené à effectuer 200 cycles avant que plus de 99 % du xénon ait été adsorbé. Cependant l'allure générale de la courbe, quantité adsorbée en fonction du nombre de cycles, reste similaire à celle déterminée pour le kérogène (Fig. III-17). La composition isotopique du xénon ne varie que très peu durant l'expérience (Fig. III-18). Aucune systématique liée aux mécanismes d'adsorption ne peut clairement être mise en évidence et ce malgré la présence de nombreux micropores dans la structure de la montmorillonite. Une fois de plus, j'ai fait varier les temps d'équilibre et de pompage mais aucun fractionnement isotopique mesurable n'a pu être mis en évidence. Le coefficient de fractionnement isotopique maximal pour l'adsorption de xénon sur de la montmorillonite a été déterminé de la même manière que pour le kérogène. Dans ce cas, il correspond à une valeur de $0.2 \text{ ‰} \pm 5.5 \text{ ‰}$ (2σ), également impossible à détecter avec la précision du spectromètre de masse utilisé dans cette étude (Fig. III-19).

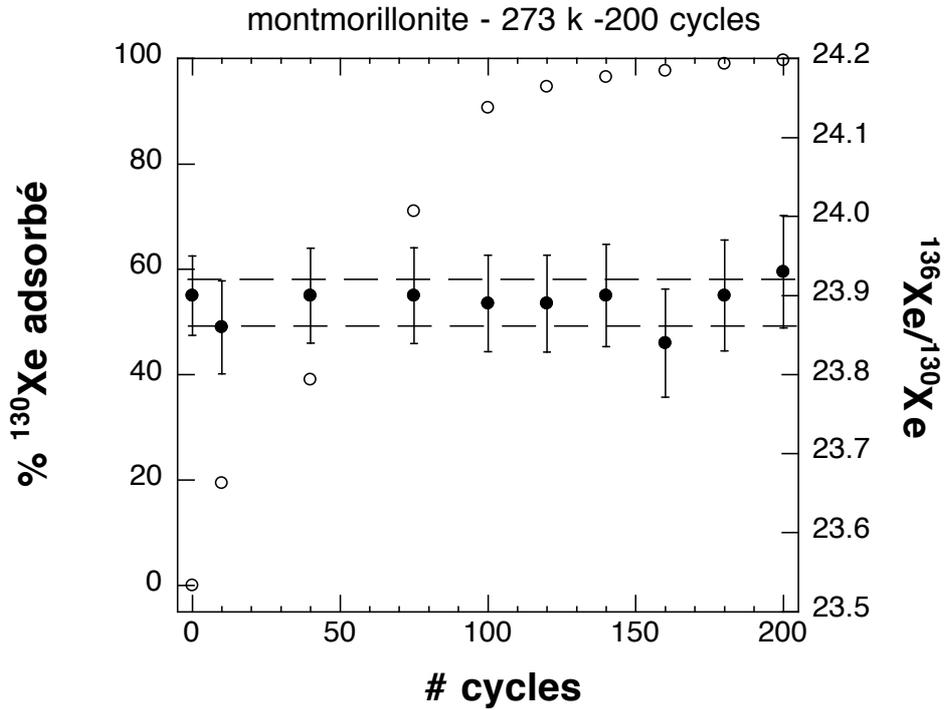


Fig. III-9 : Evolution de la quantité de ^{130}Xe adsorbé et du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction du nombre de cycles effectués sur de la montmorillonite. Le temps d'adsorption est de 15 min et celui de pompage de 5 min.

# Cycles	moles ^{130}Xe	% adsorbé	$^{124}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$
0	$1.23 \cdot 10^{-9}$	0	0.210 ± 0.002	0.201 ± 0.003	4.574 ± 0.006	63.54 ± 0.02	52.74 ± 0.03	67.69 ± 0.02	27.31 ± 0.04	23.90 ± 0.05
10	$9.91 \cdot 10^{-10}$	19.39	0.214 ± 0.004	0.209 ± 0.004	4.570 ± 0.008	63.52 ± 0.03	52.61 ± 0.04	67.81 ± 0.03	27.19 ± 0.05	23.86 ± 0.06
40	$7.49 \cdot 10^{-10}$	39.04	0.217 ± 0.004	0.205 ± 0.004	4.559 ± 0.008	63.61 ± 0.03	52.75 ± 0.03	67.59 ± 0.03	27.30 ± 0.05	23.90 ± 0.06
75	$3.56 \cdot 10^{-10}$	71.01	0.211 ± 0.004	0.223 ± 0.004	4.574 ± 0.008	63.73 ± 0.03	52.61 ± 0.03	67.66 ± 0.03	27.36 ± 0.05	23.90 ± 0.06
100	$1.15 \cdot 10^{-10}$	90.63	0.2215 ± 0.004	0.215 ± 0.004	4.556 ± 0.008	63.42 ± 0.03	52.90 ± 0.03	67.51 ± 0.03	27.37 ± 0.05	23.89 ± 0.06
120	$6.58 \cdot 10^{-11}$	94.65	0.209 ± 0.004	0.207 ± 0.004	4.579 ± 0.008	63.59 ± 0.03	52.59 ± 0.03	67.64 ± 0.03	27.32 ± 0.05	23.89 ± 0.06
140	$4.36 \cdot 10^{-11}$	96.45	0.211 ± 0.004	0.211 ± 0.004	4.553 ± 0.008	63.74 ± 0.03	52.76 ± 0.04	67.56 ± 0.03	27.36 ± 0.05	23.90 ± 0.06
160	$2.89 \cdot 10^{-11}$	97.65	0.207 ± 0.005	0.226 ± 0.005	4.597 ± 0.009	63.74 ± 0.03	52.64 ± 0.04	67.71 ± 0.03	27.31 ± 0.06	23.84 ± 0.06
180	$1.28 \cdot 10^{-11}$	98.96	0.202 ± 0.005	0.214 ± 0.005	4.579 ± 0.009	63.74 ± 0.04	52.81 ± 0.04	67.82 ± 0.04	27.40 ± 0.06	23.90 ± 0.07
200	$4.42 \cdot 10^{-12}$	99.64	0.215 ± 0.005	0.208 ± 0.005	4.582 ± 0.009	63.74 ± 0.04	52.70 ± 0.04	67.74 ± 0.04	27.30 ± 0.06	23.93 ± 0.07

Table III-2 : Evolution de la quantité de ^{130}Xe adsorbé et du rapport isotopique $^{130}\text{Xe}/^{136}\text{Xe}$ en fonction du nombre de cycles effectués sur de la montmorillonite. Le temps d'adsorption est de 15 min et celui de pompage de 5 min.

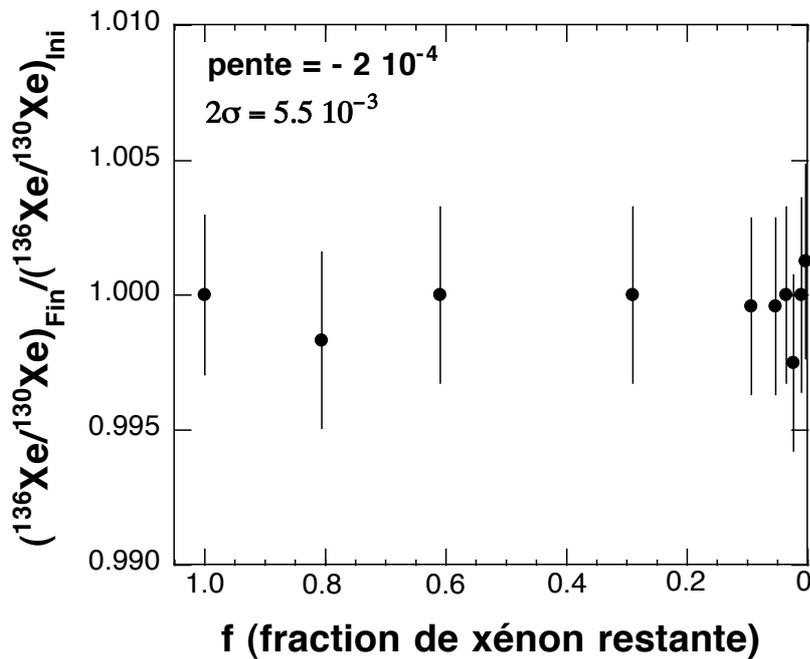


Fig. III-10 : Evolution du rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ en fonction de la quantité de xénon restant dans le système. La pente permet de déterminer le coefficient de fractionnement minimal pour l'adsorption de xénon sur la montmorillonite.

II-4 Conclusions

Si les mécanismes d'adsorption peuvent concentrer une très grande quantité de gaz rares à la surface d'un solide, les expériences montrent qu'ils ne semblent pas induire de fractionnement isotopique décelable même dans le cas d'une distillation de Rayleigh. Ces résultats ont plusieurs implications sur le piégeage des gaz rares dans la matière organique des météorites. Ils ne permettent pas d'écartier la possibilité d'un fractionnement des gaz rares P1 dans la phase gazeuse. Cependant, l'adsorption ne semble pas être le mécanisme physique à l'origine de celui-ci. De plus, les gaz rares sont quasi uniquement localisés dans la matière organique des météorites. Les échantillons minéraux étudiés présentent des capacités d'adsorption très importantes et largement supérieures à ceux déterminés pour différentes matières organiques. Ces résultats impliquent l'absence d'argile et de ferrihydrite dans la nébuleuse protosolaire si les mécanismes d'adsorption sont à l'origine de l'incorporation des gaz rares P1 dans la matière organique des météorites. Ils sont en bon accord avec les calculs

thermodynamiques qui prédisent des taux de formation trop lents pour les silicates hydratés et les oxydes de fer dans la nébuleuse protosolaire (1-10 Ma, Fegkey Jr, 2000).

Il semble donc possible que l'adsorption ait pu jouer un rôle important dans la concentration des gaz rares à la surface des solides organiques dans la nébuleuse. Cependant, il est peu probable qu'elle soit à l'origine de toutes les caractéristiques des gaz rares P1. Outre l'absence de fractionnement isotopique, la très forte rétention des gaz rares observée dans la matière organique insoluble semble difficile à reproduire par un mécanisme d'adsorption. Il est nécessaire de le coupler à un mécanisme supplémentaire comme la diffusion ou la croissance cristalline contemporaine de l'adsorption afin de pouvoir expliquer la relâche des gaz à très haute température par pyrolyse (e.g., 1100°C; Huss *et al.*, 1996).

Chapitre IV

Interlayer trapping of noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites

Yves Marrocchi, Sylvie Derenne, Bernard Marty, and François Robert

Earth and Planetary Science Letters (2005) 236, 569-578



Interlayer trapping of noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites

Yves Marrocchi^{a,*}, Sylvie Derenne^b, Bernard Marty^{a,c}, François Robert^d

^aCentre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques, CNRS UPR 2300, 15 rue Notre-Dame des Pauvres, BP20, 54501 Vandoeuvre lès Nancy Cedex, France

^bLaboratoire de Chimie Bioorganique et Organique Physique, UMR CNRS 7573, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, 11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

^cEcole Nationale Supérieure de Géologie, Rue du Doyen Roubault, BP 40, 54501 Vandoeuvre-Lès-Nancy Cedex, France

^dLaboratoire de Minéralogie, FRE CNRS 32, Muséum National d'Histoire Naturelle, 61 rue Buffon, 75005 Paris, France

Received 5 January 2005; accepted 15 April 2005

Available online 11 July 2005

Editor: K. Farley

Abstract

Noble gases in primitive meteorites are trapped in a residue left after demineralization of bulk meteorite by HF and HCl. Most of the primordial Ar, Kr and Xe and small amounts of He and Ne are removed by oxidation of this acid-resistant residue, e.g. with HNO₃. These gases, referred as P1, are trapped in a poorly characterized, presumably organic, phase labeled phase Q. In order to understand the siting of P1 noble gases, we have performed a solvation experiment on insoluble organic matter of Orgueil (CI). Pyridine was used because it presents an important swelling ratio of about 2 potentially able to change considerably the structure of phase Q without affecting the crystalline structure of nanodiamonds, chromite, spinel and metal alloys present in acid residue.

Heavy noble gases are largely lost upon pyridine treatment at room temperature. However, the elemental pattern of the remaining Ar, Kr and Xe is not different from that of the starting acid residue, showing similar losses of all the heavy noble gases during solvation. Xenon stepwise heating data and deconvolution of different components based on isotopic ratios show that Xe-P1 is mainly affected by loss ($\approx 60\%$), following by Xe-P3 ($\approx 25\%$) and Xe-HL ($\approx 12\%$). The xenon release is maximum at temperatures ≤ 1300 °C ($\approx 70\text{--}80\%$) whereas only 23% is lost at 1600 °C and no further loss occurs at 2100 °C. These results suggest the existence of at least two substructures in phase Q, with Xe-P1 being trapped preferentially in the less retentive phase. As macromolecular organic matter is the only phase of acid residue sensitive to solvation, this study demonstrates the organic nature of phase Q. The behavior of heavy noble gases

* Corresponding author. Present address: Laboratory for Space Sciences and the Physics Department, Washington University, 1 Brookings Drive, St. Louis, MO 63130-4849, USA.

E-mail address: ym@physics.wustl.edu (Y. Marrocchi).

upon pyridine solvation supports interlayer trapping of these elements, probably within organic layers of aromatic moieties linked by short aliphatic chains.

© 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: insoluble organic matter; solvation; pyridine; P1 noble gases; phase Q; interlayer trapping

1. Introduction

Noble gases trapped in primitive meteorites constitute an exceptional set of cosmochemical tracers for understanding the origin and processing of planetary bodies. However, they are mainly hosted by a phase whose precise characterization has resisted decades of investigation. Meteoritic noble gases are mainly hosted by two carbon-rich phases that survive HF/HCl attack of bulk meteorites: nanodiamonds and an enigmatic carbonaceous phase referred to as phase Q [1–6]. Nanodiamonds contain the majority of primordial He and Ne, as well as the so-called Xe-HL, Xe-P3 and Xe-P6 components, and present Te and Pd isotopic anomalies interpreted as due to nucleosynthetic processes in supernovae [6–12]. However, the fact that average C and N isotopic ratios are solar has led some authors to propose that nanodiamonds were formed in the solar system [13]. Phase Q is the carrier of “normal” primordial Ar, Kr and Xe, as revealed by HNO₃ oxidation of HF/HCl residues [1]. Noble gases trapped in phase Q, referred hereafter as P1 following the nomenclature proposed by Huss et al. [7–10], are present in all chondritic classes and probably also in ureilites [14]. Elemental and isotopic compositions of P1 noble gas from different types of meteorites present remarkable similarities [15–17]. These similarities may result from a common process that has shaped the characteristics of P1 noble gases in the early solar system or in the interstellar medium. However, the nature of phase Q and the mechanism(s) at the origin of the trapping of noble gases remain poorly understood. Several mechanisms for trapping P1 noble gases in phase Q have been advocated: adsorption [18–21], active capture [22], condensation [23], diffusion [21], ion implantation onto pre-solar diamonds [24], but none of these can reproduce all the characteristics of P1 noble gases [18–24]. The most widely adopted model is the

“labyrinth” hypothesis in which previously adsorbed noble gases diffuse through a complex network of micropores toward the interior of carbonaceous grains [19].

P1 noble gases are readily released from HF/HCl residues by chemical oxidation (HNO₃) [1,10]. Because HNO₃ etching induces little mass loss of the HF/HCl residue but triggers important degassing of noble gases, it has been proposed that P1 noble gases are located at, or very close to, the surface of carbonaceous grains [19–21]. However, stepped combustion experiments of acid residues have revealed that some carbon, nitrogen, and P1 noble

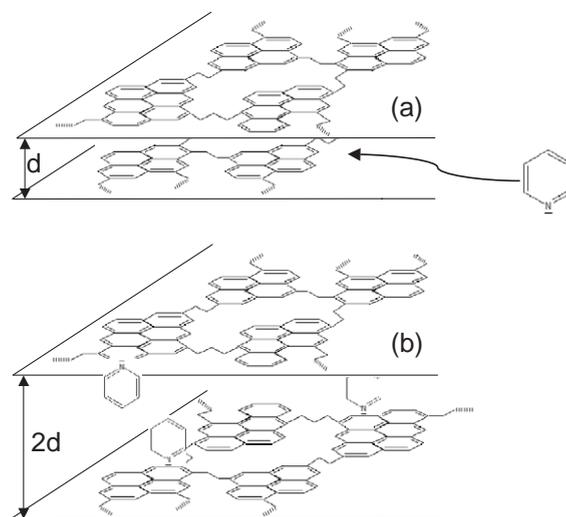


Fig. 1. (a) Schematic view of the insoluble organic matter of primitive meteorites with aromatic moieties linked by short aliphatic chains [30,31]. Pyridine, the solvent used in this study, is also represented. It presents an aromatic structure and a non-bonding electron pair. (b) The introduction of pyridine in acid residue induces solvation process and considerable change in the structure of the macromolecular network. Pyridine makes for the electron-rich sites; probably delocalized π -electron of the aromatic rings, and generates weak interactions with macromolecular network. These interactions induce the swelling of the macromolecular network by a factor of 2 in the case of pyridine.

gases are released over a common temperature range [25]. As carbon and nitrogen are structural constituents of organic macromolecular materials, these results suggest that P1 noble gases are trapped in the volume of the insoluble organic matter (IOM) rather than bound at its surface [25].

Determining the localization of P1 noble gases in phase Q is essential to understanding how these gases were trapped in this phase and may shed light on its nature and origin. In the present study, we report results of solvation experiments carried out on an Orgueil (CI) acid residue. Solvation is the attraction and association of molecules of a solvent with molecules or ions of a solute. They combine to form a compound stabilized by weak interactions. It has been shown that these chemical reactions induce swelling of the organic matter network (Fig. 1) [26–29]. We have chosen pyridine as solvent because it induces an important swelling ratio of about 2 on organic matter, potentially able to change considerably the structure of phase Q. Furthermore, solvation is not supposed to affect the crystalline structure of nanodiamonds. In order to investigate sites of P1 noble gases in phase Q, the release patterns of ^{36}Ar , ^{84}Kr and Xe isotopes were established for splits of the Orgueil acid residue not treated, and treated, with pyridine.

2. Materials and methods

2.1. Preparation of residue

The IOM of Orgueil (CI, obtained from the Museum National d'Histoire Naturelle, Paris) was isolated using as follows [30]. The ground meteorite was first washed using distilled water (reflux for 60 h), stirred in ultrapure acetone for 30 min and then in a mixture of $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ for 2 h (Rathburn, 2/1, v/v). The insoluble fraction was saponified after supernatant elimination with KOH 7% in MeOH (reflux for 6 h) and rinsed with dilute HCl to reach neutrality. The insoluble residue was extracted using a mixture of acetone/ CH_2Cl_2 (1:1, v/v) and submitted to three hydrolyses in HCl 6N (reflux for 6 h), then neutralized and stirred at 80 °C overnight. The residue was finally treated in a HF/HCl mixture (2:1, v/v) at 80 °C for 24 h, washed with

water until neutrality, extracted with CH_2Cl_2 and dried.

2.2. Pyridine solvation

Despite numerous studies aimed at determining the structure of phase Q, its exact nature remains enigmatic. Spectroscopic studies (IR, solid state ^{13}C NMR) have revealed that IOM is a complex macromolecular structure composed of polyaromatic moieties linked by short aliphatic chains [30]. The aromatic moieties are of relatively small size (four to nine rings) [31]. The chemical composition of IOM is comparable to that of terrestrial type III kerogen [18]. This similarity led us to perform a solvation experiment usually used to study terrestrial coals on the HF/HCl residue of Orgueil [26,27]. The acid residue was immersed in pyridine for durations of 1 h (3 aliquots, B–D, Table 1) and 24 h (2 aliquots, E and F, Table 1), respectively. Pyridine was removed using a rotary evaporator during 1 h at 50 °C. This temperature precludes the alteration of the macromolecular network. No weight loss was observed, in good agreement with results reported in the literature [27,29].

2.3. Noble gas analysis

Samples weighing between 0.3 mg and 1 mg were wrapped in Ta foil and loaded in a quartz tube connected to a double furnace extraction system [32]. Samples were degassed for at least 12 h at 100 °C under high vacuum. We performed two kinds of experiments on residues: total gas release and stepwise pyrolysis. Three aliquots of the three residues were analyzed to examine their homogeneity as well as the experimental reproducibility (Table 1). Samples labeled A1, A2 and A3 correspond to the same acid residue analyzed three times. For samples B–F, chemical treatments as well as analyses were performed three times. Total release was performed at 2000 °C using an induction furnace. The temperature was calibrated using an optical pyrometer with a precision of ± 100 °C. Heating experiments were duplicated for each sample in order to check the extraction efficiency. In each case, the amount of gas recovered during the second extraction was less than 0.5% of the total amount of gas. Stepwise pyrolysis was performed in the temperature range

Table 1
 ^{36}Ar , ^{84}Kr and ^{132}Xe concentrations in Orgueil acid residues and pyridine-swollen residues

	Samples	Weight (mg)	^{36}Ar (mol g $^{-1}$)	^{84}Kr (mol g $^{-1}$)	^{132}Xe (mol g $^{-1}$)
Acid residue [10]			1.341×10^{-9}	1.452×10^{-11}	1.748×10^{-11}
Acid residue	A1	0.268	1.348×10^{-9}	1.348×10^{-11}	1.715×10^{-11}
	A2	0.267	1.321×10^{-9}	1.341×10^{-11}	1.742×10^{-11}
	A3	0.247	1.388×10^{-9}	1.376×10^{-11}	1.734×10^{-11}
Mean			1.351×10^{-9}	1.355×10^{-11}	1.730×10^{-11}
Pyridine residue (1 h)	B1	0.379	5.697×10^{-10}	6.465×10^{-10}	7.647×10^{-12}
	B2	0.721	5.839×10^{-10}	5.970×10^{-12}	6.542×10^{-12}
	B3	1.263	5.641×10^{-10}	6.219×10^{-12}	6.811×10^{-12}
Mean			5.726×10^{-10}	6.2186×10^{-12}	7.010×10^{-12}
Pyridine residue (1 h)	C1	0.311	5.843×10^{-10}	6.301×10^{-10}	7.083×10^{-12}
	C2	0.406	5.780×10^{-10}	6.122×10^{-12}	6.990×10^{-12}
	C3	0.473	5.593×10^{-10}	6.431×10^{-12}	6.654×10^{-12}
Mean			5.739×10^{-10}	6.285×10^{-12}	6.909×10^{-12}
Pyridine residue (1 h)	D1	0.865	5.813×10^{-10}	6.249×10^{-10}	6.798×10^{-12}
	D2	0.644	5.734×10^{-10}	6.098×10^{-12}	6.942×10^{-12}
	D3	0.699	5.735×10^{-10}	6.165×10^{-12}	7.041×10^{-12}
Mean			5.760×10^{-10}	6.171×10^{-12}	6.927×10^{-12}
Pyridine residue (24 h)	E1	0.312	5.541×10^{-10}	6.141×10^{-10}	7.000×10^{-12}
	E2	0.421	5.346×10^{-10}	6.124×10^{-12}	6.346×10^{-12}
	E3	0.624	5.621×10^{-10}	6.321×10^{-12}	6.375×10^{-12}
Mean			5.503×10^{-10}	6.192×10^{-12}	6.575×10^{-12}
Pyridine residue (24 h)	F1	0.965	5.549×10^{-10}	6.341×10^{-10}	6.946×10^{-12}
	F2	0.932	5.791×10^{-10}	6.001×10^{-12}	6.916×10^{-12}
	F3	0.651	5.780×10^{-10}	6.090×10^{-12}	6.646×10^{-12}
Mean			5.707×10^{-10}	6.144×10^{-12}	6.836×10^{-12}

200–1000 °C using a doublewalled quartz furnace isolated from the induction furnace by a manual valve. Higher temperatures, in the range 1000–2100 °C, were then achieved using the induction furnace where the sample was transferred under vacuum using a magnet. Temperatures lower than 1000 °C measured with a thermocouple are accurate to within 5 °C. Reactive gases were purified using two Ti–Zr getters operated at 800 °C and at room temperature, respectively, and noble gases were analyzed with a static mass spectrometer. All data have been blank-corrected using hot blanks performed before each total or sequential extraction. Empty Ta foils were run under the same conditions as those containing the samples with no significant increase in blank observed. Sample runs were bracketed by two standards. Standards were reproducible to within about 3% for elemental abundances and better than 1% for Xe isotopic ratios. The listed uncertainties on isotopic ratios (1σ) include blank, standard and sample uncertainties.

3. Results

Noble gas data for HF/HCl and pyridine residues from Orgueil are summarized in Tables 1 and 2 and Figs. 2–4.

3.1. Total release: ^{36}Ar , ^{84}Kr and ^{132}Xe concentrations

The elemental abundances of Ar, Kr and Xe measured in 3 aliquots of the Orgueil acid residue are reproducible and in excellent agreement with those reported in the literature [10] (Table 1). Pyridine-swollen residues obtained after 1 h solvation present lower concentrations than the acid residue (Table 1, Fig. 2). The three different aliquots show good reproducibility in heavy noble gas concentrations, revealing the homogeneity of the solvation process (Table 1). The mean noble gas losses are 57.5% for ^{36}Ar , 54.1% for ^{84}Kr and 59.8% for ^{132}Xe relative to the original acid residue determined in this study (Table 1). These yields are very comparable among the three

Table 2
Xenon isotopic ratios in acid residue and pyridine-swollen residue (Xe isotopic ratio $\times 100$)

Samples	Mass (mg)	Temperature (°C)	^{132}Xe (mol g $^{-1}$)	$^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$
Acid residue	0.334	500	1.739×10^{-12}	0.433 \pm 0.005	0.396 \pm 0.006	8.12 \pm 0.03	104.0 \pm 0.3	16.25 \pm 0.05	80.75 \pm 0.26	37.97 \pm 0.10	31.74 \pm 0.10
		900	2.933×10^{-12}	0.461 \pm 0.004	0.418 \pm 0.004	8.30 \pm 0.03	104.4 \pm 0.3	16.29 \pm 0.05	82.24 \pm 0.26	37.81 \pm 0.10	31.69 \pm 0.10
		1300	8.877×10^{-12}	0.474 \pm 0.002	0.417 \pm 0.002	8.31 \pm 0.02	103.7 \pm 0.3	16.32 \pm 0.05	82.10 \pm 0.25	38.18 \pm 0.09	32.31 \pm 0.09
		1600	3.643×10^{-12}	0.481 \pm 0.004	0.424 \pm 0.004	8.38 \pm 0.02	103.9 \pm 0.3	16.25 \pm 0.05	82.19 \pm 0.26	38.58 \pm 0.09	33.43 \pm 0.09
		2100	5.374×10^{-13}	0.467 \pm 0.010	0.397 \pm 0.011	8.42 \pm 0.05	104.2 \pm 0.4	16.28 \pm 0.07	81.70 \pm 0.28	38.60 \pm 0.11	32.55 \pm 0.11
Total		1.773×10^{-11}	0.469 \pm 0.003	0.416 \pm 0.003	8.31 \pm 0.02	103.9 \pm 0.3	16.29 \pm 0.05	82.00 \pm 0.26	38.28 \pm 0.10	32.39 \pm 0.09	
Pyridine residue	0.389	500	7.709×10^{-13}	0.391 \pm 0.008	0.368 \pm 0.008	7.91 \pm 0.04	103.9 \pm 0.4	16.17 \pm 0.06	81.36 \pm 0.27	38.14 \pm 0.11	31.95 \pm 0.11
		900	8.947×10^{-13}	0.463 \pm 0.007	0.418 \pm 0.008	8.32 \pm 0.04	104.5 \pm 0.3	16.29 \pm 0.06	82.22 \pm 0.27	37.79 \pm 0.11	31.70 \pm 0.11
		1300	1.836×10^{-12}	0.503 \pm 0.005	0.429 \pm 0.006	8.37 \pm 0.03	104.2 \pm 0.3	16.22 \pm 0.05	82.15 \pm 0.26	39.61 \pm 0.10	34.39 \pm 0.10
		1600	2.840×10^{-12}	0.486 \pm 0.004	0.426 \pm 0.005	8.40 \pm 0.03	104.1 \pm 0.3	16.26 \pm 0.05	82.16 \pm 0.26	39.28 \pm 0.09	33.86 \pm 0.10
		2100	5.363×10^{-13}	0.473 \pm 0.010	0.399 \pm 0.011	8.41 \pm 0.05	104.1 \pm 0.4	16.29 \pm 0.07	81.73 \pm 0.28	38.62 \pm 0.11	32.59 \pm 0.11
Total		6.877×10^{-12}	0.476 \pm 0.006	0.417 \pm 0.006	8.33 \pm 0.03	104.2 \pm 0.3	16.25 \pm 0.06	82.04 \pm 0.27	39.00 \pm 0.10	33.41 \pm 0.10	

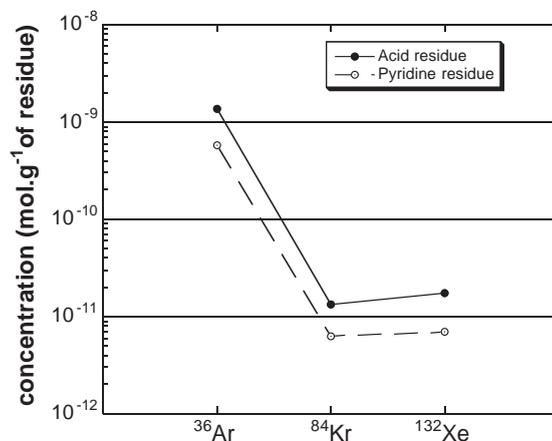


Fig. 2. Orgueil acid and pyridine-swollen residue concentration of heavy noble gases. Our results for Ar, Kr and Xe concentrations in Orgueil acid residue are close to those reported in the literature [10,35] and due to the log-scale representation no significant difference could be observed. In order to increase the readability of the figure, we do not represent data from literature. Errors are typically include in the 0.5–3% range. As results for both pyridine residues are very similar, we plot only the residue treated with pyridine for 1 h.

noble gases, suggesting similar trapping sites and no dependency on the atomic size of the noble gases (Fig. 2). The mean noble gas losses for the 24 h residue are 58.5% for ^{36}Ar , 54.5% for ^{84}Kr and 61.2% for ^{132}Xe relative to the original acid residue, similar to the one obtained for 1 h, showing that there is little kinetic

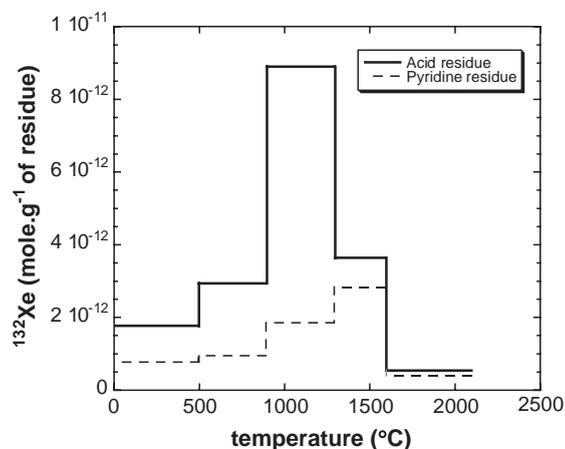


Fig. 3. Release curves of ^{132}Xe from acid and pyridine residues. This data show that principally the three first stepwise are affected by solvation process. Higher steps present relatively small decrease of xenon content. Errors are typically include in the 0.5–3% range.

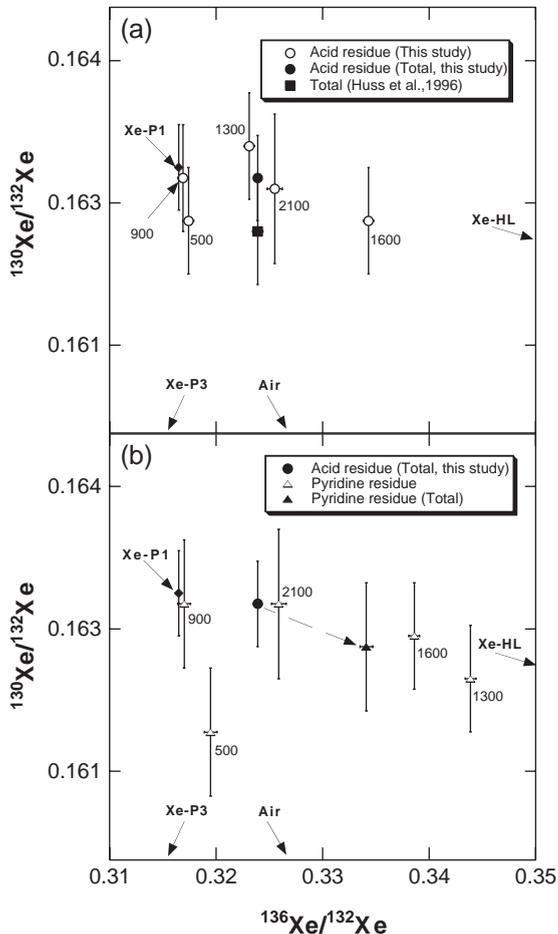


Fig. 4. (a) Xenon three-isotope plot of acid residue. (b) Xenon three-isotope plot of pyridine residue. Numbers associated to each point correspond to the temperature extraction during pyrolysis. The 1300 °C step presents the largest shift toward the Xe-HL end-member, indicating the considerable loss of Xe-P1 at this temperature (Xe-P1 composition from [15,16], Xe-P3 and Xe-HL from [9]).

effect for solvation on the macromolecular network of the acid residue.

3.2. Stepwise pyrolysis: xenon concentration and isotopic composition

Stepwise pyrolysis and etching experiments on acid residues from different meteorites allowed the identification of different noble gas components present in acid residues [7–10,15–17,33–35]. They are localized in several carriers and are characterized by different thermal reactivities and isotopic composi-

tions. In the case of xenon, it has been shown that Xe-P1, which is trapped in phase Q, is the most abundant component as it accounts for 75–90% of bulk xenon trapped in primitive meteorites [10,15,16]. Xe-P1 release during stepwise pyrolysis takes place over an extended temperature range from 200 °C up to ~2000 °C [10]. Nanodiamonds host different noble gas components identified by different temperature release patterns and contrasted isotopic compositions [7–10]. Xe-P3, an isotopically “normal” component, is released from nanodiamonds during pyrolysis below 800 °C [7–10]. It has been found in the least metamorphosed meteorites and represents up to 2% of xenon trapped in acid residues. Another component, called Xe-HL as it is enriched in heavy (H) and light (L) isotopes, is released at higher than 1000 °C and accounts for 1–3% of total Xe present in primitive meteorites [7–10]. Xe-P6 is released from nanodiamonds at a temperature higher than the one releasing Xe-HL, and represents less than 1% of total Xe present in acid residue [7–10]. These different components provide useful end-members in order to identify the nature of noble gas components released during the present experiments.

