HAL
open science

Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires

Noémie Bardin

To cite this version:

Noémie Bardin. Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires. Astrophysique stellaire et solaire [astro-ph.SR]. Université Paris Saclay (COmUE), 2015. Français. NNT : 2015SACLS189 . tel-01256780

HAL Id: tel-01256780

https://theses.hal.science/tel-01256780v1

Submitted on 15 Jan 2016

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.

NNT : 2015SACLS189

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE PARIS-SUD

ÉCOLE DOCTORALE N°576

Particules, Hadrons, Energie et Noyau :
Instrumentation, Imagerie, Cosmos et Simulation

Spécialité de doctorat : Astrophysique nucléaire et nucléosynthèse

Par

Mme Noémie Bardin

Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 17 décembre 2015 :

Composition du Jury :

M. Khan, Elias	Professeur – Université Paris-Sud	Président
M. Chaussidon, Marc	Directeur de Recherche – IPGP, Paris	Rapporteur
M. Gounelle, Matthieu	Professeur – IMPMC-MNHN, Paris	Rapporteur
Mme Bonal, Lydie	Chercheur – IPAG, Grenoble	Examinatrice
M. Remusat, Laurent	Chercheur – IMPMC-MNHN, Paris	Examinateur
M. Slodzian, Georges	Professeur Emérite – Université Paris-Sud	Examinateur
M. Duprat, Jean	Directeur de Recherche – CSNSM, Orsay	Directeur de thèse
M. Wu, Ting-Di	Ingénieur de Recherche – INSERM, Orsay	Invité

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE PHENIICS

Titre : Composition isotopique des éléments légers dans les micrométéorites ultracarbonées par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à haute résolution en masse, contribution à la connaissance des surfaces cométaires

Mots clés : Micrométéorites Ultra-Carbonées ; Matière Organique ; Surfaces Cométaires ; Composition Isotopique et Élémentaire ; Spectrométrie de Masse à Émission Ionique Secondaire ; Haute Résolution en Masse ; Fractionnement en Masse Instrumental ; Ions Secondaires Polyatomiques.

Résumé : Cette thèse porte sur l'analyse isotopique de poussières interplanétaires riches en carbone (des micrométéorites ultracarbonées), pour mieux comprendre les processus de fractionnement isotopique des éléments légers (hydrogène et azote) observés dans les phases organiques de la matière extraterrestre primitive. Il est possible, au sein d'une collection de micrométéorites provenant des régions centrales du continent Antarctique, d'identifier des micrométéorites ultracarbonées (UCAMMs – pour UltraCarbonaceous Antarctic MicroMeteorites) qui contiennent environ dix fois plus de carbone que les météorites primitives. Ces particules rares (environ 1% des particules collectées) ouvrent la possibilité d'étudier en laboratoire des particules cométaires de grandes tailles (100-200 microns). Des analyses minéralogiques, chimiques et structurales sur deux fragments de micrométéorites ultracarbonées ont été réalisées dans le cadre de collaborations à l'aide de techniques de microscopie électronique à balayage, microsonde électronique, microspectroscopie infrarouge (synchrotron SOLEIL). Le travail principal de cette thèse concerne l'analyse isotopique de deux UCAMMs par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire (SIMS) à l'aide de la microsonde ionique NanoSIMS. Les développements instrumentaux effectués en collaboration entre les équipes du CSNSM et de l'Institut Curie permettent de résoudre les interférences moléculaires avec un pouvoir de séparation en masse supérieur à 20 000 en conservant une sensibilité compatible avec les mesures envisagées. Ainsi, il a été possible de mesurer pour la première fois la composition isotopique de l'hydrogène avec les ions poly-atomiques $^{12}C_2D^-$ et $^{12}C_2H^-$ et de comparer sa distribution spatiale avec celle de l'azote ($^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$) obtenue sur la même surface avec le même champ magnétique.

Un protocole de fabrication d'une série d'échantillons standards a été développé à partir de polymères isotopiquement marqués en deutérium afin de déterminer le fractionnement instrumental du NanoSIMS démontrant la possibilité d'effectuer des mesures précises de la composition isotopique de l'hydrogène dans la matière organique (MO) avec des ions polyatomiques (rapports $^{12}CD^-/^{12}CH^-$ et $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$). Les cartographies isotopiques à haute résolution spatiale (200 nm) en $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ montrent une distribution très hétérogène du deutérium avec des valeurs extrêmes allant jusqu'à 20 fois la valeur des océans terrestres, alors que les rapports $^{15}N/^{14}N$ restent globalement proches (à 20% près) de la valeur de l'atmosphère terrestre. Les mesures des rapports N/C effectuées en imagerie ionique au NanoSIMS confirment les valeurs mesurées par microsonde électronique et montrent que la MO des UCAMMs est riche en azote. Les comparaisons des images isotopiques entre elles et avec les images obtenues par les autres techniques montrent que la MO des UCAMMs est constituée de différents composants. Le composant principal ne montre pas de corrélation marquée entre les excès en D et ceux en ^{15}N. Une fraction mineure de la surface analysée montre des excès corrélés en D et en ^{15}N, sans que la composition élémentaire ni la structure de cette composante ne diffèrent significativement du reste de la particule. Une seconde composante mineure présente des enrichissements modérés en D et des rapports $^{15}N/^{14}N$ inférieurs à la valeur de l'atmosphère terrestre. L'ensemble des données peut être expliqué en supposant que les micrométéorites ultracarbonées proviennent de la surface d'objets glacés transneptuniens. Les caractéristiques isotopiques observées dans la MO des UCAMMs pourraient résulter du mélange de différents précurseurs synthétisés à la surface du corps parent lors de son irradiation par le rayonnement cosmique galactique à grandes distances héliocentriques.

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE PHENIICS

Title : Isotopic composition of light elements in ultracarbonaceous micrometeorites by secondary ion mass spectrometry at high mass resolution, contribution to the knowledge of cometary surfaces

Keywords : Ultra-Carbonaceous Micrométéorites ; Organic Matter ; Cometary Surfaces ; Isotopic and Elemental Composition ; Secondary Ion Mass Spectrometry ; High Mass Resolution ; Instrumental Mass Fractionation ; Secondary Polyatomic Ions.

Abstract : This thesis covers the isotopic analysis of carbon-rich interplanetary dust (ultracarbonaceous micrometeorites), in order to better understand the isotopic fractionation process of light elements (hydrogen and nitrogen) observed in the organic phases of primitive extraterrestrial matter. It is possible, within a collection of micrometeorites coming from the central regions of the Antarctic continent, to identify ultra-carbonaceous micrometeorites (UCAMMs – for Ultra-Carbonaceous Antarctic MicroMeteorites) which contain about ten times more carbon than the primitive meteorites. These particles are extremely rare and open the possibility to study in laboratory cometary particles of large sizes (100-200 microns). This thesis focuses on the isotopic analyses of UCAMMs, in order to understand the isotopic fractionation processes of light elements (hydrogen and nitrogen) observed in the organic matter of the primitive solar system. Mineralogical, chemical and structural analyses on two fragments of ultra-carbonaceous micrometeorites were performed in the framework of collaborations using techniques of scanning electron microscopy, electron microprobe, infrared microspectroscopy (SOLEIL synchrotron). The main work of this thesis concerns the isotopic analysis of two UCAMMs by Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) using the NanoSIMS ion microprobe. The instrumental developments performed in collaboration between the CSNSM and the Curie Institute teams allow to resolve molecular interferences with a mass resolving power higher than 20 000 retaining a sensibility compatible with the measurements considered here. So, it has been possible to measure for the first time the hydrogen isotopic composition with the polyatomic ions $^{12}C_2D^-$ and $^{12}C_2H^-$ and to compare its spatial distribution with that of the nitrogen ($^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$) obtained on the same surface with the same magnetic field. A protocol for producing a series of standard samples was developed from polymers isotopically enriched in deuterium in order to determine the instrumental fractionation of the NanoSIMS showing the possibility to perform precise measurements of the hydrogen isotopic composition in the organic matter (OM) with polyatomic ions ($^{12}CD^-/^{12}CH^-$ and $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ ratios). The isotopic maps at high spatial resolution (200 nm) in $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ and $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ show a very heterogeneous distribution in deuterium with extreme values going up to 20 times the terrestrial ocean value, whereas the $^{15}N/^{14}N$ ratios remain globally close (within 20%) to the terrestrial atmosphere value. Measurements of N/C ratios in ion imaging performed at the NanoSIMS confirm the values measured by electron microprobe and show that the OM of UCAMMs is rich in nitrogen. Comparisons between isotopic images with each other and with the images obtained by the other techniques show that the OM of UCAMMs is constituted of different components. The main component doesn't exhibit a clear correlation between the D and ^{15}N excesses. A minor component of the analyzed surface exhibits correlated excesses in D and in ^{15}N, without neither the elemental or structural composition of this component significantly differs from the rest of the grain. A minor component showing moderate enrichments in D and $^{15}N/^{14}N$ ratios lower than the terrestrial atmosphere value is identified. The data can be explained assuming that the ultracarbonaceous micrometeorites come from the surface of transneptunian icy objects. The isotopic characteristics observed in the OM of UCAMMs might result from the mixing of different precursors induced by the irradiation of the parent body by the galactic cosmic radiation at large heliocentric distances.

Table des matières

Remerciements **1**
Introduction **3**
1. Contexte scientifique **4**
1.1. La formation du Système Solaire 4
1.1.1. Du milieu interstellaire aux disques protoplanétaires 4
1.1.2. La formation stellaire 9
1.2. Les petits corps du système solaire 15
1.2.1. Les astéroïdes 15
1.2.2. Les comètes 16
1.3. Les archives du système solaire 22
1.3.1. Les météorites 22
1.3.2. Micrométéorites et poussières interplanétaires 24
1.3.3. La matière organique extraterrestre 29
1.4. Les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ dans le système solaire 30
1.4.1. Résumé des différents réservoirs 31
1.4.2. Les fractionnements de l'hydrogène et de l'azote à basse température 36
2. Analyses multi-techniques des UCAMMs **40**
2.1. Tri des filtres et fragments de pré-analyse 40
2.2. Microscopie électronique à balayage des fragments de pré-analyse 41
2.3. Identification des UCAMMs 43
2.4. Préparation des UCAMMs pour les analyses IR et NanoSIMS 50
2.5. Analyses MEB/EDX des UCAMMs sur lame d'or et/ou cellule diamant 51
2.6. Analyses élémentaires des UCAMMs à la microsonde électronique 66
2.7. Analyses des UCAMMs en spectroscopie Infra-Rouge (IR) 66
2.8. Conclusion 71
3. Le NanoSIMS à haute résolution en masse **72**
3.1. Introduction générale 72
3.2. L'optique primaire 73
3.2.1. La source d'ions primaires 73
3.2.2. La colonne primaire I 74
3.2.3. La colonne primaire II 74
3.2.4. La colonne coaxiale 74

3.3. L'optique secondaire 75
3.3.1. La colonne secondaire 75
3.3.2. Le spectromètre de masse 75
3.3.2.1. Schéma général 75
3.3.2.2. Le système de fentes 76
3.3.3. Les détecteurs 78
3.4. Le spectromètre de masse du NanoSIMS, un système à double focalisation 79
3.4.1. Le secteur électrostatique (SE) 79
3.4.2. Le prisme magnétique 82
3.5. La double focalisation 86
3.5.1. Principe général 86
3.5.2. Réalisation expérimentale de la double focalisation avec le NanoSIMS 88
3.6. Notion de Quasi-Axe : trajectoires situées dans la section verticale 97
3.7. Focalisation avec le quadrupole auxiliaire QF 100
3.8. Mesures de largeurs de raies et de pouvoir de résolution en masse 101
3.8.1. Définition d'une largeur de raie 101
3.8.2. Mesure de la largeur de la raie h_L en volts 102
3.8.3. Mesure de la largeur de la raie h_L en unités de masse relative ($\delta M/M$) 102
3.8.4. Mesure pratique d'une largeur de raie 104
3.8.5. Définition du pouvoir de résolution en masse (MRP, *Mass Resolving Power*) 105
3.8.6. La mesure pratique du MRP et la séparation des masses 106
3.9. Transmissions comparées 108
3.10. Conclusion 110
4. Calibration des fractionnements isotopiques et élémentaires 111
4.1. Fractionnement isotopique de l'hydrogène avec des ions polyatomiques 111
4.1.1. Fractionnement isotopique de l'hydrogène avec les ions CH^-, CD^-, C_2H^- et C_2D^-. 111
4.1.2. Préparation des échantillons 112
4.1.3. Détermination des rapports D/H des standards 114
4.1.4. Conditions expérimentales des mesures NanoSIMS 117
4.1.5. Réduction des données 118
4.1.6. Discriminations isotopiques à l'entrée du spectromètre de masse 120
4.1.7. Répétabilité des mesures 121
4.1.8. Détermination de l'IMF et répétabilité des mesures isotopiques 127
4.1.9. Comparaison de l'IMF en utilisant les ions atomiques H^- et D^- 130
4.2. Fractionnement isotopique $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$ 132
4.2.1. Calibration des mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$ 132
4.2.2. Calibration des mesures du rapport $^{13}C/^{12}C$ 133
4.3. Mesures des rapports élémentaires N/C et H/C 135

4.3.1. Préparation des échantillons 135
4.3.2. Conditions d'analyses 137
4.3.3. Évolution des rapports élémentaires 138
4.3.4. Calibration des mesures des rapports N/C 141
4.3.5. Calibration des mesures des rapports H/C 143
4.4. Conclusion 145
5. Analyses NanoSIMS des UCAMMs 146
5.1. Conditions d'analyses à l'IMPMC-MNHN (Paris) 146
5.2. Conditions d'analyses au LMI de l'Institut Curie (Orsay) 148
5.2.1. Première session de mesures 148
5.2.2. Deuxième session de mesures 150
5.2.3. Troisième session de mesures 153
5.3. Images élémentaires 153
5.3.1. Images élémentaires sur le fragment DC65 153
5.3.2. Images élémentaires sur le fragment DC94 154
5.4. Mesures des rapports D/H en ions monoatomiques 157
5.5. Mesures des rapports D/H en ions polyatomiques 159
5.6. Mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$ 163
5.6.1. Mesures faites à l'IMPMC-MNHN 163
5.6.2. Mesures faites au LMI de l'Institut Curie (Orsay) 165
5.7. Mesures des rapports élémentaires N/C et H/C 169
5.7.1. Mesures faites à l'IMPMC-MNHN (Paris) 169
5.7.2. Mesures faites au LMI-Institut Curie (Orsay) 170
5.8. Corrélations D/H, $^{15}N/^{14}N$, H/C et N/C sur le fragment DC94 173
5.8.1. La composante principale 174
5.8.2. Les composantes secondaires 179
5.9. Mesure du rapport $^{13}C/^{12}C$ sur une zone du fragment DC94 185
5.10. Conclusion 186
6. L'origine des UCAMMs 187
6.1. Synthèse des caractéristiques des UCAMMs étudiées 187
6.2. Comparaison des UCAMMs avec d'autres matériaux interplanétaires 188
6.2.1. Comparaison avec les météorites 188
6.2.2. Comparaison avec les IDPs et les micrométéorites (AMMs) 192
6.2.3. Comparaison avec les grains CHON 195
6.2.4. Comparaison avec les données STARDUST 196
6.2.5. Comparaison avec les comètes 197
6.3. Irradiation de glaces à grande distance héliocentrique 200
6.4. Origine des fractionnements isotopiques 203