Our results of stepwise pyrolysis on Orgueil acid residue are consistent with those obtained for total release and confirm the high temperature release of xenon previously reported in the literature (Tables 1 and 2) [10,36]. Xe release begins at 500 °C and reaches a peak at ~1300 °C (Fig. 3), in good agreement with previous observations [10,36]. The Xe isotopic composition of the Orgueil acid residue determined in this study is also similar to the one previously reported [10] (Fig. 4a, Table 2). The 500 °C step shows (limited) contribution from atmospheric Xe (Fig. 4a). The 900 °C step presents isotopic ratios close to those of Xe-P1, while higher temperature steps show progressive contribution of Xe-HL present in nanodiamonds.

Stepwise heating of the pyridine-swollen residue confirms the loss of about 60% of xenon due to solvation, which is mostly evident in the temperature range 500–1300 °C (Fig. 3, Table 2). The 1600 °C step shows a small decrease of Xe concentration while the 2100 °C step is virtually not affected by solvation (Fig. 3). The isotopic analysis of the pyridine residue reveals that solvation did not change the xenon isotopic composition of the total gas, but lead to an

increase of the relative contribution of Xe-HL at high temperature steps. The 500 °C step can be accounted for by contributions from air-Xe and Xe-P3. Despite the loss of a significant quantity of xenon, the 900 °C step presents a Xe isotopic composition still dominated by Xe-P1 and similar to the one determined for acid residue at 900 °C (Fig. 4b). In contrast, the 1300 °C and 1600 °C steps show Xe isotopic ratios consistent with an increase of the Xe-HL contribution (Fig. 4b). No significant loss has been observed at 2100 °C (Fig. 3), and the Xe isotopic ratios confirm that Xe released at this temperature has not been affected by solvation (Fig. 4b). The total xenon isotopic composition of the pyridine-swollen residue is still dominated by Xe-P1 despite an increase of the relative Xe-HL contribution compared to the non swollen acid residue.

4. Discussion

As for coals [26–29], pyridine solvation has triggered structural changes in the structure of the macromolecular network of the Orgueil acid residue. Pyridine is a solvent which has a non-bonding electron pair (Fig. 1a). In contact with the acid residue, pyridine will head for electron-rich sites, probably toward the delocalized π -electron of the aromatic rings which characterize the organic structure of the insoluble organic matter [30,31]. Weak forces are generated between pyridine and aromatic rings, allowing the swelling of the P1 carrier and the release of significant concentrations of heavy noble gases (Fig. 1b). Due to this rearrangement, ~60% of Ar, Kr and Xe initially trapped in the acid residue were lost (Fig. 2, Table 1).

The present data are compatible with mixing between a homogeneously distributed Xe-P1 component subject to degassing upon solvation and other components hosted by nanodiamonds (Xe-P3 and Xe-HL) much less affected by pyridine. In order to quantify such losses, we compute the fractions of Air-Xe, Xe-P1, Xe-P3 and Xe-HL for each temperature step using the observed isotopic compositions and their respective end-member isotopic ratios (Annex 1). The absolute amounts of each Xe component are then obtained from these fractions and Xe elemental abundances. By comparing component data obtained

for both sets of experiments, the loss of each Xe component upon solvation is readily estimated (Table 3). Results indicate that Xe-P1 is mainly affected by such loss ($\approx 64\%$, Table 3), followed by Xe-P3 ($\approx 27\%$) and Xe-HL ($\approx 12\%$). The fact that Xe-HL and Xe-P3 are much less affected than Xe-P1 by pyridine solvation is fully consistent with trapping of the former in nanodiamonds having a crystalline structure for which pyridine is not expected to have any effect. In detail, the slightly more efficient release of Xe-P3 compared to Xe-HL may be due to its trapping in less retentive sites (e.g., surface coating of nanodiamonds) [7–9].

The release profile of P1 after pyridine solvation also provides information on the nature of phase Q and the trapping process of noble gases in this phase. At temperature ≤ 1300 °C, the release yield of Xe-P1 is maximum (70–80%), whereas at 1600 °C only 23% of Xe-P1 is released and no further loss occurs at 2100 °C. These contrasting degassing behavior, together with the observation that still 34% of total P1 is retained in the pyridine-swollen residue, strongly suggest the existence of different substructures in phase Q, with most of Xe-P1 being trapped in a less retentive phase. Phase Q may consist two substructures: Q₁ readily soluble in cold HNO₃ and containing most of the heavy noble gases, and Q₂ slowly soluble in hot concentrated HNO₃ [17,37,38]. Our results are not consistent with Q₁ being a sulfide phase as proposed by [37]. They instead demonstrate that Q₁ is closely associated to the insoluble organic matter of primitive meteorites, because, among phases present in acid residue of these meteorites (chromite, spinel, metal alloys, crystallized organic phases) [1], only macromolecular organic matter is affected by pyridine solvation [26–29]. We propose that the so-called Q₁ structure corresponds organic

Table 3
Calculated losses (%) of different xenon components upon solvation (Annex 1)

T (°C)	P1	P3	HL
500	66.6	–	–
900	72.4	44.4	–
1300	80.3	–	26.1
1600	23.2	–	–
2100	0.12	–	3.17
Total	63.6	26.6	11.5

layers of aromatic moieties linked by short aliphatic chains [30] that release trapped noble gases upon swelling.

As macromolecular organic matter solvation by pyridine is a volume process [26–29], the present experiment demonstrates that a major fraction (>60%) of heavy noble gases trapped in primitive meteorites are situated in the volume rather than at the surface of IOM. This conclusion is consistent with stepped combustion experiments showing concurrent release of Ar-P1, Xe-P1, and C, N from Orgueil [25]. Indeed, carbon and nitrogen are structural constituents of IOM and are therefore released upon thermal destruction of its structure. Volume trapping is not consistent with processes involving surface trapping such as noble gas implantation by irradiation, shock waves or plasma acceleration [24] unless further processing allowed incorporation of noble gases in the structural network.

Recent results of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) shed a new light on the structure IOM and possible trapping mechanisms of noble gases. EPR measurements on Orgueil (CI) and Murchison (CM2) IOMs have revealed the presence of free organic radicals concentrated in micro regions [39]. In addition, the concentration of free radicals is temperature dependent and can be interpreted as the occurrence of diradicaloid moieties in aromatic structures. This EPR signature is unique and it is not observed among terrestrial samples. Only few mechanisms could reproduce the EPR signature coupled to interlayer trapping as irradiation of interstellar ices or ion-molecule reaction in the gas phase [38]. In the evolving solar nebula, condensation under thermal disequilibrium may have the potential to form diradicaloids [38]. Other processes such as irradiation by galactic cosmic rays or decay of radioactive elements in the parent bodies will also need to be considered in further studies.

5. Conclusion

In order to investigate the sites of P1 noble gases in the acid residue of Orgueil meteorite, we applied a solvation technique previously used in organic geochemistry to study terrestrial coals. Pyridine solvation resulted in the loss of $\approx 60\%$ of the heavy noble

gases. The obtained elemental pattern of Ar, Kr and Xe is not different from the one of the starting acid residue, revealing similar loss of heavy noble gases during solvation. Deconvolution of different components reveals that mainly Xe-P1 is affected by such loss ($\approx 60\%$), when compared with Xe-P3 ($\approx 25\%$) and Xe-HL ($\approx 12\%$). At temperature ≤ 1300 °C, the release yield of Xe-P1 is maximum (70–80%) whereas at 1600 °C only 23% of Xe-P1 is released and no further loss occurs at 2100 °C. These results support the existence of at least two substructures in phase Q characterized by the trapping of the majority of Xe-P1 in the less retentive phase. Among phase present in acid residue in primitive meteorites, only macromolecular organic matter is prone to swelling upon pyridine solvation, demonstrating the organic nature of phase Q. We propose that P1 noble gases are trapped in organic layers of aromatic moieties linked by short aliphatic chains. Interlayer trapping coupled with EPR signature of insoluble organic matter provide constraints on possible noble gas trapping mechanisms. Interstellar chemistry or condensation under thermal disequilibrium may be able to reproduce these characteristics.

Acknowledgments

Laurent Zimmermann, Reika Yokochi, Jean-Marie Portal, Bernadette Gerard and Luc Marin are thanked for assistance during sample preparation and analysis. We are grateful to Fabien Palhol, Pete Burnard and Mike Toplis for helpful discussions. We thank R. Wieler and anonymous reviewer for constructive comments and Associate Editor K.A. Farley for careful editing. This is CRPG-CNRS contribution 1733.

Appendix A. Annex 1

In order to determine the contribution of each Xe component in the acid residue and pyridine residue, we used the measured isotopic composition for each temperature step and the respective Xe end-member isotopic ratios reported in the literature [9]. We ignored the Xe-P6 contribution due to its very low abundance and the $^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ ratio was not consid-

ered because for this ratio Air-Xe, Xe-P1, Xe-P3 and Xe-HL components are too close to obtain good discrimination of each end-member contribution.

The Xe end-member matrix E is defined as follows:

$$E = \left[\left(\frac{{}^i\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right)_j \right]_E$$

with i as the different xenon isotopes (124, 126, 128, 129, 130, 134, 136) and j as the different Xe end-members (Air, P1, P3, and HL).

Temperature step data can be expressed as a column matrix R (as results):

$$R = \left[\left(\frac{{}^i\text{Xe}}{{}^{132}\text{Xe}} \right) \right]_R$$

with i as the different xenon isotopes (124, 126, ..., 136). The resolution of the matrix system allows us to estimate the contribution of the different Xe end-members for each temperature step, obtained as matrix P (for proportion)

$$[R] = [E] \times [P]$$

In order to obtain a square matrix, we calculated the transposed matrix P^T

$$[E^T][R] = [E^T][E] \times [P]$$

$$\text{inv}([E^T][E]) \times [E^T][R] = \text{inv}([E^T][E]) \times [E^T][E] \times [P]$$

As $\text{inv}([E^T][E]) \times [E^T][E]$ is the unit matrix, it follows that:

$$[P] = \text{inv}([E^T][E]) \times [E^T][R]$$

The absolute amounts of each Xe component are obtained from these proportions and Xe elemental abundances. The Xe-P1 loss is estimated from the difference of Xe-P1 contribution between acid residue and pyridine residue. Similar calculations have been made for Air-Xe, Xe-P3 and Xe-HL.

References

- [1] R.S. Lewis, B. Srinivasan, E. Anders, Host phase of a strange xenon component in Allende, *Science* 190 (1975) 1251–1262.
- [2] R.S. Lewis, M. Tang, J.F. Wacker, E. Anders, E. Steel, Interstellar diamond in meteorites, *Nature* 326 (1987) 160–162.
- [3] U. Ott, R. Mack, S. Chang, Noble-gas-rich separates from the Allende meteorite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45 (1981) 1751–1788.
- [4] M. Tang, R.S. Lewis, E. Anders, Isotopic anomalies of Ne, Xe, and C in meteorites: I. Separation of carriers by density and chemical resistance, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988) 1221–1224.
- [5] M. Tang, E. Anders, Isotopic anomalies of Ne, Xe, and C in meteorites: II. Interstellar diamond and SiC: carriers of exotic noble gases, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988) 1235–1244.
- [6] M. Tang, E. Anders, Isotopic anomalies of Ne, Xe, and C in meteorites: III. Local and exotic noble gas components and their interrelations, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1988) 1245–1254.
- [7] G.R. Huss, R.S. Lewis, Noble gases in presolar diamonds: I. Three distinct components and their implications for diamonds origin, *Meteoritics* 28 (1994) 791–810.
- [8] G.R. Huss, R.S. Lewis, Noble gases in presolar diamonds: II. Component abundances reflect thermal processing, *Meteoritics* 28 (1994) 811–829.
- [9] G.R. Huss, R.S. Lewis, Presolar diamond, sic, and graphite in primitive chondrites: abundances as a function of meteoritic class and petrologic type, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1995) 115–160.
- [10] G.R. Huss, R.S. Lewis, S. Hemkin, The “normal planetary” noble gas component in primitive chondrites: compositions, carrier, and metamorphic history, *Geochim. Cosmochim. Acta* 52 (1996) 3311–3340.
- [11] S. Richter, U. Ott, F. Begemann, Tellerium in presolar diamonds as an indication for rapid separation of supernovae ejecta, *Nature* 391 (1998) 261–263.
- [12] R. Maas, R.D. Loss, K.J.R. Rosman, J.R. De Laeter, R.S. Lewis, G.R. Huss, G.W. Lugmair, Isotope anomalies in tellurium and palladium from Allende nanodiamonds, *Meteorit. Planet. Sci.* 36 (2001) 849–858.
- [13] Z.R. Dai, J.P. Bradley, D.J. Joswiak, D.E. Brownlee, H.G.M. Hill, M.J. Genge, Possible in situ formation of meteoritic nanodiamonds in the early solar system, *Nature* 418 (2002) 157–159.
- [14] R. Goebel, U. Ott, F. Begemann, On trapped noble gases in ureilites, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 855–867.
- [15] R. Wieler, H. Baur, P. Signer, E. Anders, R.S. Lewis, Noble gases in “phase Q”: closed system etching of an Allende residue, *Geochim. Cosmochim. Acta* 55 (1991) 1709–1722.
- [16] R. Wieler, E. Anders, H. Baur, R.S. Lewis, P. Signer, Characterisation of Q-gases and other noble gas components in the Murchison meteorite, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56 (1992) 2907–2921.
- [17] H. Busemann, H. Baur, R. Wieler, Primordial noble gases in “Phase Q” in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed stepped etching, *Meteorit. Planet. Sci.* 35 (2000) 949–973.
- [18] Y. Marrocchi, A. Razafitianamaharavo, L.J. Michot, B. Marty, Low pressure adsorption of Ar, Kr and Xe on carbonaceous

- materials (kerogen and carbon blacks), ferrihydrite and monmorillonite: implications for the trapping of noble gases onto meteoritic matter, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (2005) 2419–2430.
- [19] J.F. Wacker, Laboratory simulation of meteoritic noble gases: III. Sorption of neon, argon, krypton and xenon on carbon. Elemental fractionation, *Geochim. Cosmochim. Acta* 53 (1989) 1421–1433.
- [20] J.F. Wacker, M.G. Zadnik, E. Anders, Laboratory simulation of meteoritic noble gases: I. Sorption of xenon on carbon: trapping experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (1985) 1035–1048.
- [21] M.G. Zadnik, J.F. Wacker, R.S. Lewis, Laboratory simulation of meteoritic noble gases: II. Sorption of xenon on carbon: etching and heating experiments, *Geochim. Cosmochim. Acta* 49 (1985) 1049–1059.
- [22] C.M. Hohenberg, N. Thonnard, A. Meshik, Active capture and anomalous adsorption: new mechanisms for the incorporation of heavy noble gases, *Meteorit. Planet. Sci.* 37 (2002) 257–267.
- [23] U. Frick, Noble gas fractionation during synthesis of carbonaceous matter, *Lunar Planet. Sci. Conf.* (1979) 1961–1973.
- [24] J. Matsuda, T. Yoshida, The plasma model for the origin of the phase Q: an experimental approach and the comparison with the labyrinth model, *Meteorit. Planet. Sci.* 36 (2001) A127.
- [25] A.B. Verchovsky, M.A. Sephton, I.P. Wright, C.T. Pillinger, Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion, *Earth Planet. Sci. Lett.* 199 (2002) 243–255.
- [26] D. Bodzek, A. Marzec, Molecular components of coal and coal structure, *Fuel* 60 (1981) 47–51.
- [27] J. Szeliga, A. Marzec, Swelling of coal in relation to solvent electron-donor numbers, *Fuel* 62 (1983) 1229–1231.
- [28] H.-R. Schulten, A. Marzec, Time- and temperature-resolved field ionization mass spectrometry of coals and their extracts, *Fuel* 65 (1986) 855–860.
- [29] P.H. Given, A. Marzec, W.A. Barton, L.J. Lynch, B.C. Gerstein, The concept of a mobile molecular phase within the macromolecular network of coals: a debate, *Fuel* 65 (1986) 155–163.
- [30] A. Gardinier, S. Derenne, F. Robert, F. Behar, C. Largeau, J. Maquet, 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 (2000) 9–21.
- [31] S. Derenne, F. Robert, L. Binet, D. Gourier, J.N. Rouzaud, C. Largeau, Use of combined spectroscopic and microscopic tools for deciphering the chemical structure and origin of the insoluble organic matter in Orgueil, *Lunar Planet. Sci. Conf.* XXXIII, Abstr. 1182 (2002).
- [32] R. Yokochi, B. Marty, R. Pik, Very light nitrogen in the mantle: primitive versus recycled signature? (in preparation).
- [33] R.S. Lewis, S. Amari, E. Anders, Meteoritic silicon carbide: pristine material from carbon stars, *Nature* 348 (1990) 293–298.
- [34] R.S. Lewis, S. Amari, E. Anders, Interstellar grains in meteorites: II. SiC and its noble gases, *Geochim. Cosmochim. Acta* 58 (1994) 471–494.
- [35] S. Amari, R.S. Lewis, E. Anders, Interstellar grains in meteorites: III. Graphite and its noble gases, *Geochim. Cosmochim. Acta* 59 (1995) 1411–1426.
- [36] U. Frick, R.K. Moniot, Planetary noble gas components in Orgueil, *Proc. Lun. Sci. Conf.* 8th, 1977, pp. 226–261.
- [37] J. Gros, E. Anders, Gas-rich minerals in the Allende meteorite: attempted chemical characterization, *Earth Planet. Sci. Lett.* 33 (1977) 401–406.
- [38] S. Amari, S. Zaizen, J.-I. Matsuda, An attempt to separate Q from the Allende meteorite by physical methods, *Geochim. Cosmochim. Acta* 67 (2003) 4665–4677.
- [39] L. Binet, D. Gourier, S. Derenne, F. Robert, I. Ciofini, Occurrence 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 (2004) 881–891.

Chapitre V

Expérience de sublimation-condensation

I- Introduction

Les différentes études effectuées sur la matière organique insoluble des météorites primitives permettent de mieux comprendre ses conditions de formation ainsi que le mécanisme de piégeage des gaz rares P1 associés (Lewis *et al.*, 1975, 1987, 1989; Srinivasan *et al.*, 1978, Lumpkin, 1981, 1982; Ott *et al.*, 1981; Wacker, 1989; Huss, 1990, Wieler *et al.*, 1991, 1992; Huss & Lewis, 1994a, b, 1995, 1996; Sephton *et al.*, 1999, 2004; Busemann *et al.*, 2000; Sephton & Gilmour, 2000; Gardinier *et al.*, 2000; Harris *et al.*, 2000; Derenne *et al.*, 2001, 2002, 2003; Cody *et al.*, 2002; Vis *et al.*, 2002, Amari *et al.*, 2003; Harris & Vis, 2003; Remusat *et al.*, 2003). Deux études indépendantes ont récemment démontré, par le biais d'expériences de solvatation et de combustion par paliers de température, le piégeage dans le volume de la matière organique insoluble d'Orgueil des gaz rares P1 (Verchovsky *et al.*, 2002; Marrocchi *et al.*, soumis; cf chapitre IV). Ces résultats diffèrent de l'interprétation généralement proposée d'une localisation des gaz P1 à la surface de grains carbonés, basée sur la très faible perte de masse associée à un dégazage intense lors de l'oxydation du résidu par HNO₃ (Wacker, 1989).

L'étude de la matière organique insoluble par résonance paramagnétique électronique (RPE) a révélé une situation nouvelle et intéressante. Les résidus acides insolubles d'Orgueil (CI), Murchison (CM2) et Tagish Lake (C2, non classée) présentent des radicaux organiques libres concentrés dans des micro-régions (Binet *et al.*, 2002, 2004a, b). La concentration des radicaux, qui est dépendante de la température, est interprétée comme reflétant l'existence dans la structure organique de di-radicaux situés dans les cycles aromatiques (Binet *et al.*, 2004a). Cette signature RPE n'a jamais été observée dans la matière organique terrestre (Binet *et al.*, 2002). La présence de ce signal dans trois météorites caractérisées par des degrés

d'altération différents implique un mode de formation commun de la matière organique insoluble des météorites, non lié au métamorphisme subi par les corps parents. Ce mécanisme a probablement eu lieu avant l'accrétion et révèle une origine très primitive de la matière organique, dans le nuage moléculaire ou lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire (Flynn *et al.*, 2003; Binet *et al.*, 2004a, b). L'évolution du nuage moléculaire parent jusqu'au stade de la formation des objets solides du système solaire a généré des environnements différents caractérisés par des conditions de pression et de température très variées (Fig. I-15). Le piégeage des gaz rares P1 dans le volume et le signal RPE de la matière organique insoluble permettent de limiter ces environnements de formation. Des mécanismes de chimie dans le milieu interstellaire ou dans le nuage moléculaire parent sont à même de reproduire ces deux caractéristiques (e.g., irradiation de glaces ou des réactions ion-molécule dans la phase gazeuse; Binet *et al.*, 2004a). Il est également possible d'évoquer un processus de condensation sous déséquilibre thermique lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire (Binet *et al.*, 2002; 2004a, b).

La composition isotopique du Xe-P1 présente un fractionnement de masse d'environ 1‰/uma par rapport à la composante solaire (Wieler *et al.*, 1991, 1992; Huss & Lewis, 1995, 1996). Tout scénario dans lequel la matière organique et le piégeage des gaz rares aurait eu lieu lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire doit nécessairement reproduire les trois caractéristiques suivantes : (i) le fractionnement isotopique observé pour les gaz rares P1, (ii) les signaux RPE, (iii) le piégeage dans le volume des gaz rares. Afin de tester l'hypothèse de condensation dans la nébuleuse protosolaire, une expérience a été effectuée à l'aide du nébulotron III, appareillage développé au CRPG par Laurent Tissandier lors de sa thèse afin d'étudier la formation des chondres (Tissandier *et al.*, 2002). Cet appareillage permet de sublimer des échantillons par effet Joule dans une atmosphère de gaz (ionisés ou neutres) grâce à un filament entourant le porte-échantillons et de les condenser sur les parties en verre du nébulotron. L'expérience a été effectuée à une température d'environ 1200°C sur de l'anthracite dans une atmosphère de xénon partiellement ionisé avec une énergie d'environ 0.1 eV/nucléon. Le but de cette expérience est de : (i) quantifier l'influence de l'irradiation sur l'abondance élémentaire et la composition isotopique du xénon piégé lors de la condensation, (ii) tester si ce mécanisme peut être à l'origine de la présence de di-radicaux dans la matière organique insoluble des météorites. Les condensats ont été analysés par spectrométrie de masse gaz rares au CRPG (Nancy) et par résonance paramagnétique électronique au laboratoire de chimie appliquée à l'état solide (Paris).

II- Protocole expérimental et analytique

II-1 Détermination de la composition isotopique de départ

La première étape de l'expérience a été de déterminer la composition isotopique de la bouteille de xénon nécessaire à la réalisation de l'expérience. Pour ce faire, du xénon pur à une pression d'environ 0.1 mbar est introduit dans l'appareillage développé afin de quantifier l'adsorption isotopique (Volume A, Fig. III-3). Le xénon est ensuite dilué grâce aux différents volumes de la pré-ligne afin de faire baisser la pression jusqu'à une valeur d'environ 10^{-7} mbar (Fig. III-3, III-4 & III-5). Le gaz est purifié pendant 10 minutes par deux getters opérant respectivement à chaud ($\approx 700^\circ\text{C}$) et à température ambiante, puis introduit dans le spectromètre de masse afin d'y être analysé. 5 aliquotes ont été analysés afin de déterminer de manière précise la composition isotopique de la bouteille de xénon. Celle-ci n'est pas distinguable de l'air (Fig. V-1) et démontre l'absence de fractionnement isotopique lors de l'introduction et de la dilution du xénon.

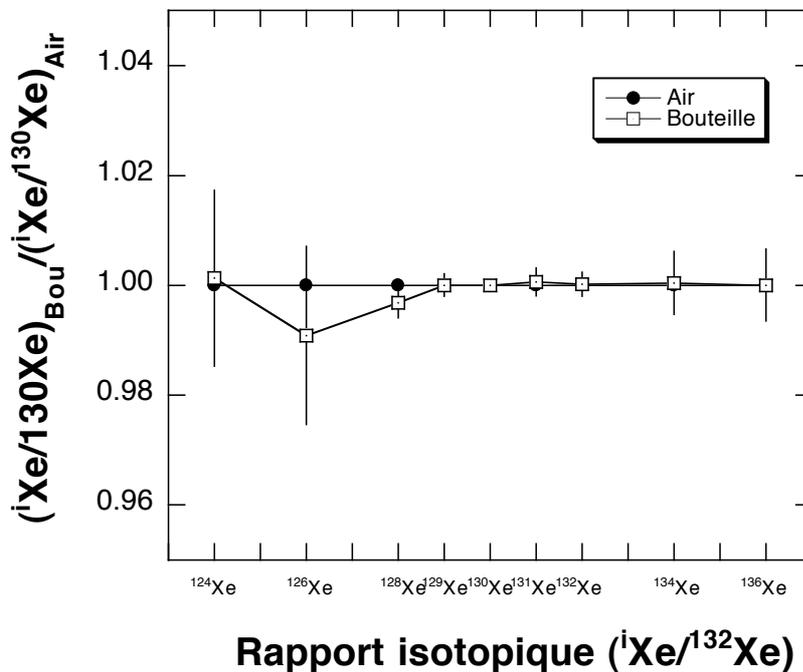


Fig. V-1 : Composition isotopique de la bouteille de xénon normalisée à l'air (moyenne des 5 aliquotes) utilisée pour les expériences de sublimation-condensation. Celle-ci est identique à celle de l'air, montrant l'absence de fractionnement isotopique lors de l'introduction et de la dilution du xénon avant l'analyse

II-2 Expérience de sublimation-condensation

L'expérience de sublimation-condensation a été effectuée dans le nébulotron III sur de l'antracite comme analogue de la matière organique météoritique, car ce matériau présente un fort degré d'aromaticité au même titre que la matière organique insoluble (Gardinier *et al.*, 2000; Derenne *et al.*, 2002, 2003). L'antracite est placé dans un creuset en nitrure de bore (Fig. V-2). Une lampe UV d'une puissance de 70 watts est située sur la partie supérieure au creuset afin d'ioniser une partie du xénon introduit dans le système (Fig. V-2). Celui-ci est introduit à partir de la bouteille de manière très rapide dans le système à une pression d'environ 0.1 mbar. L'ionisation du xénon est initiée par un courant haute fréquence (3.8 MHz, Spark, Edwards®) et maintenue par la lampe UV (couleur bleutée). L'énergie d'ionisation correspondante est d'environ 0.1 eV/nucléon. Le filament porté à une température de 1200°C permet de sublimer l'antracite présent dans le creuset. Le chauffage par effet Joule est maintenu pendant 5 min puis redescendu à température ambiante instantanément. La matière organique se condense sur les parties en verre du nébulotron pendant toute la durée de l'expérience. Elle est récupérée en grattant les parois. Deux types de dépôts ont été identifiés et séparés : sous le couvercle de quartz au-dessus du creuset (échantillon NC) et dans le tube au niveau de la lampe U.V. (échantillon NT; Fig. V-2). Chaque dépôt récupéré a été divisé en deux fractions pour les analyses gaz rares et par résonance paramagnétique électronique.

II-3 Analyse du xénon

Les échantillons récupérés sont pesés puis emballés dans des feuilles de tantale préalablement nettoyées à l'acétone dans un bain à ultrasons. Comme l'expérience a été effectuée dans une atmosphère très riche en xénon ($\approx 10^{-1}$ mbar de Xe pur), une très faible fraction de matériel est analysée pour chaque échantillon (typiquement entre 0.003 et 0.01 mg). Ceux-ci sont chargés dans le système d'extraction à double fours, mis sous pompage et étuvés pendant 12 heures afin d'atteindre l'ultravide permettant la réalisation des analyses (Fig. II-4). La concentration des échantillons est déterminée par fusion totale à une température d'environ 2100°C. Deux fusions sont effectuées pour chaque échantillon afin de vérifier le dégazage total de ceux-ci. Les paliers de température sont effectués à l'aide des deux fours pour un intervalle de température de 200°C à 1200°C. Les gaz extraits sont

détendus dans la ligne, purifiés à l'aide de deux getters opérant à chaud ($\approx 700^{\circ}\text{C}$) et à température ambiante, dilués et introduits dans le spectromètre de masse pour l'analyse.

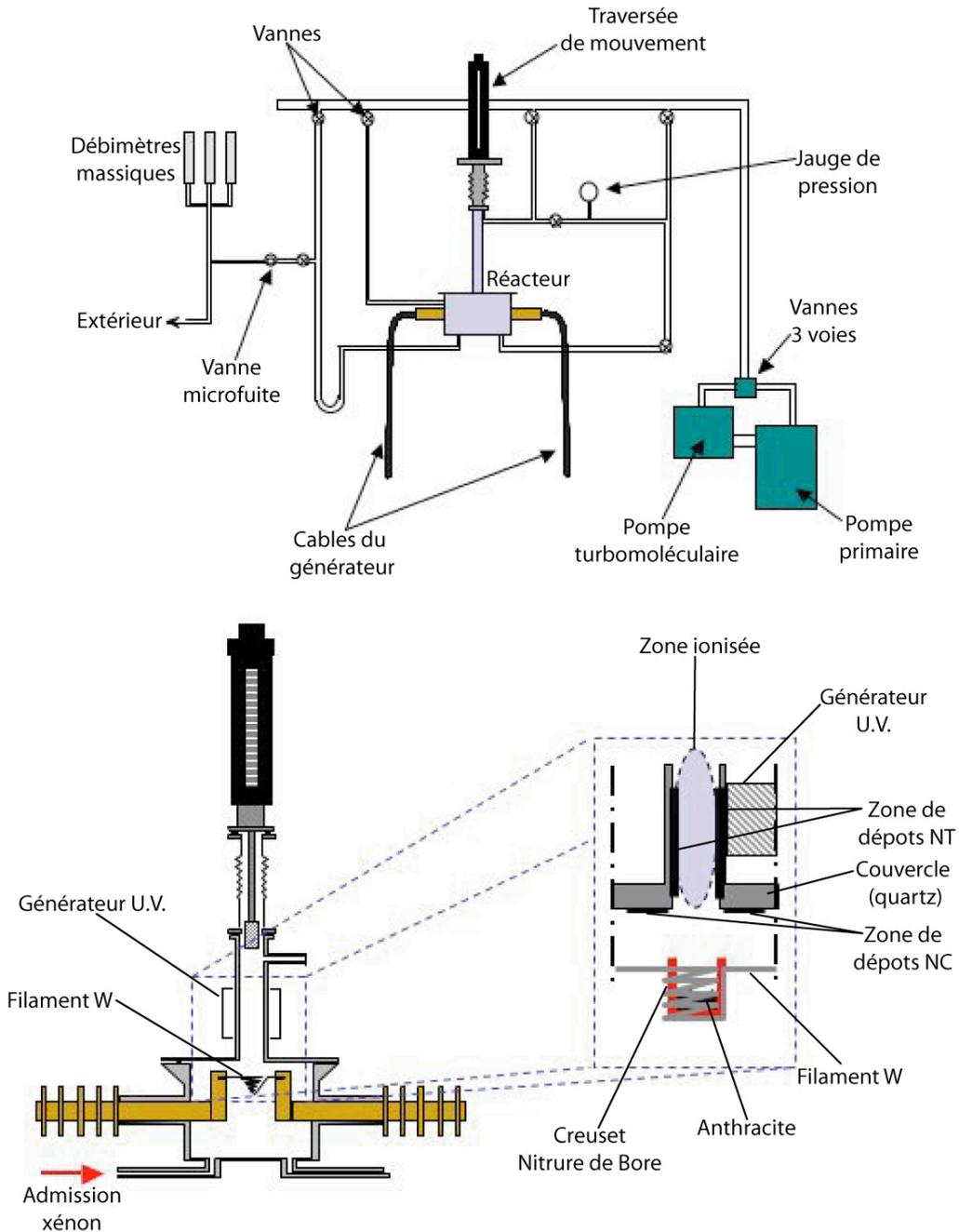


Fig V-2 : Plan détaillé du nébulotron III (Tissandier *et al.*, 2002). L'anthracite est placé dans le creuset en nitrure de bore. Le xénon est introduit dans l'enceinte et est ionisé dans la zone entourée par la lampe UV. Le filament de tungstène est chauffé à environ 1200°C pendant 5 min permettant la sublimation de l'anthracite puis redescendu à température ambiante instantanément. Deux dépôts différents sont observés : sous le couvercle de quartz au-dessus du creuset (NC) et dans le tube entouré par la lampe UV (NT).

II-4 Analyse par résonance paramagnétique électronique (RPE)

Les analyses RPE ont été effectuées par Laurent Binet au laboratoire de chimie appliquée à l'état solide (Paris). Elles ont été réalisées grâce à un spectromètre Bruker Eleksys E500 en bande X (fréquence de rayonnement micro-onde ≈ 9.4 GHz) équipé d'une cavité résonante modèle SHQE et d'un cryostat à flux d'hélium gazeux (ESR900, Oxford Instruments®). Les spectres sont enregistrés par détection synchrone avec une modulation du champ magnétique de 100 kHz. Cette technique permet d'obtenir une dérivée de l'absorption RPE par rapport au champ magnétique (cf. Annexe 2). La masse des échantillons analysés est de 0.8 mg pour l'échantillon NC et 1.9 mg pour l'échantillon NT. Les échantillons sont chargés dans des tubes RPE en quartz et analysés sous air.

III- Résultats

Les échantillons sont répertoriés par la suite sous le nom de NT pour les échantillons récupérés dans le tube et NC pour ceux récupérés sous le couvercle de quartz.

III-1 Abondance élémentaire, rapports isotopiques et paliers de température

- *Echantillons NC* : Les échantillons récupérés sous la plaque présentent une concentration moyenne d'environ $7.1 \cdot 10^{-10}$ mol.g⁻¹ de ¹³⁰Xe (Table V-1). L'analyse de 4 aliquotes montre une bonne reproductibilité des concentrations ($6.8 \cdot 10^{-10}$ à $7.9 \cdot 10^{-10}$ moles, $1\sigma = 5.3 \cdot 10^{-11}$), révélant un processus de piégeage homogène lors de la condensation de la matière organique. La composition isotopique déterminée révèle l'absence de fractionnement isotopique mesurable par rapport au gaz de départ (Fig. V-3). Les paliers de température effectués montrent un intervalle de relâche compris entre 200°C et 1000°C avec un maximum situé à une température de 400°C (Fig. V-4). Les compositions isotopiques déterminées à chaque palier de température sont systématiquement proches de la valeur globale et ne présentent pas de variations significatives (Fig. V-4, Table V-2).

- *Echantillon NT* : Ces échantillons, récupérés dans le tube au niveau de la lampe UV, présentent une concentration reproductible de $6.5 \cdot 10^{-9}$ mol.g⁻¹ de ¹³⁰Xe ($6.2 \cdot 10^{-9}$ à $6.8 \cdot 10^{-9}$ moles, $1\sigma = 2.1 \cdot 10^{-10}$; Table V-1). Celle-ci est supérieure d'un ordre de grandeur par rapport aux échantillons NP. L'analyse de la composition isotopique révèle un fractionnement de

masse très important, d'environ 1%/uma par rapport au gaz de départ (Fig. V-3). L'intervalle de température de relâche du xénon, compris entre 200°C et 1200°C, est plus important dans ces échantillons que dans ceux récupérés sous le couvercle (Fig. V-5). Le maximum de relâche est également supérieur avec une température de 600°C. Les compositions isotopiques mesurées pour chaque palier de température présentent systématiquement le fractionnement de masse de 1%/uma observé pour l'échantillon total (Fig. V-5, Table V-3).

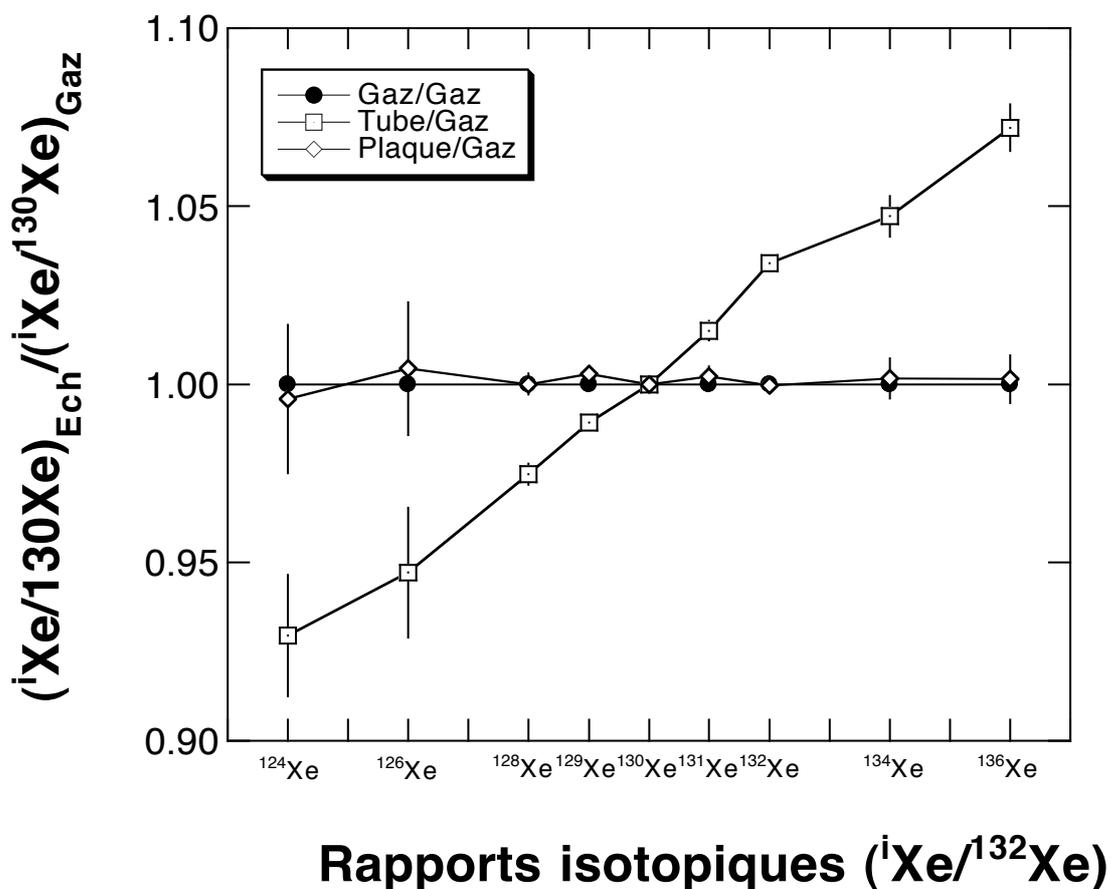


Fig. V-3 : Composition isotopique des deux types d'échantillons normalisée par rapport au gaz de départ. Les échantillons NP ne présentent pas de fractionnement isotopique alors que ceux NT montrent un fractionnement de masse très important de l'ordre de 1%/uma.

Chapitre V. Expérience de sublimation-condensation

Echantillon	poids (mg)	^{130}Xe (mol.g ⁻¹)	$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$
Air			0.2337	0.218	4.715	64.96	52.13	66.07	25.63	21.76
Neb-1	-	-	0.235 ± 0.003	0.215 ± 0.003	4.70 ± 0.01	65.01 ± 0.09	52.30 ± 0.07	66.08 ± 0.09	25.68 ± 0.09	21.74 ± 0.09
Neb-2	-	-	0.234 ± 0.003	0.222 ± 0.003	4.69 ± 0.01	64.98 ± 0.08	52.02 ± 0.07	66.12 ± 0.09	25.58 ± 0.08	21.73 ± 0.08
Neb-3	-	-	0.237 ± 0.004	0.215 ± 0.003	4.76 ± 0.01	64.90 ± 0.09	52.19 ± 0.08	66.07 ± 0.09	25.67 ± 0.08	21.81 ± 0.08
Neb-4	-	-	0.231 ± 0.004	0.214 ± 0.004	4.70 ± 0.01	64.98 ± 0.08	52.14 ± 0.08	66.05 ± 0.09	25.60 ± 0.08	21.72 ± 0.09
Neb-5	-	-	0.232 ± 0.003	0.218 ± 0.003	4.68 ± 0.01	64.96 ± 0.09	52.22 ± 0.08	66.09 ± 0.09	25.66 ± 0.08	21.80 ± 0.09
moyenne	-	-	0.234 ± 0.003	0.216 ± 0.003	4.70 ± 0.01	64.96 ± 0.09	52.16 ± 0.08	66.08 ± 0.09	25.64 ± 0.08	21.76 ± 0.09
NT-1	0.0043	6.417 10 ⁹	0.217 ± 0.003	0.205 ± 0.003	4.57 ± 0.01	64.24 ± 0.08	52.94 ± 0.09	68.35 ± 0.07	26.86 ± 0.08	23.32 ± 0.08
NT-2	0.0036	6.775 10 ⁹	0.218 ± 0.003	0.204 ± 0.003	4.59 ± 0.02	64.26 ± 0.08	52.96 ± 0.08	68.31 ± 0.07	26.82 ± 0.09	23.35 ± 0.08
NT-3	0.0049	6.211 10 ⁹	0.217 ± 0.003	0.205 ± 0.003	4.57 ± 0.01	64.28 ± 0.08	52.93 ± 0.07	68.31 ± 0.08	26.84 ± 0.09	23.32 ± 0.08
NT-4	0.0056	6.635 10 ⁹	0.217 ± 0.003	0.204 ± 0.003	4.58 ± 0.01	64.25 ± 0.08	52.92 ± 0.08	68.35 ± 0.07	26.84 ± 0.09	23.31 ± 0.09
moyenne		6.509 10 ⁹	0.217 ± 0.003	0.204 ± 0.003	4.58 ± 0.01	64.26 ± 0.08	52.94 ± 0.08	68.33 ± 0.07	26.84 ± 0.09	23.32 ± 0.08
NC-1	0.0084	7.916 10 ¹⁰	0.231 ± 0.003	0.219 ± 0.003	4.70 ± 0.01	65.07 ± 0.08	52.29 ± 0.08	66.02 ± 0.08	25.68 ± 0.09	21.74 ± 0.08
NC-2	0.0076	6.948 10 ¹⁰	0.235 ± 0.004	0.219 ± 0.004	4.71 ± 0.01	65.10 ± 0.09	52.27 ± 0.08	66.10 ± 0.07	25.68 ± 0.09	21.83 ± 0.09
NC-3	0.0082	6.863 10 ¹⁰	0.233 ± 0.004	0.215 ± 0.003	4.69 ± 0.02	65.08 ± 0.08	52.26 ± 0.09	66.08 ± 0.07	25.67 ± 0.09	21.80 ± 0.08
NC-4	0.0096	6.761 10 ¹⁰	0.242 ± 0.004	0.216 ± 0.004	4.70 ± 0.02	65.09 ± 0.08	52.24 ± 0.08	66.04 ± 0.07	25.68 ± 0.09	21.81 ± 0.08
moyenne		7.125 10 ¹⁰	0.233 ± 0.004	0.217 ± 0.003	4.70 ± 0.01	65.09 ± 0.08	52.27 ± 0.08	66.06 ± 0.07	25.68 ± 0.09	21.79 ± 0.08

Table V-1 : abondance élémentaire et composition isotopique de l'air, du gaz introduit dans le nébulotron pour l'expérience de sublimation - condensation, les échantillons récupérés sous le plaque (NC) et dans le tube (NT). Rapports isotopiques × 100.

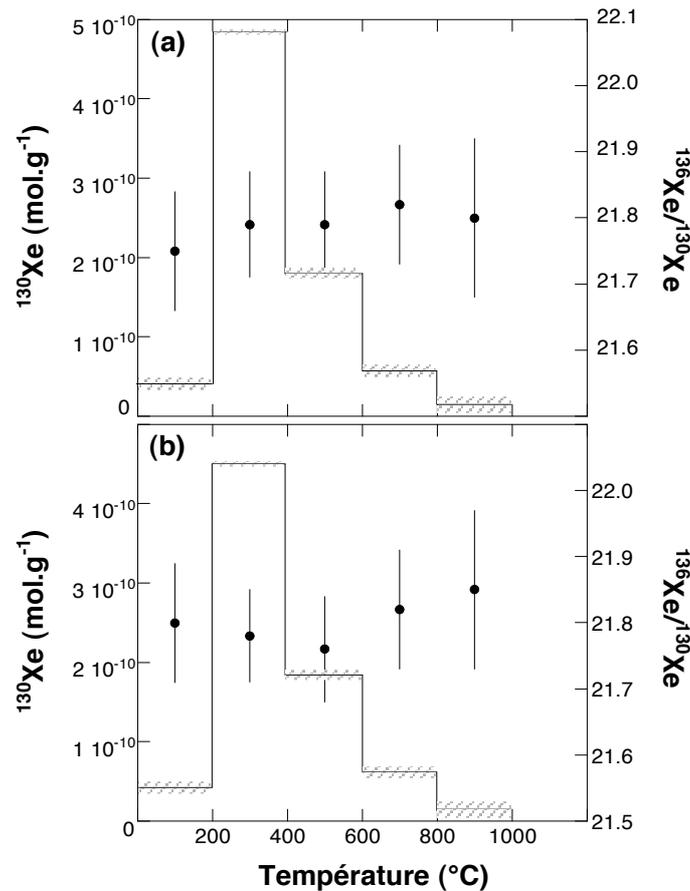


Fig. V-4 : Abondance en ^{130}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ du xénon piégé dans les échantillons NC obtenus par condensation (rapports isotopiques × 100)

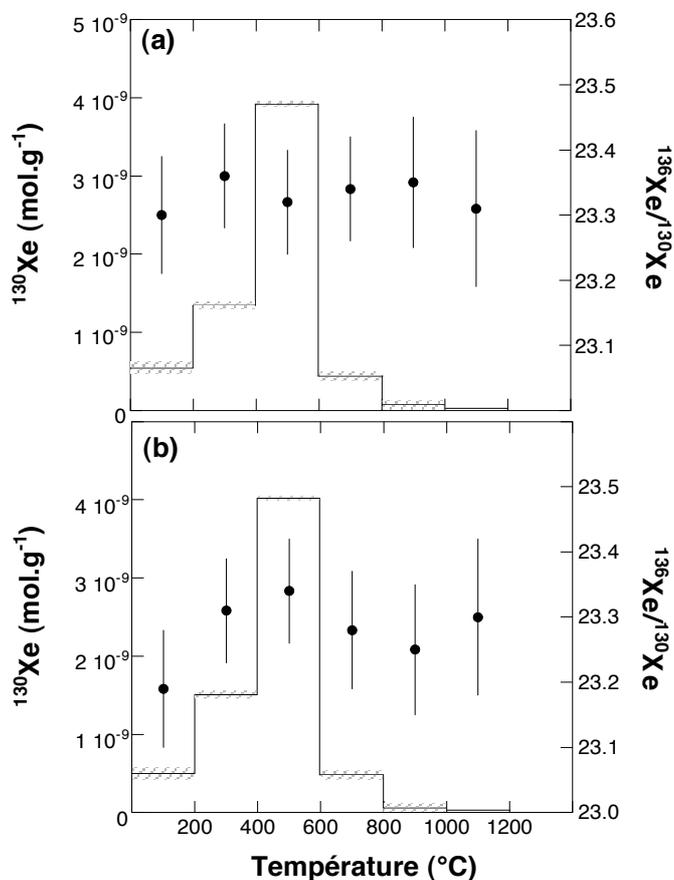


Fig. V-5 : Abondance en ^{130}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$ du xénon piégé dans les échantillons NT obtenus par condensation (rapports isotopiques $\times 100$).

Echantillon	poids (mg)	Température (°C)	^{130}Xe (mol.g $^{-1}$)	$^{124}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$
NC-A	0.0474	200	$4.186 \cdot 10^{-11}$	0.230 ± 0.005	0.219 ± 0.005	4.68 ± 0.01	65.02 ± 0.09	52.30 ± 0.09	66.09 ± 0.09	25.70 ± 0.09	21.75 ± 0.09
NC-A	0.0474	400	$4.389 \cdot 10^{-10}$	0.235 ± 0.004	0.216 ± 0.004	4.69 ± 0.01	65.13 ± 0.08	52.26 ± 0.08	66.05 ± 0.07	25.69 ± 0.08	21.79 ± 0.08
NC-A	0.0474	600	$1.802 \cdot 10^{-10}$	0.233 ± 0.004	0.217 ± 0.004	4.71 ± 0.01	65.09 ± 0.08	52.24 ± 0.08	66.05 ± 0.08	25.61 ± 0.08	21.79 ± 0.08
NC-A	0.0474	800	$5.802 \cdot 10^{-11}$	0.231 ± 0.005	0.214 ± 0.005	4.67 ± 0.01	65.03 ± 0.09	52.31 ± 0.09	66.03 ± 0.09	25.65 ± 0.09	21.82 ± 0.09
NC-A	0.0474	1000	$2.447 \cdot 10^{-11}$	0.232 ± 0.012	0.219 ± 0.013	4.76 ± 0.02	65.01 ± 0.12	52.30 ± 0.12	66.05 ± 0.12	25.66 ± 0.13	21.80 ± 0.12
NC-A	0.0474	1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total			$7.434 \cdot 10^{-10}$	0.234 ± 0.005	0.216 ± 0.005	4.70 ± 0.01	65.10 ± 0.08	52.26 ± 0.08	66.05 ± 0.07	25.67 ± 0.08	21.79 ± 0.08
NC-B	0.0597	200	$4.256 \cdot 10^{-11}$	0.2228 ± 0.005	0.215 ± 0.005	4.71 ± 0.01	65.11 ± 0.09	52.25 ± 0.09	66.08 ± 0.09	25.69 ± 0.09	21.80 ± 0.09
NC-B	0.0597	400	$4.494 \cdot 10^{-10}$	0.235 ± 0.004	0.218 ± 0.004	4.70 ± 0.01	65.10 ± 0.08	52.30 ± 0.08	66.08 ± 0.08	25.64 ± 0.08	21.78 ± 0.07
NC-B	0.0597	600	$1.849 \cdot 10^{-10}$	0.231 ± 0.004	0.216 ± 0.004	4.69 ± 0.01	65.08 ± 0.08	52.21 ± 0.08	66.09 ± 0.08	25.75 ± 0.08	21.76 ± 0.08
NC-B	0.0597	800	$6.077 \cdot 10^{-11}$	0.227 ± 0.005	0.220 ± 0.006	4.69 ± 0.01	65.21 ± 0.09	52.26 ± 0.09	66.07 ± 0.09	25.70 ± 0.09	21.82 ± 0.09
NC-B	0.0597	1000	$2.029 \cdot 10^{-11}$	0.226 ± 0.011	0.220 ± 0.014	4.65 ± 0.02	65.11 ± 0.12	52.27 ± 0.12	66.08 ± 0.12	25.72 ± 0.12	21.85 ± 0.12
NC-B	0.0597	1200	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Total			$7.581 \cdot 10^{-10}$	0.233 ± 0.004	0.218 ± 0.004	4.69 ± 0.01	65.10 ± 0.09	52.27 ± 0.08	66.08 ± 0.07	25.68 ± 0.08	21.78 ± 0.08

Table V-2 : Abondances élémentaires et compositions isotopiques du xénon déterminées par paliers de température pour les échantillons NC (rapports isotopiques $\times 100$).

Echantillon	poids (mg)	Température (°C)	^{130}Xe (mol.g ⁻¹)	$^{124}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{132}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{130}\text{Xe}$
NT-A	0.0180	200	$5.461 \cdot 10^{-10}$	0.213 ± 0.004	0.216 ± 0.004	4.57 ± 0.02	64.22 ± 0.09	52.94 ± 0.09	68.31 ± 0.09	26.85 ± 0.09	23.30 ± 0.09
NT-A	0.0180	400	$1.347 \cdot 10^{-9}$	0.221 ± 0.003	0.215 ± 0.004	4.55 ± 0.01	64.27 ± 0.08	52.95 ± 0.08	68.30 ± 0.07	26.89 ± 0.08	23.36 ± 0.08
NT-A	0.0180	600	$3.925 \cdot 10^{-9}$	0.218 ± 0.003	0.217 ± 0.003	4.58 ± 0.01	64.25 ± 0.08	52.91 ± 0.08	68.33 ± 0.07	26.81 ± 0.08	23.32 ± 0.08
NT-A	0.0180	800	$4.513 \cdot 10^{-10}$	0.221 ± 0.003	0.217 ± 0.003	4.57 ± 0.01	64.23 ± 0.09	52.98 ± 0.09	68.34 ± 0.09	26.88 ± 0.09	23.34 ± 0.09
NT-A	0.0180	1000	$7.966 \cdot 10^{-11}$	0.215 ± 0.004	0.220 ± 0.005	4.57 ± 0.02	64.21 ± 0.10	52.93 ± 0.11	68.34 ± 0.11	26.87 ± 0.12	23.35 ± 0.10
NT-A	0.0180	1200	$2.179 \cdot 10^{-11}$	0.210 ± 0.013	0.218 ± 0.014	4.56 ± 0.05	64.23 ± 0.13	52.97 ± 0.13	68.32 ± 0.13	26.84 ± 0.14	23.31 ± 0.12
Total			$6.370 \cdot 10^{-9}$	0.218 ± 0.003	0.204 ± 0.003	4.57 ± 0.01	64.25 ± 0.08	52.93 ± 0.08	68.32 ± 0.08	26.84 ± 0.08	23.33 ± 0.08
NT-B	0.0129	200	$4.908 \cdot 10^{-10}$	0.217 ± 0.004	0.206 ± 0.004	4.55 ± 0.02	64.19 ± 0.09	52.95 ± 0.08	68.27 ± 0.09	26.80 ± 0.09	23.19 ± 0.09
NT-B	0.0129	400	$1.518 \cdot 10^{-9}$	0.214 ± 0.003	0.205 ± 0.003	4.51 ± 0.01	64.22 ± 0.08	52.92 ± 0.07	68.30 ± 0.08	26.82 ± 0.08	23.31 ± 0.08
NT-B	0.0129	600	$4.012 \cdot 10^{-9}$	0.219 ± 0.003	0.204 ± 0.003	4.60 ± 0.01	64.26 ± 0.08	52.94 ± 0.07	68.34 ± 0.07	26.85 ± 0.08	23.34 ± 0.08
NT-B	0.0129	800	$4.864 \cdot 10^{-10}$	0.215 ± 0.003	0.210 ± 0.003	4.54 ± 0.01	64.20 ± 0.09	52.96 ± 0.08	68.26 ± 0.09	26.81 ± 0.09	23.28 ± 0.09
NT-B	0.0129	1000	$6.943 \cdot 10^{-11}$	0.211 ± 0.004	0.204 ± 0.004	4.65 ± 0.03	64.20 ± 0.10	52.96 ± 0.11	68.25 ± 0.11	26.83 ± 0.11	23.25 ± 0.11
NT-B	0.0129	1200	$2.460 \cdot 10^{-11}$	0.220 ± 0.014	0.206 ± 0.014	4.56 ± 0.05	64.30 ± 0.12	52.91 ± 0.14	68.25 ± 0.14	26.80 ± 0.13	23.30 ± 0.13
Total			$6.601 \cdot 10^{-9}$	0.217 ± 0.003	0.205 ± 0.003	4.57 ± 0.01	64.24 ± 0.08	52.94 ± 0.07	68.32 ± 0.08	26.84 ± 0.08	23.32 ± 0.10

Table V-3 : Abondances élémentaires et compositions isotopiques du xénon déterminées par paliers de température pour les échantillons NT (rapports isotopiques $\times 100$).

III-2 Résonance paramagnétique électronique

III-2-1 Spectre à température ambiante par balayage à champ magnétique large

Cette étude préliminaire permet de déterminer les différents signaux RPE et ainsi de s'affranchir d'éventuelles contaminations. Les résultats sur les deux échantillons présentent 4 signaux RPE référencés par A, B, C et D. (Fig. V-6)

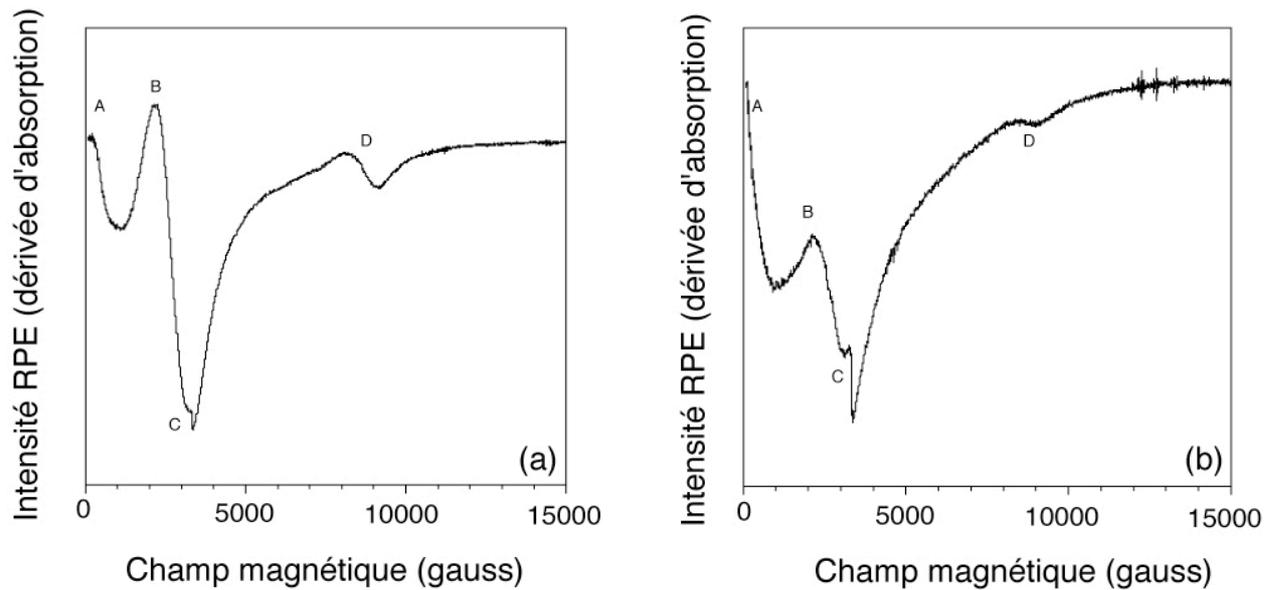
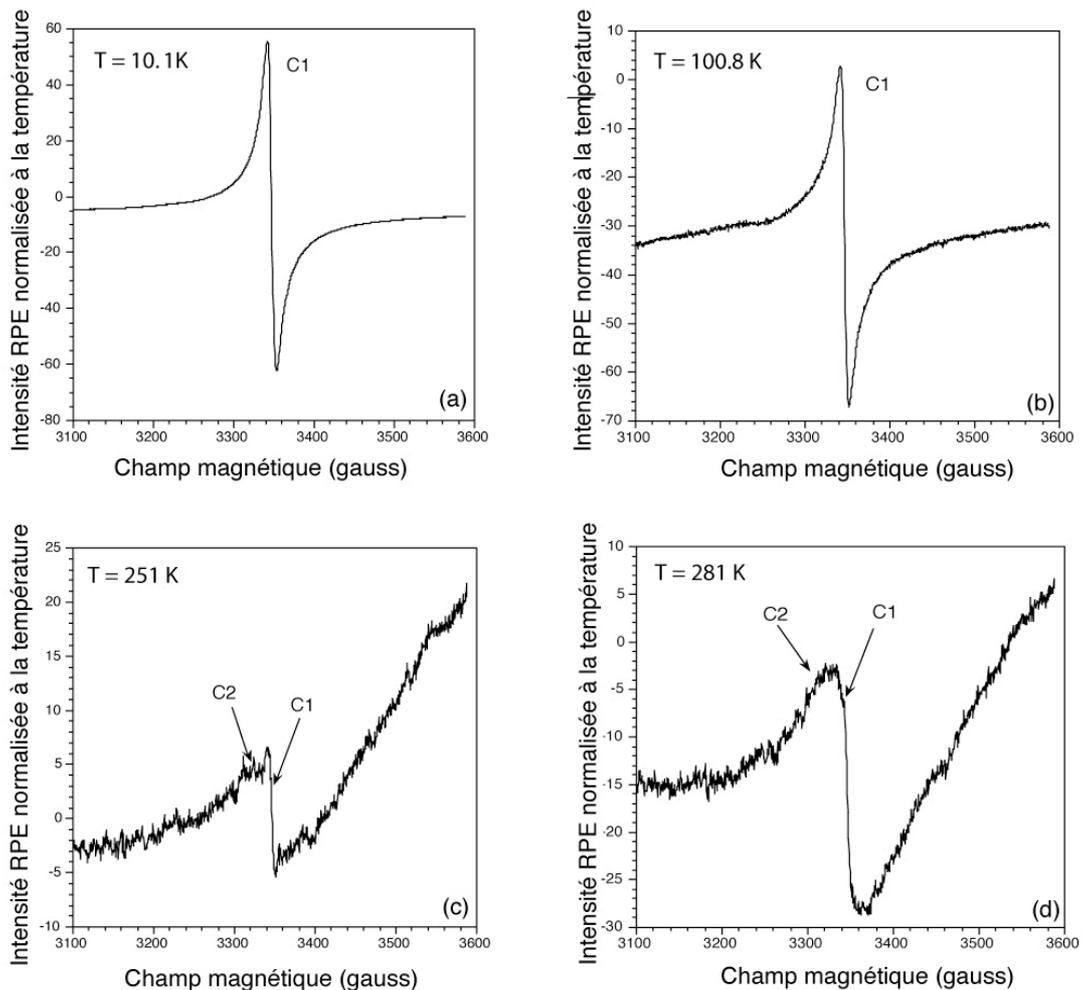


Fig. V-6: Intensité RPE mesurée en fonction du champ magnétique appliqué, exprimé en Gauss, pour l'échantillon NT (a) et NC (b).

Les signaux A et B ne sont pas formellement identifiables mais correspondent probablement à des impuretés de transition (Fe^{3+} par exemple). Elles sont peut-être incluses dans des petites particules ferromagnétiques mélangées à la matière organique. Le signal D correspond à l'oxygène de l'air sous lequel sont réalisées les expériences. Le signal C correspond typiquement à celui des radicaux carbonés de la matière organique insoluble. C'est ce signal qui est analysé plus en détail afin de déterminer la présence ou non de di-radicaux dans la structure de la matière organique.

III-2-2 Etude du signal C en fonction de la température de l'échantillon

Ces analyses se concentrent sur le signal C observé précédemment et son évolution en fonction de la température. Les deux échantillons laissent apparaître au moins deux espèces de radicaux carbonés référencés C_1 et C_2 (Fig. V-7 et V-8).



Fig; V-7 : Variation de l'intensité du signal RPE en fonction du champ magnétique appliqué et de la température de l'échantillon NT.

L'espèce C_1 a tendance à disparaître avec l'augmentation de la température tandis que l'espèce C_2 présente l'effet inverse (Fig. V-7 et V-8). Les signaux RPE obtenus pour ces deux espèces sont plus larges que ceux des radicaux observés dans les météorites, entre 10 et 20 Gauss pour C_1 suivant la température et 50 et 100 Gauss pour C_2 alors que la matière organique des météorites présente des largeurs de raies inférieures à 10 Gauss (Environ 4-5 Gauss à 300 K; Binet *et al.*, 2002, 2004a, b).

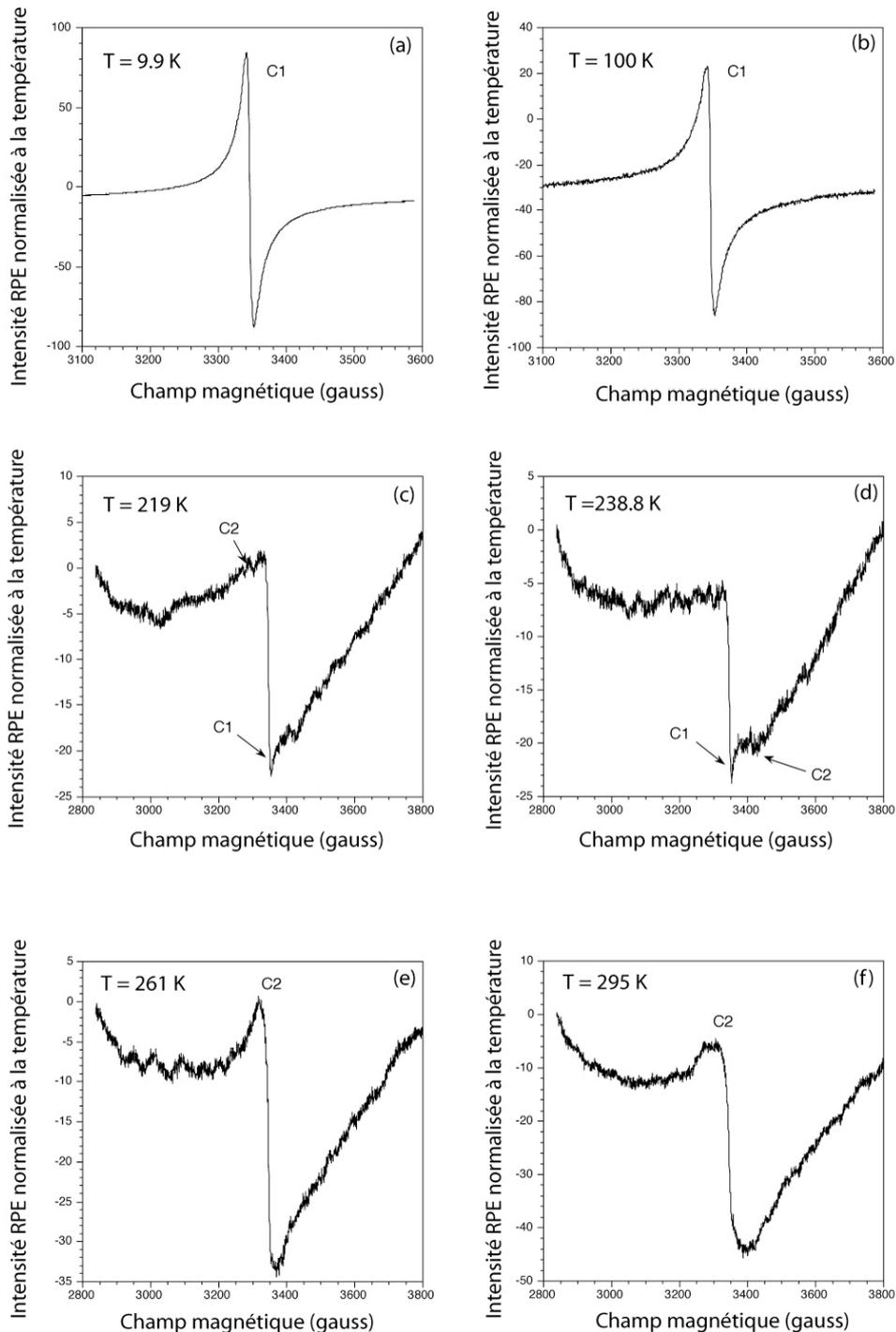


Fig : V-8 : Variation de l'intensité du signal RPE en fonction du champ magnétique appliqué et de la température de l'échantillon NC.

A l'aide de ces données, il est également possible de déterminer le facteur g des radicaux C_1 obtenus dans les deux échantillons. Ce facteur mesure l'intensité du moment magnétique associé à un électron célibataire. Il est déterminé à partir du champ de résonance B_{res} , champ au centre de la raie RPE, c'est-à-dire au maximum d'absorption. Ainsi :

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_{res}} = \frac{714.484 \times \nu}{B_{res}}$$

avec ν la fréquence du rayonnement micro-onde (GHz), h la constante de Planck, β le magnéton de Bohr électronique et B_{res} le champ de résonance (Gauss).

Le facteur g déterminé pour l'échantillon NT est de 2.0023 ± 0.0001 alors que celui de l'échantillon NC est de 2.0031 ± 0.0001 . Ces facteurs g sont typiques de ceux observés pour les radicaux carbonés. Le facteur g de l'échantillon NT, égale à celui de l'électron libre, indique que les radicaux ne contiennent que du carbone. En revanche, le facteur g de l'échantillon NC présente une valeur plus élevée qui révèle la présence d'hétéroéléments dans les radicaux (environ 10 % s'il s'agit d'oxygène).

III-2-3 Concentration en spin en fonction de la température

Le nombre absolu de spins dans un échantillon est proportionnel à la surface sous le spectre d'absorption, ce qui correspond à la double intégrale DI du spectre RPE. Il est déterminé en comparant la valeur de la double intégrale calculée pour l'échantillon à celle d'un échantillon de référence contenant un nombre de spins connu. L'échantillon de référence utilisé pour les échantillons du nébulotron est le diphényle-pycryle-hydrazyle (DPPH). Ainsi :

$$N_{Ech} = N_{DPPH} \times \frac{DI}{DI_{DPPH}}$$

avec N_{Ech} le nombre de spins de l'échantillon, N_{DPPH} le nombre de spins de l'échantillon de référence (10^{17} spins). Cette relation suppose que l'échantillon et l'échantillon de référence ont la même susceptibilité magnétique, ce qui n'est pas le cas avec les échantillons obtenus dans le nébulotron. Dans ce cas, la relation ne permet d'obtenir qu'un nombre effectif de spins, c'est-à-dire le nombre de spins $S = 1/2$ qui donnerait la même intensité RPE que l'échantillon. Afin de s'affranchir de cette différence, les valeurs des doubles intégrales calculées pour l'échantillon et le DPPH sont corrigées des différences de conditions d'acquisition des spectres RPE correspondants. Cette correction est effectuée en utilisant la relation :

$$DI = A_{pp} \times (\Delta B_{pp})^2$$

qui correspond aux caractéristiques d'un signal RPE constitué d'une simple transition (Fig. V-9).