6.4.1. Origine des excès en D 203
6.4.2. Origine du fractionnement en ^{15}N 205
6.5. Formation et évolution du corps parent des UCAMMs 208
6.6. Conclusion 211
7. Perspectives 212
7.1. Caractérisation MET et XANES des différentes MO des UCAMMs, un test pour les hypothèses proposées 212
7.2. Les associations minéraux - matière organique 214
7.3. Synthèse du précurseur de la MO des UCAMMs par irradiation de glaces N_2-CH_4 à haute énergie 215
7.4. Évolution de la MO à la surface de corps glacés 216
7.5. Les grains pré-solaires dans les UCAMMs 217
7.6. L'Oxygène dans la MO des UCAMMs 217
7.7. Le D/H dans les minéraux hydratés des micrométéorites 218
8. Annexes 219
8.1. Analyses MEB/EDX des UCAMMs sur lame d'or et/ou cellule diamant 219
8.2. Analyses à la microsonde électronique de 4 fragments d'UCAMMs 226
8.3. Traitement des images et des données 228
8.4. Calculs sur la calibration de l'IMF 232
8.5. Calibrations des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$ et N/C 233
8.5.1. Calibration du rapport D/H en ions polyatomiques (Octobre 2012) 233
8.5.2. Calibration du rapport D/H en ions monoatomiques (Janvier 2012) 233
8.5.3. Calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ à l'IMPMC-MNHN (Avril 2012) 237
8.5.4. Calibration du rapport N/C à partir à l'IMPMC-MNHN (Avril 2012) 238
8.6. Images directes acquises à l'IMPMC-MNHN (Janvier 2012 et Avril 2012) 239
Publications 241
Table des Figures 253
Table des Tables 267
Références 271

Remerciements

Je suis très heureuse de mes trois années et demie passées au sein de l'équipe d'Astrophysique du Solide du CSNSM (Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière). J'ai eu beaucoup de chance de faire partie de cette équipe où règnent une entraide forte et une très bonne ambiance. Durant ma thèse, j'ai eu l'opportunité de participer à de nombreuses manifestations : des conférences en France et à l'étranger, des écoles d'été et d'hiver, des formations d'insertion professionnelle... Je suis très contente d'avoir mené cette thèse très enrichissante et intense jusqu'au bout car elle m'a permis de vivre une très belle soutenance le 17 décembre 2015. J'ai été très touchée par toutes les félicitations que j'ai reçues sur mon manuscrit et ma présentation.

Ma thèse au laboratoire s'est déroulée dans de très bonnes conditions et j'en remercie Jean-Antoine Scarpaci, directeur du CSNSM.

Je remercie tous les membres de mon jury de thèse pour les remarques et suggestions qu'ils ont faites sur mon travail qui m'ont permis d'améliorer mon manuscrit : Elias Khan, Matthieu Gounelle, Marc Chaussidon, Lydie Bonal, Laurent Rémusat, Georges Slodzian, Ting-Di Wu et Jean Duprat.

Je tiens à remercier tout particulièrement mon directeur de thèse, Jean Duprat, pour sa disponibilité et sa patience à mon égard, son aide précieuse pour le manuscrit et son soutien dans chaque épreuve comme les présentations orales "avec à chaque fois 14 répétitions". Son exigence et son suivi m'ont permis de progresser tout au long de ma thèse. Jean, je vous dis un grand MERCI!

Je tiens à remercier Georges Slodzian avec qui j'ai beaucoup travaillé, notamment lors des réglages au NanoSIMS de l'Institut Curie aux côtés de Ting-Di Wu l'ingénieur responsable de cet instrument. Je vous remercie Georges pour votre disponibilité et votre patience, c'était un honneur pour moi de travailler avec vous. Je vous remercie sincèrement Ting-Di pour votre gentillesse, votre bonne humeur, vos magnifiques photos qui redonnent le sourire et l'envie de se rapprocher de la nature.

Je remercie Cécile Engrand pour son aide, sa disponibilité, et pour les bons moments passés lors des pauses déjeuners. Je remercie également Donia Baklouti, Ivan Alata et Rosario Brunetto pour leur bonne humeur, et pour les longues discussions que nous avons partagées. Je tiens aussi à remercier Giacomo Briani, qui m'a donné l'exemple lors de mes débuts au sein de l'équipe. Je remercie Emmanuel Dartois pour ses lectures attentives du papier et du manuscrit. Je remercie également toutes les autres personnes avec qui j'ai eu l'occasion de travailler, notamment : Jean-Luc Guerquin-Kern, Eric Quirico, Thomas Pino, Basile Augé, Xavier Grave, François Naulin, Alexandre Achard-De Lustrac.

Je souhaiterais également remercier Laurent Rémusat pour les premières manips auxquelles j'ai participé au Muséum la première semaine de mon stage de M2. Je remercie Rémi Duhamel et Adriana Gonzalez, que j'ai rencontrés au Muséum en deuxième année de thèse, pour leur aide et leur bonne humeur.

Je voudrais très sincèrement remercier Lucie Delauche, dont j'ai partagé le bureau pendant 1 an et demi, bureau qu'elle partage aujourd'hui avec Yuki Kakazu, "notre japonais". Je la remercie pour m'avoir épaulée tout au long de ma thèse. Je remercie également Marie Godard qui est arrivée un peu plus tard dans l'équipe. Lucie et Marie, je vous remercie vraiment pour votre écoute et votre soutien au quotidien. Grâce à vous, aux pauses thé-goûter et aux séances de Pilates le jeudi midi entre filles, je me suis sentie mieux, car ce n'était pas facile pour moi d'être la seule thésarde de l'équipe. Malheureusement, Lucie et Marie n'ont pas pu venir à ma soutenance car elles étaient en Antarctique les veinardes! Je remercie aussi Benjamin Le Crom pour nos pauses thé dans les moments difficiles.

Je voudrais remercier mes responsables pédagogiques Frédéric Bouquet, Patrice Hello et Renaud Parentani pour le monitorat que j'ai effectué pendant ces trois années au sein du Département de Physique de l'Université Paris Sud. Ce monitorat a confirmé mon souhait de poursuivre dans l'enseignement.

Je remercie tous les autres membres du laboratoire, notamment : Réjane Bodson pour son accueil chaleureux au sein du laboratoire, Cédric Baumier, Alice Defresne, Stéphanie Joblot-Leclerc, Kim-Hoang Nguyen, Patricia Duarte, Sonia Martineau, Christelle Dodeman-Denys, Christine Zaoui, Julien Barret.

Pour finir, je remercie ma famille évidemment, avec en premier il faut bien le dire, pour me supporter au quotidien, mon "pote" Arthur, mais aussi mes parents, ma sœur et mon frère, ma marraine, Mamie et Dédé, qui eux m'ont supportée pendant près de 30 ans, Marie pour être mon amie depuis les folles années de prépa. Je remercie aussi mes "beaux-parents" pour les livres : « Carnets de thèse » de Tiphaine Rivière et « Changer son alimentation » du Dr Joyeux, pour me changer les idées. Merci à tous d'être venus à ma soutenance!

Je vais désormais rejoindre la Nouvelle-Zélande (le 12 février 2016) pour de nouvelles aventures, notamment apprendre à faire du surf, cueillir des pommes et tondre des moutons…

Introduction

Cette thèse a pour objet l'analyse chimique et isotopique de la matière organique (MO) de particules de poussières interplanétaires. Son contexte scientifique est celui de la naissance du système solaire, de la formation de ses premières phases solides et de leur incorporation et évolution à la surface des comètes.

Peu de matériaux ont conservé la mémoire des premiers millions d'années qui précédèrent et suivirent l'effondrement gravitationnel de notre étoile. L'essentiel du matériel qui formait le disque d'accrétion et entourait le jeune soleil se trouve aujourd'hui au sein même de l'étoile ou des planètes géantes. Ce matériel est maintenant quasiment inaccessible et a été profondément modifié si bien qu'il n'a conservé que peu de mémoire des premières phases minérales et organiques qui le constituaient. C'est pourtant à partir de ces premières phases que ce sont formés les premiers embryons planétaires. Comprendre la nature et l'origine de ces phases primitives permet d'appréhender le contexte astrophysique de formation du système solaire.

L'une des questions centrales dans ce domaine de recherche est de distinguer parmi ces phases premières celles qui constituent un héritage direct (ou quasi-direct) du milieu interstellaire et celles qui résultent de processus physico-chimiques ayant eu lieu dans le disque protoplanétaire. La question posée est ici de savoir s'il est possible de tracer une frontière entre ce qui a été formé dans le système solaire et ce qui lui est antérieur.

Pour certaines phases, cette question présente des réponses simples. Par exemple, les grains présolaires, couramment observés dans la matrice des météorites, ont condensé dans des enveloppes d'étoiles de génération précédant le Soleil, ils constituent clairement un héritage interstellaire. À l'inverse, les inclusions réfractaires (chondres, CAIs) témoignent de la diversité des conditions physico-chimiques du disque qui entourait le jeune soleil durant les premiers millions d'années suivant son effondrement gravitationnel.

La matière organique observée dans la matrice des météorites primitives (les chondrites carbonées) occupe une place particulière dans la mesure où son origine reste une question ouverte. Alors qu'une origine interstellaire de la matière organique ou de ses précurseurs directs a été pendant longtemps privilégiée, ces dernières années de nombreux travaux considèrent l'hypothèse d'une synthèse de celle-ci au sein du disque protoplanétaire.

Pour progresser sur cette question, il est indispensable de disposer en laboratoire d'échantillons de matière organique interplanétaire dans un état aussi proche que possible de celui qu'ils avaient au sein de leur corps parent. L'essentiel des études sur la matière organique extraterrestre est effectué sur la matière organique insoluble extraite par attaque acide des chondrites carbonées. La découverte des Micrométéorites Antarctiques Ultracarbonées (UCAMMs) ouvre la possibilité d'étudier directement, sans pré-traitement chimique, une matière organique interplanétaire dans un très bon état de conservation.

Ces particules exceptionnellement riches en MO proviennent très probablement de la surface d'un ou plusieurs objets glacés dont les orbites se situaient à grande distance héliocentrique. Au-delà de l'orbite de Neptune, le rayonnement cosmique galactique est moins atténué par le champ magnétique solaire et la surface de tels objets peut ainsi être soumise à une irradiation de haute énergie durant de longues périodes, potentiellement de plusieurs milliards d'années. L'irradiation de glaces contenant des molécules carbonées est susceptible de produire des molécules organiques réfractaires pouvant être les précurseurs de la MO des UCAMMs.

Le but de cette thèse est d'étudier la composition chimique et isotopique des éléments légers (H, N et C) de la MO des UCAMMs par spectrométrie de masse à émission ionique secondaire à l'aide de l'instrument NanoSIMS afin de discerner s'il est possible de distinguer différentes composantes provenant soit du nuage moléculaire parent, soit du disque protoplanétaire, soit enfin d'un processus plus tardif tel que l'irradiation d'une surface cométaire.

Chapitre 1

1. Contexte scientifique 4
1.1. La formation du Système Solaire 4
1.1.1. Du milieu interstellaire aux disques protoplanétaires 4
1.1.1.1. La composition multi-phase du milieu interstellaire 4
1.1.1.2. Les rayons cosmiques galactiques (GCR) 6
1.1.2. La formation stellaire 9
1.1.2.1. Les phases pré-stellaire et proto-stellaire 10
1.1.2.2. La formation planétaire 12
1.1.2.3. La formation des comètes 14
1.2. Les petits corps du système solaire 15
1.2.1. Les astéroïdes 15
1.2.2. Les comètes 16
1.3. Les archives du système solaire 22
1.3.1. Les météorites 22
1.3.2. Micrométéorites et poussières interplanétaires 24
1.3.2.1. Les IDPs stratosphériques 24
1.3.2.2. Les micrométéorites 25
1.3.3. La matière organique extraterrestre 29
1.4. Les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ dans le système solaire 30
1.4.1. Résumé des différents réservoirs 31
1.4.2. Les fractionnements de l'hydrogène et de l'azote à basse température 36

1. Contexte scientifique

Ce chapitre expose la problématique générale du sujet. Après une présentation des différentes phases du milieu interstellaire, une description succincte des phases denses et froides, les nuages moléculaires, est présentée. Les principales étapes de la formation stellaire au sein de ces nuages sont décrites. L'intérêt de l'étude des petits corps du système solaire, astéroïdes et comètes, est explicité. Les principales familles de matériaux interplanétaires, météorites, poussières interplanétaires stratosphériques et micrométéorites ainsi que leurs principaux constituants (silicates et matière organique) sont présentés. Les avantages des régions centrales du continent Antarctique pour collecter des micrométéorites peu altérées sont détaillés. La technique de collecte de ces particules auprès de la Station CONCORDIA est présentée. Un bilan des compositions isotopiques de l'hydrogène et de l'azote dans les différents réservoirs connus du système solaire est effectué et une brève présentation bibliographique sur l'origine des enrichissements en D et ^{15}N est présentée.

1.1. La formation du Système Solaire

Le système solaire s'est formé il y a ~ 4.56 milliards d'années à partir d'un nuage de gaz et de poussières, la nébuleuse proto-solaire (PSN, pour *Proto-Solar Nebula*). Dans un nuage moléculaire, l'effondrement gravitationnel d'un cœur dense et froid (T < 10K) a donné naissance en son centre à une proto-étoile dense et chaude. Certains objets n'ayant pas accrété suffisamment de matière sont restés à l'état de petits corps de tailles inférieures à quelques centaines de kilomètres, ce sont les astéroïdes et les comètes. Ce sont des objets majoritairement non-différenciés qui conservent la mémoire des premiers millions d'années de la formation du système solaire.