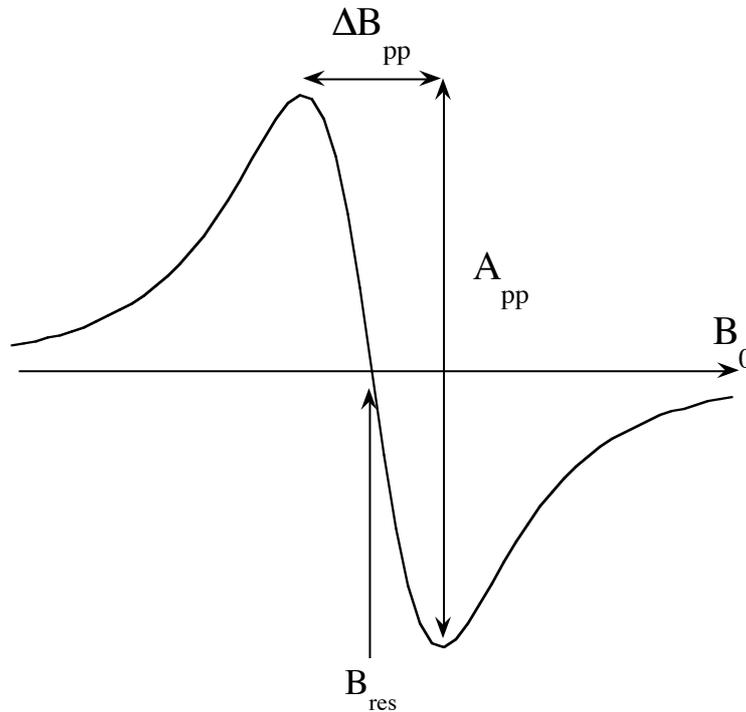


Fig. V-9 : Caractéristiques d'un signal RPE constitué d'une simple transition

Il est important de noter que cette relation n'est valable que dans le cas d'une forme de raie lorentzienne, ce qui n'est pas le cas pour les signaux obtenus pour ces échantillons. Cependant, l'utilisation de cette relation permet d'obtenir une estimation raisonnable de la double intégrale. La concentration est ensuite calculée en divisant N_{Ech} par la masse de l'échantillon.

- Echantillon NC

La concentration en spins de cet échantillon décroît avec l'augmentation de la température (Fig. V-10). Cette observation est totalement à l'opposé de celle observée dans la matière organique des météorites (Fig V-11; Binet *et al.*, 2002, 2004a, b). La remontée de la concentration en spins pour l'espèce C_1 au-dessus de 150 K n'est pas significative. Elle est probablement liée au développement du signal des espèces C_2 en dessous de celui de C_1 .

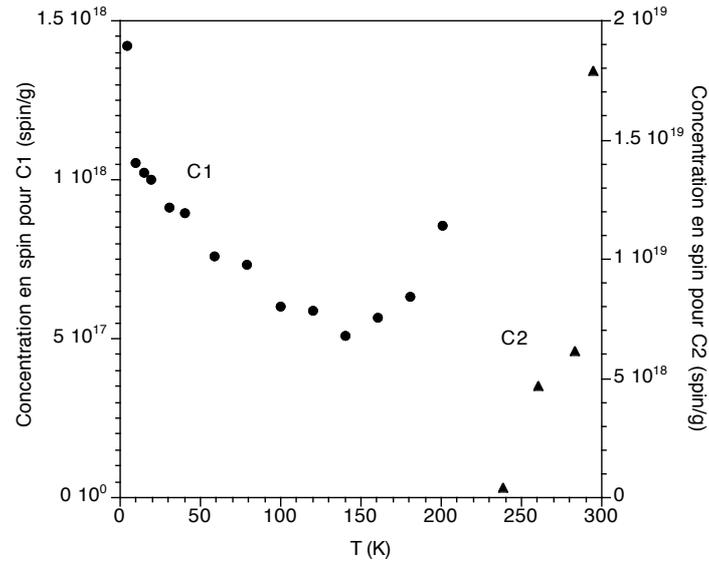


Fig. V-10 : Evolution de la concentration en spins ($\text{spin}\cdot\text{g}^{-1}$) en fonction de la température des mesures du signal RPE de l'échantillon NC.

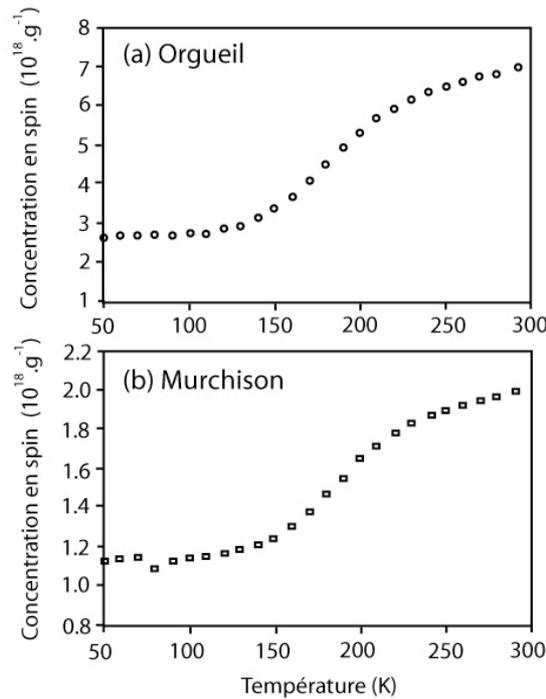


Fig. V-11 : Dépendance à la température de la concentration des spins électroniques déterminée dans la matière organique insoluble des météorites d'Orgueil (CI) et de Murchison (CM2).

- *Echantillons NT*

Dans ce cas également, les résultats obtenus sont opposés à ceux obtenus dans les météorites avec un baisse de la concentration en spins avec l'augmentation de la température (Fig. V-11). L'évolution de la concentration en espèces C_2 n'a pas pu être déterminée de manière précise mais sa concentration à température ambiante est de l'ordre de $6 \cdot 10^{19} \text{ spin}\cdot\text{g}^{-1}$.

De ce fait, la concentration des espèces C_1 est sans doute légèrement surestimée en dessous de 200 K du fait de la contribution du signal des espèces C_2 .

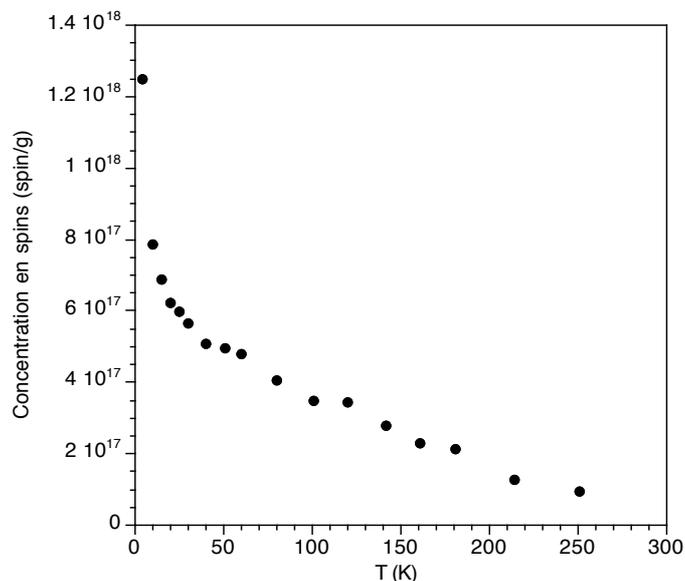


Fig. V-12: Evolution de la concentrations en spins (spin.g^{-1}) en fonction de la température des mesures du signal RPE de l'échantillon NT.

IV- Implications pour la formation de la matière organique et du piégeage des gaz rares P1

Les différences de condition de dépôts des deux échantillons dans le nébulotron permettent de mettre en évidence l'influence de la ionisation sur le piégeage du xénon lors de la condensation. L'échantillon NT, déposé dans la partie ionisée, présente une concentration en ^{130}Xe supérieure d'un ordre de grandeur par rapport à l'échantillon NC déposé dans la zone neutre (Fig. V-2). Cette variation peut résulter de la création de deux structures différentes, caractérisées par des capacités de piégeage contrastées. Malheureusement, la très faible quantité de matériel récupéré n'a pas permis d'effectuer des observations au microscope électronique à transmission pour vérifier cette hypothèse. La détermination du facteur g lors des analyses RPE révèle la présence d'impuretés dans l'échantillon NC qui ne sont pas observées dans l'échantillon NT (cf. III-2-2, ce chapitre). Il est possible que ces impuretés proviennent du creuset en nitrure de bore utilisé et réduisent les capacités de piégeage de l'échantillon NC. Cependant, la différence de concentration est plus probablement liée à un effet de l'ionisation. Celle-ci va induire une réactivité plus importante du xénon ionisé lors des collisions dans la phase gazeuse avec la matière organique sublimée. Durant le temps de résidence de la matière organique sublimée dans la partie ionisée, il est possible de créer des

sites plus énergétiques augmentant les capacités de piégeage du xénon. Ce phénomène d'adsorption anormale est caractérisé par une augmentation des capacités de piégeage liée à la création de sites très énergétiques par ionisation (Niemeyer & Lech, 1976, Niedermann & Eugster, 1992; Nichols *et al.*, 1992; Garrisson *et al.*, 1997, 1998). Cet effet est confirmé par la température de relâche maximum du xénon supérieure de 200°C dans l'échantillon NT par rapport à l'échantillon NC (Fig. V-4 et V-5). Le piégeage d'une concentration de xénon plus importante dans l'échantillon NT est donc à relier aux conditions ionisantes par un double processus : création de sites très énergétiques dans la matière organique et réactivité plus importante du xénon ionisé.

Le fractionnement isotopique de 1%/uma observé dans les échantillons NT révèle la possibilité de modifier profondément la composition isotopique d'un réservoir ionisé. Ce fractionnement semble dû à une ionisation différentielle des atomes de xénon, liée à la masse et induisant un enrichissement en isotopes lourds. Il peut être rapproché de l'effet des jauges ioniques sur la réalisation d'un standard d'air en géochimie des gaz rares. En effet, la réalisation d'un standard avec la jauge ionique allumée dans la ligne de purification entraîne également un fractionnement de masse important en faveur des isotopes lourds. Ce résultat est en bon accord avec les résultats de la littérature sur les expériences de condensation de phases carbonées et silicatées. Le seul fractionnement isotopique observé lors de la synthèse de matière organique, également de 1%/uma pour le xénon, s'est produit dans le cadre d'une expérience mettant en œuvre des phénomènes de décharge électrique dans la phase gazeuse (Frick, 1979). Des fractionnements isotopiques importants sont également observés lors de la condensation de poussières de silicates sous des conditions d'ionisation d'environ 1 MeV (Nichols *et al.*, 1992). Les autres expériences de condensation, effectuées en présence de mélanges de gaz rares neutres, n'induisent aucun fractionnement isotopique mesurable (Niemeyer & Mari, 1981; Suzuki & Matsuda, 1990). Le fractionnement isotopique observé peut être induit par un échange de charge accompagné par un échange isotopique suivant l'équation suivante :



Il semble donc que la matière organique, lors de sa condensation, soit capable de réaliser une sélection entre le xénon neutre et ionisé avec un léger avantage pour les ions piégés.

Le fractionnement isotopique observé dans l'échantillon NT est du même ordre que celui observé entre les gaz rares P1 et la composante solaire. Ce résultat indique qu'il est possible de produire la composition isotopique des gaz rares P1 à partir d'une nébuleuse de

composition solaire par irradiation à une énergie d'environ 0.1 eV/nucléon. Cette composition isotopique a pu être, par la suite, piégée lors de l'évolution de la nébuleuse par des phénomènes de condensation. La composition isotopique du xénon P1 déterminée dans différentes météorites est peu variable, ce qui implique une irradiation homogène dans la nébuleuse protosolaire lors de l'incorporation des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble (Wieler *et al.*, 1991, 1992; Huss *et al.*, 1996). Deux processus semble pouvoir générer une irradiation homogène dans la nébuleuse : (i) les vents X, phénomènes de haute énergie observés dans les amas d'étoiles jeunes (Shu *et al.*, 1987, 1997, 2001; Grosso *et al.*, 2000), (ii) le rayonnement de fond galactique (Taillet & Maurin, 2003). Quoi qu'il en soit, la composition isotopique des gaz rares P1 peut être produite par irradiation et piégée lors de phénomènes de condensation dans la nébuleuse protosolaire. En revanche, est-ce que ces mécanismes peuvent produire le signal RPE observé dans les météorites?

La signature RPE, observée dans le résidu acide d'Orgueil, de Murchison et de Tagish Lake, est caractérisée par une augmentation de la concentration du nombre de spins électroniques en fonction de la température (Binet *et al.*, 2002, 2004a, b). Ce signal est interprété comme la présence de di-radicaux qui ne peuvent avoir été créés que par un nombre restreint de mécanismes (Binet *et al.*, 2004a). Parmi les mécanismes possibles, seule la condensation semble avoir pu jouer un rôle lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire. En effet, les autres mécanismes impliquent des processus de chimie interstellaire tels que les réactions ion-molécule en phase gazeuse ou l'irradiation de glaces interstellaires (Binet *et al.*, 2004a). Les résultats de RPE montrent clairement que le magnétisme des radicaux des deux échantillons synthétisés dans le nébulotron est totalement différent de celui de la matière organique insoluble des météorites avec une baisse de la concentration des spins électroniques avec la température (Fig. V-10, V-11 et V-12). Ces résultats suggèrent la présence de domaines aromatiques formant probablement des empilements dans les échantillons NT et NC. Le signal RPE obtenu est particulièrement difficile à interpréter, mais il indique l'absence de di-radicaux comme ceux observés dans la matière organique insoluble. Il semble donc que la condensation ne soit pas un mécanisme physique capable de générer la création de di-radicaux dans la structure organique. De plus, les deux échantillons ne montrent pas de différences majeures, révélant l'absence d'influence de la ionisation sur la création de di-radicaux. Il est nécessaire cependant de pondérer cette conclusion car beaucoup de paramètres peuvent avoir une influence sur le signal RPE, telles que la nature du précurseur, la durée de synthèse ou la pression dans le système. Cependant, il semble que les processus de chimie interstellaire soient dorénavant les plus plausibles pour rendre compte du signal RPE des

météorites. Cette observation va dans le sens d'une origine interstellaire de la matière organique insoluble déjà supposée par son rapport (D/H), supérieur d'environ 15 à 40 fois à la valeur estimée pour la nébuleuse protosolaire (Robert *et al.*, 1979, Halbout *et al.*, 1990). Il est possible alors que la phase porteuse des gaz rares P1 soit d'origine présolaire comme les autres phases déjà identifiées dans le résidu acide insoluble (e.g., nanodiamants, graphite, SiC). Cette phase se révèle pourtant très difficile à isoler par des méthodes physico-chimiques au contraire des autres phases présolaires (Amari *et al.*, 2003). Une possibilité est qu'elle soit très fortement associée à un type de grain présolaire déjà identifié dans le résidu acide. Des couches de surface graphitisées des nanodiamants sont régulièrement proposées dans la littérature comme porteur des gaz rares P1 (Anders & Zinner, 1993). Cette proposition est confirmée par des travaux récents de séparation de la matière organique insoluble en fonction de la densité par des méthodes physiques (Matsuda *et al.*, 1999; Amari *et al.*, 2003). Les résultats montrent l'association systématique des gaz rares P1 et HL à très petite échelle et ouvrent de nouvelles perspectives sur le lien génétique entre la phase porteuse des gaz rares P1 et les nanodiamants.

V- Conclusions

La possibilité de tester un mécanisme proposé pour expliquer le signal RPE déterminé dans la matière organique insoluble des météorites m'a amené à effectuer des expériences de sublimation-condensation sous atmosphère de xénon à l'aide du nébulotron III. Les résultats révèlent qu'il est possible de reproduire le fractionnement isotopique mesuré pour les gaz rares P1 par rapport à la composante solaire sous des conditions ionisantes qui ont pu avoir lieu lors de l'évolution de la nébuleuse. Cependant, les analyses RPE effectuées sur les deux échantillons ne permettent pas de reproduire le signal RPE mesuré dans la matière organique insoluble des météorites. Ce résultat semble indiquer que des processus interstellaires sont à l'origine de la présence de di-radicaux dans les météorites. La possibilité que la phase porteuse des gaz rares P1 soit d'origine interstellaire est en accord avec des expériences récentes afin d'isoler la phase Q par des méthodes physiques. Les résidus obtenus, caractérisés par des densités différentes, révèlent l'association systématique des gaz rares P1 et HL. Il semble donc qu'il puisse exister un lien génétique entre les nanodiamants et la phase porteuse des gaz rares P1. Il est donc nécessaire de tester un mécanisme physique impliquant des nanodiamants comme précurseur de la phase Q.

Chapitre VI

Relation nanodiamants-oignons de Carbone : Expériences de changement de phases

I- Introduction

L'étude de la matière organique insoluble des météorites primitives a amené l'identification des premiers objets supposés être d'origine présolaire : les nanodiamants (Lewis *et al.*, 1987). D'autres phases présolaires ont également été identifiées par la suite dans les résidus acides : SiC, graphite, Al₂O₃ et TiC (Bernatowicz *et al.*, 1987; Amari *et al.*, 1990; Huss *et al.*, 1992, Bernatowicz *et al.*, 1992). Cette interprétation est basée sur les compositions isotopiques de plusieurs éléments traces (gaz rares, H, Ba...) qui présentent des variations isotopiques trop importantes pour avoir été produites par des processus physico-chimiques dans la nébuleuse protosolaire (e.g., fractionnement de masse, décroissance radioactive, spallation). La taille moyenne des nanodiamants isolés est d'environ 2 nm, ce qui correspond à des structures cristallines composées seulement de quelques milliers d'atomes de carbone (Lewis *et al.*, 1987; Fraundorf *et al.*, 1989). Ils sont présents dans la matrice des météorites et peuvent atteindre des concentrations élevées, jusqu'à 1400 ppm dans les météorites les plus primitives (e.g., Orgueil; Huss & Lewis, 1995). Les nanodiamants ont été identifiés dans toutes les classes de chondrites mais leur abondance est fortement liée au degré de métamorphisme subi par le corps parent (Alexander *et al.*, 1990; Huss, 1990; Huss & Lewis, 1994a, b, 1995). Si l'origine présolaire des nanodiamants est parfois contestée (Dai *et al.*, 2002), leur présence dans le milieu interstellaire a été proposée bien avant leur découverte (Saslaw & Gaustad, 1969). Il semble qu'ils puissent être répartis à l'échelle de la galaxie et représentés entre 10 % et 20 % du carbone cosmique (Lewis *et al.*, 1989, Allamandola *et al.*, 1992, 1993; Sandford, 1996). Clayton *et al.* (1995) suggèrent, sur la base de l'abondance des

nanodiamants déterminée dans les météorites, que la matière interstellaire peut contenir 10^{16} nanodiamants par gramme de poussière.

Une tentative d'isolation de la phase Q par des moyens physiques a permis d'obtenir plusieurs résidus caractérisés par des densités différentes (Matsuda *et al.*, 1999, Amari *et al.*, 2003). L'analyse isotopique de ces résidus a révélé que la moitié des gaz rares P1 était concentrée dans un résidu ayant une densité de 1.65 g.cm^{-3} (Amari *et al.*, 2003). Cependant, il est intéressant de noter que tous les résidus obtenus ont des rapports phase Q/nanodiamants identiques (e.g., Xe-P1/Xe-HL), indiquant leur très forte association ainsi que l'existence d'un lien possible entre ces deux structures. Ces résultats peuvent être rapprochés de travaux effectués dans le domaine des sciences des matériaux. Il a été démontré que des nanodiamants soumis à une irradiation ou un chauffage intense subissaient un changement de phase pour former des structures en oignons de carbone (Fig. VI-1; Ugarte, 1992; Kuznetsov *et al.*, 1994).

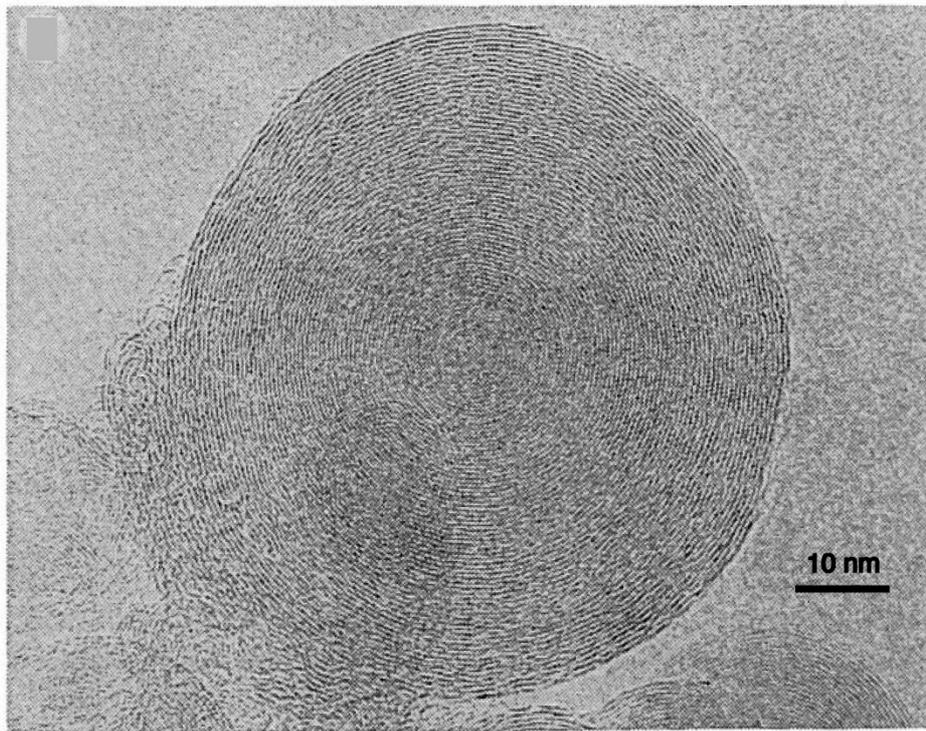


Fig. VI-1 : Structure détaillée d'une particule d'oignon de carbone obtenue par irradiation de nanodiamants. Les feuillets correspondent aux positions atomiques (002; Ugarte, 1992).

Ces structures sont caractérisées par une réorganisation concentrique des nanodiamants sous l'effet thermique ou de l'irradiation afin de minimiser leurs énergies (Fig. VI-2; Ugarte, 1995; Tomita, 2002). Les oignons de carbone sont donc constitués par un

assemblage de cages de graphite concentriques présentant des distances intercouches d'environ 3.4 Å en bon accord avec celles observées dans la météorite d'Allende (Smith & Buseck, 1981a, b; Tomita, 2002).

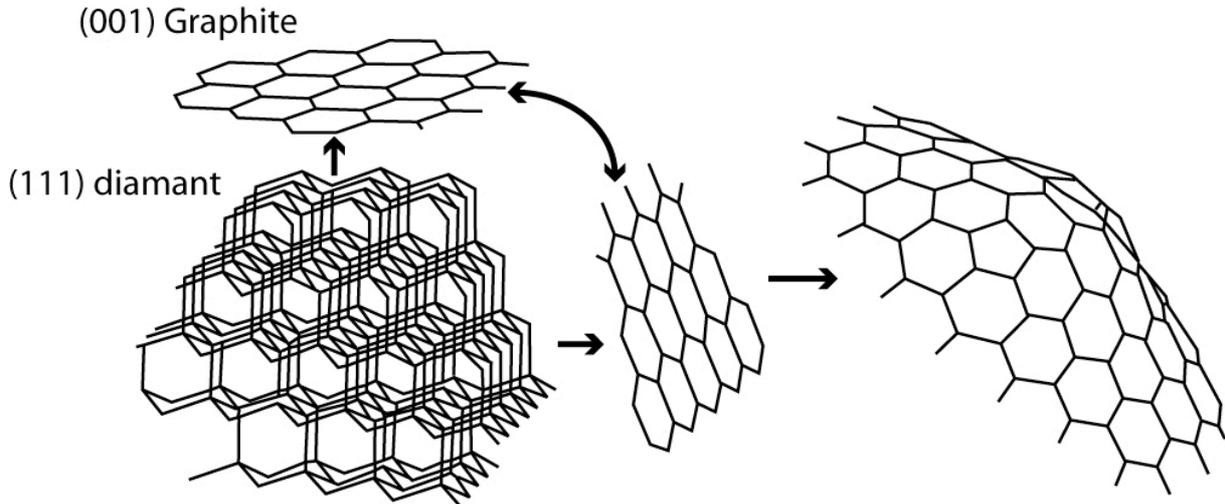


Fig. VI-2 : Présentation schématique de la transformation de deux plans de nanodiamants (111) en feuillets de graphite (001; Kuznetsov *et al.*, 1994)

La présence d'oignons de carbone a été mise en évidence dans le résidu acide de plusieurs météorites (Fig. VI-3; Becker *et al.*, 1993; Harris *et al.*, 2000; Vis *et al.*, 2002; Harris & Vis, 2003). Cette présence dans les météorites, leur filiation avec les nanodiamants ainsi que leur structure en font des candidats potentiels comme phase porteuse des gaz rares P1. La résistance thermique des oignons de carbone sous ultravide est extrêmement importante (e.g., jusqu'à 3000°C; Tomita, 2002) et couvre l'intervalle des températures de relâche des gaz rares P1. Il est alors possible d'imaginer un scénario durant lequel des nanodiamants présents dans le nuage moléculaire ou la nébuleuse protosolaire aient été irradiés ou chauffés pour former des oignons de carbone et piégés ainsi des quantités significatives de gaz rares P1 (Fig. I-15). Lors de cette transformation, les abondances élémentaires et les compositions isotopiques caractéristiques des nanodiamants (e.g., P3, P6 et HL) seraient diluées et masquées par le piégeage de gaz rares de composition P1 présents dans l'environnement de formation. Un tel mécanisme permettrait d'expliquer la très forte corrélation observée entre les gaz rares P1 et ceux piégés dans les nanodiamants. Afin de tester cette hypothèse, une expérience a été développée au CRPG visant à quantifier l'intensité du piégeage du xénon lors du changement de phase nanodiamant-oignon de carbone. Une attention toute particulière a été portée sur la température de relâche du xénon piégé lors du changement de phases qui est une contrainte

très importante pour reproduire les caractéristiques des gaz rares P1, notamment leur patron de dégazage en fonction de la température.

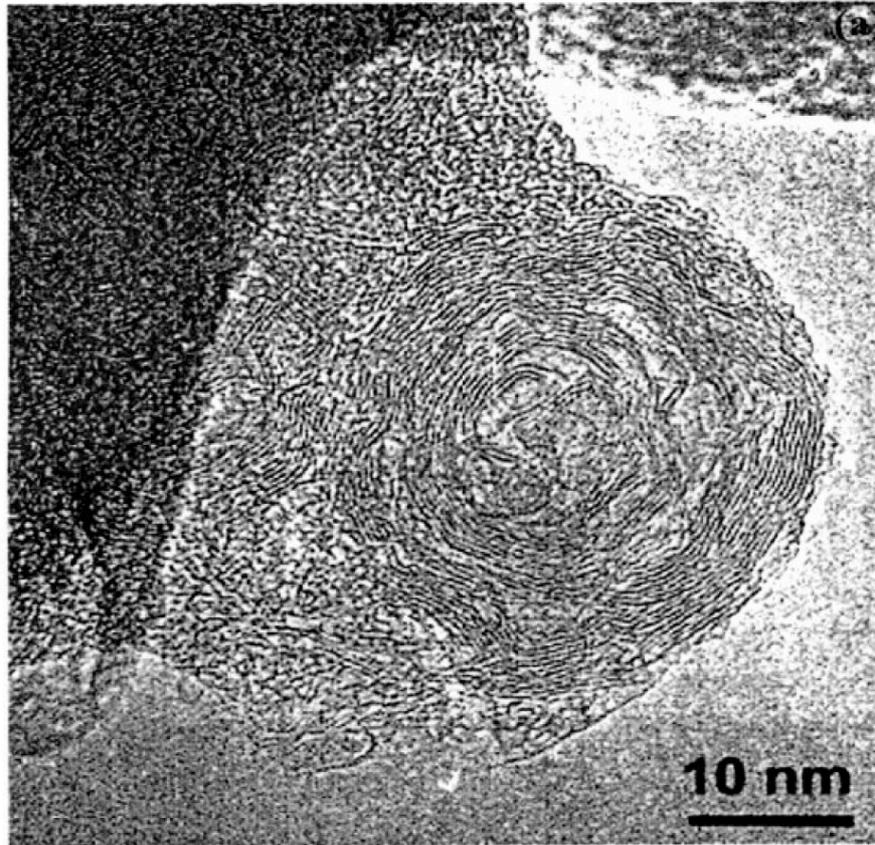


Fig. VI-3 : Particule d'oignon de carbone observée par Microscopie Electronique à Transmission Haute Résolution dans la météorite d'Allende (CV3, Vis *et al.*, 2002).

II- Protocole expérimental

Des observations en microscopie électronique à transmission (MET) ont révélé que la transformation de nanoparticules de diamants en oignons de carbone commençait à une température d'environ 900°C (Obratsova *et al.*, 1998). La formation d'oignons parfaitement sphériques nécessite des températures plus élevées et présente un effet cinétique très marqué. Kuznetsov *et al.* (1994) indiquent la formation d'oignons sphériques à partir de nanodiamants pour des températures de 1600°C pendant 1 heure et 2000°C durant 30 min. La nature du substrat dans lequel sont emballés les nanodiamants présente également une influence vis-à-vis de la cinétique et du rendement de formation des oignons de carbone (Cabioc'h *et al.*, 2002). Il apparaît que le tantale présente le plus fort rendement de formation, ce qui m'a amené à adopter ce protocole expérimental (Cabioc'h *et al.*, 2002).

Afin d'atteindre ces températures, j'ai décidé d'utiliser le four à induction du système d'extraction (Fig. II-1). La première partie de cette expérience a consisté à vérifier les quantités de xénon présent dans les nanodiamants. Pour ce faire, des nanodiamants synthétiques sont pesés puis emballés dans des feuilles de tantale. La fusion a été effectuée à une température de $\approx 2100^\circ\text{C}$ sur différentes masses de nanodiamants. Il apparaît une bonne relation linéaire qui permet de déterminer une concentration moyenne de ^{132}Xe de $2.86 \times 10^{-13} \text{ mol.g}^{-1}$ ($\pm 0.12 \times 10^{-13}$; Fig. VI-4).

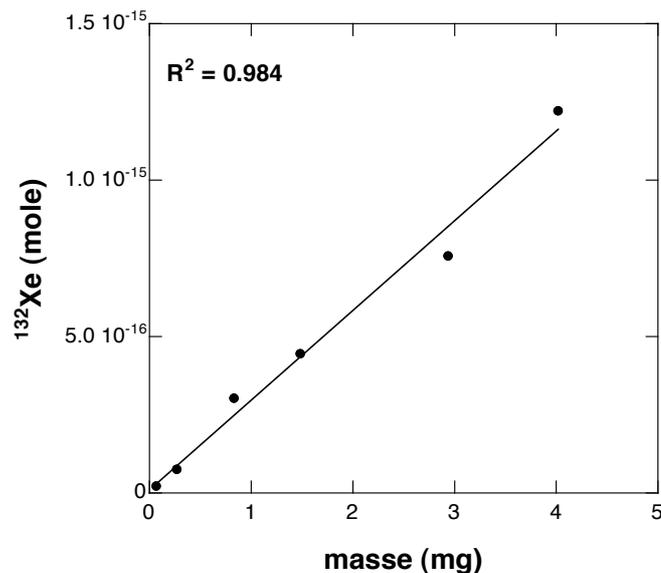


Fig. VI-4 : Abondance en ^{132}Xe des nanodiamants utilisés dans cette expérience en fonction de la masse analysée

La composition isotopique du xénon présent dans les nanodiamants n'est pas distinguable de celle de l'air (Fig. VI-5a). La concentration en ^{132}Xe est relativement faible mais peut avoir une influence significative dans le cas d'expérience effectuée avec une quantité importante de nanodiamants. Ainsi, afin d'éviter une pollution par le xénon piégé dans les nanodiamants, les expériences ont été effectuées sur des quantités relativement faibles de matériel. Entre 0.05 mg et 0.2 mg de nanodiamants sont pesés, emballés dans des feuilles de tantale et chargés dans le creuset du four à induction (Fig. II-1). Les quantités totales introduites ne dépassent ainsi jamais 0.8 mg, correspondant à une concentration maximale de 2.24×10^{-16} moles de ^{132}Xe piégé dans les nanodiamants. Afin d'effectuer les expériences en présence de xénon de composition connue, j'ai utilisé l'appareillage développé pour quantifier l'adsorption isotopique afin de diluer le xénon de la bouteille (cf chapitre III). Environ 0.1 mbar de xénon pur est introduit à partir d'une bouteille dans le volume A (Fig. III-12), puis pompé à l'aide d'une pompe turbomoléculaire pour atteindre une pression

d'environ 5×10^{-5} mbar. Le xénon est ensuite dilué dans la pré-ligne (Fig. III-14) jusqu'à obtenir une pression de 1.5×10^{-7} mbar, suffisamment basse pour être introduite dans le four à induction (Fig. II-1). Avant d'effectuer la synthèse, un aliquote du xénon introduit dans le four à induction est prélevé, dilué puis analysé afin de déterminer précisément sa concentration et sa composition isotopique (Tables VI-1 et VI-2). Cette opération est répétée trois fois. La concentration introduite est typiquement d'environ 2×10^{-14} moles de ^{132}Xe (Tables VI-1 et VI-2), supérieure de deux ordres de grandeurs à celle piégée dans la quantité de nanodiamants introduite, ce qui permet de négliger leur contribution lors de la synthèse thermique.