1.1.1. Du milieu interstellaire aux disques protoplanétaires

Le milieu interstellaire (MIS ou ISM, pour *Interstellar Medium*) occupe la majorité du volume de la Galaxie. Ce milieu est peu dense (~ 1 particule par cm^3 en moyenne). La matière du MIS est constituée de 99% de gaz et de 1% de poussières. Le gaz interstellaire est composé essentiellement d'hydrogène (90% en nombre d'atomes, 70% en masse) et d'hélium (10% en nombre d'atomes, 28% en masse). Les atomes plus lourds (C, N, O, Mg, Si, Fe, …) ne représentent que 2% de la masse du MIS (0.1% en nombre d'atomes). (Voir (Godard 2011) et (Tielens 2005).

1.1.1.1. La composition multi-phase du milieu interstellaire

On distingue différentes phases du milieu interstellaire caractérisées par des propriétés physiques et des traceurs spécifiques :

- le gaz atomique neutre (ou milieu neutre diffus)
- le gaz ionisé (ou milieu ionisé diffus)
- le gaz coronal (ou milieu ionisé chaud)
- le gaz moléculaire
- la poussière
- les molécules interstellaires

La Table 1-1 présente les caractéristiques physiques de différentes phases du milieu interstellaire.

Phase du MIS	Densité (cm^{-3})	Température (K)	Volume (% du volume du MIS galactique)
Milieu ionisé chaud (HIM)	$< 10^{-1}$	$10^5 - 10^7$	20 - 50%
Milieu ionisé tiède (WIM)	~ 0.1	$10^3 - 10^4$	$\sim 20\%$
Milieu neutre tiède (WNM)	0.1 - 10	$10^3 - 10^4$	30 - 60%
Milieu neutre froid (CNM)	1-10^3	10 - 100	1 - 5%
Nuage moléculaire (MC)	$\gtrsim 10^2$	5 - 50	1%

Table 1-1. Caractéristiques physiques de différentes phases du milieu interstellaire. Voir (Godard 2011) et Table 1.1 dans (Tielens 2005).

Le gaz atomique neutre (ou milieu neutre diffus) :

Le milieu neutre diffus est organisé en deux phases neutres : le milieu neutre froid (CNM, pour *Cold Neutral Medium*) constitué de nuages diffus froids (~ 100 K), et le milieu neutre tiède (WNM, pour *Warm Neutral Medium*) constitué du gaz internuage tiède (~ 8000 K). Un nuage diffus froid standard a une densité typique de 50 cm^{-3} et une taille de 10 pc. Le milieu neutre tiède a une densité inférieure (~ 0.5 cm^{-3}).

Le gaz ionisé (ou milieu ionisé diffus) :

Le milieu ionisé diffus ou milieu ionisé tiède (WIM, pour *Warm Ionized Medium*), a une faible densité (~ 0.1 cm^{-3}) et une température de ~ 8000 K.

Le gaz coronal (ou milieu ionisé chaud) :

Le gaz coronal désigne une phase entièrement ionisée (plasma), chaude (3-10 × 10^5 K) et peu dense (~ 10^{-3} cm^{-3}), appelée le milieu internuage chaud (HIM, pour *Hot Intercloud Medium*).

Le gaz moléculaire :

Figure 1-1. Nuages de gaz dans la nébuleuse de la Carène. Crédit photo: NASA, ESA, and M. Livio and the Hubble 20th Anniversary Team (STScI). http://www.lecosmographe.com

Les études de la transition CO J = 1 − 0, qui est utilisée comme un traceur du gaz moléculaire, ont montré qu'une grande partie de ce gaz se trouve dans les nuages moléculaires géants (GMC, pour *Giant Molecular Cloud*) ayant des tailles typiques de 40 pc, des masses de 4×10^5 $M_\odot$, des densités élevées (~ 200 cm^{-3}) et des températures froides de 10 K (Tielens 2005).

Lorsque l'on parle d'héritage interstellaire pour la matière organique primitive observée dans les météorites et micrométéorites, il est fait référence la plupart du temps à ces phases denses et froides du MIS que sont les nuages moléculaires. Stables sur des échelles de temps de quelques dizaines de millions d'années, les nuages moléculaires sont les sites de formation stellaire.

Les nuages moléculaires ont une structure spatiale à toutes les échelles. En particulier, les nuages moléculaires contiennent des cœurs denses avec des tailles de ~ 1 pc, des densités supérieures à 10^4 cm^{-3} et des masses dans la gamme 10-10^3 $M_\odot$. Ce sont les régions de formation des étoiles. Bien que la molécule CO soit communément utilisée pour localiser le gaz moléculaire interstellaire, la molécule H_2 est l'espèce moléculaire dominante, avec un rapport H_2/CO de 10^4-10^5.

La poussière :

La densité en nombre des grains ayant des tailles de ~ 1000 Å est de ~ 10^{-13} par atome d'H (Tielens 2005). Les éléments réfractaires (e.g. C, Si, Mg, Fe, Al, Ti, Ca) sont principalement contenus dans la poussière. La faible teneur en silicates cristallins dans le MIS est due à leur amorphisation par le rayonnement cosmique galactique (GCR, pour *Galactic Cosmic Ray*). La limite supérieure du degré de cristallinité des silicates dans le milieu interstellaire diffus est de 2.2% (Kemper et al. 2005) (i.e. un rapport Cristal/Amorphe < 2.2 wt%). Cependant, on trouve des silicates cristallins dans les environnements circumstellaires d'étoiles jeunes, dans le système solaire et dans les régions de formation des comètes.

Les molécules interstellaires :

Le milieu interstellaire contient une population de molécules de grande taille telle que les PAHs (*Polycyclic aromatic Hydrocarbons*). Ces espèces sont abondantes (~ 10^{-7} par rapport à H), emprisonnant environ 10% du carbone élémentaire (Tielens 2005). Ces grosses molécules semblent représenter le prolongement de la distribution en taille des grains interstellaires dans le domaine moléculaire (Tielens 2005). L'un des enjeux est de comprendre dans quelle mesure ces molécules issues des phases froides du MIS sont les précurseurs de la matière organique primitive observée dans les objets primitifs du système solaire.

1.1.1.2. Les rayons cosmiques galactiques (GCR)

Les photons, les champs magnétiques, les ondes de choc et les rayons cosmiques sont des sources d'énergie et d'altération du milieu interstellaire. Les rayons cosmiques sont constitués à ~ 90% de protons relativistes (avec des énergies comprises entre 1 et 10 GeV), à ~ 10% d'hélium, et à ~ 1% d'éléments plus lourds et d'électrons. Le flux de protons est environ de 1 particule/m^2/sr/s/MeV/nucléon pour une énergie de 100 MeV et décroît de manière importante pour des énergies plus fortes.

Ce rayonnement est le seul capable de pénétrer en profondeur dans les disques protoplanétaires ou les premiers mètres d'objets massifs tels que les comètes ou les astéroïdes. Il est la principale source d'ionisation qui peut engendrer sur un volume conséquent les processus physico-chimiques à l'origine des fractionnements isotopiques.

La distribution à basse énergie des rayons cosmiques dans le système solaire diffère de celle se propageant dans le milieu interstellaire. En effet, plus la distance à l'étoile est faible plus le vent et le champ magnétique solaire empêchent les particules de plus basse énergie d'entrer dans l'héliosphère ou les ralentissent fortement (voir Figure 1-2). Seules les particules d'énergies supérieures à quelques GeV/nucléon ne sont pas affectées par la modulation solaire. Sur la Figure 1-3 sont comparés les flux de protons à 40 et 85 AU. On constate qu'à grande distance du soleil les flux de particules sont plus élevés. Une conséquence directe est que la surface des objets orbitant à grande distance héliocentrique (par exemple les comètes du nuage de Oort) sont plus irradiées que celles de corps orbitant à faible distance. Cette caractéristique aura son importance lorsque nous discuterons au chapitre 6 le scénario de formation de la matière organique des micrométéorites ultra-carbonées.

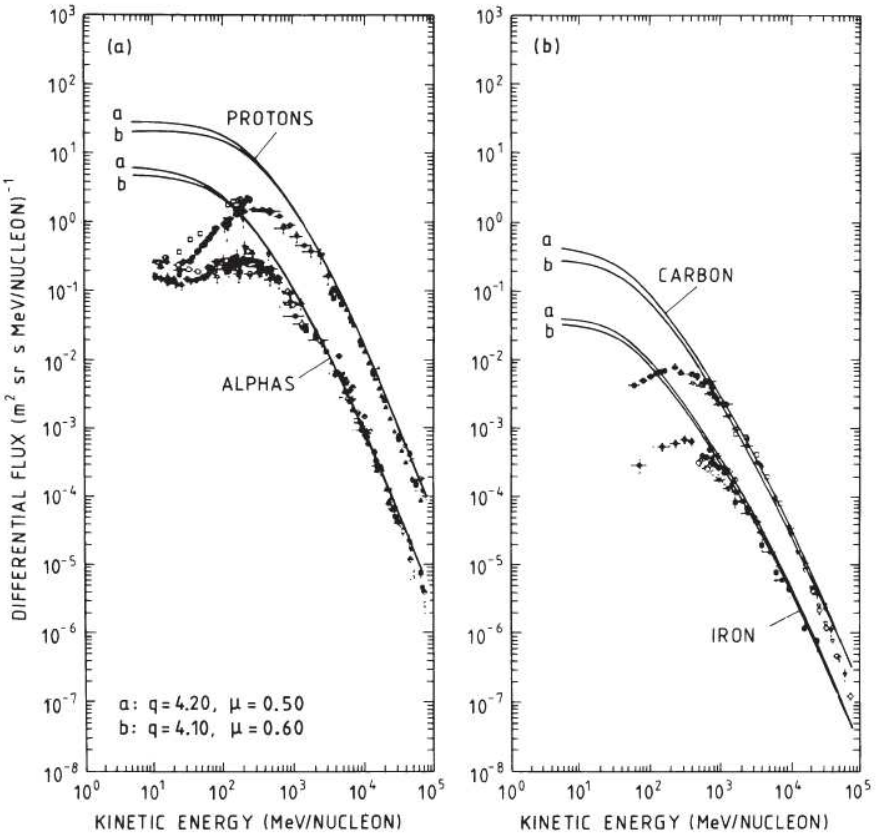


Figure 1-2. Figure de (Ip & Axford 1985). Spectres en énergie du rayonnement cosmique : (a) flux de protons et alphas et (b) flux des noyaux de C et Fe en fonction de l'énergie mesurés près de la Terre. Les effets de modulation par le vent solaire sur le flux du rayonnement cosmique interstellaire ont été pris en compte.

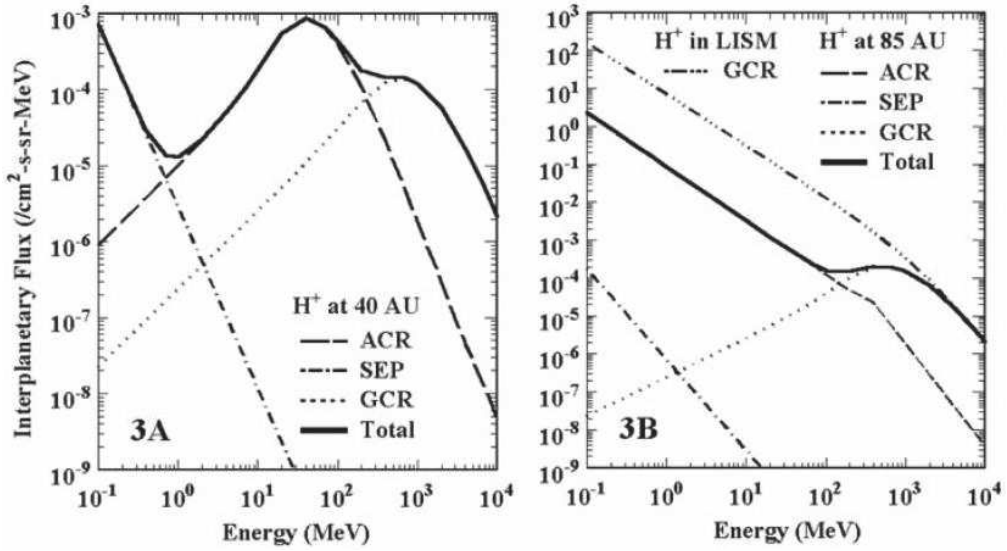


Figure 1-3. Comparaison entre flux de protons à 40 AU (à gauche) et 85 AU (à droite). Figure extraite de (Cooper et al. 2003).

Le rayonnement cosmique participe au chauffage et à l'ionisation du milieu interstellaire, notamment des régions denses où les photons ne peuvent pas pénétrer. Dans les nuages denses, où le rayonnement stellaire ne peut pas pénétrer, le GCR, en interagissant avec les molécules d'hydrogène, génère un rayonnement UV interne à l'origine d'une photochimie complexe (Prasad & Tarafdar 1983). L'observation d'espèces ionisées comme H_3^+ dans les nuages denses et la détermination de leur abondance permettent d'estimer le taux d'ionisation de l'hydrogène atomique et moléculaire par les rayons cosmiques (Padovani et al. 2009). Cette espèce ionique joue un rôle fondamental dans les fractionnements isotopiques de l'hydrogène (voir section 1.4.2 de ce chapitre et chapitre 6).