Echantillon	poids (mg)	^{132}Xe départ (mole)	^{132}Xe piégé (mol.g ⁻¹)	$^{124}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{126}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{128}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{129}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{130}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{131}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{134}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$	$^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$
Nanodiamants			$2.246 \cdot 10^{-13}$	0.354	0.333	7.14	98.71	15.03	78.29	39.07	33.14
Xe-1		$2.109 \cdot 10^{-14}$		0.279	0.263	6.63	92.32	14.74	77.61	40.30	35.47
Xe-2		$2.087 \cdot 10^{-14}$		0.299	0.274	6.58	92.37	14.66	77.72	40.55	35.57
Xe-3		$2.126 \cdot 10^{-14}$		0.290	0.275	6.61	92.36	14.59	77.96	40.22	35.68
Moyenne		$2.107 \cdot 10^{-14}$		0.289	0.271	6.61	92.35	14.66	77.76	40.36	35.57
OC-1	0.058		$1.483 \cdot 10^{-11}$	0.284	0.281	6.58	92.41	14.60	77.61	40.32	35.59
OC-2	0.089		$1.599 \cdot 10^{-11}$	0.301	0.266	6.65	92.31	14.77	77.69	40.38	35.43
OC-3	0.143		$1.407 \cdot 10^{-11}$	0.298	0.291	6.60	92.52	14.71	77.55	40.48	35.46
OC-4	0.194		$1.390 \cdot 10^{-11}$	0.277	0.269	6.54	92.39	14.54	77.62	40.47	35.49
Moyenne			$1.469 \cdot 10^{-11}$	0.290	0.277	6.59	92.41	14.66	77.62	40.41	35.49

Table VI-1 : Abondance en ^{132}Xe et composition isotopique du xénon piégé dans les nanodiamants, du gaz introduit dans le four à induction pour l'expérience (Xe-1 à Xe-3) et mesuré par extraction totale dans la nouvelle structure résultant du chauffage des nanodiamants à 1600°C pendant 1 heure (rapports isotopiques Xe. $\times 100$)

La composition isotopique du xénon introduit est très fractionnée par rapport à l'air et à la composition isotopique du xénon des nanodiamants (Fig. VI-5b et VI-5c). Ce fractionnement de masse est induit par le pompage du xénon introduit dans le volume A afin de faire baisser la pression qui enrichit la gaz en isotopes lourds. Lors des expériences, le système de fours est ouvert sur la pré-ligne de dilution en mode statique afin de piéger une éventuelle pression partielle d'hydrogène dégagée lors de l'expérience à l'aide de deux getters opérant respectivement à 800°C et à température ambiante. Les nanodiamants présents dans le creuset sont alors chauffés par induction afin de produire des oignons de carbone. J'ai effectué les expériences à 1600°C pendant 1 heure et à 2000°C durant 30 min. La température est contrôlée par un pyromètre optique avec une précision de $\pm 100^\circ\text{C}$. Elle est baissée de manière très rapide à la fin des expériences et les échantillons sont récupérés dans le four à induction. Ils sont par la suite chargés dans le système de fours (e.g., tube en quartz + four à induction) afin d'y être analysés par paliers de température (Fig. II-1).

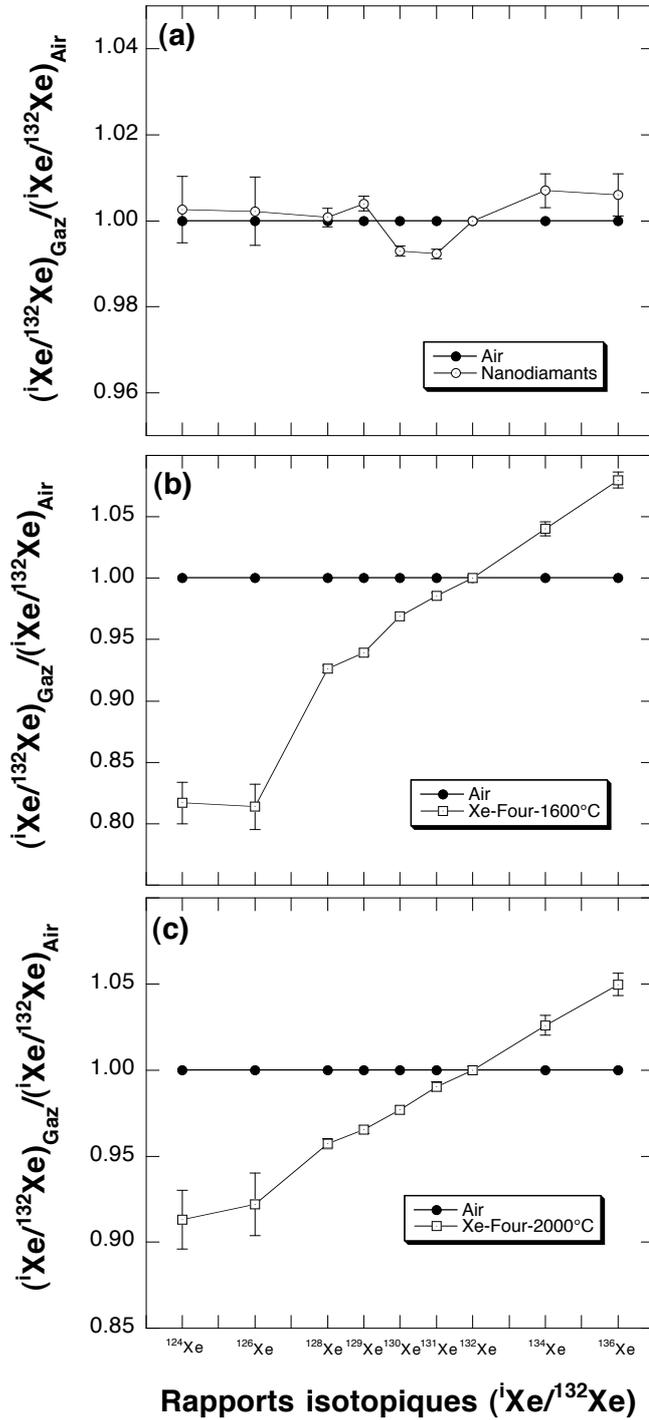


Fig. VI-5 : (a) Composition isotopique des nanodiamants normalisée à l'air. (b) Composition isotopique du xénon introduit dans le four pour l'expérience à 1600°C, normalisée à l'air. (c) Composition isotopique du xénon introduit dans le four pour l'expérience à 2000°C, normalisée à l'air.

Echantillon	poids (mg)	¹³² Xe départ (mole)	¹³² Xe piégé (mol.g ⁻¹)	¹²⁴ Xe/ ¹³² Xe	¹²⁶ Xe/ ¹³² Xe	¹²⁸ Xe/ ¹³² Xe	¹²⁹ Xe/ ¹³² Xe	¹³⁰ Xe/ ¹³² Xe	¹³¹ Xe/ ¹³² Xe	¹³⁴ Xe/ ¹³² Xe	¹³⁶ Xe/ ¹³² Xe
Nanodiamants			2.246 10 ⁻¹³	0.354	0.333	7.14	98.71	15.03	78.29	39.07	33.14
Xe-4	1.863 10 ⁻¹⁴			0.318	0.309	6.85	95.07	14.84	78.29	39.81	34.60
Xe-5	1.809 10 ⁻¹⁴			0.329	0.309	6.83	94.65	14.72	78.06	39.72	34.58
Xe-6	1.855 10 ⁻¹⁴			0.321	0.304	6.80	95.01	14.81	78.09	39.88	34.55
Moyenne	1.842 10 ⁻¹⁴			0.323	0.307	6.83	94.91	14.79	78.15	39.80	34.58
OC-5	0.141		9.045 10 ⁻¹²	0.327	0.312	6.91	94.78	14.69	78.31	40.02	34.53
OC-6	0.096		9.211 10 ⁻¹²	0.308	0.299	6.95	94.88	14.75	78.22	39.87	34.68
OC-7	0.181		8.496 10 ⁻¹²	0.314	0.291	6.82	94.97	14.85	78.04	39.79	34.46
OC-8	0.197		8.907 10 ⁻¹²	0.326	0.307	6.87	94.93	14.64	77.99	39.83	34.57
Moyenne			8.914 10 ⁻¹²	0.319	0.302	6.89	94.89	14.73	78.14	39.88	34.56

Table VI-2 : Abondance en ¹³²Xe et composition isotopique du xénon piégé dans les nanodiamants, introduit dans le four à induction pour l'expérience (Xe-4 à Xe-6) et mesuré par extraction totale dans la nouvelle structure résultant du chauffage des nanodiamants à 2000°C pendant 30 min (rapports isotopiques Xe. × 100).

III Résultats

III-1 Observation au Microscope Electronique à Transmission

Afin de vérifier la structure des échantillons formés par chauffage, une fraction de matériel de chaque expérience a été réservée pour effectuer des observations au MET. Les nanodiamants utilisés dans cette expérience présentent une structure cristalline caractéristique des diamants (Fig. VI-6a et VI-6b). Les clichés de diffraction électronique présentent des cercles concentriques très fins, caractéristiques de la structure des nanodiamants (Fig. VI-6b). Ils représentent les différents plans cristallins et révèlent leur très faible espacement ($\approx 2 \text{ \AA}$; Tomita, 2002). L'observation des échantillons chauffés aux températures de 1600°C et 2000°C montre que la transformation nanodiamants - oignons de carbone n'a pas eu lieu de manière complète (Fig. VI-6c & VI-6d pour 1600°C). Les observations au MET révèlent un assemblage de parties amorphes et de parties faiblement recristallisés, mais il a été impossible d'observer des structures d'oignon de carbone parfaitement cristallisées (Fig. VI-6c). La présence de parties amorphes démontre l'évolution thermique importante subie par les nanodiamants. Les clichés de diffraction électronique effectués sur les parties cristallisées indiquent un changement de structure par rapport aux nanodiamants (fig. VI-6d). En effet, les cercles concentriques obtenus montrent des largeurs plus importantes et plus diffuses pouvant être reliées à un degré de cristallisation plus faible de la nouvelles structure, ainsi qu'à l'augmentation de l'espace entre les plans cristallins (Fig VI-6d).

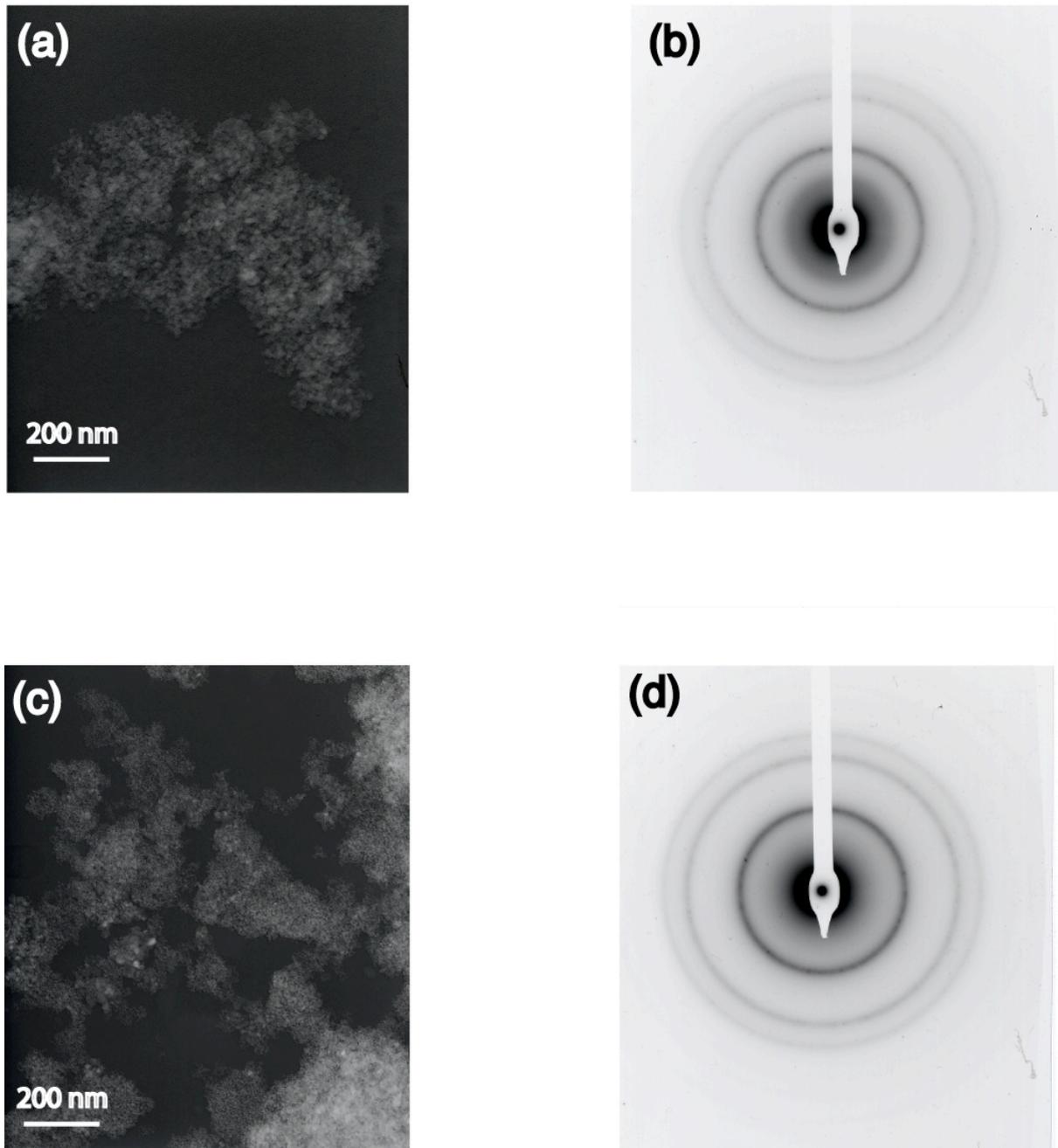


Fig. VI-6 : Observations effectuées au microscope électronique à transmission. (a) Particules de nanodiamants. (b) Diffraction électronique des nanodiamants. (c) Structures obtenues après le chauffage des nanodiamants à 1600°C pendant une heure. (d) Diffraction électronique de la nouvelle structure.

Cette augmentation peut être interprétée comme le début de formation de structures en oignon de carbone, leur espace intercouche étant plus important que celui des nanodiamants (3.4 Å contre 2 Å; Tomita, 2002) Il existe deux possibilités pour expliquer cette transformation incomplète : une liée à la cinétique de réaction, l'autre à l'augmentation de la

pression dans le four lors de la synthèse. Afin d'identifier la cause de la transformation incomplète, plusieurs expériences de synthèse couplées à des observations au MET ont été effectuées. La première consiste à chauffer les nanodiamants en mode statique pendant une durée de 4 heures à 1600°C et 2000°C afin de tester l'effet cinétique. Les observations au MET montrent la même structure que celle obtenue précédemment, révélant que le problème n'est pas lié à un effet cinétique. Une autre possibilité peut être liée à l'augmentation de la pression dans le four lors de l'expérience, effectuée en mode statique, qui pourrait inhiber le changement de structure. Afin de tester cette hypothèse, les nanodiamants sont chauffés en mode dynamique pendant 1 heure et 4 heures à 1600°C et 2000°C. Les observations au MET ne montrent pas de changements significatifs de la structure obtenue, impliquant que la transformation incomplète ne semble pas liée à une augmentation de la pression lors des synthèses en mode statique.

Ils nous a donc été impossible de synthétiser des structures parfaites d'oignons de carbone grâce au four à induction. Il est possible que cette transformation incomplète soit liée à la configuration du four à induction. En effet, la synthèse thermique d'oignons est généralement effectuée à l'aide d'un four spécial à graphitiser (Rouzaud, comm. pers.) Cependant, les observations au MET révèlent l'existence d'un début de changement de phase avec la présence de parties amorphes et de parties faiblement recristallisées dans les échantillons chauffés. Il est probable que cette transformation ait pu piéger une quantité significative de xénon et j'ai tout de même décidé d'analyser ces échantillons.

III-2 Abondance élémentaire et rapports isotopiques

- *synthèse 1600°C* : Les échantillons synthétisés à 1600°C pendant une heure présentent une concentration moyenne d'environ $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.g}^{-1}$ de ^{132}Xe , deux ordres de grandeur supérieurs au xénon piégé dans les nanodiamants (Table VI-1). Cette concentration déterminée pour quatre échantillons différents présente une bonne reproductibilité révélant l'homogénéité du piégeage lors du changement de structure (Table VI-1). Les rapports isotopiques sont très proches de ceux du xénon introduit dans le four à induction révélant l'absence de fractionnement isotopique mesurable lors du piégeage et une contribution du xénon des nanodiamants inférieure à 2 % (Fig. VI-7a; Table VI-1).

- *synthèse 2000°C* : Les échantillons synthétisés à 2000°C durant 30 min présentent une concentration moyenne en ^{132}Xe légèrement plus faible que les précédents ($\approx 8.9 \cdot 10^{-12} \text{ mol.g}^{-1}$) mais qui reste largement supérieure à celle piégée dans les nanodiamants (Table VI-2). La

reproductibilité est légèrement moins bonne mais révèle tout de même une intensité de piégeage comparable (Table VI-2). Aucun fractionnement isotopique mesurable n'est décelé dans les échantillons par rapport à la composition isotopique du xénon initial introduit dans le four à induction. Cette observation implique que moins de 1 % du xénon piégé dans la nouvelle structure provient des nanodiamants (Fig. VI-7b, Table VI-2).

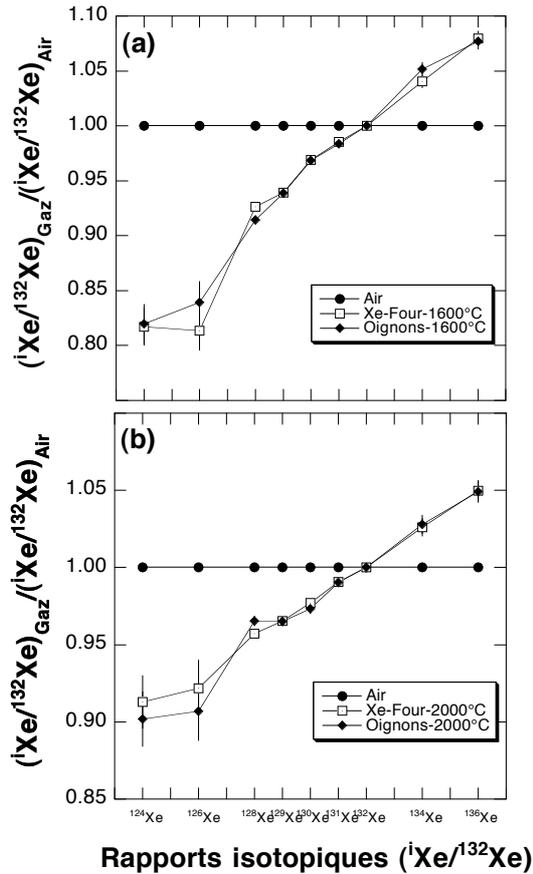


Fig. VI-7 : (a) Composition isotopique moyenne des échantillons synthétisés par chauffage des nanodiamants à 1600°C, normalisée à l'air, (b) Composition isotopique moyenne des échantillons synthétisés par chauffage des nanodiamants à 2000°C, normalisée à l'air.

III-3 Paliers de température

- *synthèse 1600°C* : Les paliers de température effectués sur ces échantillons montrent des résultats surprenants. Les deux échantillons analysés présentent une bonne reproductibilité malgré une légère augmentation de la contribution à 200°C pour un échantillon (Fig. VI-8b). Les quantités mesurées par paliers de température sont en bon

accord avec celles déterminées par extraction totale (Table VI-1 et VI-3). L'intervalle de température de relâche du Xe est relativement important, compris entre 200°C et 1200°C avec un maximum situé à 800°C (Fig. VI-8a et VI-8b). Cette température révèle une énergie d'activation très intense des gaz rares dans la nouvelle structure résultant de l'évolution thermique des nanodiamants. S'il est difficile de dire dans quelle partie de la nouvelle structure est piégé le xénon, il est intéressant de noter qu'elle présente des capacités de rétention des gaz rares importantes.

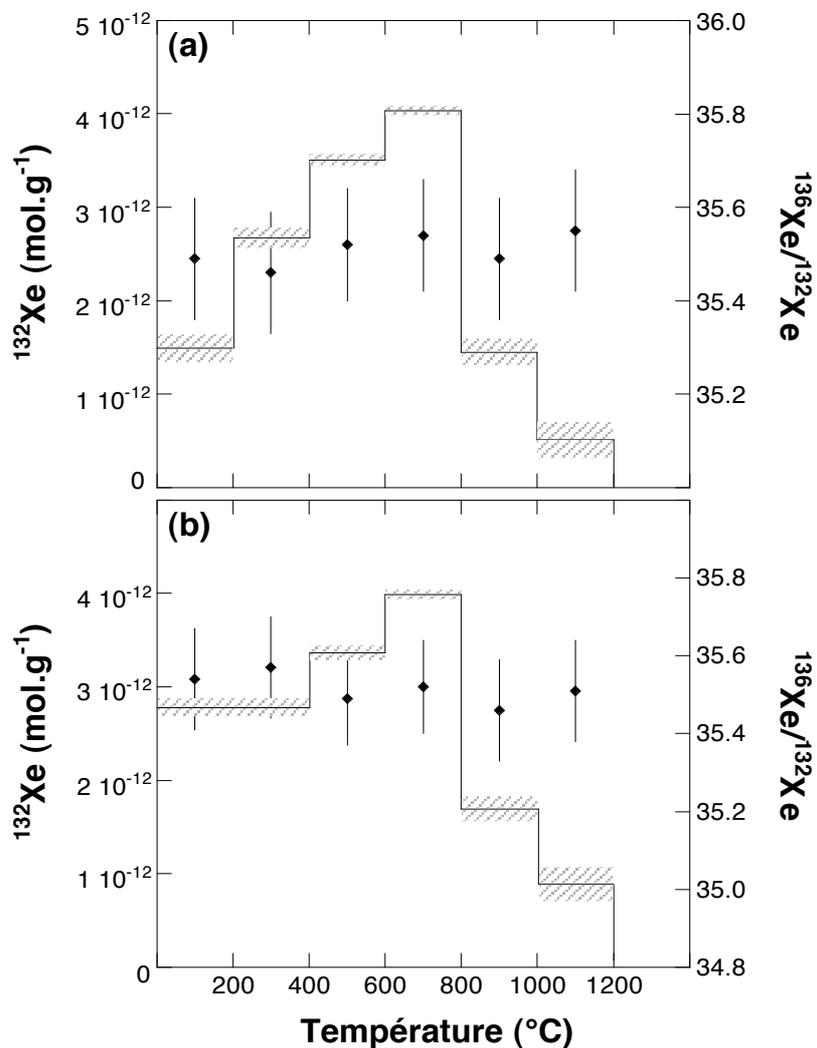


Fig. VI-8 : Abondance en ^{132}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ du xénon piégé dans la nouvelle structure résultant de l'évolution thermique des nanodiamants à 1600°C pendant une heure.

- *synthèse 2000°C* : Les deux échantillons présentent une bonne reproductibilité entre eux mais également par rapport aux concentrations totales (table VI-2 et VI-3). En revanche, les résultats diffèrent des échantillons synthétisés à 1600°C. L'intervalle de température de relâche des gaz compris entre 200°C et 1000°C est moins importante que pour les précédents échantillons (Fig. VI-9a et VI-9b). De plus, le maximum de relâche des gaz est situé à 600°C, contre 800°C pour les échantillons synthétisés à 1600°C. Cette différence induit une intensité de piégeage moins importante qui peut être reliée à la quantité plus faible de xénon piégé lors des synthèses à 2000°C ou à une différence dans la structure formée.

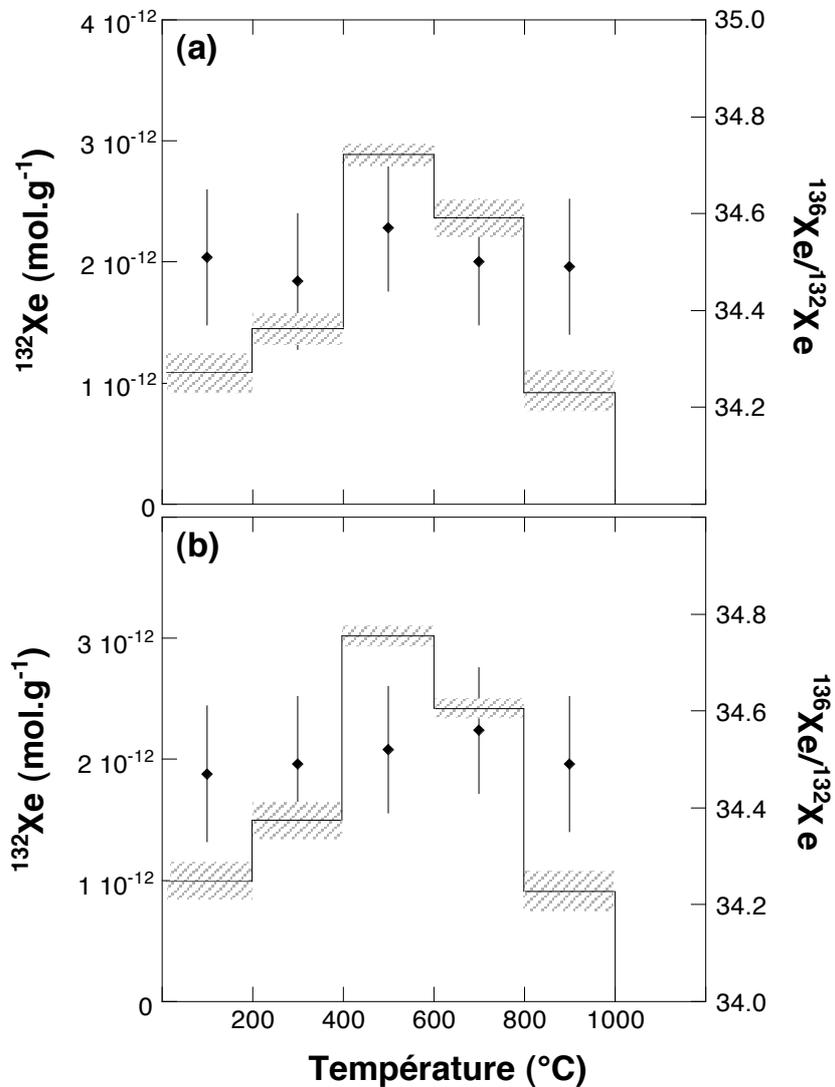


Fig. VI-9 : Abondance en ^{132}Xe et rapport isotopique $^{136}\text{Xe}/^{132}\text{Xe}$ du xénon piégé dans la nouvelles structure résultant de l'évolution thermique des nanodiamants à 2000°C pendant 30 min.

Echantillon	Synthèse	Poids (mg)	Temperature (°C)	^{132}Xe ($10^{-12} \text{ mol.g}^{-1}$)
OC-A	1600°C-1 h	0.214 mg	200	1.695 ± 0.158
			400	2.637 ± 0.102
			600	3.304 ± 0.087
			800	4.073 ± 0.044
			1000	1.649 ± 0.161
			1200	0.917 ± 0.194
			total	14.28 ± 0.101
			OC-B	1600°C-1 h
			400	2.769 ± 0.099
			600	3.351 ± 0.079
			800	3.991 ± 0.051
			1000	1.710 ± 0.158
			1200	0.901 ± 0.192
			total	15.50 ± 0.094
OC-C	2000°C-30m min	0.202 mg	200	1.091 ± 0.176
			400	1.462 ± 0.135
			600	2.887 ± 0.092
			800	2.352 ± 0.114
			1000	0.917 ± 0.196
			1200	-
			total	8.701 ± 0.126
OC-D	2000°C-30m min	0.217 mg	200	0.994 ± 0.183
			400	1.511 ± 0.167
			600	3.019 ± 0.090
			800	2.416 ± 0.109
			1000	0.909 ± 0.201
			1200	-
			total	8.931 ± 0.129

Table VI-3 : Abondances en ^{132}Xe déterminées par paliers de température dans les nouvelles structures obtenues à 1600°C et 2000°C.

IV- Intensité de piégeage, structure et température de relâche des gaz

IV-1 Piégeage élémentaire et isotopique

Les constantes de piégeages des deux expériences sont déterminées dans le cadre d'une loi de Henry :

$$N = H \times P$$

où N est la quantité de ^{132}Xe piégé (moles), P la pression partielle de ^{132}Xe dans le système (mbar) et H la constante de piégeage (mol.mbar^{-1}). Les constantes sont relativement proches même si le rendement est légèrement plus important à 1600°C (Table VI-4).

Echantillon	^{132}Xe (mol.g^{-1})	P partielle Xe	$H^{132}\text{Xe}$
1600°C-"oignons"	$1.469 \cdot 10^{-11}$	$4.35 \cdot 10^{-10}$	$3.37 \cdot 10^{-2}$
2000°C-"oignons"	$8.914 \cdot 10^{-12}$	$3.80 \cdot 10^{-10}$	$2.34 \cdot 10^{-2}$
P1*	$1.748 \cdot 10^{-11}$	$6.12 \cdot 10^{-10}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$
P1**	$1.748 \cdot 10^{-11}$	$4.44 \cdot 10^{-14}$	397.27

Table VI-4 : Abondances en ^{132}Xe piégées, pression partielle en ^{132}Xe et constante de piégeage pour le ^{132}Xe dans la phase Q et dans les échantillons synthétisés à 1600°C et 2000°C.

* Pression partielle de ^{132}Xe estimée pour une constante de piégeage moyenne déterminée dans ces expériences afin de reproduire la concentration en Xe-P1 de la phase Q.

** Constante de piégeage du Xe-P1 si le piégeage du xénon s'est effectué à partir d'une nébuleuse protosolaire de pression canonique et d'abondance cosmique (e.g., Pression nébuleuse = 10^{-3} mbar, Pression partielle ^{132}Xe = 4.4×10^{-14} mbar, Anders & Grevesse, 1989; Ozima & Podosek, 2002).

Il est difficile d'estimer le rendement de piégeage des gaz rares P1 afin de les comparer avec ceux obtenus dans le cadre des expériences. En effet, il est possible d'imaginer deux scénarios pour expliquer le piégeage des gaz rares P1. Ils peuvent avoir été piégés dans un environnement de composition P1 (e.g., milieu interstellaire, nuage moléculaire) ou dans la nébuleuse protosolaire de composition solaire. Dans le premier cas, il est seulement possible d'estimer une pression partielle d'environ 6.1×10^{-10} mbar de ^{132}Xe nécessaire dans le cadre de cette expérience pour reproduire la concentration en ^{132}Xe -P1. Les abondances en gaz rares du milieu interstellaire et du nuage moléculaire parent ne sont pas connues et il est donc difficile d'effectuer une comparaison quantitative avec cette valeur. Une deuxième possibilité est que

le piégeage ait eu lieu dans la nébuleuse protosolaire. Dans ce cas, il est nécessaire que le processus de piégeage induise un fractionnement isotopique afin de générer la composition isotopique P1 à partir de la composante solaire. Aucun fractionnement isotopique n'a été observé lors des expériences révélant l'absence d'influence du changement de structure sur les rapports isotopiques. Ce résultat est cohérent avec l'expérience précédente, développé dans le chapitre V, ainsi que celles rapportées dans la littérature où seules les expériences impliquant des mécanismes d'irradiation ont engendré des fractionnements isotopiques significatifs (cf chapitre V; Frick, 1979; Bernatowicz & Fahey, 1986; Bernatowicz & Hagee, 1987; Nichols Jr. *et al.*, 1992; Hohenberg *et al.*, 2002). Cette observation confirme la possible influence de l'irradiation du soleil jeune dans l'établissement de la composition isotopique des gaz rares lourds P1 à partir d'une composante solaire. Dans ce cas, il est possible d'estimer une constante de piégeage pour le Xe-P1 de la phase Q en faisant l'hypothèse d'une nébuleuse protosolaire avec une pression canonique (e.g., 10^{-3} mbar; Ozima & Podosek, 2002) et des abondances cosmiques de gaz rares (Anders & Grevesse, 1989). Les constantes de piégeages déterminées pour les deux expériences sont 5 ordres de grandeurs inférieurs à celles estimées pour le piégeage des gaz rares P1 à partir d'une nébuleuse canonique (Table VI-4). Il est cependant nécessaire de pondérer ce résultat pour deux raisons. D'une part, l'impossibilité de synthétiser des structures parfaites d'oignons de carbone a pu sous-estimer la capacité de piégeage de ce mécanisme de changement de phase. D'autre part, des phénomènes d'irradiations peuvent induire un piégeage plus important du fait de la présence d'ions lors du piégeage (cf. chapitre V).

IV-2 Température de relâche et structure

Si le changement de phase ne permet pas de reproduire la concentration et le fractionnement isotopique du xénon dans la phase Q, les analyses par paliers de température. présentent en revanche des résultats qui s'approchent des caractéristiques des gaz rares P1. En effet, les températures de relâche observées dans les échantillons synthétisés à 1600°C montrent un intervalle important compris entre 200°C et 1200°C avec une température de relâche maximum de 800°C. Ces résultats, s'ils ne reproduisent pas totalement les caractéristiques thermiques des gaz rares P1, présentent des similitudes troublantes. En effet, l'intervalle de températures des gaz rares P1 est très large (e.g., 200°C à 2000°C, Srinivasan *et al.*, 1978) avec une température de relâche maximum d'environ 1100°C pour tous les gaz rares (Huss & Lewis, 1996). Ces résultats montrent que malgré la transformation incomplète, la

nouvelle structure obtenue présente une capacité de rétention des gaz rares très importante. De toutes les expériences impliquant de la matière organique rapportées dans la littérature afin de reproduire les caractéristiques des gaz rares P1, la transformation des nanodiamants est celle qui présente le plus grand intervalle de températures ainsi que la température maximum de relâche (Table VI-5).

Expériences	Matériels	Intervalle de température de relâche	Température de relâche maximum	Références
	Phase Q	200°C / 2000°C	1100°C - 1400°C ^a	[1]
Nanotubes	Nanotubes de carbone	-250°C / -70°C	- 120°C	[2]
Chimie interstellaire	Glaces + Aromatiques	100°C / 2500°C	200°C	[3]
Condensation	Anthracite	200°C / 1200°C	400°C - 600°C	[4]
Condensation	"fumée" de silicates	600°C / 1500°C	1200°C	[5]
Condensation	Glace H₂O	-250°C / - 150°C	-200°C	[6], [7]
Capture active	Métal (Al, Mg)	200°C / 700°C	400°C (Mg), 600°C (Al)	[8]
Changement de phase	Nanodiamants	200°C / 1200°C	600°C -800°C	[4]

Table VI-5 : Résumé des différentes expériences disponibles dans la littérature afin de piéger des gaz rares. Les intervalles de températures de relâche ainsi que leur maximum sont également présentés. Le changement de phase nanodiamants - oignons de carbone présente la plus haute température de relâche pour les expériences concernant la matière organique. [1] Huss & Lewis (1996); [2] Simonyan *et al.* (2001); [3] Sandford *et al.* (1998); [4] Cette étude; [5] Nichols Jr. *et al.* (1992); [6] Bar-Nun *et al.* (1987); [7] Nonesco *et al.* (1999); [8] Hohenberg *et al.* (2002).

^a La température de relâche maximum varie selon le type pétrographique des météorites. Elle est liée au degré de métamorphisme subi par le corps parent. Plus il est important, plus la concentration de gaz rares P1 est faible mais plus la température de relâche maximum est élevée (Huss & Lewis, 1996).