1.1.2. La formation stellaire

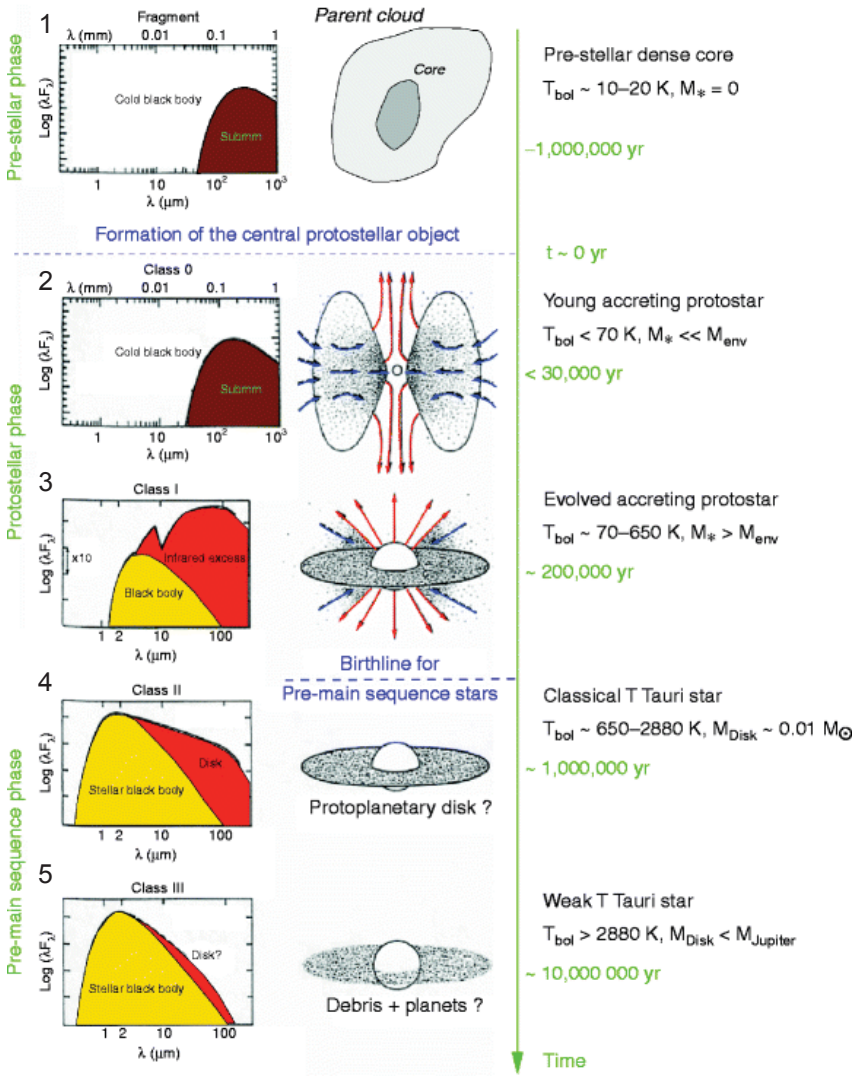


Figure 1-4. Formation stellaire : phases pré-stellaire et proto-stellaire jusqu'à la formation d'un disque protoplanétaire. Cinq étapes différentes sont indiquées, caractérisées par différentes températures bolométriques. D'après (Reipurth et al. 2005).

La contraction gravitationnelle d'un nuage moléculaire provoque sa fragmentation en plusieurs cœurs denses proto-stellaires de taille ~ 0.1 pc. Au sein du nuage, une (ou plusieurs) proto-étoile(s) grossit (grossissent) par accrétion, tandis que la matière environnante se retrouve sous forme d'une enveloppe circumstellaire, puis d'un disque d'accrétion. L'accrétion est accompagnée d'éjection de la matière sous forme de jets. C'est dans le disque d'accrétion que se forment les planétésimaux qui formeront les planètes. L'énergie gravitationnelle est libérée sous forme de chaleur : la température et la pression dans le centre de la proto-étoile augmentent et la proto-étoile devient alors une source IR. La classification des étoiles jeunes repose sur la distribution de l'énergie des objets (voir Figure 1-4, gauche). Les étoiles sont cataloguées en Classe 0, I, II ou III selon l'émission de leur matière circumstellaire. Schématiquement, la formation stellaire peut se diviser en 5 étapes indiquées sur la Figure 1-4. L'identification de ces étapes repose sur la forme de la distribution spectrale en énergie (sur la gauche), la température bolométrique et la masse du matériau circumstellaire (enveloppe + disque) indiquées sur la droite.

1.1.2.1. Les phases pré-stellaire et proto-stellaire

La naissance d'une étoile peut être définie comme le moment où une proto-étoile (un objet proto-stellaire) se forme au centre du cœur dense en effondrement sur lui-même. Dans la suite de ce travail, nous adopterons la nomenclature définie par (Aikawa et al. 2008) (voir Figure 1-5).

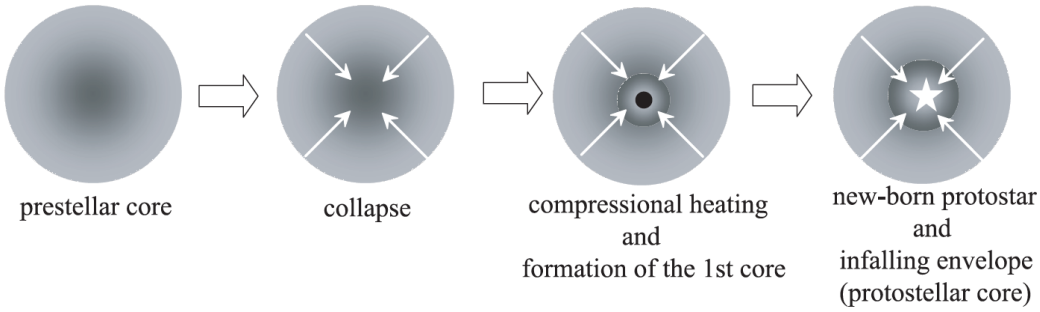


Figure 1-5. Évolution d'un cœur d'étoile en formation. Figure extraite de (Aikawa et al. 2008).

La phase pré-stellaire :

Il s'agit de la phase précédant la formation du cœur proto-stellaire, c'est-à-dire la Classe 0 (voir Figure 1-4), correspondant à l'effondrement du nuage de gaz et de poussière sur lui-même. Le modèle illustré sur la Figure 1-6 est un nuage moléculaire de densité ($n_H = 10^4 - 10^5$ cm^{-3}), cette densité étant quasi-constante jusqu'à 10 000 AU. La masse de départ est supérieure à la masse finale de l'étoile (3.8 $M_\odot$) (Aikawa et al. 2008). La température initiale du nuage est inférieure à 10K. Après un temps d'équilibre hydrostatique d'environ 10^6 ans, la contraction du cœur commence. Les calculs de la Figure 1-6 sont indiqués en temps relatif par rapport à la formation du cœur proto-solaire (t_{core}=0). Ces calculs commencent à 2.5×10^5 ans avant la formation du cœur proto-stellaire.

On assiste à une première phase où a lieu un premier effondrement, la densité augmente mais la vitesse d'effondrement reste limitée au centre car la gravitation est contrebalancée par l'augmentation de la pression du gaz au centre, cela correspond à la formation du premier cœur. Ce premier cœur est formé à environ $t=-5.6\times10^2$ ans et il a un rayon d'environ 1 AU. Puis la densité centrale augmente fortement et la température au centre du cœur dépasse 2000K ce qui provoque la dissociation de la molécule principale H_2, un second effondrement a lieu pour arriver à la formation du cœur proto-solaire (t_{core} =0). C'est la fin de la phase pré-stellaire.

La phase proto-stellaire :

Les objets de Classe 0 sont détectés aux longueurs d'ondes submillimétriques (domaine des ondes radio et des rayons X) comme des objets froids (corps noirs froids). La durée de la Classe 0 est inférieure à 30 000 ans. Les objets de Classe I sont étudiés dans l'infrarouge (les rayonnements infrarouges provenant notamment du disque d'accrétion) et dans le visible (provenant de l'étoile en formation). Le moment angulaire transforme l'enveloppe de la proto-étoile en un disque en rotation. L'enveloppe de l'étoile continue de grandir à mesure que le matériau s'effondrant est accrété. Durant la Classe I, l'enveloppe s'amincit pour former un disque circumstellaire épais autour de la proto-étoile. La durée de la Classe I est de ~ 200 000 ans.

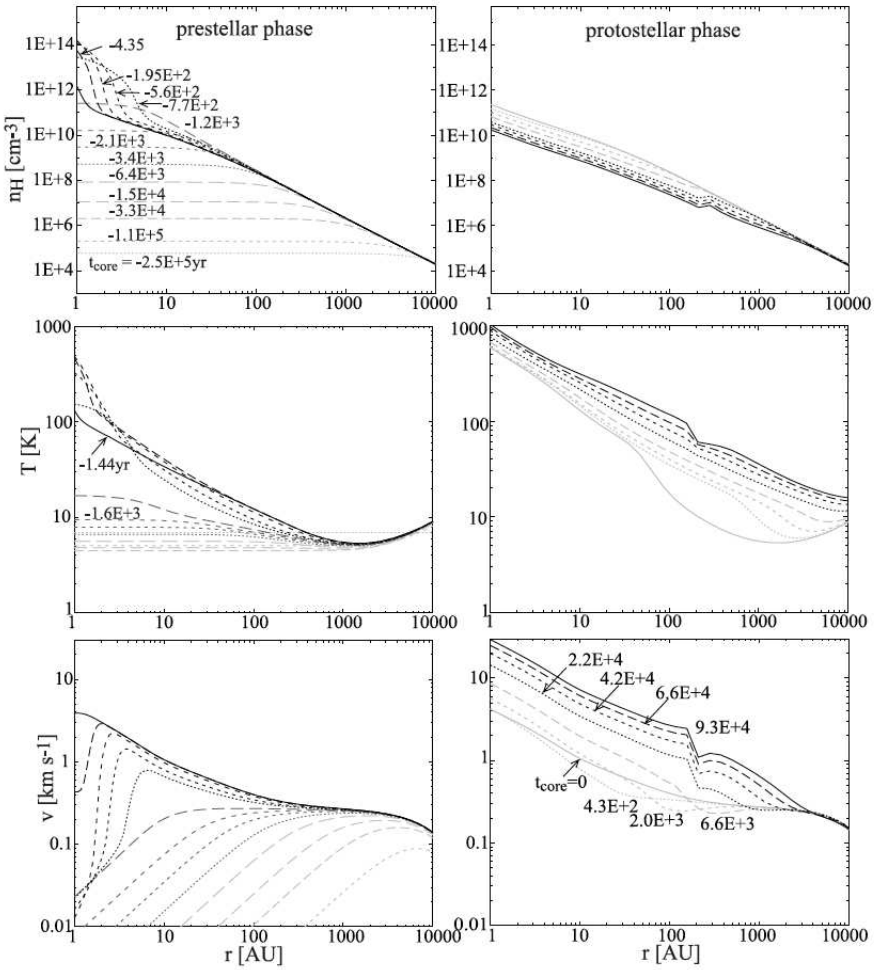


Figure 1-6. Figure 2 de (Aikawa et al. 2008). Distributions radiales de la densité, de la température, et de la vitesse de chute dans le cœur pré-stellaire (gauche) et dans l'enveloppe proto-stellaire (droite). Les temps indiqués sont relatifs à la naissance de la proto-étoile.

Les objets de Classe II (ou T Tauri[1]) :

L'étoile est entourée d'un disque d'accrétion optiquement épais. Cette phase dure quelques millions d'années. C'est la phase durant laquelle se forment puis s'agrègent les premiers solides du système solaire. Ce sont ces solides que nous retrouvons dans les objets primitifs tels que les météorites et micrométéorites. Ces objets sont observables dans l'infrarouge. Leurs disques rayonnent dans l'infrarouge et de l'objet central dans le visible et l'ultraviolet.

Chauffés par la radiation de la proto-étoile, les disques présentent un gradient de température radial et vertical. Ils peuvent être étudiés par une combinaison de spectroscopie en infrarouge proche, moyen, lointain. La structure physique d'un disque est représentée en Figure 1-7. Elle montre que les disques sont constitués de différentes couches. À la surface, les molécules sont dissociées par la forte radiation UV. Plus profondément dans le disque, les grains de poussière ne présentent pas de manteau de glaces et les molécules sont suffisamment protégées du rayonnement UV pour survivre. Profondément dans le plan médian froid, la plupart des molécules (à l'exception de H_2, H_3^+ et leurs isotopologues) sont présentes sous forme de manteaux solides (glaces) à la surface des grains.

[1] Elles portent le nom de « T Tauri » du nom d'une étoile de la constellation du Taureau qui présente de fortes variations de luminosité liées à l'activité de la proto-étoile et à son occultation par le disque d'accrétion.

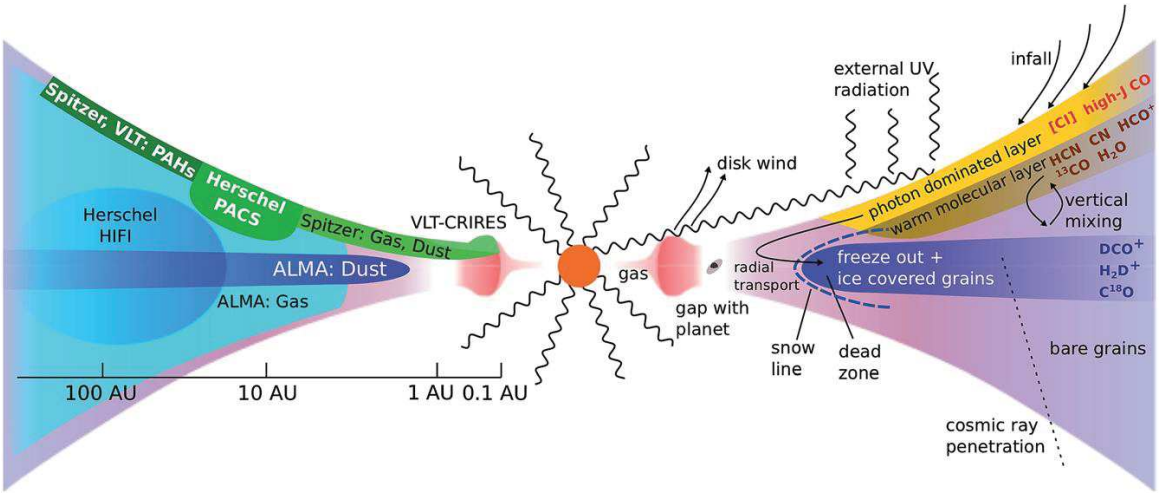


Figure 1-7. Illustration des processus physiques et chimiques variés prenant place dans les disques protoplanétaires (à droite) qui sont sondés par différentes installations pour les observer (à gauche) (van Dishoeck 2014). La durée de vie des disques est de quelques millions d'années (Hillenbrand 2005).

Les objets de Classe III (ou phase T Tauri évoluée) :

Dans cette phase tardive, le disque proto-planétaire disparaît pour devenir un disque de débris et d'embryons planétaires. Cette phase dure quelques dizaines de millions d'années.

1.1.2.2. La formation planétaire

Les planètes se forment, au départ, à partir de particules solides. La probabilité de former une planète à un endroit donné du disque dépend donc de la quantité de matière solide disponible. En fonction des conditions de température et de pression, on observe les molécules H_2O, CH_4 et NH_3 (ainsi que CO, CO_2, HCN…). La forme solide ou gazeuse dans laquelle se trouvent ces molécules dépend de la température du milieu et donc de la distance héliocentrique. Au départ, l'ensemble du nuage étant à des températures ne dépassant pas 100 K toutes ces molécules sont présentes sous forme de manteaux de glaces. Dans une phase plus évoluée (proto-stellaire), la température décroit rapidement avec la distance au cœur proto-stellaire, il existe donc une distance à partir de laquelle ces molécules passent sous forme gazeuse, on parle de rayon de sublimation. Parmi les molécules mentionnées plus haut, H_2O est, de loin, la plus abondante. Elle possède la température de condensation la plus élevée. Lorsque l'on part de la proto-étoile, H_2O est la première molécule à se trouver condensée sur les grains minéraux. La zone du disque protoplanétaire où cette molécule passe de l'état solide à l'état gazeux est appelée « la ligne des glaces ».