Cette observation fait des oignons de carbone un candidat possible au titre de phase Q et ce, pour plusieurs raisons. La raison première est que ces structures ont été mises à jour dans les météorites, révélant leur formation avant l'accrétion des corps parents (Becker *et al.*, 1993; Harris *et al.*, 2000; Vis *et al.*, 2002; Harris & Vis, 2003). En effet, il est très peu probable que les oignons de carbone aient été formés par l'action du métamorphisme thermique ou aqueux sur les corps parents, à la vue des conditions physiques de formations de ces structures (e.g., événement thermique supérieur à 1600°C, irradiation intense; Urgate, 1992; Kuznetsov *et al.*, 1994, Tomita, 2002). Les caractéristiques thermiques des oignons de carbone permettent également d'expliquer de nombreuses observations effectuées sur les résidus acides des météorites. L'abondance des grains présolaires dans les résidus acides est fortement corrélée au type pétrographique des météorites (Huss & Lewis, 1994a, b, 1995). Ainsi, les météorites les plus métamorphisées ne contiennent pas de grains présolaires (e.g., type pérologique >

3.8; Huss & Lewis, 1995). L'abondance des gaz rares P1 diminue également avec le type pétrographique des météorites mais ces derniers sont toujours présents dans les résidus acides des météorites les plus métamorphisées (Huss & Lewis, 1996). En revanche, leur température de relâche maximum augmente de manière significative avec le degré de métamorphisme (1100°C pour Orgueil (CI) jusqu'à 1450°C pour Tieschitz (H3.6)). Le porteur des gaz rares P1 semble donc plus résistant vis-à-vis du métamorphisme que les grains présolaires (SiC, nanodiamants, graphite). Il est intéressant de noter que la structure des oignons de carbone est à même de résister au métamorphisme des corps parents du fait de leur stabilité thermique très importante jusqu'à 2500°C-3000°C (Tomita, 2002). Leur structure ne serait donc pas détruite par le métamorphisme et conserverait une quantité significative de gaz rares proportionnelle au métamorphisme subi. Il est possible cependant que le métamorphisme aqueux puisse avoir une influence sur la stabilité des oignons de carbone.

Une autre contrainte très forte est le lien spatial liant les nanodiamants et la phase Q. Les méthodes physico-chimiques employées afin d'isoler la phase Q ont systématiquement abouti à obtenir des résidus constitués d'un mélange des gaz rares P1 de la phase Q et P3, P6 et HL piégés dans les nanodiamants (Amari *et al.*, 2003). Il semble très difficile de dissocier les deux porteurs principaux de gaz rares dans les résidus acides et les études par laser ont révélé un lien spatial de l'ordre de 10 µm (Huss & Lewis, 1994a, b, 1995, 1996; Matsuda *et al.*, 1999; Nakamura *et al.*, 1999). Il est possible d'expliquer cette très forte association si l'on considère les oignons de carbone formés à partir des nanodiamants. Ainsi, les nanodiamants peuvent relâcher les gaz rares de type P3, P6 et HL puis piéger une quantité importante de gaz rares P1 lors du changement de phase. Les oignons de carbone, formés par chauffage ou irradiation intense, seraient alors très étroitement associés avec des nanodiamants non transformés ou transformés partiellement. A ce titre, cette hypothèse peut être vérifiée par l'observation au MET de structures à tous les stades de transformations : nanodiamants, oignons de carbone et également des stades intermédiaires caractérisés par des nanodiamants encapsulés dans des cages de graphite (Tomita, 2002). En effet, la transformation a lieu de la surface du nanodiamants vers le centre (Tomita, 2002).

Un autre argument est directement lié à la comparaison entre la structure des oignons de carbone et celle de la matière organique moléculaire du résidu acide observé au MET. Celle-ci est caractérisée par une structure de type graphitique avec des couches en sp^2 empilées les unes sur les autres et séparées par des distances de l'ordre de 3.4 Å - 3.5 Å (Lumpkin, 1981, 1982). Ces structures faiblement graphitisées sont similaires à des carbones

"glassy" caractérisés par des agrégats de graphite constitués d'une dizaine de couches (Smith & Buseck, 1981a, b). Ces observations sont cohérentes avec celles effectuées sur des oignons de carbone. En effet, ces derniers présentent également des distances intercouches d'environ 3.4 Å et sont constitués par des domaines de feuillets sp^2 de graphite avec des défauts de liaisons à la périphérie caractérisés par la présence d'électrons π (Tomita, 2002). Ces similitudes au niveau de la structure font des oignons de carbone un candidat plausible comme porteur des gaz rares P1 dans le résidu acide des météorites. De plus, il est intéressant de noter que l'expérience de solvatation présentée dans la chapitre IV nécessite la présence d'électrons π délocalisés dans la structure de la phase Q comme reportés dans les oignons de carbone afin de générer les interactions faibles entre le solvant et le réseau organique.

V- Conclusions

Les différentes tentatives en vue d'isoler la phase Q dans le résidu acide ont montré un lien systématique entre celle-ci et les nanodiamants. Des expériences effectuées dans le domaine des sciences des matériaux ont révélé que des nanodiamants soumis à une irradiation ou un chauffage intense subissaient un changement de phases pour former des structures en oignons de carbone. Ces structures sont caractérisées par des cages de graphite imbriquées les unes dans les autres avec des distances intercouches d'environ 3.5 Å et ont été mises en évidence dans le résidu acide de certaines météorites (Becker *et al.*, 1993; Harris *et al.*, 2000; Vis *et al.*, 2002; Harris & Vis, 2003). Cette occurrence, leur structure et leur lien de filiation avec les météorites, m'ont amené à effectuer des expériences de synthèse thermiques afin de quantifier le piégeage du xénon lors du changement de phase nanodiamants-oignons de carbone.

Les synthèses effectuées à 1600°C (1 heure) et 2000°C (30 min) ne m'a pas permis d'obtenir des structures parfaitement circulaires d'oignons de carbone. Les observations au MET ont révélé cependant un changement important de structure, ce qui m'a tout de même amené à analyser le xénon piégé dans ces échantillons. Les concentrations piégées représentent environ 3 % du xénon introduit dans le four de synthèse mais échouent de cinq ordres de grandeurs à reproduire les concentrations des gaz rares P1 dans la phase Q. Aucun fractionnement isotopique n'est observé dans le xénon piégé, confirmant l'importance des phénomènes d'irradiation pour reproduire le fractionnement de masse de 1%/uma observé pour les gaz rares P1 par rapport à la valeur solaire dans le cas d'une formation de ces

structures dans la nébuleuse protosolaire (Frick, 1979; Bernatowicz & Fahey, 1986; Bernatowicz & Hagee, 1987; Wieler *et al.*, 1991, 1992; Nichols Jr. *et al.*, 1992; Hohenberg *et al.*, 2002). En revanche, les analyses par paliers de température ont révélé une situation très intéressante. Les structures obtenues à 1600°C pendant une heure présentent un intervalle de température de relâche des gaz très important (e.g., 200°C-1200°C) mais surtout une température maximum de relâche très élevée (e.g., 800°C). Cette température est la plus haute obtenue de toutes les expériences effectuées sur de la matière organique afin de reproduire les caractéristiques de la phase Q. Ce résultat indique la très forte rétention thermique de la nouvelle structure obtenue par le chauffage des nanodiamants. Même si je n'ai pas pu obtenir des structures parfaites d'oignons de carbone, l'évolution thermique de nanodiamants semble refléter un mécanisme prometteur afin de reproduire les caractéristiques thermiques des gaz rares P1. Il est possible d'imaginer que la formation de structures d'oignons de carbone concentriques puisse piéger une quantité significativement plus importante de gaz rares que dans cette expérience. La possibilité d'effectuer ces synthèses sous des conditions ionisantes est un challenge important afin de reproduire toutes les caractéristiques des gaz rares P1.

La structure des oignons de carbone présente plusieurs similitudes avec la phase Q qui en font un candidat plausible au titre de porteur des gaz rares P1. La très grande résistance thermique de ces structures permettrait d'expliquer la présence des gaz rares P1 dans toutes les météorites primitives, même les plus métamorphosées où les grains présolaires ont été détruits (e.g., > 3.8; Huss & Lewis, 1995). De plus, la transformation nanodiamants-oignons de carbone induirait un lien spatial très étroit entre les deux structures comme observé lors des tentatives d'isolation physique de la phase Q (Amari *et al.*, 2003). Cette très forte association rendrait compte également de l'impossibilité systématique d'isoler les nanodiamants de la phase Q. Cette hypothèse est en accord avec l'idée que la phase Q représente des couches de surface graphitisées? des nanodiamants proposée par Anders & Zinner (1993). L'importante stabilité thermique des oignons de carbone permettrait une relâche des gaz rares P1 après ceux piégés dans les nanodiamants lors des expériences de pyrolyse. Le changement de phase a lieu de la périphérie vers le centre (Tomita, 2002), impliquant que si cette hypothèse s'avère exacte, il serait possible d'observer au MET toutes les étapes de transformation dans le résidu acide des météorites (e.g., nanodiamants, nanodiamants encapsulés, oignons de carbone). Quoi qu'il en soit, la poursuite de ces expériences, couplées à des observations MET, semble être une voix à poursuivre afin de comprendre la formation de la phase Q et l'évolution des nanodiamants lors de l'évolution thermique de la nébuleuse protosolaire.

Conclusions et perspectives

Lors de cette thèse, l'étude expérimentale de mécanismes physiques d'interactions gaz rares-matière organique a été couplée à une expérience de solvatation de la matière organique insoluble de la météorite d'Orgueil (CI). Les résultats obtenus ont permis de : (i) comprendre la localisation des gaz rares P1 dans la structure de la matière organique insoluble des météorites, (ii) cerner les conditions physiques les plus probables à l'origine du piégeage de ces gaz rares, (iii) proposer un scénario de piégeage des gaz rares P1 dans la matière organique des météorites.

Les mécanismes d'adsorption basse pression de gaz rares lourds sur des analogues carbonés de la matière organique insoluble des météorites présentent des résultats contrastés. Pour des surfaces spécifiques supérieures à $10 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, l'adsorption permet de reproduire l'abondance en gaz rares des météorites pour une température de 100K. Le patron d'abondance élémentaire des gaz rares lourds obtenu par adsorption est dépendant à la température et présente un excès de xénon à 100 K. Les résultats obtenus à 150 K permettent de reproduire ce patron mais présentent des abondances inférieures à celles des gaz rares P1 de deux ordres de grandeur. L'adsorption reste un phénomène de surface et nécessite de faire appel à un autre mécanisme pour expliquer le piégeage intense des gaz rares P1. Ce problème est confirmé par l'absence de fractionnement isotopique mesurable lors de l'adsorption. Si les mécanismes d'adsorption ont pu avoir lieu lors de l'évolution de la nébuleuse protosolaire, il semble peu probable qu'ils soient à l'origine de toutes les caractéristiques des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble.

L'expérience de solvatation a permis de déterminer la localisation des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble de la météorite d'Orgueil (CI). Les résultats montrent que le gonflement du réseau organique macromoléculaire induit par la pyridine affecte 60 % des gaz rares P1 et seulement 20 % et 10 % des gaz rares P3 et HL piégés dans les nanodiamants. Ce résultat peut être interprété comme le piégeage des gaz rares P1 dans le volume de la matière organique insoluble, probablement de manière mécanique entre des feuillets de matière organique. Il suggère? également l'existence de deux sous-structures Q_1 et Q_2 dans la phase Q, caractérisées par des rétentions thermiques différentes. Les gaz rares P1 semblent associés à la sous-structure la moins résistante thermiquement. Cette étude a permis de définir

deux mécanismes physiques plausibles afin de reproduire le piégeage des gaz rares P1 dans la matière organique insoluble.

Des expériences de sublimation-condensation sur de l'anhracite révèlent l'influence de la ionisation sur le rendement de piégeage du xénon ainsi que sur sa composition isotopique. Les concentrations de xénon piégé sont très inférieures à celles mesurées dans les météorites. Cependant, l'augmentation du rendement de piégeage sous des conditions ionisantes est une piste intéressante à tester afin de reproduire les concentrations en gaz rares P1 des météorites. Sous des conditions d'ionisation de 0.1 eV/nucléon, le xénon piégé présente un fractionnement isotopique de 1%/uma, similaire au fractionnement isotopique des gaz rares P1 par rapport à la composante solaire. Ce résultat suggère qu'il est possible de produire les caractéristiques isotopiques du xénon P1 à partir d'une nébuleuse de composition solaire. Les résultats obtenus par résonance paramagnétique électronique sur ces échantillons ne vont cependant pas dans ce sens. En effet, l'étude RPE de ces échantillons révèlent une concentration en spins électroniques qui décroît avec la température, totalement à l'inverse du signal observé dans les météorites. Ces résultats suggèrent que la condensation n'est pas le mécanisme à l'origine de la formation de la matière organique insoluble des météorites. Les autres mécanismes évoqués pour reproduire le signal RPE des météorites font appel à des processus de chimie interstellaire. Cette observation semble indiquer une possible origine interstellaire de la matière organique insoluble des météorites.

La très forte association des gaz rares P1 et HL suggère un lien génétique entre la phase Q et les nanodiamants. Le changement de phases nanodiamants-oignons de carbone peut permettre de reproduire cette association. Ce mécanisme présente l'avantage d'être ubiquiste, c'est-à-dire qu'il a pu se dérouler en amont de la nébuleuse protosolaire ou durant son évolution, lors d'événements thermiques ou d'irradiations intenses. Les expériences de chauffage de nanodiamants dans une atmosphère de xénon révèle une capacité importante de piégeage lors du changement de phases. En revanche, aucun fractionnement isotopique n'est décelé lors de cette transformation. Ce résultat peut être interprété de deux manières : (i) la nécessité de conditions d'irradiation intense pour induire le fractionnement isotopique observé pour les gaz rares P1 par rapport à la composante solaire, (ii) la formation de cette structure à partir d'un réservoir de composition P1, probablement en amont de la nébuleuse, dans le milieu interstellaire ou le nuage moléculaire à l'origine du système solaire. Bien que la transformation nanodiamants-oignons de carbone n'ait pas pu être effectuée de manière complète, la nouvelle structure montre une rétention thermique du xénon très importante avec une température de relâche maximum à 800°C. Ces résultats montrent le lien génétique très

fort entre les nanodiamants, présents dans les météorites primitives et les oignons de carbone, possible structure porteuse des gaz rares P1. Outre la très grande résistance thermique des oignons de carbone sous vide et leur lien génétique avec les nanodiamants, de nombreuses similitudes troublantes existent entre les structures d'oignons de carbone et les caractéristiques déterminées pour la matière organique insoluble des météorites.

Même s'il est encore impossible de définir avec précision quelle est la phase porteuse des gaz rares P1 dans les météorites et de préciser le(s) mécanisme(s) physique(s) de piégeage, les travaux effectués lors de cette thèse permettent de proposer un scénario de piégeage des gaz rares P1. L'impossibilité de séparer physiquement les gaz rares P1 de la phase Q et HL des nanodiamants fait de ceux-ci les précurseurs les plus plausibles de la phase Q. La présence de nanodiamants dans un environnement froid, tel que le nuage moléculaire parent, permet de concentrer une très grande quantité de gaz rares par des phénomènes d'adsorption. L'irradiation des nanodiamants par des phénomènes énergétiques peut induire un changement de phase et produire des structures organiques amorphes ou cristallisées. Ce changement de phase permet de piéger une fraction significative des gaz rares préalablement adsorbés. Ce scénario est en accord avec les résultats obtenus lors de cette thèse par solvatation. En effet, le piégeage mécanique lors d'un changement de phase permet d'expliquer pourquoi les gaz rares sont relâchés lors du gonflement du réseau macromoléculaire. D'autre part, ce type de structures organiques semble être à même de pouvoir reproduire la très forte rétention thermique observée pour les gaz rares P1. Des conditions d'irradiation semblent donc nécessaires pour augmenter le rendement de piégeage des gaz rares mais également pour reproduire le fractionnement isotopique des gaz rares P1. Cependant, l'influence de l'irradiation sur les nanodiamants doit être quantifiée de manière plus précise. En effet, il est difficile d'imaginer que dans un univers baigné par des rayonnements énergétiques, ceux-ci n'aient pas joué un rôle fondamental dans le piégeage des gaz rares dans la matière organique des météorites. Il est possible que les nanodiamants, forme de carbone très répandue dans l'univers, soient à l'origine de structure hôte des gaz rares P1. S'il existe un lien génétique entre les nanodiamants et la phase porteuse des gaz rares P1, il doit être possible d'observer, par microscopie électronique à transmission, dans les météorites peu métamorphisées (CI, CM2), toutes les étapes de transformations nanodiamants-oignons de carbone.

total pressure (mbar)	partial pressure argon SN
0.001	3.05E-09
total pressure (mbar)	partial pressure krypton SN
0.001	9.21E-13
total pressure (mbar)	partial pressure xenon SN
0.001	4.44E-14

Table A1 :
Partial pressures estimated for solar nebula using the canonical pressure of 10^{-3} mbar (Anders & Gevresse, 1989; Ozima & Podosek, 2002)

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g-1)
75	5.21	0.18	1.69E-08	216.16	5.38	3.66E-06
80	4.88	0.4	7.62E-09	156.08	5.05	1.19E-06
85	4.60	0.9	3.39E-09	117.10	4.76	3.96E-07
90	4.34	1.2	2.54E-09	90.70	4.51	2.30E-07
95	4.11	2	1.52E-09	72.17	4.28	1.10E-07
100	3.91	3	1.02E-09	58.76	4.07	5.97E-08
105	3.72	4	7.62E-10	48.78	3.89	3.72E-08
110	3.55	5	6.09E-10	41.19	3.72	2.51E-08
115	3.40	8.5	3.58E-10	35.29	3.56	1.26E-08
120	3.26	11	2.77E-10	30.63	3.42	8.48E-09
125	3.13	15	2.03E-10	26.89	3.29	5.46E-09
130	3.01	20	1.52E-10	23.85	3.17	3.63E-09
135	2.89	25	1.22E-10	21.33	3.06	2.60E-09
140	2.79	30	1.02E-10	19.24	2.96	1.95E-09
145	2.70	40	7.62E-11	17.47	2.86	1.33E-09
150	2.61	50	6.09E-11	15.97	2.77	9.73E-10

Table A2 : Kerogen-Argon

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g-1)
75	5.20	1.32E-03	6.98E-10	180.84	2.26	1.26E-07
80	4.87	2.39E-03	3.86E-10	130.68	2.12	5.04E-08
85	4.59	6.36E-03	1.45E-10	98.11	1.99	1.42E-08
90	4.33	1.52E-02	6.06E-11	76.05	1.88	4.61E-09
95	4.10	3.31E-02	2.78E-11	60.54	1.78	1.68E-09
100	3.90	6.69E-02	1.38E-11	49.31	1.69	6.79E-10
105	3.71	1.26E-01	7.30E-12	40.96	1.61	2.99E-10
110	3.54	2.25E-01	4.10E-12	34.60	1.54	1.42E-10
115	3.39	7.20E-01	1.28E-12	29.66	1.47	3.79E-11
120	3.25	1	9.21E-13	25.75	1.41	2.37E-11
125	3.12	1.6	5.76E-13	22.61	1.35	1.30E-11
130	3.00	2.3	4.00E-13	20.06	1.30	8.03E-12
135	2.89	3.2	2.88E-13	17.95	1.25	5.17E-12
140	2.78	4	2.30E-13	16.19	1.21	3.73E-12
145	2.69	5	1.84E-13	14.71	1.17	2.71E-12
150	2.60	6.6	1.40E-13	13.45	1.13	1.88E-12

Table A3 : Kerogen-Krypton

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	5.47	1.17E-06	3.76E-08	177.52	5.18	6.68E-06
80	5.13	3.23E-06	1.36E-08	126.14	4.84	1.72E-06
85	4.82	1.30E-05	3.39E-09	93.31	4.54	3.16E-07
90	4.56	4.47E-05	9.84E-10	71.37	4.27	7.02E-08
95	4.32	1.35E-04	3.25E-10	56.16	4.03	1.83E-08
100	4.10	3.66E-04	1.20E-10	45.26	3.81	5.43E-09
105	3.90	9.03E-04	4.87E-11	37.23	3.62	1.81E-09
110	3.73	2.05E-03	2.15E-11	31.18	3.44	6.70E-10
115	3.57	4.64E-03	9.48E-12	26.51	3.28	2.51E-10
120	3.42	9.04E-03	4.87E-12	22.85	3.13	1.11E-10
125	3.28	1.67E-02	2.64E-12	19.93	2.99	5.26E-11
130	3.15	2.94E-02	1.50E-12	17.57	2.87	2.63E-11
135	3.04	4.96E-02	8.86E-13	15.63	2.75	1.39E-11
140	2.93	8.08E-02	5.45E-13	14.03	2.64	7.64E-12
145	2.83	1.27E-01	3.46E-13	12.68	2.54	4.39E-12
150	2.73	1.94E-01	2.27E-13	11.54	2.45	2.62E-12
155	2.65	2.88E-01	1.53E-13	10.56	2.36	1.61E-12
160	2.56	4.18E-01	1.05E-13	9.73	2.27	1.02E-12
165	2.48	5.92E-01	7.44E-14	9.00	2.20	6.69E-13
170	2.41	8.21E-01	5.36E-14	8.37	2.12	4.48E-13
175	2.34	1.12	3.93E-14	7.81	2.06	3.07E-13
180	2.28	1.50	2.94E-14	7.32	1.99	2.15E-13
185	2.22	1.98	2.23E-14	6.88	1.93	1.53E-13
190	2.16	2.57	1.71E-14	6.49	1.87	1.11E-13
195	2.10	3.29	1.34E-14	6.14	1.81	8.21E-14
200	2.05	4.17	1.06E-14	5.83	1.76	6.15E-14

Table A4 : Kerogen-Xenon

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.55	0.18	1.79E-08	1277307	6.11	2.29E-02
80	8.95	0.4	7.63E-09	703221	5.85	5.36E-03
85	8.43	0.9	3.39E-09	415320	5.62	1.41E-03
90	7.96	1.2	2.54E-09	260068	5.42	6.61E-04
95	7.54	2	1.53E-09	171076	5.23	2.61E-04
100	7.16	3	1.02E-09	117350	5.07	1.19E-04
105	6.82	4	7.63E-10	83438	4.92	6.36E-05
110	6.51	5	6.10E-10	61195	4.79	3.73E-05
115	6.23	8.5	3.59E-10	46108	4.66	1.65E-05
120	5.97	11	2.77E-10	35569	4.55	9.86E-06
125	5.73	15	2.03E-10	28015	4.45	5.70E-06
130	5.51	20	1.53E-10	22474	4.35	3.43E-06
135	5.31	25	1.22E-10	18326	4.26	2.24E-06
140	5.12	30	1.02E-10	15163	4.18	1.54E-06
145	4.94	40	7.63E-11	12711	4.10	9.69E-07
150	4.77	50	6.10E-11	10781	4.03	6.58E-07

Table A5 : Ferrihydrite-Argon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	10.10	1.32E-03	2.31E-06	2055566	14.54	4.75
80	9.47	2.39E-03	1.28E-06	1093133	6.04	1.40
85	8.92	6.36E-03	4.80E-07	626153	5.80	3.00E-01
90	8.42	1.52E-02	2.01E-07	381571	5.58	7.66E-02
95	7.98	3.31E-02	9.20E-08	244970	5.39	2.25E-02
100	7.58	6.69E-02	4.56E-08	164398	5.22	7.50E-03
105	7.22	1.26E-01	2.42E-08	114598	5.06	2.77E-03
110	6.89	2.25E-01	1.36E-08	82548	4.92	1.12E-03
115	6.59	7.20E-01	4.24E-09	61182	4.79	2.59E-04
120	6.32	1	3.05E-09	46492	4.67	1.42E-04
125	6.06	1.6	1.91E-09	36114	4.56	6.88E-05
130	5.83	2.3	1.33E-09	28603	4.46	3.79E-05
135	5.61	3.2	9.53E-10	23049	4.36	2.20E-05
140	5.41	4	7.63E-10	18862	4.28	1.44E-05
145	5.23	5	6.10E-10	15650	4.19	9.55E-06
150	5.05	6.6	4.62E-10	13148	4.12	6.08E-06

Table A6 : Ferrihydrite-Krypton

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	15.82	1.17E-06	3.76E-08	436678544	19.89	16.42
80	14.83	3.23E-06	1.36E-08	162439491	18.91	2.21
85	13.96	1.30E-05	3.39E-09	67880854	18.03	2.30E-01
90	13.19	4.47E-05	9.84E-10	31254165	17.26	3.07E-02
95	12.49	1.35E-04	3.25E-10	15614399	16.56	5.08E-03
100	11.87	3.66E-04	1.20E-10	8361437	15.94	1.00E-03
105	11.30	9.03E-04	4.87E-11	4751923	15.37	2.32E-04
110	10.79	2.05E-03	2.15E-11	2842942	14.86	6.11E-05
115	10.32	4.64E-03	9.48E-12	1778552	14.39	1.69E-05
120	9.89	9.04E-03	4.87E-12	1157019	13.96	5.63E-06
125	9.49	1.67E-02	2.64E-12	779027	13.57	2.05E-06
130	9.13	2.94E-02	1.50E-12	540728	13.20	8.09E-07
135	8.79	4.96E-02	8.86E-13	385613	12.86	3.42E-07
140	8.48	8.08E-02	5.45E-13	281716	12.55	1.53E-07
145	8.18	1.27E-01	3.46E-13	210317	12.26	7.28E-08
150	7.91	1.94E-01	2.27E-13	160103	11.98	3.63E-08
155	7.66	2.88E-01	1.53E-13	124042	11.73	1.89E-08
160	7.42	4.18E-01	1.05E-13	97648	11.49	1.03E-08
165	7.19	5.92E-01	7.44E-14	77993	11.26	5.80E-09
170	6.98	8.21E-01	5.36E-14	63124	11.05	3.38E-09
175	6.78	1.12	3.93E-14	51710	10.85	2.03E-09
180	6.59	1.50	2.94E-14	42832	10.67	1.26E-09
185	6.41	1.98	2.23E-14	35842	10.49	7.98E-10
190	6.25	2.57	1.71E-14	30275	10.32	5.19E-10
195	6.09	3.29	1.34E-14	25795	10.16	3.45E-10
200	5.93	4.17	1.06E-14	22154	10.01	2.34E-10

Table A7 : Ferrihydrite-Xenon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	7.80	0.18	1.69E-08	27752	10.23	4.70E-04
80	7.32	0.4	7.63E-09	17040	9.74	1.30E-04
85	6.89	0.9	3.39E-09	11081	9.31	3.76E-05
90	6.50	1.2	2.54E-09	7559	8.93	1.92E-05
95	6.16	2	1.53E-09	5368	8.59	8.19E-06
100	5.85	3	1.02E-09	3945	8.28	4.01E-06
105	5.57	4	7.63E-10	2985	8.00	2.28E-06
110	5.32	5	6.10E-10	2317	7.75	1.41E-06
115	5.09	8.5	3.59E-10	1839	7.52	6.60E-07
120	4.88	11	2.77E-10	1487	7.30	4.12E-07
125	4.68	15	2.03E-10	1224	7.11	2.49E-07
130	4.50	20	1.53E-10	1022	6.93	1.56E-07
135	4.34	25	1.22E-10	865	6.76	1.06E-07
140	4.18	30	1.02E-10	741	6.61	7.53E-08
145	4.04	40	7.63E-11	641	6.46	4.89E-08
150	3.90	50	6.10E-11	561	6.33	3.42E-08

Table A8 : Montmorillonite-Argon

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	7.56	1.32E-03	6.98E-10	14213	9.56	9.92E-06
80	7.08	2.39E-03	3.86E-10	8864	9.09	3.42E-06
85	6.67	6.36E-03	1.45E-10	5844	8.67	8.46E-07
90	6.30	1.52E-02	6.06E-11	4035	8.30	2.45E-07
95	5.96	3.31E-02	2.78E-11	2897	7.97	8.05E-08
100	5.67	6.69E-02	1.38E-11	2150	7.67	2.96E-08
105	5.40	1.26E-01	7.30E-12	1641	7.40	1.20E-08
110	5.15	2.25E-01	4.10E-12	1284	7.16	5.27E-09
115	4.93	7.20E-01	1.28E-12	1027	6.93	1.31E-09
120	4.72	1	9.21E-13	836	6.73	7.70E-10
125	4.53	1.6	5.76E-13	692	6.54	3.99E-10
130	4.36	2.3	4.01E-13	581	6.37	2.33E-10
135	4.20	3.2	2.88E-13	495	6.20	1.42E-10
140	4.05	4	2.30E-13	426	6.05	9.81E-11
145	3.91	5	1.84E-13	370	5.91	6.82E-11
150	3.78	6.6	1.40E-13	325	5.78	4.54E-11

Table A9 : Montmorillonite-Krypton

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0	P/P_0	H	Ln H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.64	1.17E-06	1.36E-08	115286	11.66	1.57E-03
80	9.04	3.23E-06	1.36E-08	63111	11.05	8.61E-04
85	8.51	1.30E-05	3.39E-09	37087	10.52	1.26E-04
90	8.03	4.47E-05	9.84E-10	23120	10.05	2.27E-05
95	7.61	1.35E-04	3.25E-10	15148	9.63	4.93E-06
100	7.23	3.66E-04	1.20E-10	10354	9.25	1.24E-06
105	6.89	9.03E-04	4.87E-11	7338	8.90	3.58E-07
110	6.57	2.05E-03	2.15E-11	5366	8.59	1.15E-07
115	6.29	4.64E-03	9.48E-12	4032	8.30	3.82E-08
120	6.03	9.04E-03	4.87E-12	3103	8.04	1.51E-08
125	5.78	1.67E-02	2.64E-12	2438	7.80	6.43E-09
130	5.56	2.94E-02	1.50E-12	1952	7.58	2.92E-09
135	5.36	4.96E-02	8.86E-13	1589	7.37	1.41E-09
140	5.16	8.08E-02	5.45E-13	1312	7.18	7.15E-10
145	4.99	1.27E-01	3.46E-13	1098	7.00	3.80E-10
150	4.82	1.94E-01	2.27E-13	930	6.84	2.11E-10
155	4.66	2.88E-01	1.53E-13	796	6.68	1.22E-10
160	4.52	4.18E-01	1.05E-13	688	6.53	7.25E-11
165	4.38	5.92E-01	7.44E-14	600	6.40	4.46E-11
170	4.25	8.21E-01	5.36E-14	527	6.27	2.82E-11
175	4.13	1.12	3.93E-14	467	6.15	1.84E-11
180	4.02	1.50	2.94E-14	416	6.03	1.22E-11
185	3.91	1.98	2.23E-14	374	5.92	8.32E-12
190	3.81	2.57	1.71E-14	337	5.82	5.78E-12
195	3.71	3.29	1.34E-14	306	5.72	4.09E-12
200	3.62	4.17	1.06E-14	279	5.63	2.94E-12

Table A10 : Montmorillonite-Xenon

T (K)	$(\varphi_a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.21	0.18	1.69E-08	18359.1	9.82	3.11E-04
80	8.64	0.4	7.62E-09	10323.02	9.24	7.86E-05
85	8.13	0.9	3.39E-09	6211.25	8.73	2.10E-05
90	7.68	1.2	2.54E-09	3954.26	8.28	1.00E-05
95	7.27	2	1.52E-09	2639.95	7.88	4.02E-06
100	6.91	3	1.02E-09	1835.15	7.51	1.86E-06
105	6.58	4	7.62E-10	1320.66	7.19	1.01E-06
110	6.28	5	6.09E-10	979.26	6.89	5.97E-07
115	6.01	8.5	3.58E-10	745.24	6.61	2.67E-07
120	5.76	11	2.77E-10	580.21	6.36	1.61E-07
125	5.53	15	2.03E-10	460.86	6.13	9.36E-08
130	5.31	20	1.52E-10	372.6	5.92	5.68E-08
135	5.12	25	1.22E-10	306.02	5.72	3.73E-08
140	4.93	30	1.02E-10	254.9	5.54	2.59E-08
145	4.76	40	7.62E-11	215.02	5.37	1.64E-08
150	4.61	50	6.09E-11	183.44	5.21	1.12E-08

Table A11 : Carbon blacks-Argon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	6.63	0.18	1.69E-08	1123.58	7.02	1.90E-05
80	6.22	0.4	7.62E-09	742.38	6.61	5.65E-06
85	5.85	0.9	3.39E-09	515.02	6.24	1.74E-06
90	5.53	1.2	2.54E-09	372.11	5.92	9.45E-07
95	5.23	2	1.52E-09	278.21	5.63	4.24E-07
100	4.97	3	1.02E-09	214.14	5.37	2.17E-07
105	4.74	4	7.62E-10	168.99	5.13	1.29E-07
110	4.52	5	6.09E-10	136.26	4.91	8.30E-08
115	4.32	8.5	3.58E-10	111.94	4.72	4.01E-08
120	4.14	11	2.77E-10	93.49	4.54	2.59E-08
125	3.98	15	2.03E-10	79.21	4.37	1.61E-08
130	3.83	20	1.52E-10	67.97	4.22	1.04E-08
135	3.68	25	1.22E-10	58.99	4.08	7.19E-09
140	3.55	30	1.02E-10	51.72	3.95	5.25E-09
145	3.43	40	7.62E-11	45.76	3.82	3.48E-09
150	3.32	50	6.09E-11	40.81	3.71	2.49E-09

Table A12 : Carbon blacks O₂ 600°C-Argon

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.83	0.18	1.69E-08	37460.63	10.53	6.34E-04
80	9.21	0.4	7.62E-09	20268.99	9.92	1.54E-04
85	8.67	0.9	3.39E-09	11788.83	9.37	3.99E-05
90	8.19	1.2	2.54E-09	7282.16	8.89	1.85E-05
95	7.76	2	1.52E-09	4732.3	8.46	7.21E-06
100	7.37	3	1.02E-09	3210.73	8.07	3.26E-06
105	7.02	4	7.62E-10	2260.36	7.72	1.72E-06
110	6.7	5	6.09E-10	1642.9	7.4	1.00E-06
115	6.41	8.5	3.58E-10	1227.7	7.11	4.40E-07
120	6.14	11	2.77E-10	939.98	6.85	2.60E-07
125	5.9	15	2.03E-10	735.22	6.6	1.49E-07
130	5.67	20	1.52E-10	586.04	6.37	8.93E-08
135	5.46	25	1.22E-10	475.05	6.16	5.79E-08
140	5.26	30	1.02E-10	390.89	5.97	3.97E-08
145	5.08	40	7.62E-11	326	5.79	2.48E-08
150	4.91	50	6.09E-11	275.19	5.62	1.68E-08

Table A13 : Carbon blacks graphitized 2700°C-argon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.73	0.18	1.69E-08	27684.56	10.23	4.69E-04
80	9.12	0.4	7.62E-09	15069.37	9.62	1.15E-04
85	8.59	0.9	3.39E-09	8811.06	9.08	2.98E-05
90	8.11	1.2	2.54E-09	5468.36	8.61	1.39E-05
95	7.68	2	1.52E-09	3568.57	8.18	5.44E-06
100	7.3	3	1.02E-09	2430.34	7.8	2.47E-06
105	6.95	4	7.62E-10	1716.83	7.45	1.31E-06
110	6.64	5	6.09E-10	1251.73	7.13	7.63E-07
115	6.35	8.5	3.58E-10	938.05	6.84	3.36E-07
120	6.08	11	2.77E-10	720.08	6.58	1.99E-07
125	5.84	15	2.03E-10	564.58	6.34	1.15E-07
130	5.61	20	1.52E-10	451.02	6.11	6.87E-08
135	5.41	25	1.22E-10	366.34	5.9	4.46E-08
140	5.21	30	1.02E-10	302.02	5.71	3.07E-08
145	5.03	40	7.62E-11	252.33	5.53	1.92E-08
150	4.87	50	6.09E-11	213.35	5.36	1.30E-08

Table A14 : Carbon blacks H₂O₂-Argon

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	11.26	0.18	1.69E-08	243971.86	12.4	4.13E-03
80	10.56	0.4	7.62E-09	120662.9	11.7	9.19E-04
85	9.94	0.9	3.39E-09	64830.63	11.08	2.19E-04
90	9.39	1.2	2.54E-09	37321.9	10.53	9.48E-05
95	8.89	2	1.52E-09	22771.48	10.03	3.47E-05
100	8.45	3	1.02E-09	14597.41	9.59	1.48E-05
105	8.05	4	7.62E-10	9762.31	9.19	7.44E-06
110	7.68	5	6.09E-10	6771.94	8.82	4.13E-06
115	7.35	8.5	3.58E-10	4849.37	8.49	1.74E-06
120	7.04	11	2.77E-10	3570.62	8.18	9.89E-07
125	6.76	15	2.03E-10	2694.25	7.9	5.47E-07
130	6.5	20	1.52E-10	2077.49	7.64	3.16E-07
135	6.26	25	1.22E-10	1633.07	7.4	1.99E-07
140	6.03	30	1.02E-10	1305.98	7.17	1.33E-07
145	5.83	40	7.62E-11	1060.62	6.97	8.08E-08
150	5.63	50	6.09E-11	873.4	6.77	5.32E-08

Table A15 : Carbon blacks HNO₃ 10M-Argon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.18	1.32E-03	6.98E-10	15875.91	9.67	1.11E-05
80	8.61	2.39E-03	3.86E-10	8945.33	9.1	3.45E-06
85	8.1	6.36E-03	1.45E-10	5392.19	8.59	7.81E-07
90	7.65	1.52E-02	6.06E-11	3438.42	8.14	2.08E-07
95	7.25	3.31E-02	2.78E-11	2298.91	7.74	6.39E-08
100	6.88	6.69E-02	1.38E-11	1600.18	7.38	2.20E-08
105	6.56	1.26E-01	7.30E-12	1152.93	7.05	8.42E-09
110	6.26	2.25E-01	4.10E-12	855.81	6.75	3.51E-09
115	5.99	7.20E-01	1.28E-12	651.94	6.48	8.34E-10
120	5.74	1	9.21E-13	508.02	6.23	4.68E-10
125	5.51	1.6	5.76E-13	403.86	6	2.32E-10
130	5.3	2.3	4.00E-13	326.77	5.79	1.31E-10
135	5.1	3.2	2.88E-13	268.57	5.59	7.73E-11
140	4.92	4	2.30E-13	223.86	5.41	5.15E-11
145	4.75	5	1.84E-13	188.94	5.24	3.48E-11
150	4.59	6.6	1.40E-13	161.29	5.08	2.25E-11

Table A16 : Carbon blacks-Krypton

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	6.57	1.32E-03	6.98E-10	945.48	6.85	6.60E-07
80	6.16	2.39E-03	3.86E-10	627.07	6.44	2.42E-07
85	5.8	6.36E-03	1.45E-10	436.48	6.08	6.32E-08
90	5.48	1.52E-02	6.06E-11	316.3	5.76	1.92E-08
95	5.19	3.31E-02	2.78E-11	237.11	5.47	6.59E-09
100	4.93	6.69E-02	1.38E-11	182.94	5.21	2.52E-09
105	4.69	1.26E-01	7.30E-12	144.68	4.97	1.06E-09
110	4.48	2.25E-01	4.10E-12	116.89	4.76	4.79E-10
115	4.28	7.20E-01	1.28E-12	96.2	4.57	1.23E-10
120	4.11	1	9.21E-13	80.47	4.39	7.41E-11
125	3.94	1.6	5.76E-13	68.28	4.22	3.93E-11
130	3.79	2.3	4.00E-13	58.68	4.07	2.35E-11
135	3.65	3.2	2.88E-13	50.99	3.93	1.47E-11
140	3.52	4	2.30E-13	44.76	3.8	1.03E-11
145	3.4	5	1.84E-13	39.64	3.68	7.30E-12
150	3.29	6.6	1.40E-13	35.4	3.57	4.94E-12

Table A17 : Carbon blacks O₂ 600°C-Krypton

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.66	1.32E-03	6.98E-10	28385.41	10.25	1.98E-05
80	9.06	2.39E-03	3.86E-10	15518.15	9.65	5.99E-06
85	8.53	6.36E-03	1.45E-10	9108.32	9.12	1.32E-06
90	8.05	1.52E-02	6.06E-11	5672.16	8.64	3.44E-07
95	7.63	3.31E-02	2.78E-11	3712.87	8.22	1.03E-07
100	7.25	6.69E-02	1.38E-11	2535.56	7.84	3.49E-08
105	6.9	1.26E-01	7.30E-12	1795.62	7.49	1.31E-08
110	6.59	2.25E-01	4.10E-12	1312.13	7.18	5.38E-09
115	6.3	7.20E-01	1.28E-12	985.35	6.89	1.26E-09
120	6.04	1	9.21E-13	757.82	6.63	6.98E-10
125	5.8	1.6	5.76E-13	595.2	6.39	3.43E-10
130	5.57	2.3	4.00E-13	476.24	6.17	1.91E-10
135	5.37	3.2	2.88E-13	387.41	5.96	1.12E-10
140	5.18	4	2.30E-13	319.83	5.77	7.36E-11
145	5	5	1.84E-13	267.55	5.59	4.93E-11
150	4.83	6.6	1.40E-13	226.49	5.42	3.16E-11

Table A18 : Carbon blacks graphitized 2700°C-Krypton

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.66	1.32E-03	6.98E-10	23086.8	10.05	1.61E-05
80	9.06	2.39E-03	3.86E-10	12621.43	9.44	4.87E-06
85	8.53	6.36E-03	1.45E-10	7408.1	8.91	1.07E-06
90	8.05	1.52E-02	6.06E-11	4613.35	8.44	2.80E-07
95	7.63	3.31E-02	2.78E-11	3019.8	8.01	8.39E-08
100	7.25	6.69E-02	1.38E-11	2062.26	7.63	2.84E-08
105	6.9	1.26E-01	7.30E-12	1460.44	7.29	1.07E-08
110	6.59	2.25E-01	4.10E-12	1067.2	6.97	4.37E-09
115	6.3	7.20E-01	1.28E-12	801.41	6.69	1.03E-09
120	6.04	1	9.21E-13	616.36	6.42	5.68E-10
125	5.8	1.6	5.76E-13	484.1	6.18	2.79E-10
130	5.57	2.3	4.00E-13	387.35	5.96	1.55E-10
135	5.37	3.2	2.88E-13	315.09	5.75	9.07E-11
140	5.18	4	2.30E-13	260.13	5.56	5.99E-11
145	5	5	1.84E-13	217.61	5.38	4.01E-11
150	4.83	6.6	1.40E-13	184.21	5.22	2.57E-11

Table A19 : Carbon blacks H₂O₂-Krypton

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	10.63	1.32E-03	6.98E-10	115371.9	11.66	8.05E-05
80	9.96	2.39E-03	3.86E-10	59377.16	10.99	2.29E-05
85	9.38	6.36E-03	1.45E-10	33042.86	10.41	4.79E-06
90	8.86	1.52E-02	6.06E-11	19625.39	9.88	1.19E-06
95	8.39	3.31E-02	2.78E-11	12313.34	9.42	3.42E-07
100	7.97	6.69E-02	1.38E-11	8094.27	9	1.11E-07
105	7.59	1.26E-01	7.30E-12	5537.73	8.62	4.04E-08
110	7.25	2.25E-01	4.10E-12	3921.67	8.27	1.61E-08
115	6.93	7.20E-01	1.28E-12	2861.82	7.96	3.66E-09
120	6.64	1	9.21E-13	2143.96	7.67	1.97E-09
125	6.38	1.6	5.76E-13	1643.71	7.4	9.46E-10
130	6.13	2.3	4.00E-13	1286.2	7.16	5.15E-10
135	5.9	3.2	2.88E-13	1024.9	6.93	2.95E-10
140	5.69	4	2.30E-13	830.04	6.72	1.91E-10
145	5.5	5	1.84E-13	682.08	6.53	1.26E-10
150	5.31	6.6	1.40E-13	567.88	6.34	7.92E-11

Table A20 : Carbon blacks HNO₃ 10M-Krypton

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.18	1.17E-06	3.76E-08	13445.93	9.51	5.06E-04
80	8.61	3.23E-06	1.36E-08	7576.15	8.93	1.03E-04
85	8.1	1.30E-05	3.39E-09	4566.85	8.43	1.55E-05
90	7.65	4.47E-05	9.84E-10	2912.13	7.98	2.86E-06
95	7.25	1.35E-04	3.25E-10	1947.04	7.57	6.33E-07
100	6.88	3.66E-04	1.20E-10	1355.26	7.21	1.63E-07
105	6.56	9.03E-04	4.87E-11	976.46	6.88	4.76E-08
110	6.26	2.05E-03	2.15E-11	724.82	6.59	1.56E-08
115	5.99	4.64E-03	9.48E-12	552.15	6.31	5.24E-09
120	5.74	9.04E-03	4.87E-12	430.27	6.06	2.10E-09
125	5.51	1.67E-02	2.64E-12	342.04	5.83	9.02E-10
130	5.3	2.94E-02	1.50E-12	276.75	5.62	4.14E-10
135	5.1	4.96E-02	8.86E-13	227.46	5.43	2.02E-10
140	4.92	8.08E-02	5.45E-13	189.59	5.24	1.03E-10
145	4.75	1.27E-01	3.46E-13	160.02	5.08	5.54E-11
150	4.59	1.94E-01	2.27E-13	136.6	4.92	3.10E-11

Table A21 : Carbon blacks-Xenon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	6.57	1.17E-06	3.76E-08	800.76	6.69	3.01E-05
80	6.16	3.23E-06	1.36E-08	531.09	6.27	7.24E-06
85	5.8	1.30E-05	3.39E-09	369.67	5.91	1.25E-06
90	5.48	4.47E-05	9.84E-10	267.88	5.59	2.64E-07
95	5.19	1.35E-04	3.25E-10	200.82	5.3	6.53E-08
100	4.93	3.66E-04	1.20E-10	154.94	5.04	1.86E-08
105	4.69	9.03E-04	4.87E-11	122.54	4.81	5.97E-09
110	4.48	2.05E-03	2.15E-11	99	4.6	2.13E-09
115	4.28	4.64E-03	9.48E-12	81.48	4.4	7.73E-10
120	4.11	9.04E-03	4.87E-12	68.16	4.22	3.32E-10
125	3.94	1.67E-02	2.64E-12	57.83	4.06	1.52E-10
130	3.79	2.94E-02	1.50E-12	49.7	3.91	7.44E-11
135	3.65	4.96E-02	8.86E-13	43.19	3.77	3.83E-11
140	3.52	8.08E-02	5.45E-13	37.91	3.64	2.06E-11
145	3.4	1.27E-01	3.46E-13	33.58	3.51	1.16E-11
150	3.29	1.94E-01	2.27E-13	29.98	3.4	6.80E-12

Table A22 : Carbon blacks O₂ 600°-Xenon

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.66	1.17E-06	3.76E-08	24040.7	10.09	9.05E-04
80	9.06	3.23E-06	1.36E-08	13142.92	9.48	1.79E-04
85	8.53	1.30E-05	3.39E-09	7714.19	8.95	2.61E-05
90	8.05	4.47E-05	9.84E-10	4803.97	8.48	4.73E-06
95	7.63	1.35E-04	3.25E-10	3144.57	8.05	1.02E-06
100	7.25	3.66E-04	1.20E-10	2147.47	7.67	2.58E-07
105	6.9	9.03E-04	4.87E-11	1520.78	7.33	7.41E-08
110	6.59	2.05E-03	2.15E-11	1111.3	7.01	2.39E-08
115	6.3	4.64E-03	9.48E-12	834.53	6.73	7.91E-09
120	6.04	9.04E-03	4.87E-12	641.82	6.46	3.13E-09
125	5.8	1.67E-02	2.64E-12	504.1	6.22	1.33E-09
130	5.57	2.94E-02	1.50E-12	403.35	6	6.04E-10
135	5.37	4.96E-02	8.86E-13	328.11	5.79	2.91E-10
140	5.18	8.08E-02	5.45E-13	270.87	5.6	1.48E-10
145	5	1.27E-01	3.46E-13	226.6	5.42	7.84E-11
150	4.83	1.94E-01	2.27E-13	191.83	5.26	4.35E-11

Table A23 Carbon blacks graphitized 2700 °C-Xenon

Annexe A. Constantes d'adsorption

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	9.66	1.17E-06	3.76E-08	19553.1	9.88	7.36E-04
80	9.06	3.23E-06	1.36E-08	10689.58	9.28	1.46E-04
85	8.53	1.30E-05	3.39E-09	6274.21	8.74	2.13E-05
90	8.05	4.47E-05	9.84E-10	3907.23	8.27	3.84E-06
95	7.63	1.35E-04	3.25E-10	2557.58	7.85	8.32E-07
100	7.25	3.66E-04	1.20E-10	1746.61	7.47	2.10E-07
105	6.9	9.03E-04	4.87E-11	1236.9	7.12	6.03E-08
110	6.59	2.05E-03	2.15E-11	903.85	6.81	1.94E-08
115	6.3	4.64E-03	9.48E-12	678.75	6.52	6.44E-09
120	6.04	9.04E-03	4.87E-12	522.02	6.26	2.54E-09
125	5.8	1.67E-02	2.64E-12	410	6.02	1.08E-09
130	5.57	2.94E-02	1.50E-12	328.06	5.79	4.91E-10
135	5.37	4.96E-02	8.86E-13	266.86	5.59	2.37E-10
140	5.18	8.08E-02	5.45E-13	220.31	5.4	1.20E-10
145	5	1.27E-01	3.46E-13	184.3	5.22	6.38E-11
150	4.83	1.94E-01	2.27E-13	156.02	5.05	3.54E-11

Table A24 : Carbon blacks H₂O₂-Xenon

T (K)	$(\varphi a - \varphi_0)/kT$	P_0 (bar)	P/P_0	H	LN H	adsorbed amount (cc.g ⁻¹)
75	10.63	1.17E-06	3.76E-08	97712.93	11.49	3.68E-03
80	9.96	3.23E-06	1.36E-08	50288.82	10.83	6.86E-04
85	9.38	1.30E-05	3.39E-09	27985.28	10.24	9.49E-05
90	8.86	4.47E-05	9.84E-10	16621.51	9.72	1.63E-05
95	8.39	1.35E-04	3.25E-10	10428.64	9.25	3.39E-06
100	7.97	3.66E-04	1.20E-10	6855.35	8.83	8.23E-07
105	7.59	9.03E-04	4.87E-11	4690.11	8.45	2.29E-07
110	7.25	2.05E-03	2.15E-11	3321.42	8.11	7.13E-08
115	6.93	4.64E-03	9.48E-12	2423.79	7.79	2.30E-08
120	6.64	9.04E-03	4.87E-12	1815.8	7.5	8.84E-09
125	6.38	1.67E-02	2.64E-12	1392.12	7.24	3.67E-09
130	6.13	2.94E-02	1.50E-12	1089.33	6.99	1.63E-09
135	5.9	4.96E-02	8.86E-13	868.03	6.77	7.69E-10
140	5.69	8.08E-02	5.45E-13	703	6.56	3.83E-10
145	5.5	1.27E-01	3.46E-13	577.68	6.36	2.00E-10
150	5.31	1.94E-01	2.27E-13	480.96	6.18	1.09E-10

Table A25 Carbon blacks HNO₃ 10M-Xenon

ANNEXE B

PRINCIPE DE LA RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE (RPE)

I- L'interaction d'un champ magnétique et d'un moment magnétique

La RPE est basée sur l'interaction entre un champ magnétique statique \dot{B}_0 et un moment magnétique électronique (effet Zeeman électronique) provenant d'un électron célibataire. Au moment cinétique de spin \dot{S} d'un électron est associé un moment magnétique $\dot{\mu}$ donné par :

$$\dot{\mu} = -g\beta\dot{S}$$

où g est le facteur g de l'électron ($g = g_e \approx 2,0023$ pour un électron isolé) et $\beta = |e|\hbar/2m$ est le magnéton de Bohr électronique, avec m la masse de l'électron. L'énergie d'interaction de ce moment magnétique avec le champ \dot{B}_0 est donnée par :

$$H_{Zeeman} = -\dot{\mu} \cdot \dot{B}_0 = g\beta B_0 S_z$$

où S_z est la projection du spin suivant la direction du champ \dot{B}_0 . Cette projection est quantifiée avec deux valeurs propres possibles: $m_S = \pm 1/2$. Un spin électronique soumis à un champ magnétique possède donc deux niveaux d'énergie distincts (niveaux Zeeman):

$$E_- = -\frac{1}{2}g\beta B_0 \text{ et } E_+ = +\frac{1}{2}g\beta B_0$$

correspondant respectivement aux valeurs propres $m_S = -1/2$ et $m_S = +1/2$. La variation linéaire de ces deux énergies est représentée qualitativement sur la figure ci-dessous.

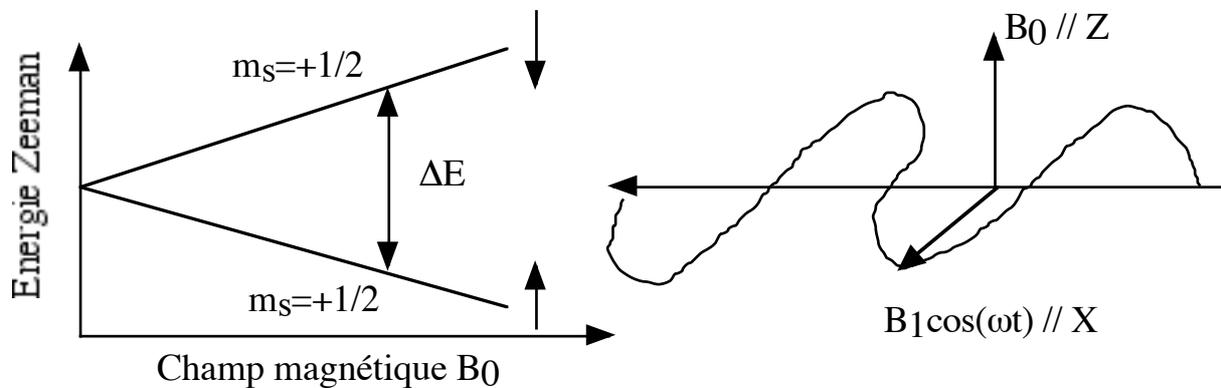


Figure B-1: Représentation schématique des niveaux d'énergie Zeeman d'un spin électronique soumis à un champ magnétique.

Pour une valeur donnée du champ \dot{B}_0 , l'écart entre les deux niveaux Zeeman vaut :

$$\Delta E = g\beta B_0.$$

Un rayonnement électromagnétique, de fréquence ν avec une composante magnétique $B_1 \cos(2\pi\nu t)$ peut alors induire des transitions entre ces deux niveaux Zeeman si:

$$h\nu = g\beta B_0 \text{ (condition de résonance)}$$

$$\dot{B}_1 \perp \dot{B}_0.$$

En pratique, un spectre RPE s'enregistre à fréquence de rayonnement fixe et en faisant varier l'intensité du champ magnétique B_0 . On obtient alors une transition centrée sur :

$$B_0 = B_{res} = h\nu / g\beta.$$

En réalité, les spectres RPE, pour une même espèce paramagnétique, peuvent être assez souvent constitués de plusieurs transitions résolues ou non. Ceci est dû à l'existence de champs magnétiques locaux B_{loc} créés par la proximité de noyaux à spin non nuls ou d'autres électrons non appariés, qui s'ajoutent au champ appliqué. La condition de résonance devient alors:

$$h\nu = g\beta(B_0 + B_{loc}).$$

Ce sont les valeurs différentes d'un centre paramagnétique à l'autre de ces champs locaux qui sont responsables de l'existence de plusieurs transitions dans le spectre.

II- Principe d'un spectromètre RPE et de la détection synchrone

1) Fonctionnement simplifié d'un spectromètre RPE

La figure 2 montre un schéma très simplifié d'un spectromètre RPE.

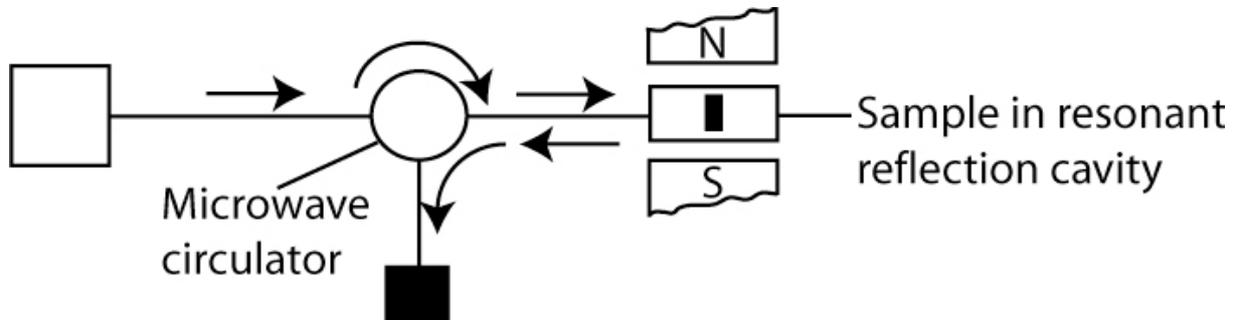


Figure B-2: Schéma de principe d'un spectromètre RPE

Le rayonnement électromagnétique, de fréquence fixée (en général 9 GHz), est produit par un générateur de type klystron (ou sur les appareils récents, par une diode Gunn). L'intensité du rayonnement peut être ajustée grâce à un atténuateur placé après le générateur. Ce rayonnement est véhiculé par un guide d'onde jusqu'à une cavité résonante qui contient l'échantillon à étudier. Cette cavité est placée dans l'entrefer d'un électroaimant qui produit le champ magnétique B_0 . Lorsqu'une transition RPE se produit dans l'échantillon, cela provoque un changement de son impédance et une variation de la quantité d'énergie électromagnétique réfléchi par la cavité. Cette énergie électromagnétique est détectée par une diode qui transforme le rayonnement électromagnétique en tension électrique.

2) Détection synchrone d'un signal RPE

Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, on utilise en RPE une détection synchrone. Cela consiste à superposer au champ B_0 , un champ oscillant à une fréquence ν_m ($\nu_m \leq 100$ kHz) de sorte que le champ magnétique effectivement vu par l'échantillon est:

$$B(t) = B_0 + B_m \cos(2\pi\nu_m t)$$

où B_m est l'amplitude de modulation du champ magnétique. Il en résulte une modulation de l'intensité absorbée $I(B_0)$ (Figure 3).

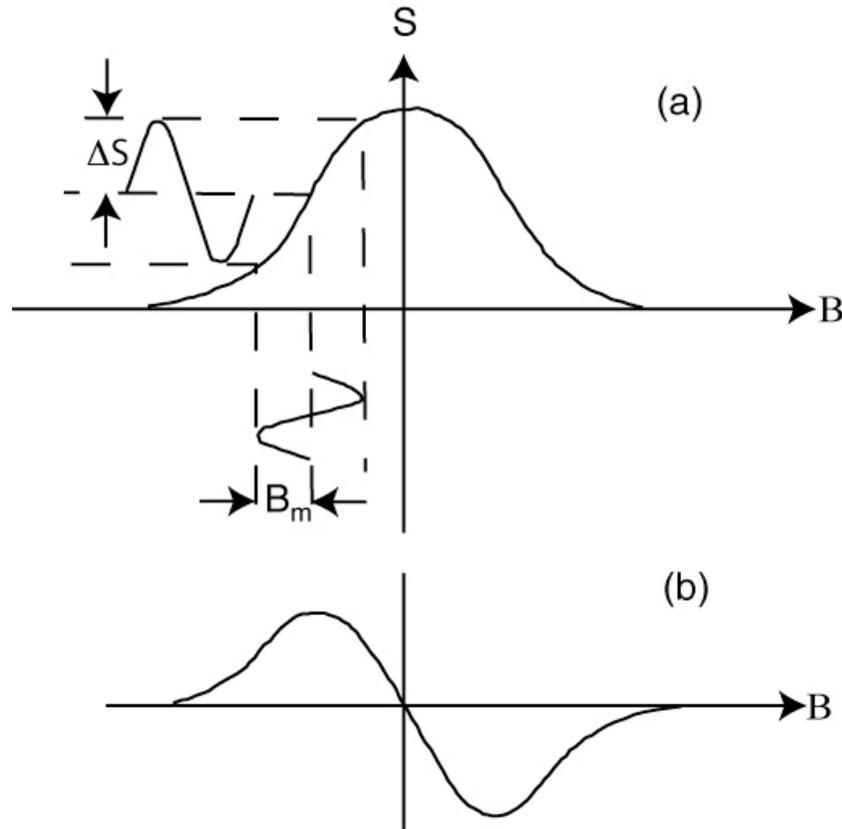


Figure B-3: Principe de la modulation de champ magnétique appliquée à une raie d'absorption RPE. (a) La modulation de champ d'amplitude B_m produit une variation du niveau de signal ΔS . La sortie du système de détection dépend de l'amplitude et de la phase de ΔS et produit la dérivée première (b).

Le signal électrique produit alors? par la diode détectrice s'exprimera alors d'une manière générale par:

$$S_0(t) = \sum_n [A_n \cos(n2\pi\nu_m t) + B_n \sin(n2\pi\nu_m t)] + N_0(t)$$

Les termes en A_n et en B_n représentent respectivement les harmoniques en phase et en quadrature de phase par rapport à la modulation et $N_0(t)$ représente le bruit. L'amplitude des harmoniques diminue très rapidement quand n augmente. L'intérêt de ce mode de détection est de coder le signal d'absorption RPE dans une gamme de fréquence, au voisinage de ν_m où les bruits électroniques sont faibles, ce qui augmente le rapport signal sur bruit. Si l'amplitude de modulation est faible devant la largeur de raie et si les termes en quadrature de phase sont négligeables (ce qui est pratiquement toujours le cas sauf si les temps de relaxation sont très longs), alors:

$$S_0(t) \approx A_0 + A_1 \cos(2\pi\nu_m t) + N_0(t)$$

avec $A_1 \propto \frac{dI}{dB_0}$.

Le signal est ensuite filtré avec un filtre passe-bande à ν_m et devient alors:

$$S_1(t) = A_1 \cos(2\pi\nu_m t) + N_1(t)$$

où $N_1(t)$ représente le bruit résiduel au voisinage de ν_m . Le signal est ensuite multiplié par un signal de référence à ν_m , ce qui donne:

$$\begin{aligned} S_2(t) &= S_1(t)R_0 \cos(2\pi\nu_m t) \\ &= \frac{1}{2} A_1 R_0 + \frac{1}{2} A_1 R_0 \cos(4\pi\nu_m t) + N_1(t)R_0 \cos(2\pi\nu_m t) \end{aligned}$$

Le signal est une nouvelle fois filtré avec un filtre passe-bas pour supprimer les termes dépendant du temps en particulier celui contenant le bruit $N_1(t)$. On obtient alors un signal qui constitue le spectre RPE observé et dont on a éliminé une grande partie du bruit:

$$S_3 = \frac{1}{2} A_1 R_0 \propto \frac{dI}{dB_0}.$$

On a ainsi un signal RPE proportionnel à la dérivée première de l'intensité absorbée par rapport au champ statique appliqué B_0 (Figure 3).

III- Grandeurs caractéristiques d'un signal RPE

1) Intensité absorbée et nombre de spins

L'intensité absorbée, I_{abs} (surface sous la courbe d'absorption) est proportionnelle au nombre de spins dans l'échantillon. Un spectre RPE permet donc de mesurer une concentration en espèce paramagnétique en comparant l'intensité absorbée de l'échantillon étudié à celle d'un échantillon de référence contenant un nombre de spins connu. L'intensité absorbée se calcule comme la **double intégrale** du signal RPE:

$$I_{abs} = \int_0^{\infty} dB_0 \int_0^{B_0} S_3(B_0') dB_0'.$$

Dans le cas d'un signal de forme lorentzienne, cette intensité absorbée peut se calculer également par:

$$I_{abs} = A_{pp} (\Delta B_{pp})^2$$

où A_{pp} et ΔB_{pp} sont respectivement l'amplitude pic-à-pic et la largeur de raie pic-à-pic définis sur la figure 4.

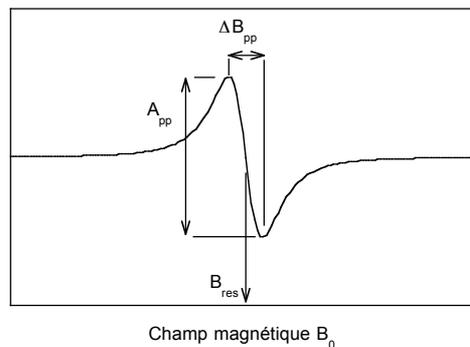


Figure B-4 : Caractéristiques d'une raie RPE simple.

2) Le facteur g

Pour un signal RPE ne présentant pas d'anisotropie de facteur g, ce dernier se calcule à partir du champ de résonance B_{res} mesuré à l'intersection du signal RPE avec la ligne de base (i.e. au maximum d'absorption) par:

$$g = \frac{h\nu}{\beta B_{res}} = \frac{0,714484 \times \nu(MHz)}{B_{res}(G)}.$$

Alaerts L., Lewis R.S. & Anders E. (1979a) Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins III. LL-chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 43, 1399-1415.

Alaerts L., Lewis R.S. & Anders E. (1979b) Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins VI. C3 (ornans) carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 43, 1421-1432.

Alaerts L., Lewis R.S, Matsuda J.-I. & Anders E. (1980) Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins VI. Presolar components in the Murchison C2 chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44, 189-209.

Alexander C.M. O'D., Arden J.W., Ash R.D. & Pillinger C.T. (1990) Presolar components in the ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 99, 220-229.

Allamandola L.J., Sandford S.A. & Wopenka B. (1987) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons in interplanetary dust particles and meteorites. *Science*, 237, 56-59.

Allamandola L.J., Tielens A.G.G.M. & Barker J.R. (1989) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons ; the infrared emission bands, the excitation/emission mechanism and the astrophysical implications. *Astrophysical Journal*, 71, 733-775

Allamandola L.J., Sandford S.A., Tielens A.G.G.M. & Herbst T.M. (1992) Infrared spectroscopy of dense clouds in the C-H stretch region : Methanol and diamonds. *Astrophysical Journal* 399, 134-146.

Allamandola L.J., Sandford S.A., Tielens A.G.G.M. & Herbst T.M. (1993) "Diamonds" in dense molecular clouds ; A challenge to the standard interstellar paradigm. *Science* 260, 64-66.

Allamandola L.J., Hudgins D.M. & Sandford S.A. (1999) Modeling the unidentified infrared emission with combinations of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Astrophysical Journal*, 511, L115-L119.

Amari S., Lewis R.S. & Anders E. (1990a) Interstellar graphite in meteorites: growing complexity, implied by its noble-gas components. *Lunar and Planetary Science Conference XXXI*, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Amari S., Anders E., Virag A. and Zinner E. (1990b) Interstellar graphite in meteorites. *Nature*, 345, 19-20.

Amari S., Lewis R.S. & Anders E. (1994) Interstellar grains in meteorites. I. Isolation of SiC, graphite and diamond : Size distributions of SiC and graphite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 58, 459-470.

Amari S., Lewis R.S & Anders E. (1995) interstellar grains in meteorites III. Graphite and its noble gases. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59, 1411-1426.

Amari S., Zaizen S. & Matsuda J.-I. (2003) An attempt to separate Q from the Allende meteorite by physical methods. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67, 4665-4677.

- Amelin Y. & Krot A.N. (2002) Pb Isotopic Age of Chondrules from the CR Carbonaceous Chondrite Acfer 059. *Meteoritics and Planetary Science*, 37, A12.
- Anders E. & Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 46, 197-214.
- Anders E. & Zinner E. (1993) Interstellar grains in primitive meteorites - Diamond, silicon carbide, and graphite. *Meteoritics* 28, 490-514.
- André P., Ward-Thompson D. & Barsony M. (2000) From prestellar cores to protostars : the initial conditions for star formation. in *Protostars and Planets IV*, Eds V. Mannings, A.P. Boss & S.S Russell, University of Arizona Press, Tuscon, 59-72.
- Barker C. & Torkelson B.E. (1975) Gas adsorption on crushed quartz and basalt. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 39, 212-218.
- Bar-Nun A., Dror J., Kovachi E. & Laufer D. (1987) Amorphous water ice and its ability to trap gases. *physical review B*. 35, 2427-2435.
- Becker L., McDonald G.D. & Bada J.L. (1993) Carbon onions in meteorites. *Nature*, 361, 595.
- Becker R.H., Schlutter D.J., Rider P.E. & Pepin R.O. (1998) Reevaluation of solar wind $^{36}\text{Ar}/^{38}\text{Ar}$ ratio. *Lunar and Planetary Science Conference XXVII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Bell K.R., Cassen P., Klahr H.H. & Henning Th. (1997) The structure and appearance of protostellar accretion disks : Limits on disk flaring. *Astrophysics. Journal*. 486, 372-387.
- Bell K.R. (1999) Reprocessing in Luminous Disks. *Astrophysics. Journal*. 526, 411-434.
- Bell K.R., Cassen P., Wasson J.T. & Woolum D.S. (1999) The FU Orionis phenomenon and solar nebula material. In *Protostars and Planets IV* (eds V. Manning, A.P. Boss & S. Russell). University of Arizona, Tuscon, Arizona, USA. pp 897-926.
- Benkert J.-P., Baur H., Pedroni A., Wieler R. & Signer P. (1988) Solar He, Ne and Ar in regolith minerals: All are mixtures of two components. *Lunar and Planetary Science Conference XIX*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Benkert J.-P., Baur H., Signer P. & Wieler R. (1993) He, Ne and Ar from the solar wind and solar energetic particles in lunar ilmenites and pyroxenes. *Journal of Geophysical Research*, 98, 13, 147-161.
- Bernatowicz T.J., Podosek F.A., Honda M. & Kramer F.E. (1984) The atmospheric inventory of xenon and noble gases in shales : the plastic bag experiment. *Journal of Geophysical Research*, 89, 4957-4611.
- Bernatowicz T.J. & Fahey A.J. (1986) Xe isotopic fractionation in a cathodeless glow discharge. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 50, 445-452.