La ligne des glaces introduit un saut quantitatif dans la quantité de matière disponible pour l'accrétion des planètes. En-deçà de cette frontière, seuls les éléments les plus réfractaires tels que les silicates et les métaux sont disponibles pour les embryons planétaires. En revanche, au-delà de la ligne des glaces, la matière solide (essentiellement formée de glaces) est suffisamment abondante pour que se constituent rapidement des noyaux planétaires de masse supérieure à 10 $M_\oplus$. La gravitation de ces noyaux devient suffisante pour accréter le gaz environnant (Mizuno 1980), (Pollack et al. 1996). Hayashi (1981) a donné une estimation de la densité de surface de la matière solide en fonction du rayon orbital dans le disque (voir Figure 1-9).

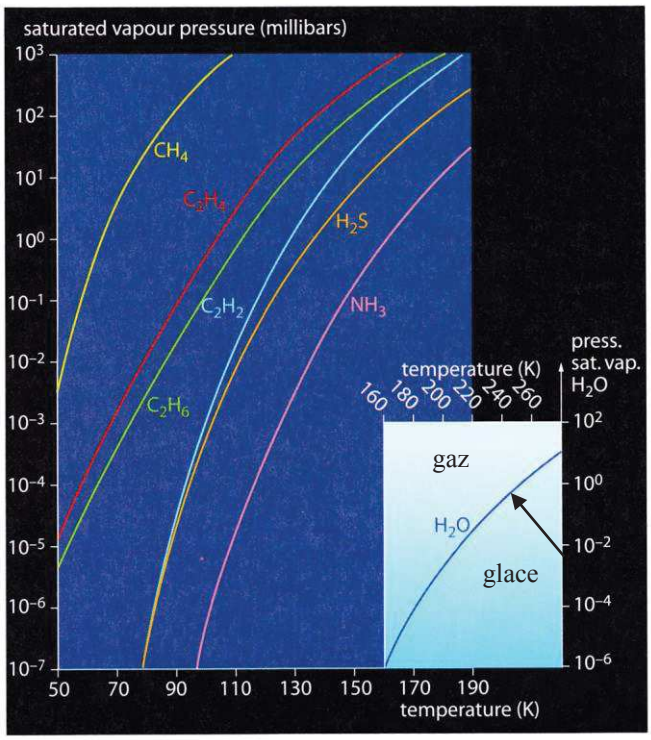


Figure 1-8. Lignes de condensation des molécules H_2O, CH_4, NH_3, H_2S, C_2H_4 et C_2H_6 (Encrenaz 2008).

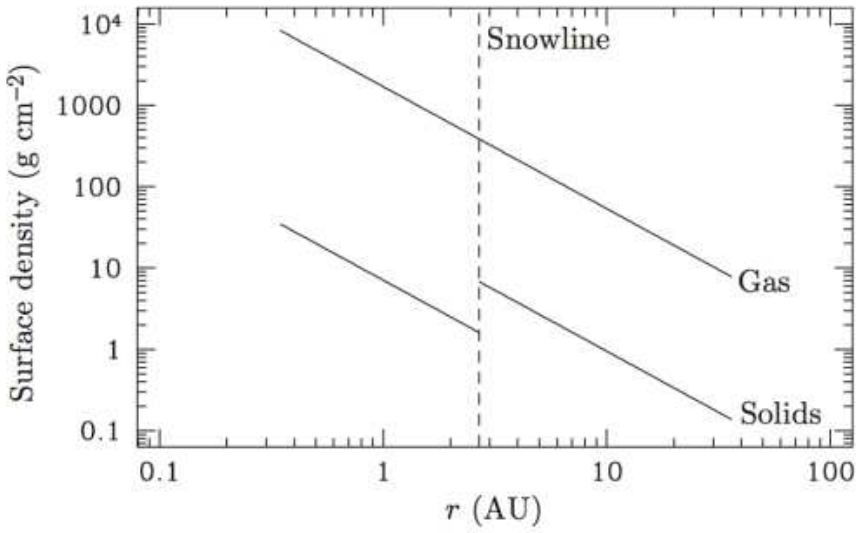


Figure 1-9. La densité de surface dans le gaz (ligne du haut) et dans les solides (ligne cassée du bas) en fonction du rayon dans le « Hayashi's minimum mass Solar Nebula ». La ligne verticale en pointillés indique la position de la ligne des glaces. Figure 1.1 dans l'ouvrage de (Armitage 2010).

Ainsi, à quelques UA, la température, inférieure à 200 K, est suffisamment basse pour permettre la condensation des molécules simples les plus abondantes telles que H_2O, NH_3, CH_4, CO_2, H_2S… Le processus d'accrétion aboutit à la formation de gros noyaux solides pouvant atteindre 10 à 15 $M_\oplus$. Leur champ de gravité est suffisant pour provoquer l'effondrement gravitationnel du gaz environnant (H et He). C'est ainsi que sont nées les planètes géantes, très massives et volumineuses mais de faible densité, entourées, dans leur plan équatorial, d'un cortège de satellites et d'un système d'anneaux.

La combinaison de données sur les météorites et les observations des astéroïdes converge vers une position de la ligne des glaces de l'eau située à 2-3 UA. Les météorites de

la classe des chondrites carbonées, qui sont riches en eau, ont des propriétés qui correspondent à celles des astéroïdes situés dans la ceinture d'astéroïdes externe au-delà de ~ 2.5 UA. À l'inverse, les chondrites ordinaires et à enstatite, qui contiennent des quantités très faibles d'eau, semblent être originaires d'astéroïdes de la ceinture d'astéroïdes interne à une distance du Soleil de ~ 2 UA. Cela indique que la ligne des glaces de l'eau se situait dans la région de formation des astéroïdes.

1.1.2.3. La formation des comètes

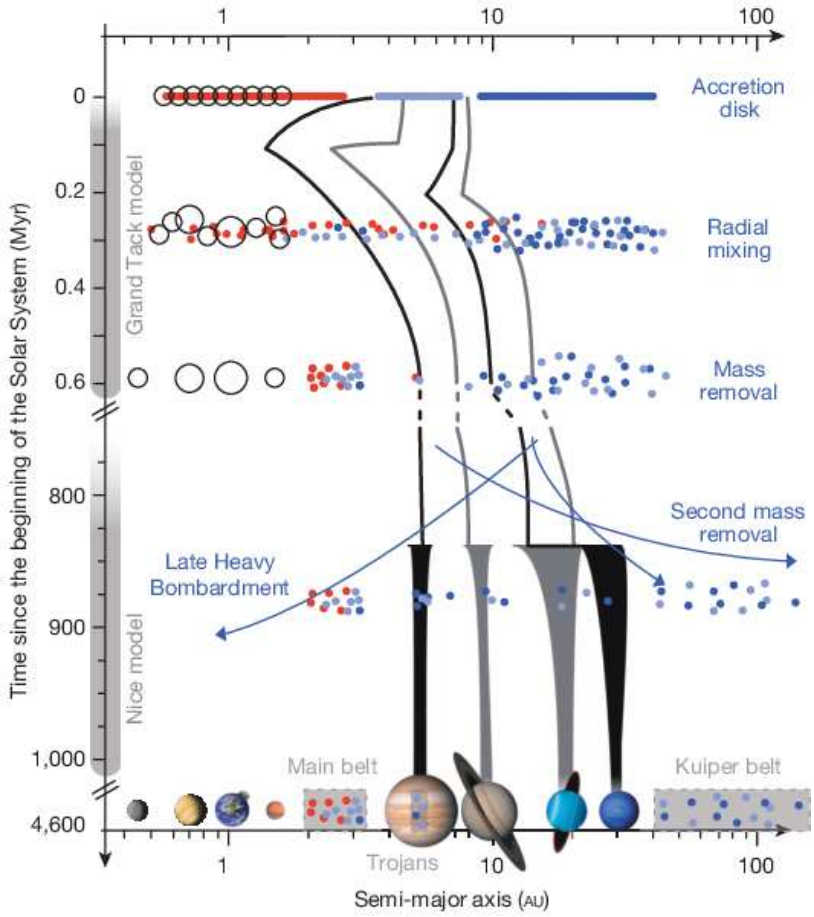


Figure 1-10. Illustration de l'effet de la migration planétaire sur les populations de petits corps du système solaire. Figure extraite de (DeMeo & Carry 2014).

Le sujet de cette thèse étant l'analyse de poussières interplanétaires d'origine cométaire, il est intéressant de revenir brièvement sur la compréhension actuelle de la formation des réservoirs cométaires. La modélisation de l'histoire dynamique des planètes géantes et leur conséquence sur la position des réservoirs de comètes (ceinture de Kuiper et nuage de Oort) a fait l'objet ces dernières années d'une recherche active. Le modèle de Nice est basé sur l'hypothèse que les quatre planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune) se sont formées dans une configuration compacte, placées sur des orbites quasi-circulaires à des distances comprises entre 5.5 et 17 UA. Elles ont ensuite migré vers le proto-soleil puis vers leurs positions actuelles, longtemps après la dissipation du disque protoplanétaire (voir Figure 1-10 (DeMeo & Carry 2014) et (Walsh et al. 2011)).

Le déplacement de Saturne jusqu'à sa position actuelle cause une forte perturbation sur les deux autres géantes de glaces (Uranus et Neptune) qui dispersent alors des dizaines de milliers de planétésimaux vers le système solaire interne et externe. Ce scénario explique l'absence actuelle d'une dense population d'objets transneptuniens. Certains de ces

planétésimaux sont éjectés vers le système solaire interne, produisant le bombardement massif tardif (LHB, pour *Late Heavy Bombardment*), tandis que d'autres se sont retrouvés piégés dans la ceinture principale d'astéroïdes. La migration planétaire permet d'apporter des informations sur plusieurs caractéristiques du système solaire comme la petite taille de Mars, le bombardement massif tardif du système solaire interne, la formation du nuage de Oort, l'existence des populations de petits corps de la ceinture de Kuiper, les astéroïdes troyens de Jupiter et de Saturne, et le nombre d'objets en résonnance transneptunienne.

1.2. Les petits corps du système solaire

La formation planétaire a effacé la mémoire des premiers matériaux ayant servi à leur formation. Cette mémoire est toutefois préservée dans les petits corps du système solaire, les astéroïdes et les comètes.

1.2.1. Les astéroïdes

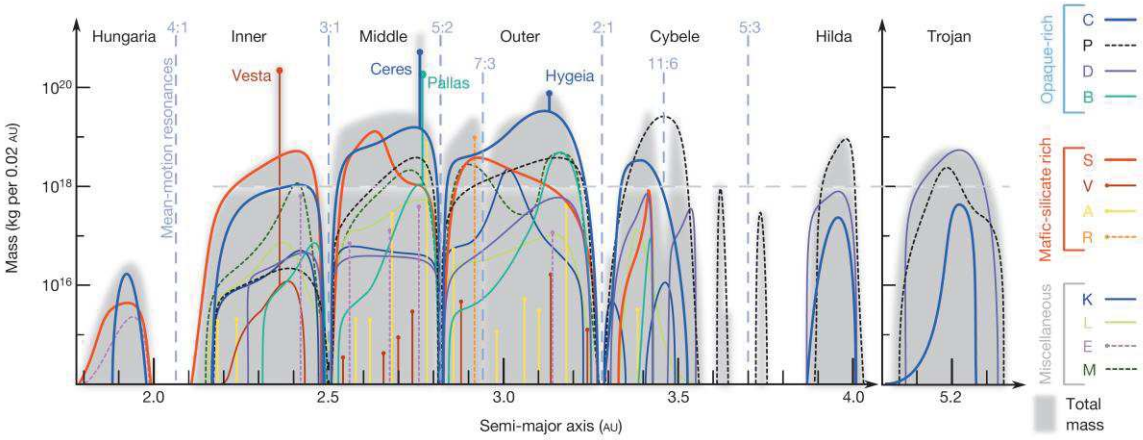


Figure 1-11. Abondance des différentes familles d'astéroïdes. Figure extraite de (DeMeo & Carry 2014).

Les astéroïdes sont des petits corps rocheux de forme irrégulière dont les dimensions varient de quelques dizaines de mètres à plusieurs centaines de kilomètres. Ils sont situés dans la ceinture principale d'astéroïdes, entre l'orbite de Mars et celle de Jupiter.

La population des astéroïdes se divise en différentes classes dont les principales sont :

- La classe C (Carbonée). Ces objets sont les plus primitifs au sens où leur composition est représentative de la partie non-volatile de la nébuleuse proto-solaire. Celle-ci est déterminée précisément grâce à l'étude des météorites de type chondrite carbonées (en particulier les météorites CI). Les astéroïdes de type C sont sombres et contiennent du carbone, très probablement sous forme de matériaux organiques.
- La classe S (Silicates). Ces objets sont pauvres en carbone mais riches en silicate et en métal. Ce sont des corps qui ont, *a priori*, subi un épisode métamorphique.
- La classe M (Métal). Ces objets sont probablement issus de cœurs d'astéroïdes différenciés (pour certains d'entre eux, constitués de Fer et de Nickel). Ils sont très probablement les corps parents des météorites de Fer.

Les trois missions spatiales qui ont pour objectif l'étude et le retour d'échantillons d'astéroïdes primitifs (objets à faible albédo) riches en composés organiques sont brièvement décrites ci-après. Ces trois missions mettront une sonde en orbite autour d'un astéroïde primitif, probablement riche en matière carbonée et, après l'avoir caractérisé à plusieurs échelles, effectueront une collecte d'échantillons qui seront ramenés sur Terre.

- OSIRIS-REx (NASA) (planifiée pour Septembre 2016) : cette mission a pour objectif de ramener un échantillon du sol de l'astéroïde 1999 RQ36 (type B).
- Hayabusa (JAXA) (Juin 2010) : il s'agit d'une sonde spatiale de l'Agence d'exploration aérospatiale japonaise (JAXA), qui a échantillonné le petit astéroïde Itokawa (type S). Quelques 1500 particules de très petite taille (< 10 µm) collectées sur le sol de l'astéroïde sont en cours d'analyse.
- Hayabusa 2 (JAXA) (Décembre 2014) : cette mission spatiale de la JAXA doit étudier l'astéroïde (162173) 1999 JU_3 (astéroïde de type C) et ramener un échantillon de son sol sur Terre. La sonde spatiale lancée le 3 décembre 2014, prend la suite d'Hayabusa lancée en 2003.

1.2.2. Les comètes

Comète P/Halley **Comète Hyakutake** **Comète Hale-Bopp**

Figure 1-12. Comètes P/Halley, Hyakutake et Hale-Bopp. Structure d'une comète s'approchant du Soleil, avec la queue de plasma (ou d'ions), la queue de poussières et la chevelure (ou coma).

Les comètes sont des corps de forme irrégulière constitués de glaces et de poussières. Leur taille peut atteindre une dizaine de kilomètres. Les comètes proviennent de deux principaux réservoirs : la ceinture de Kuiper et le nuage de Oort. Les comètes font partie des objets transneptuniens (TNOs, pour *Trans-neptunian objects*).

La ceinture de Kuiper comprend les objets dont les orbites sont situées entre 30 et 60 UA (i.e. au-delà de celle de Neptune) (Morbidelli et al. 2003). On dénombre plus de 1 200 objets transneptuniens [Minor planet Database[2]]. Le nuage de Oort s'étend de 5 000 UA jusqu'aux confins du système solaire (Oort 1950) et (Dones et al. 2004). Il contient les derniers objets liés gravitationnellement au Soleil, sa limite externe définit la frontière du système solaire à 150 000-200 000 UA.

On divise communément les comètes en deux groupes suivant leur période :

- **Les comètes de courte période :**

Elles ont des périodes orbitales inférieures à 20 ans. Leurs orbites actuelles sont principalement déterminées par l'influence gravitationnelle de Jupiter et elles sont ainsi nommées les *Jupiter family comets* (JFCs). Bien que les orbites des JFCs ne s'étendent pas beaucoup au-delà de l'orbite de Jupiter, il est possible qu'elles proviennent de la ceinture de Kuiper. Quand elles approchent Jupiter, les orbites de ces petits corps peuvent être perturbées, résultant en une ellipse plus serrée et une plus courte période orbitale. Il y a actuellement plus de 400 JFCs connues, la plupart d'entre elles sont peu actives. Ceci est dû à la déplétion rapide de leurs éléments volatiles par de multiples passages dans le système solaire interne, provoqués par leurs courtes périodes orbitales. Parmi les JFCs, on trouve les comètes Wild 2 et 9P/Temple 1, qui ont fait l'objet des missions spatiales de la NASA Stardust et Deep Impact, respectivement (voir plus loin).

[2] Minor Planet Database, TNOs, http://www.minorplanetcenter.net/iau/lists/TNOs.html

- **Les comètes de longue période :**

Elles semblent provenir du nuage de Oort, elles sont ainsi nommées les Oort Cloud Comets (OCCs). Elles ont des périodes orbitales supérieures à 200 ans et n'ont pas d'inclinaison orbitale préférentielle. Parmi les OCCs, on trouve les comètes 1P/Halley et Hale-Bopp. Le noyau d'une comète est constitué de poussières et de glaces d'eau et d'espèces volatiles (Crovisier et al. 2009). Les comètes se distinguent fortement des astéroïdes par l'activité de leur noyau. En effet, lorsque la comète est à une distance de 1 à 3 UA du Soleil, leurs glaces se subliment sous l'action du rayonnement solaire et donnent naissance à la chevelure et aux queues (voir Figure 1-12). Les observations récentes de plusieurs astéroïdes présentant toutefois également une activité de ce type tendent à rendre de plus en plus floue la distinction entre comètes et astéroïdes. La composition de la coma cométaire peut être mesurée par des observations astronomiques lorsque la comète est très brillante. Les données astronomiques permettent de déterminer la composition des espèces volatiles et réfractaires, et de mesurer des rapports isotopiques des éléments légers. (Voir (Crovisier et al. 1997), (Crovisier et al. 2000), (Hanner & Zolensky 2010), (Hayward et al. 2000), (Wooden 2008) et références incluses).

Plusieurs missions spatiales ont permis d'acquérir une meilleure connaissance des comètes :

Les missions Giotto et Vega et les grains CHONs :

En 1986, les missions Giotto (ESA) et Vega (coopération menée par l'Union Soviétique) apportent les premières informations de composition de la comète 1P/Halley. Ils mettent en évidence la présence de trois familles de particules (Kissel et al. 1986), (Kissel et al. 1986), (Fomenkova et al. 1992) :

- les grains "CHON", majoritairement constitués de C, H, O, et N,
- des particules silicatées, contenant Si, Mg et Fe,
- des particules mixtes, formées des deux premiers types avec une composante pierreuse mineure.

Les abondances moyennes des éléments réfractaires majeurs dans la poussière de Halley sont identiques (à un facteur 2) aux abondances dans les CI (Jessberger 1999). Les particules dont les teneurs en carbone sont inférieures à 3 fois celles des météorites CI semblent être dominées par des olivines, alors que celles dont les teneurs en carbone sont supérieures à 3 fois celles des météorites CI semblent être dominées par des pyroxènes pauvres en calcium (Fomenkova et al. 1992).

En 2001, la mission de la NASA **Deep Space 1** analyse la comète 19P/Borrelly. Cette mission, à visée principalement technologique, a permis d'acquérir des images de la comète et d'avoir des informations sur la composition de la coma (Boice & Wegmann 2007).

La mission Deep Impact/EPOXI :

En 2005, la mission de la NASA Deep Impact a fourni d'importantes informations sur la composition du noyau de la comète 9P/Tempel 1 de la famille des comètes de Jupiter (JFCs). Un impacteur de 370 kg de cuivre a percuté la comète à 10,2 km/s, créant un cratère de 30 m de diamètre, et libérant $\sim 10^6$ kg de débris. Ces débris provenant de couches situées sous la surface ont été analysées par les instruments de la sonde spatiale et l'émission de grains submicroniques a pu être analysée. Après le survol de Temple 1, un nouvel objectif est fixé à la sonde spatiale dans le cadre de la mission rebaptisée EPOXI. Deep Impact survole la comète Hartley 2 (à environ 700 km) le 4 novembre 2010 et parvient à effectuer des photographies montrant les jets de dégazage.

La mission Stardust :

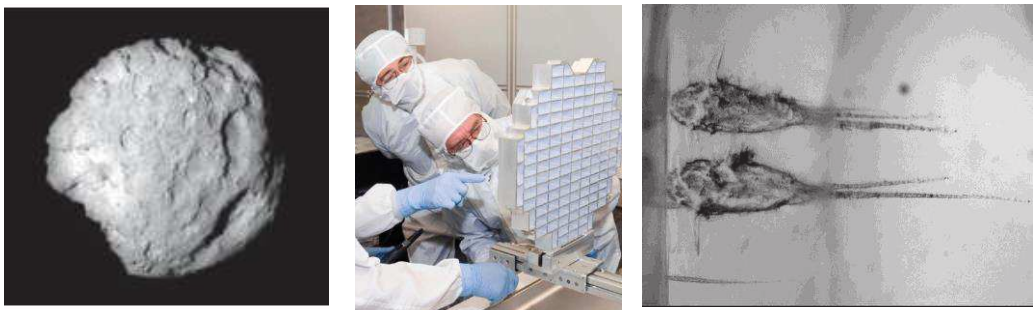


Figure 1-13. Mission Stardust : De gauche à droite, image du noyau de la comète Wild2 prise par la sonde Stardust (crédits NASA), examen du collecteur de poussières cométaires et vue par la tranche de deux traces d'impact de particules de la comète 81P/Wild2 à 6 km/s dans l'aérogel de silice (Brownlee et al. 2006).

En 2004, la mission de la NASA Stardust échantillonne des particules de la comète 81P/Wild2 et rapporte les échantillons collectés sur Terre en Janvier 2006. Cette mission est à ce jour l'unique retour d'échantillons cométaires (Figure 1-13) (Brownlee et al. 2006) et (Brownlee 2014). Le collecteur est constitué d'aérogel de silice de très faible densité (0.05 $g.cm^{-3}$) pour minimiser la destruction des particules collectées à une vitesse de 6 km/s.

Les échantillons cométaires de la mission Stardust ont pourtant été partiellement détruits en raison de leur capture à grande vitesse dans l'aérogel, exposant les particules cométaires à des températures atteignant plusieurs milliers de degrés. Les particules de la comète Wild2 contiennent des silicates cristallins et amorphes, y compris des minéraux réfractaires et des fragments de chondres (voir Figure 1-14) (Zolensky et al. 2006) et (Nakamura et al. 2008). C'est la confirmation des observations astronomiques ayant détecté des silicates dans les comètes (Crovisier et al. 1997), (Crovisier et al. 2000), (Hanner & Zolensky 2010), (Hayward et al. 2000), (Wooden 2008), et références incluses.

La présence de minéraux formés à haute température prouve l'existence de mécanismes de transports des matériaux dans le disque protoplanétaire, des régions internes vers les régions externes du système solaire, comme il avait été proposé par (Shu et al. 1996), (Shu et al. 2001), (Lee et al. 1998), (Bockelée-Morvan et al. 2002) et (Ciesla 2007).

La composition des échantillons de Stardust est compatible avec celle de la matière astéroïdale primitive (représentée par les chondrites carbonées) (Flynn et al. 2006). Les échantillons de Stardust ne contiennent pas de concentrations inhabituelles de grains pré-solaires (McKeegan et al. 2006). La concentration de grains pré-solaires est équivalente à celle mesurée dans la matière astéroïdale primitive (Floss et al. 2013).

L'un des buts de la mission Stardust était de pouvoir caractériser de façon précise, en laboratoire, la composante organique de grains cométaires. Ce but n'a que très partiellement pu être atteint parce que l'essentiel des composés organiques des grains de la comète Wild 2 ont été détruits ou très significativement altérés lors de leur interaction avec l'aérogel. La Figure 1-15 montre les spectres IR de deux traces d'impacts, la particule pénétrant par la gauche (Sandford et al. 2006).

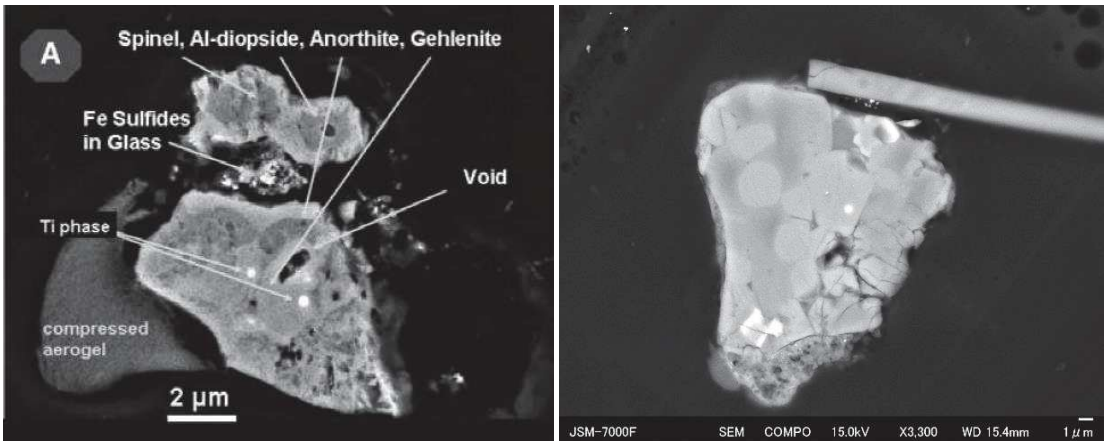


Figure 1-14. Echantillons de Stardust (comète 81P/Wild2) : minéraux réfractaires (Zolensky et al. 2006) et fragment de chondre (Nakamura et al. 2008).

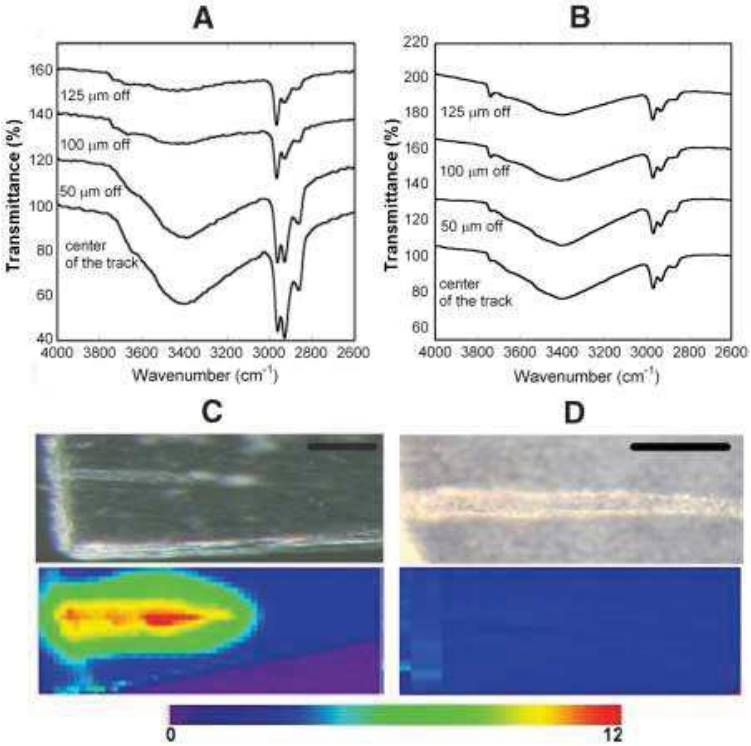


Figure 1-15. Spectres IR en transmittance obtenus le long d'une ligne perpendiculaire à deux traînées d'impacts (A et B). Images optiques de ces deux traînées avec les cartes montrant la distribution en intensité du pic à 2923 cm^{-1} ($-CH_2-$) (C et D). Figure extraite de (Sandford et al. 2006).

Des pics liés à des liaisons aliphatiques à 2923 cm^{-1} ($-CH_2-$), 2968 cm^{-1} ($-CH_3$), 2855 cm^{-1} ($-CH_2-$ et $-CH_3$), ou aromatiques 3065 cm^{-1} (CH), ont pu être identifiées (voir Figure 1-15 A et B). Le rapport aromatique/aliphatique lié à la liaison C–H est variable mais reste inférieur à 0.1 (Sandford et al. 2006). Toutefois, ces résultats doivent être pris avec prudence car différentes observations montrent une forte interaction entre la matière organique et l'aérogel. Ainsi, sur la Figure 1-15 (panel C et D) sont représentées les traces d'entrée des deux particules étudiées. En haut, il s'agit de l'image optique où l'on voit la (ou les) trace(s) d'impact (la barre noir donne l'échelle de 100 µm). En bas, est reportée l'image de la même zone obtenue en spectroscopie infrarouge en sélectionnant la bande à 2923 cm^{-1} correspondant à la liaison $-CH_2-$.