- Bernatowicz T.J. & Hagee B.E. (1987) Isotopic fractionation of Kr and Xe implanted at very low energies. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 51, 1599-1611.
- Bernatowicz T.J., Fraundorf G., Tang M., Anders E., Wopenka B., Zinner E. & Fraundorf P. (1987) Evidence for interstellar SiC in the Murray carbonaceous meteorite. *Nature* 330, 728-730.
- Bernatowicz T.J., Amari S, Zinner E.K. & Lewis R.S. (1991) Interstellar grains within interstellar grains. *Lunar and Planetary Science Conference XXII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Bernatowicz T.J., Amari S & Lewis R.S. (1992) TEM studies of a circumstellar rock. *Lunar and Planetary Science Conference XXIII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Binet L., Gourier D., Derenne S. & Robert F. (2002) Heterogeneous distribution of paramagnetic radicals in insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 66, 4177-4186.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Robert F. & Ciofini I. (2004a) Occurrence of abundant diradicaloid moieties in the insoluble organic matter from the Orgueil and Murchison meteorites: A fingerprint of its extraterrestrial origin? *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 68, 881-891.
- Binet L., Gourier D., Derenne S., Pizzarello S. & Becker L. (2004b) Diradicaloids in the insoluble organic matter from the Tagish Lake meteorite : Comparison with the Orgueil and Murchison meteorites. *Meteoritics and Planetary Sciences* 39, 1649-1654.
- Black D.C. (1972) On the origins of trapped helium, neon and ragon isotopic variations in meteorites II. Carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 36, 377-394
- Bockelée-Morvan D., Gautier D., Hersant F., Hure J.-M. & Robert F. (2002) Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets. *Astrophysics and Astronomy*, 384, 1107-1118.
- Boss A.P. (1993) Evolution of the solar nebula. II. Thermal structure during nebula formation. *Astrophysical. Journal* 417, 351-367.
- Brearley A.J. & Jones R.H. (1998) Chondritic meteorites. In *Planetary Materials, Reviews in Mineralogy* 36, 3-01-3-370. Papike J.J. (Ed), Mineralogical Society of America, Washington.
- Bunch T.E. & Chang S. (1980) Carbonaceous chondrites. II. Carbonaceous chondrite phyllosilicates and light element geochemistry as indicators of parent body processes and surface conditions. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44, 1543-1577.
- Burnard P.G. & Farley K.A. (1999) Sensivity and isotopic discrimination in a Nier-type source as a function of pressure ; Implications for argon and helium analysis, *Geochemistry, Geophysics, Geosystems*, 1, 2000GC000038.

Busemann H., Baur H. & Wieler R. (1997) Noble gas component "Q" in HF.HCl residues of unequilibrated chondrites. *Lunar and Planetary Science Conference XXVIII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Busemann H., Baur H. & Wieler R. (2000) Primordial noble gases in 'phase Q' in carbonaceous and ordinary chondrites studied by closed-system etching. *Meteoritics and Planetary Science*, 35, 949-973.

Busemann H., Baur H. & Wieler R. (2003) Solar noble gases in enstatite chondrites and implications for the formation of terrestrial planets. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Cabioc'h T., Thune E., Rivière J.P., Camelio S., Girard J.C., Guérin P., Henrard L. & Lambin P. (2002) Structure and properties of carbon onion layers deposited onto various substrates. *Journal of Applied Physics*, 91, 1560-1567.

Clayton D.D (1989) Origin of heavy xenon in meteorites diamonds. *Astrophys. J.* 340, 613-619.

Clayton D.D, Meyer B.S. & Lewis R.S. (1995) C and N isotopes in Type II supernovae diamonds. *Astrophysical journal* 447, 894-905.

Calyton R.N. (1976) Spectrum of carbonaceous-chondrite fission Xe. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 40, 561-565.

Clayton R.N. (1993) Oxygen Isotopes in Meteorites. *Annual Review of Earth and Planetary Science*, 21, 115-149.

Clemett S.J., Maechling C.R., Zare R.N., Swan P.D. & Walker R.M. (1993) Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science*, 262, 721-725.

Cody G.D., Alexander C.M.O & Tera F. (2002) Solid state (^1H and ^{13}C) nuclear magnetic resonance spectroscopy of insoluble organic residue in the Murchison meteorite : a self-consistent quantitative analysis. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 66, 1851-1865.

Dai Z. R., Bradley J.P., Joswiak D.J., Brownlee D.E., Hill H.G.M., Genge M.J, Possible *in situ* formation of meteoritic nanodiamonds in the early solar system, *Nature* 418 (2002) 157-159.

Dalgarno A. & Lepp S. (1984) Deuterium fractionation mechanisms in interstellar clouds. *The Astrophysical Journal*, 287, L47-L50.

Derenne S., Behar F., Robert F., Rouzaud J.-N., Gourier D. & Largeau C. (2001) Chemical structure of the chondritic insoluble organic matter. *Annual Meteoritical Society Meeting 64th*.

Derenne S., Robert F., Binet L., Gourier D., Rouzaud J.-N. & Largeau C. (2002) Use of combined spectroscopic and microscopic tools for deciphering the chemical structure and

origin of the insoluble organic matter in the Orgueil and Murchison meteorites. *Lunar and Planetary Science Conference XXXVIII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Derenne S., Rouzaud J.-N., Maquet J., Bonhomme C., Florian P. & Robert F. (2003) Abundance, size and organization of aromatic moieties in insoluble organic matter of Orgueil and Murchison meteorites. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*, Lunar and Planetary Institute, Houston.

Drouart A., Bubulle B., Gautier D. & Robert F. (1999) Structure and transport in the solar nebula from constraints on deuterium enrichment and giant planets formation. *Icarus*, 140, 129-155.

Dubrulle B., Morfill G. & Sterzik, M. (1995) The dust subdisk in the protoplanetary nebula. *Icarus* 114, 237-246.

Dwek E., Arendt R.G., Fixsen D.J., Soderoski T.J., Odegard N., Weiland J.L., Reach W.T., Hauser M.G., Kelsall T., Moseley S.H., Silverberg R.F., Shafer R.A., Ballester J., Bazell D. & Isaacman R. (1997) Detection and characterization of cold interstellar dust and polycyclic aromatic hydrocarbon emission, from *COBE* observations. *The Astrophysical Journal*, 475, 565-579.

Eberhardt P., Geiss J., Graf H., Grögler N., Krähenbühm U., Schwaller H., Schwarzmüller J. & Stettler A. (1972) Trapped solar wind noble gases in Apollo 12 lunar files 12001 and Apollo breccia 10046. *Procedure of Lunar and Planetary Science Conference 3th*, 1037-1070.

Eberhardt P. (1978) A neon-E rich phase in Orgueil: Results of stepwise heating experiments. *Procedure of Lunar and Planetary Science Conference 9th*, 1027-1051.

Ehrenfreund P., Robert F., d'Hendecourt L. & Behar F. (1991) Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at 3.4 μm . *Astronomy and Astrophysics*, 252, 712-717.

Fanale F.P. & Cannon W.A. (1971) Physical adsorption of rare gas on terrigenous sediments. *Earth and Planetary Science*, 11, 362-368.

Fanale F.P. & Cannon W.A. (1972) Origin of planetary primordial rare gas : the possible role of adsorption. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 36, 319-328.

Fanale F.P. & Cannon W.A. (1974) Surface properties of the Orgueil meteorite : implications for the early history of solar system volatiles. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 38, 453-470.

Fegley Jr. B. (2000) Kinetics of gas-grain reactions in the solar nebula. In *From Dust to Terrestrial Planets*. Eds W. Benz, R. Kallenbach & G.W. Lugmair, Space Science Review, 92, 177-200.

Flynn G.J., Keller L.P., Feser M., Wirick S. & Jacobsen C. (2003) The origin of organic matter in the solar system : Evidence from the interplanetary dust particles. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 67, 4791-4867.

- Fraundorf P., Fraundorf G., Bernatowicz T., Lewis R.S. & Tang M. (1989) Stardust in the TEM. *Ultramicroscopy* 27, 401-412.
- Frick U. & Moniot R.K. (1977a) Planetary noble gas components in Orgueil. *Lunar and Planetary Science Conference VIII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Frick U. & Moniot R.K. (1977a) Planetary noble gas components in Orgueil. *Procedure of Lunar and Planetary Science Conference 8th*, 229-261.
- Frick U. (1979) Noble gas fractionation during synthesis of carbonaceous matter. *Lunar and Planetary Science Conference X*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Frick U. & Pepin R.O. (1981) On the distribution of noble gases in Allende: a differential oxidation study. *Earth and Planetary Science Letters*, 56, 45-63.
- Gallino R., Busso M., Picchio G. & Raiteri C.M. (1990) On the astrophysical interpretation of isotopes anomalies in meteoritic SiC grains. *Nature* 348, 298-302.
- Gardinier A., Derenne S., Robert F., Behar F., Largeau C. & Maquet J. (2000) Solide state CP/MAS ¹³C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study. *Earth and Planetary Science Letters*, 184, 9-21.
- Garrison D.H., Ollinger C.T., Goswami J.M. & Hohenberg C.M. (1987) Surface-correlated noble gases from grain-size separates of Kapoeta. *Meteoritics* 22, 382-384.
- Garrison D.H., Ollinger C.T., Hohenberg C.M. & Caffee M.W. (1988) Noble gases in grain-size separates from Pesyanoe : a study in anomalous acquisition of terrestrial xenon. *Lunar and Planetary Science Conference XIX*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Geiss J., Buehler F., Cerutti H., Eberhardt P. & Filleaux C.H. (1972) Solar wind composition experiments. *Apollo 15 Preliminary Scientific Report*, NASA SP-289, 15.1-15.7.
- Geiss J. & Reeves H. (1981) Deuterium in the Solar System. *Astronomy and Astrophysics*, 93, 189-199.
- Goebel R., Ott U. & Begemann F. (1978) On trapped noble gases in ureilites. *Journal of Geophysical Research*, 83, 855-867.
- Göpel C., Manhès G. & Allègre C.J. (1994) U-Pb systematics of phosphates from equilibrated ordinary chondrites. *Earth and Planetary Science Letters* 121, 153-171.
- Grosso N., Montmerle T., Bontemps S., André P. & Feigelson E.D. (2000) X-rays and regions of star formation : a combined ROSAT-HRI/near-to-mid IR study of the ρ Ophiuchi dark cloud. *Astronomy and Astrophysics* 359, 113.
- Halbout J., Robert F. & Javoy M. (1990) Hydrogen and oxygen composition in kerogen from the Orgueil meteorite - Clues to a solar origin. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 54, 1453-1462.

- Harris P.J.F., Vis R.D. & Heymann D. (2000) Fulleren-like carbon nanostructures in the Allende meteorite, *Earth and Planetary Science Letters* 183, 355-359.
- Harris P.J.F. & Vis R.D. (2003) High-resolution transmission electron microscopy of carbon and nanocrystals in the Allende meteorite. *Proc. R. Soc. Lond.*, 459, 2069-2076.
- Hartmann L., Calvet N., Gulbring E. & D'Alessio P. (1998) Accretion and the evolution of T-Tauri disks. *Astrophysical Journal*. 495, 385-400.
- Hohenberg C.M., Thonnard N. & Meshik A. (2002) Active capture and anomalous adsorption: New mechanisms for the incorporation of heavy noble gases. *Meteoritics and Planetary Science*. 37, 257-267.
- Hsu W., Wasserburg G. J. & Huss G. R. (2000) High time resolution by use of the ²⁶Al chronometer in the multistage formation of a CAI. *Earth and Planetary Science Letters*, 182, 15-29.
- Humayun M. & Cassen P. (2000) Processes determining the volatile abundances of the meteorites and terrestrial planets. In *Origin of Earth and Moon* (Eds R.M. Canup & K. Righter). University of Arizona Press, Tuscon, Arizona, USA. pp 3-23.
- Huss G.R. (1990) Ubiquitous interstellar diamond and SiC in primitive chondrites : *Nature* 347, 159-162.
- Huss G.R. & Jr. Alexander E.C. (1987) On the presolar origin of the 'normal planetary' noble gas component in meteorites, *Procedure of Lunar and Planetary Science Conference 17th Part II*, Journal of Geophysical Research Supplements, 92, E710-E716.
- Huss G.R. & Lewis R.S (1991) Noble gas characteristics of interstellar diamonds as a function of meteoritic class and thermal history *Lunar and Planetary Science Conference XXI*, 601-602.
- Huss G.R., Hutcheon I.D., Wasserburg G.J. & Stone J. (1992) Presolar (?) corundum in the Orgueil meteorite. *Lunar and Planetary Science Conference XXIII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Huss G.R. & Lewis R.S (1994a) Noble gases in presolar diamonds I : Three distinct components and their implications for diamonds origin. *Meteoritics* 29, 791-810.
- Huss G.R. & Lewis R.S (1994b) Noble gases in presolar diamonds II : Component abundances reflect thermal processing. *Meteoritics* 29, 811-829.
- Huss G.R. & Lewis R.S (1995) Presolar diamond, SiC, and graphite in primitive chondrites : Abundances as a function of meteoritic class and petrologic type. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59, 115-160.
- Huss G.R., Lewis R.S. & Hemkin S. (1996) The "normal planetary" noble gas component in primitive chondrite: Composition, carrier and metamorphic history. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 60, 3311-3340.

- Kuznetsov V.L., Chuvulin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov I.Y. & Titov V.M. (1994) Onion-like carbon from ultra-dispersed diamond. *Chemical Physics Letters*, 222, 343-348.
- Lee T., Papanastassiou D.A. & Wasserburg G.J. (1976) Demonstration of ^{26}Mg excess in Allende and evidence for ^{26}Al . *Geophysical Research Letter*, 2, 109-112.
- Levsky L.K., Verchovski A.B. & Chorev A.N. (1981) Argon and xenon adsorption on mineral surfaces : the cosmochemical and geochemical consequences. *Lunar and Planetary Science Conference XII*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Lewis R. S., Srinivasan B. & Anders E. (1975) Host phase of a strange xenon component in Allende. *Science*, 190, 1251-1262.
- Lewis R.S., Gros J. & Anders E. (1997) Isotopic anomalies of noble gases in meteorites and their origins 2. Separated minerals from Allende. *Journal of Geophysical Research* 82, 779-792.
- Lewis R. S., Ming T., Wacker J. F., Anders E. & Steel E. (1987) Interstellar diamonds in meteorites. *Nature*, 326, 160-162.
- Lewis R.S., Anders E. & Draine B.T. (1989) Properties, detectability, and origin of interstellar diamonds in meteorites *Nature* 339, 117-121.
- Lewis R.S, Amari S. & Anders E. (1994) Interstellar grains in meteorites. II SiC and its noble gases. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 58, 471-494.
- Lumpkin G.R. (1981) Electron microscopy of carbon in Allende acid residues. *Lunar and Planetary Science Conference XII*, Lunar and Planetary Institute, Houston, 631-633.
- Lumpkin G.R. (1982) Electron microscopy of carbonaceous matter in Allende acid residues. *Lunar and Planetary Science Conference XII*, Lunar and Planetary Institute, Houston, 1153-1166.
- Manuel O.K., Hennecke E.W. & Sabu D.D (1972) Xenon in carbonaceous chondrites. *Nature* 240, 99-101.
- Marty B. & Ozima M. (1986) Noble gas distribution in oceanic basalt glasses. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 50, 1093-1097.
- Marty B. (1989) Neon and xenon isotopes in MORB: implications for the Earth-atmosphere evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 94, 45-56.
- Matsuda J.-I., Amari S. & Nagao K. (1999) Purely physical separation of a small fraction of the Allende meteorite that is highly enriched in noble gases. *Meteoritics and Planetary Science* 34, 129-136.
- Matsuda J. & Yoshida T. (2001) The Plasma Model for the Origin of the Phase Q: an Experimental Approach and the Comparison with the Labyrinth Model. *Meteoritics and Planetary Science*, 36, A127

- Mazor E., Heymann D. & Anders E. (1970) Noble gases in carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 34, 781-824.
- McKay D.S., Gibson E.K. Jr., Thomas-Keprta K.L., Vali H., Romanek C.S., Clemett S.J., Chillier X.D.F., Maechling C.R. & Zare R.N. (1996) Search for past life on Mars : Possible relic biogenic activity in Martian meteorite ALH84001. *Science*, 273, 924-930.
- McSween Jr. H.Y. (1999) *Meteorites and Their Parent Planets*, second edition, 310p. Cambridge University Press, Cambridge, U.K..
- Meshik A.P., Kehm K. & Hohenberg C.M. (2000) Anomalous xenon in zone 13 Okelobondo. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 64, 1651-1661.
- Metzler K., Bishoff A. & Stöffler D. (1992) Accretionary dust mantles in CM chondrites: Evidence for solar nebula processes. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 56, 2873-2897
- Moniot R.K. (1980) Noble-gas-rich separates from ordinary chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44, 253-271.
- Moreira M., Kunz J. & Allègre C.J. (1998) Rare gas systematics in Popping Rock: Isotopic and elemental composition in the upper mantle. *Science*, 279, 1178-1181.
- Nakamura T. (1999) Heterogeneous distribution of solar and cosmogenic noble gases in CM chondrites and implications for the formation of the CM parent bodies. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 63, 257-274.
- Nichols R.H, Jr., Nuth J.A., III, Hohenberg C.M., Olinger C.T. & Moore M.H. (1992) Trapping of noble gases in proton-irradiated silicates smokes. *Meteoritics*, 27, 555-559.
- Niedermann S. & Eugster O. (1992) Noble gases in anorthositic rocks 60018 and 65315 : Acquisition of terrestrial krypton and xenon indicating an irreversible adsorption. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 56, 493-509.
- Niedermann S., Graf Th. & Erzinger J. (1997) Noble gas evidence for a lower mantle in MORBs from the southern East Pacific Rise: Decoupling of helium and neon systematics. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 61, 2697-2715.
- Niemeyer S. & Leich D.A. (1976) Atmospheric rare gases in lunar rock 60015. *Procedure of Lunar and Planetary Science Conference 7th*, 587-597.
- Niemeyer S. & Marti K. (1981) Noble gas trapping by laboratory carbon condensate. *Procedure of Lunar and Planetary Science 12th*, 1177-1188.
- Notesco G., Laufer D. & Bar-Nun A. (1999) An experimental study of the isotopic enrichment in Ar, Kr and Xe when trapped in water ice. *Icarus*, 142, 298-300.
- Obraztsova E.D., Fujii M., Hayashi S., Kuznetsov V.L., Butenko Y.V. & Chuvilin A.L. (1998) Raman identification of onion-like carbon. *Carbon*, 36, 821-826.

- Ott U., Mack R. & Chang S. (1981) Noble-gas-rich separates from the Allende meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 45, 1751-1788.
- Ott U., Löhr H.P. & Begemann F. (1985) Trapped neon in ureilites - A new component. In *Isotopic ratios in the Solar System* (ed), pp 129-136, CEPAD.
- Ozima M. (1975) Ar isotopes and Earth-atmosphere evolution models. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 39, 1127-1140.
- Ozima M., Wieler R., Marty B. & Podosek F.A. (1998) Comparative studies of solar, Q-gases and terrestrial noble gases, and implications on the evolution of the solar nebula. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 62, 301-314.
- Ozima M. & Podosek F.A. (2002) *Noble gas Geochemistry*, 286 pp Cambridge University Press, Cambridge, U.K..
- Pepin R.O. (1967) Trapped neon in meteorites. *Earth and Planetary Sciences Letters* 2, 13-18.
- Pepin R.O., Becker R.H. & Rider P.E. (1995) Xenon and krypton isotopes in extraterrestrial regolith soils and in the solar winds. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 59, 4997-5022.
- Podosek F.A., Honda M. & Ozima M. (1980) Sedimentary noble gases. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 44, 1875-1884.
- Podosek F.A., Bernatowicz, T.J. & Kramer F.E. (1981) Adsorption of xenon and krypton on shales. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 45, 2401-2415.
- Puget J.L. & Léger A. (1989) A new component of the interstellar matter : Small grains and large aromatic molecules. *Annual Review of Astronomy and Astrophysic*, 27, 161-198.
- Rayleigh (1896) Theoretical considerations respecting the separation of gases by diffusion and similar processes. *Phil. Mag. J. Sci.*, XLII, 493-498.
- Remusat L., Derenne S. & Robert F. (2003) Conventional and TMAH Assisted Pyrolysis on the Insoluble Organic Matter of Orgueil and Murchison. *Lunar and Planetary Science Conference XXXIV*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Reynolds J.H. (1956) High sensitivity mass spectrometer for noble gas analysis. *Review of Science Instruments*, 27, 928-934.
- Reynolds J.H. (1960) I-Xe dating of meteorites. *J. Geophys. Research*, 65, 3843-3862.
- Reynolds J.H., Frick U., Neil J.M. & Phinney D.L. (1978) Rare-gas-rich separates from carbonaceous chondrites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 42, 1775-1797.
- Robert F., Merlivat L. & Javoy M. (1979) Deuterium concentration in the early solar system - Hydrogen and oxygen isotope study. *Nature*, 282,785-789.
- Sandford S.A. (1996) The inventory of interstellar material available for the formation of the solar system. *Meteoritic and Planetary Science* 31, 449-476.

Sandford S.A., Bernstein M.P. & Swindle T.D. (1998) The trapping of noble gases by the irradiation and warming of interstellar analogs. *Meteoritics and Planetary Science*, 33, A135.

Sandford S.A., Bernstein M.P., Allamandola L.J., Gillette J.S. & Zare R. (2000) Deuterium enrichment of polycyclic aromatic hydrocarbons by photochemically induced exchange with deuterium-rich cosmic ices. *The Astrophysical Journal*, 538, 691-697.

Sarda P., Staudacher T. & Allègre C.J. (1985) $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ in MORB glasses constraints on atmosphere and mantle evolution. *Earth and Planetary Science Letters*, 72, 357-375.

Saslaw W.C. & Gaustad J.E. (1969) Interstellar dust and diamonds. *Nature* 221, 160-162.

Sears D.W.G. & Dodd R.T. (1988) Overview and classification of meteorites. In *Meteoritics and the early solar system*, 3-31, Kerridge J.F. and Mathhews M.S. (Eds), The University of Arizona Press, Tuscon.

Sephton M.A., Pillinger C.T. & Gilmour I. (1999) Small-scale hydrous pyrolysis of macromolecular material in meteorites. *Planetary and Space Science*, 47, 181-187.

Sephton M.A. & Gilmour I. (2000) Macromolecular organic materials in carbonaceous chondrites: a review of their sources and their role in the origin of life on the Early Earth, in *Impacts and the Early Earth*, 27-49, Guilmour I. & Kordel C. (Eds), Lecture notes in Earth sciences, vol 91, Springer, New York.

Sephton M.A., Love G.D., Watson J.S., Verchosky A.B., Wright I.P., Snape C.E. & Gilmour I. (2004) Hydrolysis of insoluble carbonaceous matter in the Murchison meteorite: New insights into its macomolecular structure. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 69, 1385-1393.

Simonyan V.V., Johnson J.K., Kuznetsova A. & Yates Jr. J.T. (2001) Molecular simulations of xenon adsorption on single-walled carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics*, 114, 4180-4185.

Smith S.P., Huneke J.C., Rajan R.S. & Wasserburg G.J. (1977) Neon and argon in the Allende meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 41, 627-647.

Smith P.P.K. & Buseck P.R. (1981a) Carbon in the Allende meteorite : Evidence for poorly graphitized carbon rather than carbine. *Proc. Lunar Planet. Sci.*, 12B, 1167-1175.

Smith P.P.K. & Buseck P.R. (1981b) Graphitic carbon in the Allende meteorite -A microstructural study. *Science*, 212, 322-324.

Srinivasan B., Gros J. & Anders E. (1977) Noble gases in separated meteoritic minerals: Murchison (C2), Ornans (C3) Karoonda (C5) and Abee (E4). *Journal of Geophysical Research*, 82, 762-778.

Srinivasan B., Lewis R.S. & Anders E. (1978) Noble gases in the Allende and Abee meteorite and a gas-rich mineral fraction: investigation by stepwise heating. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 42, 183-198.

- Staudacher T. & Allègre C.J. (1982) Terrestrial xenology. *Earth and Planetary Science Letters*, 60, 389-405.
- Studier M.H., Hayatsu R. & Anders E. (1972) Origin of organic matter in early solar system-V. Further studies of meteoritic hydrocarbons and a discussion of their origin. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 36, 189-215.
- Suzuki K. & Matsuda J.-I. (1990) Noble gases in the amorphous carbon synthesized by glow-discharge CVD. *Lunar and Planetary Science Conference XXI*, Lunar and Planetary Institute, Houston.
- Swindle T. D. (1998) Trapped noble gases in meteorites. In *Meteorites and the Early Solar System*, 535-564, Kerridge J.F. & Matthews M.S. (Eds) The University of Arizona Press, Tuscon.
- Tang M. & Anders E. (1988a) Isotopic anomalies of Ne, Xe and C in meteorites. II. Interstellar diamond and SiC : carriers of exotic noble gases. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 52, 1235-1244.
- Tang M. & Anders E. (1988b) Isotopic anomalies of Ne, Xe and C in meteorites. III. Local and exotic noble gas components and their interrelations. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 52, 1245-1254.
- Tielens A.G.G.M. (1983) Surface chemistry of deuterated molecules. *Astronomy and Astrophysics*, 119, 177-184.
- Tissandier L., Libourel G. & Robert F. (2002) Gas-melt interactions and their bearing on chondrule formation. *Meteoritics and Planetary Science* 37, 1377-1389.
- Tomita S. (2002) Formation and physical properties of novel carbonaceous nano-materials. Doctoral dissertation. Graduate School Of Science and Technology. Kobe University.
- Ugarte D. (1992) Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation. *Nature*, 359, 707-709.
- Ugarte. D. (1995) Interstellar graphitic particles generated by annealing of nanodiamonds and their relation to the 2175 Å peak carrier. *The Astrophysical Journal*, 443, L85-L88.
- Urey H.C. & Craig H. (1953) The composition of the stone meteorites and the origin of meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 4, 36-82.
- Verchovsky A.B., Russell S.S., Fisenko A.V. & Shukolyukov Y.A. (1992) Hunting for the carrier of a new Xe component in diamond-rich residues of primitives meteorites. *Meteoritics* 27, 301-302.
- Verchovsky A.B., Sephton M.A., Wrigth I.P. & Pillinger C.T. (2002) Separation of planetary noble gas carrier from bulk carbon in enstatite chondrites during stepped combustion. *Earth and Planetary Science Letters*, 199, 243-255.

- Vis R.D., Mrowiec A., Kooyman P.J., Matsubara K. & Heymann D. (2002) Microscopic search for the carrier phase Q of the trapped planetary noble gases in Allende, Leoville and Vigarano. *Meteoritics and Planetary Science*, 37, 1391-1399.
- Wacker J.F., Zadnik M.G. & Anders E. (1985) Laboratory simulation of meteoritic noble gases. I. Sorption of xenon on carbon: Trapping experiments. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 49, 1035-1048.
- Wacker J.F. (1989) Laboratory simulation of meteoritic noble gases. III. Sorption of neon, argon, krypton, and xenon on carbon: elemental fractionation. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 53, 1241-1433.
- Wieler R., Baur H. & Signer P. (1986) Noble gases from solar energetic particles revealed by closed system stepwise etching of lunar soil minerals. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 50, 1997-2017.
- Wieler R., Anders E., Baur H., Lewis R.S. & Signer P. (1991) Noble gases in "phase Q": closed system etching of an Allende residue. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 55, 1709-1722.
- Wieler R., Anders E., Baur H., Lewis R.S. & Signer P. (1992) Characterization of Q-gases and the other noble gas components in the Murchison meteorite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 56, 2907-2921.
- Wieler R. (1994) Q-gases as local primordial noble gas component in primitive meteorites. In *Noble Gas Geochemistry and Cosmochemistry*, Ed J.-I. Matsuda, pp 31-41, Terra Sci. Publi. Co.
- Wieler R. & Baur H. (1994) Krypton and xenon from the solar wind and solar energetic particles in two lunar ilmenites of different antiquity. *Meteoritics*, 29, 570-580.
- Wieler R. & Baur H. (1995) Fractionation of Xe, Kr and Ar in the corpuscular radiation deduced by closed system etching of lunar soils. *Astrophysical Journal*, 453, 987-997.
- Wiens R.C., Bochsler P., Burnett D.S & Wimmer-Schweingruber R.F. (2004) Solar and solar wind isotopic compositions. *Earth and Planetary Science Letters*, 226, 549-565.
- Wilkening L. L. & Marti K. (1976) Rare gases and fossil particle tracks in the Kenna ureilite. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 40, 1465-1473.
- Woolum D.S & Cassen P. (1999) Astronomical constraints on nebular temperatures: Implications for planetesimal formation. *Meteoritic and Planetary Science*. 34, 6, 897-907.
- Yang J., Lewis R.S. & Anders E. (1982a) Sorption of noble gases by solids, with reference to meteorites. I. Magnetite and carbon. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 46, 841-860.
- Yang J. & Anders E. (1982b) Sorption of noble gases by solids, with reference to meteorites. II. Chromite and carbon. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 46, 861-875.
- Yang J. & Anders E. (1982) Sorption of noble gases by solids, with reference to meteorites. III. Sulfides, spinels and other substance: on the origin of planetary gases. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 46, 877-892.

Yang J. & Epstein S. (1983) Interstellar organic matter in meteorites. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 47, 2199-2216.

Yokochi R., Marty B. & Pik, R. (En préparation) Very light nitrogen in the mantle : primitive versus recycled signature?

Zadnik M.G., Wacker J.F. & Lewis R.S. (1985) Laboratory simulation of meteoritic noble gases. II. Sorption of xenon on carbon: Etching and heating experiments. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 49, 1049-1059.

AUTORISATION DE SOUTENANCE DE THESE
DU DOCTORAT DE L'INSTITUT NATIONAL
POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur Bernard LAVIELLE, Directeur de Recherche, CEAB/CENGB, Gradignan

Madame Sylvie DERENNE, Directeur de Recherche, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, Paris

Le Président de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, autorise :

Monsieur MARROCCHI Yves

à soutenir devant un jury de l'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE,
une thèse intitulée :

"Incorporation des gaz rares dans la matière organique primitive du système solaire"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « **Géosciences** »

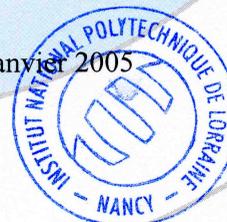
NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 54501
VANCEUVRE CEDEX

Fait à Vandoeuvre, le 28 janvier 2005

Le Président de l'I.N.P.L.,

L. SCHUFFENECKER
Pour le Président
Le Vice-Président,

J.-L. COUJARD



Résumé

L'origine de la matière organique insoluble des météorites et des gaz rares associés est très mal comprise. Des expériences ont été effectuées lors de cette thèse afin de mieux cerner les environnements plausibles de formation. L'adsorption physique basse pression permet de reproduire les abondances et le fractionnement élémentaire des gaz rares pour un intervalle de température de 80-100 K mais ne permet pas de rendre compte de la forte rétention des gaz rares dans la matière organique. De plus, les phénomènes d'adsorption n'induisent pas un fractionnement isotopique mesurable. Une expérience de solvation sur la matière organique insoluble d'Orgueil (CI) révèle le piégeage dans le volume des gaz rares P1. Ces résultats suggèrent un piégeage d'origine mécanique de ces gaz dans la structure organique. Deux mécanismes ont ainsi été testés pour reproduire ces caractéristiques. La sublimation-condensation de matière organique sous atmosphère de xénon ionisé permet de rendre compte du fractionnement isotopique de 1 ‰/uma observé pour les gaz rares P1 par rapport à la composante solaire. Ces résultats démontrent la possibilité de produire les caractéristiques du pôle P1 à partir d'une nébuleuse de composition solaire. Cependant, ce mécanisme ne permet pas de reproduire les di-radicaux observés dans la matière organique insoluble des météorites par résonance paramagnétique électronique. Ce résultat tend à favoriser une origine interstellaire de la matière organique des météorites. A ce titre, un autre mécanisme a été étudié : le changement de phase nanodiamants oignons de carbone. Les nanodiamants représentent une importante quantité du carbone interstellaire et peuvent subir une transformation en oignons de carbone sous des conditions thermiques ou d'irradiations intenses. Des expériences de chauffage de nanodiamants sous une atmosphère de xénon ont été réalisées. Elles révèlent la très grande rétention thermique du xénon piégé dans la nouvelle structure avec une température maximum de relâche située à 800°C. Outre leur très grande stabilité thermique, les oignons de carbone ont été observés dans les météorites et leur lien génétique avec les nanodiamants en font un des candidats les plus sérieux au titre de porteur des gaz rares P1.

Abstract

The origin of the meteoritic organic matter and associated noble gases is poorly constrained. Experiments have been performed during this thesis in order to better constrain the possible environments of formation. Low pressure adsorption reproduces the concentration and elemental pattern of noble gases in the temperature range 80-100 K, but cannot explain the significant retention of noble gases within the organic structure. In addition, Rayleigh-type distillation experiments induced by adsorption do not show measurable isotopic fractionation. A solvation experiment carried out on insoluble organic matter of Orgueil (CI) reveals the volume trapping of P1 noble gases. This result suggests a mechanical trapping of P1 noble gases in the organic structure. Two syntheses have been carried out in order to reproduce these characteristics. Sublimation- condensation experiments under an ionizing xenon atmosphere reproduces the isotopic fractionation observed for P1 noble gases compared to the solar composition. This result shows that the P1 composition can be generated from a nebula of solar composition. However, this condensation process does not allow the diradicaloids observed by electron paramagnetic resonance to be reproduced. This result strongly suggests an interstellar origin of insoluble organic matter and associated P1 noble gases. Then, the second mechanism was tested : the transformation of nanodiamonds to carbon onions. Nanodiamonds represent an important part of the interstellar carbon and could undergo change to carbon onions under heating or irradiation conditions. Nanodiamonds heating experiments have been carried out. They reveal significant retention of trapped xenon with the maximum temperature release occurring at 800°C. This characteristic, coupled with the detection of carbon onions in primitive meteorites and their genetic link with nanodiamonds, strongly suggests that this structure could be advocated as the P1 noble gas carrier in meteorites.