On constate sur le panel C que la trace est bien associée à un dépôt de matière organique, en revanche ce n'est pas le cas de la trace du panel D qui ne montre que la signature de

l'aérogel (Sandford et al. 2006). On constate par ailleurs sur le panel C que la signature de la matière organique s'étend bien au-delà de la trace au sein de la cavité créée dans l'aérogel par le passage de la particule. On comprend que dans de telles conditions, il n'est pas trivial de distinguer les caractéristiques intrinsèques de la matière organique contenue dans les grains avant leur impact dans l'aérogel.

Les résultats de la mission Stardust soulignent une continuité entre la matière astéroïdale primitive et matière cométaire (Brownlee et al. 2006).

La mission ROSETTA :

La mission cométaire Rosetta de l'ESA, lancée le 2 mars 2004, s'est mise en orbite autour de la comète de la famille de Jupiter 67P/Churyumov-Gerasimenko en Août 2014 (Figure 1-16). Les instruments embarqués sur la mission permettent de faire des analyses in situ de la comète, pour étudier les phases gazeuses et solides de cette comète pour comprendre le déclenchement de l'activité cométaire et contraindre l'origine et la nature des éléments volatils, des minéraux et matériaux organiques (Taylor et al. 2015).

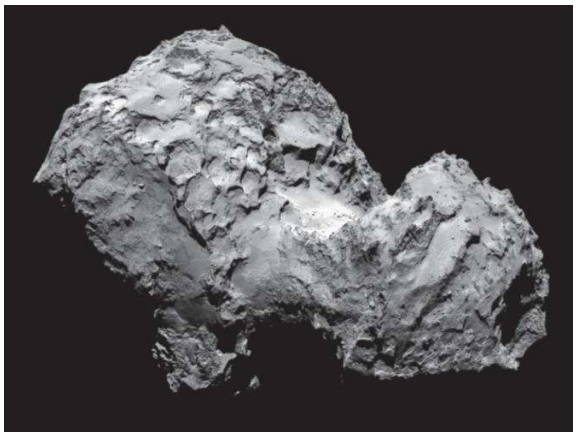


Figure 1-16. Image du noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prise par la camera de navigation de la mission Rosetta le 3 août 2014 (Crédit ESA).

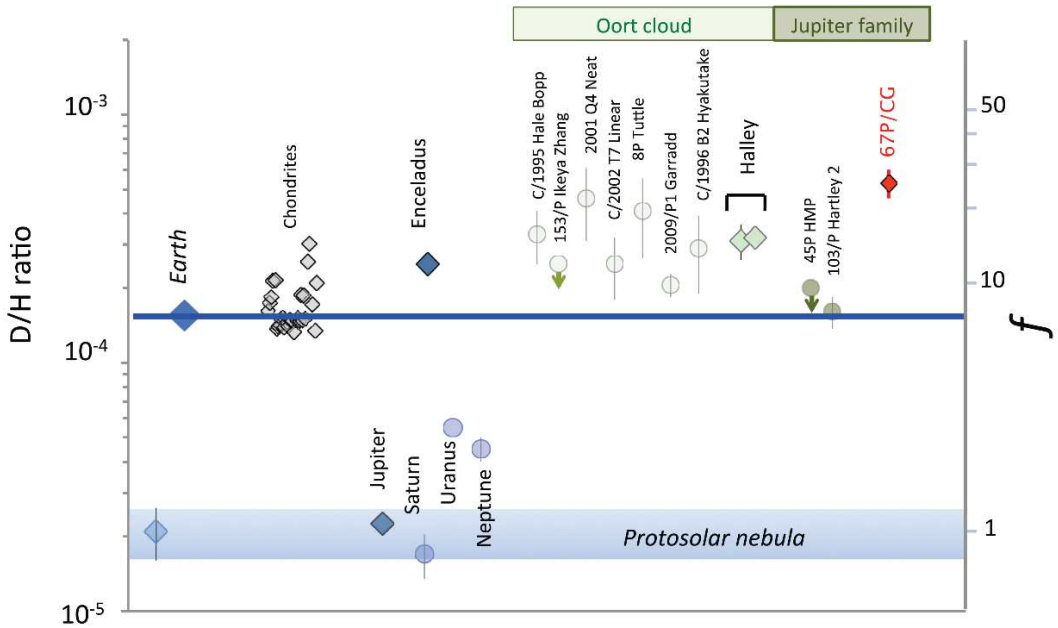


Figure 1-17. Rapports D/H dans différents objets du système solaire, d'après (Altwegg et al. 2015).

Le spectromètre de masse gaz (ROSINA) a permis de mesurer le rapport D/H de l'eau de cette comète, il est égal à (5.3 ± 0.7) x 10^{-4}, soit environ 3 fois la valeur terrestre (Figure 1-17) (Altwegg et al. 2015). L'eau cométaire montre une large gamme de valeurs D/H, dont la valeur minimale est la valeur terrestre. Cela suggère que les comètes ne peuvent être la source unique de l'eau terrestre.

Le spectromètre de masse COSIMA collecte et mesure la composition des particules de poussière cométaire (Figure 1-18). Ces analyses montrent la signature de grains de poussières chondritiques ainsi qu'un fort enrichissement en Na des grains (Schulz et al. 2015). Les analyses des poussières cométaires suggèrent un lien avec les poussières collectées sur Terre (micrométéorites et IDPs).

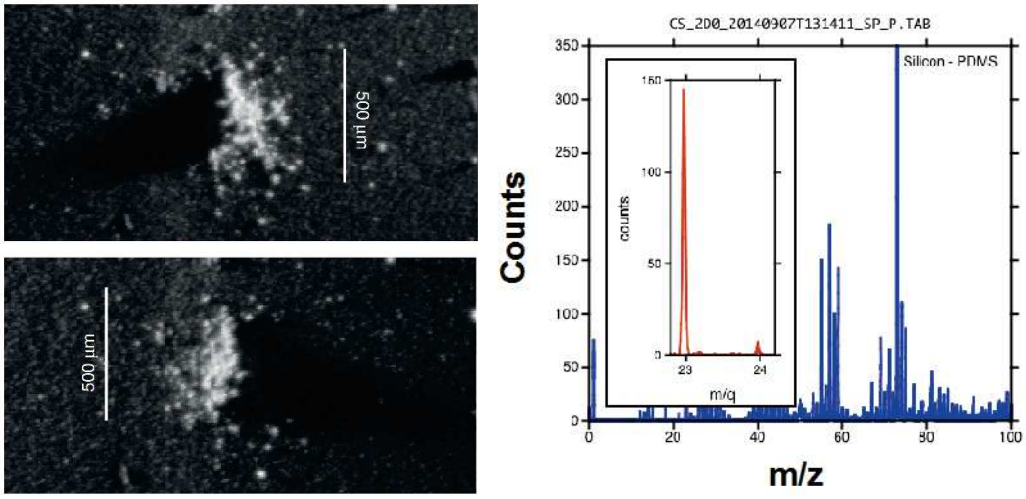


Figure 1-18. À gauche : image optique d'une poussière cométaire de 67P/Churyumov-Gerasimenko vue par COSIMA (COSISCOPE). Les particules sont être éclairées par la droite (image du haut) ou par la gauche (image du bas). À droite : spectre de masse de COSIMA montrant la présence de Mg (M = 24) et le fort enrichissement des poussières cométaires en Na (M = 23). D'après (Schulz et al. 2015).

La surface de la comète est sombre. Les observations du spectromètre VIRTIS (Capaccioni et al. 2015) pourraient s'expliquer par une forte abondance de matière organique (contenant des groupements acide carboxylique, des OH alcool, et peut-être NH_4^+), et la présence de sulfures de fer et/ou de Fe-Ni très finement dispersés, qui assombrissent la surface (Quirico et al. 2015). Peu de glace d'eau est visible en surface et montre des variations journalières (De Sanctis et al. 2015).

La détection d'azote moléculaire dans la coma de 67P, avec un rapport N_2/CO appauvri d'un facteur ~25 par rapport à la valeur proto-solaire, suggère que la comète s'est formée à une température < 30 K (Rubin et al. 2015). De l'oxygène moléculaire (O_2) a également été détecté, avec une abondance moyenne d'environ 4% par rapport à H_2O. Le noyau cométaire a probablement incorporé cet oxygène primordial, ce que les modèles ne prédisaient pas (Bieler et al. 2015).

La mission Rosetta est parvenue à poser le 12 novembre 2014 l'atterrisseur Philae sur le noyau cométaire. Celui-ci a rebondi puis atterri sur le flanc après avoir pris des images de la surface tout au long de la descente (Figure 1-19) (Bibring et al. 2015), (Mottola et al. 2015). D'après l'instrument MUPUS, les propriétés mécaniques de la surface sont compatibles avec une croute de surface microporeuse constituée de poussières et de glace avec une porosité de 30 à 65%. Les propriétés mécaniques du premier point d'atterrissage de Philae mesurées par SESAME suggèrent la présence d'une croute de surface relativement compressible sur une épaisseur d'environ 20 cm, alors que l'endroit où a finalement atterri Philae a une surface dure. Le radar CONSERT suggère également que la région d'atterrissage de Philae a un rapport en volume poussière/glace de 0.4 à 2.6, avec une porosité de 75 à 85%.

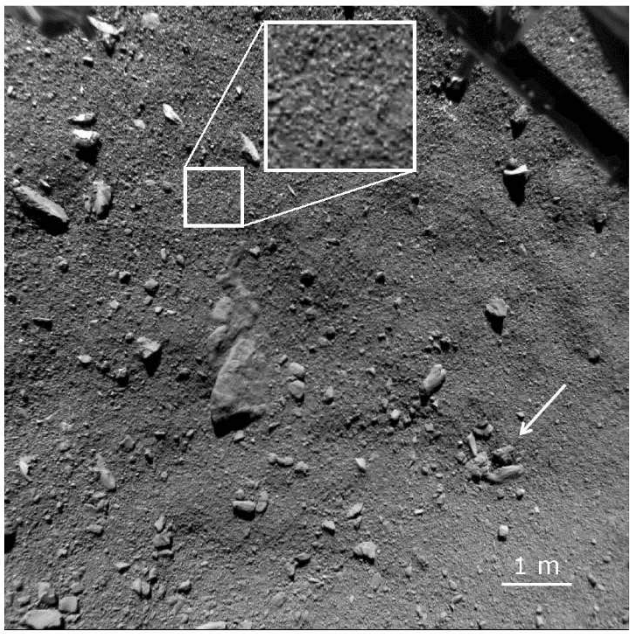


Figure 1-19. Image de la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prise par ROLIS quelques secondes avant l'atterrissage de Philae (9m d'altitude). Figure extraite de (Mottola et al. 2015).

Les analyses réalisées par Philae à la surface de la comète montrent une grande diversité de composés organiques. L'analyse réalisée par Ptolemy suggère la présence de polymères organiques riches en C, H, O, compatibles avec ce qui avait été observé dans la comète de Halley (Wright et al. 2015). Ces analyses suggèrent une absence de composés aromatiques, de composés soufrés, et la faible abondance de composés contenant de l'azote. Pourtant, la seconde analyse réalisée par COSAC donne une vue différente des organiques, les spectres étant compatibles avec la présence de nombreuses espèces azotées, mais aucun composé soufré (Goesmann et al. 2015).

1.3. Les archives du système solaire

1.3.1. Les météorites

Classification des météorites :

Schématiquement, on distingue deux principaux types de météorites, les météorites différenciées et les météorites non différenciées :

- Les météorites différenciées proviennent de corps parents de diamètres de plusieurs centaines de kms. Sous l'effet du réchauffement provoqué par la désintégration d'éléments instables, ces objets ont fondu et les éléments les plus lourds ont constitué des noyaux métalliques (Ni et Fe), alors que les éléments les plus légers ont formé un manteau et une croûte rocheuse. Cette classe de météorites regroupe les achondrites (~8%) (ayant pour origine la croûte des corps parents), les Fers (~5%) (ayant pour origine les noyaux des corps parents), et les pallasites formant une classe intermédiaire.
- Les météorites non différenciées (ou primitives), aussi appelées chondrites proviennent de corps parents de diamètre inférieur à quelques dizaines de kms qui ne se sont pas différenciés. Le matériau qui les constitue s'est aggloméré dans le disque protoplanétaire. Parmi les chondrites, on distingue les Chondrites à Enstatite, les Chondrites Ordinaires (~79% en masse), et les Chondrites Carbonées (~5%), qui renferment du carbone sous forme de matière organique.

La majorité des météorites sont des fragments d'astéroïdes, leur flux annuel pour des masses comprises entre 0.01 kg et 1 kg est évalué à 10 tonnes (Bland et al. 1996) et Figure 1-20 (Bland 2005).

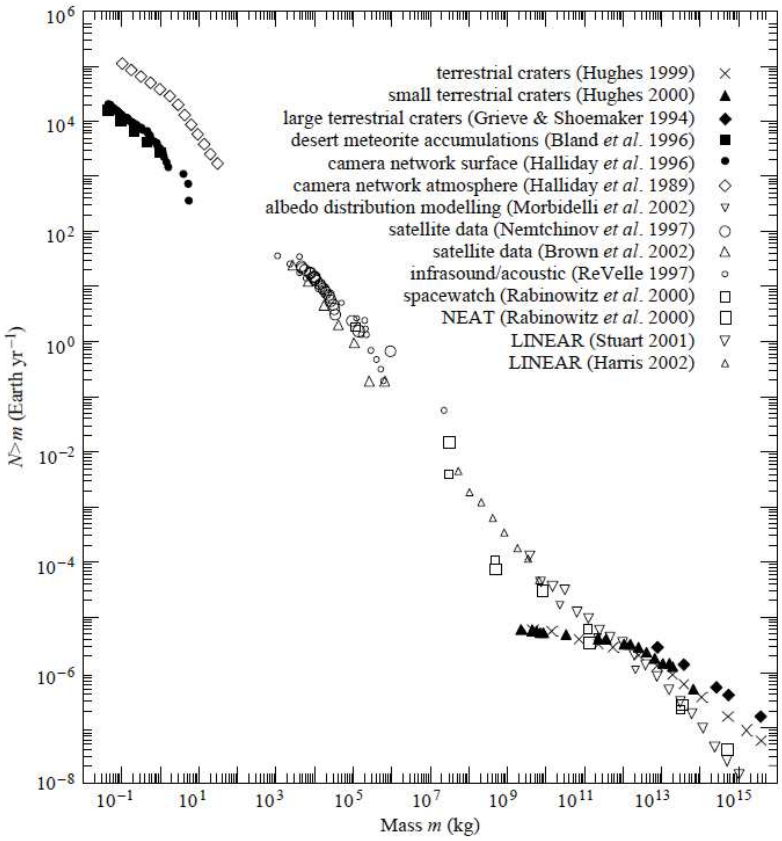


Figure 1-20. Flux de matière extraterrestre sur Terre. Figure extraite de (Bland 2005).

Les météorites non différenciées proviennent de la surface de petits astéroïdes qui ne se sont pas différenciés depuis leur formation. Certaines chondrites contiennent des minéraux hydratés, des inclusions minérales riches en calcium et en aluminium réfractaires (CAIs, pour *Calcium-Aluminium-rich inclusions*) dont l'âge, mesuré par radio-chronométrie, montre qu'ils sont parmi les premiers objets formés dans le système solaire dont nous avons la trace, et des grains pré-solaires.

Les chondrites carbonées sont une classe primitive de météorites non-différenciées. Elles sont principalement constituées de chondres, d'inclusions réfractaires (CAIs) et d'une matrice contenant du carbone. Leur teneur globale en carbone est de l'ordre de 1-5 wt%. Elles sont classées en fonction de leur concentration en carbone et en oxygène. La concentration en oxydes de fer et la fusion des chondres sont aussi utilisées pour préciser leur classification. On distingue plusieurs classes de météorites carbonées : les chondrites C, CI, CM, CR, CO, CV, CK et CH.

La composition des objets du système solaire est communément rapportée à celles des chondrites de type CI dont la chute de référence est la météorite d'Ivuna tombée le 16 décembre 1938 en Tanzanie. Ces objets sont caractérisés par une absence de chondres, 3 à 5 % de carbone, 20% d'eau, silicates hydratés, magnétite, sulfures, acides aminés, composés organiques, densité de 2.5 à 2.9. Un exemple emblématique de cette classe d'objets est la météorite d'Orgueil (de type CI1). Il est possible que cette météorite ait une origine cométaire (Gounelle et al. 2006).

1.3.2. Micrométéorites et poussières interplanétaires

La poussière extraterrestre est accrétée continuellement sur Terre. Une partie de cette poussière a très probablement une origine cométaire (Nesvorný et al. 2010). Les essaims d'étoiles filantes sont associés à des comètes (Messenger 2002).

Table VII.1 Prominent Meteor Showers

Date/peak	Shower name	Radiant RA (h, min)	Radiant dec (°)	Rate (n/h)	Source
Jan 1–4/3	Quadrantids	15 25	51	40	
Jan 17	Kappa Cygnids	19 40	52	Low	
Feb 5–10	Alpha Aurigids	5 0	40	Low	
Mar 10–12	Zeta Bootids	14 32	12	Low	
Apr 19–23	Lyrids	18 10	33	12	1861 I
May 1–6/4	Eta Aquarids	22 23	1	20	Halley
May 11–24	Zeta Herculids	16 28	28	Low	
May 30	Eta Pegasids	22 0	28	Low	
Jun 2–17	Alpha Scorpiids	16 48	−23	Low	
Jun 27–30	Pons–Winnecke	15 12	58	Low	Pons–Winnecke
Jul 14	Alpha Cygnids	20 56	47	Low	
Jul 18–30	Alpha Capricornids	15 10	58	Low	
Jul 25–Aug 4	Alpha/Beta Perseids	3 12	43	Low	
Jul 26–31/30	Delta Aquarids	22 36	−15	20	
Aug 10–14/12	Perseids	3 6	58	50	Tuttle 1862
Aug 10–20	Kappa Cygnids	19 20	52	Low	
Aug 21–23	Omicron Draconids	19 24	60	Low	
Aug 21–31	Zeta Draconids	17 28	63	Low	
Sep 7–15	Epsilon Perseids	4 4	36	Low	
Oct 2	Quadrantids	15 20	52	Low	
Oct 9	Giacobinids	17 40	55	10	1933 III[a]
Oct 12–23	Epsilon Arietids	2 48	21	Low	
Oct 18–23/21	Orionids	6 18	15	20	
Oct 31–Nov 6	Taurids	3 32	14	15	[b]
Nov 14–18/16	Leonids	10 6	22	15[c]	Tempel 1866
Nov 26–Dec 4	Andromedes/Bielids	1 40	45	[d]	Biela
Dec 11–13/13	Geminids	7 32	32	50	3200 Phaeton
Dec 22	Ursids	14 28	76	15	

[a] 1933 III is also called Comet Giacobini–Zinner.
[b] The Taurid stream is a complex combination of several weak streams that are associated with the orbits of at least four near-Earth asteroids (Oljato, 1982TA, 1984KB, and 5052 P-L).
[c] The Leonids are a narrow, young stream that varies enormously in intensity from year to year. The rate of 15/h is for an average year; immense fluxes, as high as 150,000/h, are seen every 33 years.
[d] The Bielids are a very narrow, young stream that has not been observed for decades, but still must pass very close to Earth's orbit. Because of weak planetary perturbations, it could reappear at any time.

Table 1-2. Liste des pluies de météores. Table extraite de (Lewis 2004).

1.3.2.1. Les IDPs stratosphériques

Depuis les années 1970, des collectes de poussières ont été réalisées par des avions stratosphériques U-2 (puis ER2) de la NASA. (Brownlee et al. 1977). Les collecteurs de poussières sont placés sous les ailes de ces avions qui se déplacent à 800 km.h^{-1} pendant 35-40 heures entre 17 et 19 kms d'altitude.

Les IDPs (*Interplanetary Dust Particles*) sont classifiées selon la nature des minéraux qu'elles contiennent principalement, par analyse infrarouge : olivines, pyroxènes, ou phyllosilicates (LLS – *Layer Lattice Silicate*). Environ 40% des IDPs sont dominés par des minéraux anhydres (olivines et pyroxènes). Les IDPs anhydres (CP-IDPs – *Chondritic Porous IDPs*) contiennent des phases cristallines olivines et des pyroxènes riches en Mg et des sulfures de Fe (pauvres en Ni) et des phases vitreuses "GEMS" (*Glass Embedded with Metals and Sulfides*) dont l'origine reste débattue (Bradley 2013) et (Keller & Messenger 2013). Les IDPs hydratés sont reliés aux météorites carbonées hydratées et pourraient avoir une origine astéroïdale (Bradley & Brownlee 1991).

Les caractéristiques de ces IDPs suggèrent qu'au moins une partie d'entre elles ont une origine cométaire (Messenger 2000), (Messenger 2002), (Hanner & Zolensky 2010), (Brunetto et al. 2011), (Ishii et al. 2008). Certaines IDPs contiennent une forte abondance en carbone pouvant aller jusqu'à 45% (Keller et al. 1994). Récemment, des IDPs ont été collectées durant une averse de particules associées à la comète 26P/Grigg-Skjellerup (Busemann et al. 2009).

1.3.2.2. Les micrométéorites

Table 1
Micrometeorite collections from sediments, sedimentary rocks, and polar deposits. The type column refers to the types of cosmic spherules recovered. When 'all' is used, both melted and unmelted micrometeorites were recovered.

Deposits	Age	Collection Technique	No. Examined	Type	Size Range (μm)	Reference
Sediments						
Deep sea	?	cores	100s	S & I	60–500	Murray and Renard, 1883, 1891
Deep sea	?	magnetic rake	>300	S & I	100–500	Brunn et al., 1955
Deep sea	<7 Ma	core from top 3 m	732	S & I	10–230	Laevastu and Mellis, 1955
Deep sea	<200 ka	magnetic sieve	4413	?	30–250	Pettersson and Fredriksson, 1958
Deep sea	?	750 kg sieved, mag. sep.	1200	I	149–351	Millard and Finkelman, 1970
Deep sea	0–100,000 yr(?)	magnetic rake	100s	S, G &I	≤5000	Brownlee et al., 1979
Deep sea	0–500,000 yr	mag. sep. box core	>700	S, G & I	100–000	Blanchard et al., 1980
Deep sea	0–700,000 yr	1 m clam shell sample	935	S & I	149–750	Murrell et al., 1980
Deep sea	0–350,000 yr	0–35 cm core, mag. sep.	258	S, G & I	50–500	Kyte, 1983
Desert sand	?	magnetic collector	32	I	30–300	Fredriksson and Gowdy, 1963
Beach sand	recent–1.6 Ma	hand magnet	?	I	80–650	Marvin and Einaudi, 1967
Sedimentary rocks						
Hardgrounds	145–185 Ma	crush and dissolve	?	I	100–300	Czajkowski et al., 1983
Hardgrounds	180 Ma	?	12	I	?	Jehanno et al., 1988
Claystones	recent–500 Ma	dissolution, magnetic sep.	?	?	<40	Crozier, 1960
Carbonates	30–40 Ma	dissolution, magnetic sep.	28	S & I	>100	Taylor and Brownlee, 1991
Salt deposits	~250 & ~400 Ma	dissolution, magnetic sep.	243	?	<40	Mutch, 1966
Sandstones	1.4 Ga	mineral separation	4	S	60–125	Deutsch et al., 1998
Polar ice and sediment						
Greenland						
Cryoconite	?	heavy liq. separation	?	S?	100–200	Wulfing, 1890
Cryoconite	0–3000 yr	suction, filter and pick	~3500	all	50–300	Maurette et al., 1987
Cryoconite	<2 ka	suction, filter and pick	>100	all	100–1000	Maurette et al., 1986
Antarctica						
Eolian deposits	<2.5 Ma(?)	sieved and hand picked	840	S	125–500	Hagen et al., 1990
Eolian deposits	0–100,000 yr(?)	wet sieved and hand picked	>100	S	64–1000	Harvey and Maurette, 1991
Ice cores	1800–1961 AD	melt and filter	?	I	15–180	Thiel and Schmidt, 1961
Ice cores	2300–100 BC	melt and filter	5	S, G, V	50–160	Yiou and Raisbeck, 1987
Ice	?	melt and filter	76	all	50–400	Maurette et al., 1991
Snow and ice	1100–1500 AD	suction bottom and filter	1600	all	50–800	Taylor et al., 1998

Table 1-3. Collections de micrométéorites. Table extraite de (Taylor et al. 2001).

Les micrométéorites (MMs) sont la fraction des IDPs atteignant la surface terrestre sous forme de particules. Elles sont collectées dans des régions où l'abondance des particules terrestres est faible : dans les sédiments marins de grande profondeur, dans la stratosphère ou dans les calottes polaires arctiques et antarctiques (voir Table 1-3 (Taylor et al. 2001)). Elles ont été étudiées grâce au travail pionnier de M. Maurette (CSNSM) (Maurette et al. 1986) et (Maurette et al. 1987). Leurs tailles sont comprises entre ~ 10 et 1000 μm. Le flux annuel des micrométéorites avant l'entrée atmosphérique est estimé entre 20 000 et 40 000 tonnes et constitue l'essentiel du flux de matière extraterrestre arrivant actuellement sur Terre depuis l'espace (Love & Brownlee 1993).

Les collectes antarctiques :

Les premières expéditions menées pour collecter des micrométéorites non fondues dans les régions polaires ont été initiées par une équipe belge (Brocas and Picciotto 1967) et (Hanappe, Vosters et al. 1968), puis par Michel Maurette dans les années 80, d'abord au Groenland puis dans les régions côtières de l'Antarctique près de la station de Cap Prud'Homme (Maurette et al. 1986), (Maurette et al. 1987) et (Maurette et al. 1991).

Depuis 1999, l'équipe d'Astrophysique du Solide du CSNSM a mis en place un nouveau programme de collecte de micrométéorites dans la neige des régions centrales du continent Antarctique, sur le site de Dôme C (75°S, 123°E), au voisinage de la station scientifique permanente franco-italienne CONCORDIA (Duprat et al. 2001), (Duprat et al. 2003) et (Duprat et al. 2007), construite par l'Institut Polaire Français (IPEV) et le Programme Italien de Recherche en Antarctique (PNRA).

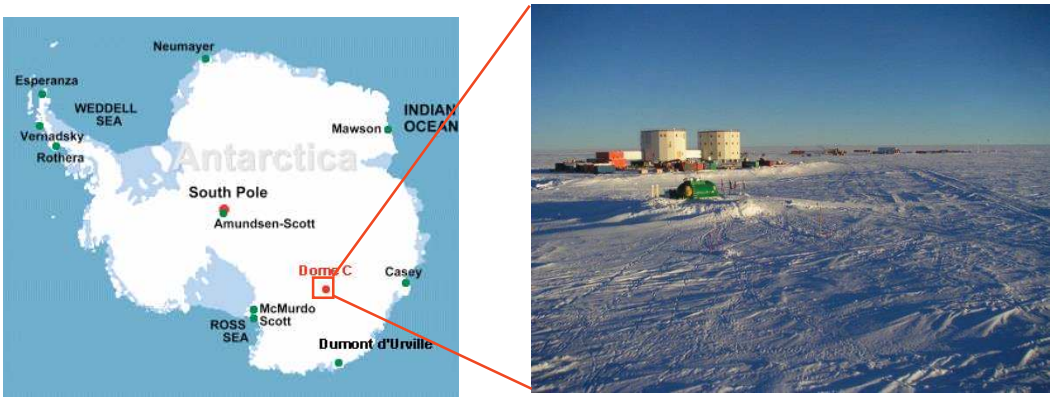


Figure 1-21. La station CONCORDIA localisée à Dôme C (73°S, 123°E) dans les régions centrales de l'Antarctique.

Le site de Dôme C présente plusieurs avantages pour la collecte de poussières d'origine extraterrestre :

- La contamination par des particules terrestres est minime grâce à une configuration favorable des vents (peu de vents et vents du centre vers l'extérieur du continent),
- La neige de surface est isolée des sources de poussières terrestres par une épaisseur de glace de plus de 3.5 kms et une distance des côtes de plus de 1100 kms,
- Le taux annuel d'accumulation de neige y est très faible et constant (~ 3.5 g/cm^2/an) (Petit et al. 1982), ce qui permet de mesurer le flux de micrométéorites accrétées par la Terre et ainsi déterminer leur âge de chute,
- la température sur le site varie de −30°C en été à −80°C en hiver et les micrométéorites sont piégées dans une couche de neige à basse température (T ~ −50°C), ce qui limite les processus d'altération aqueuse dans les micrométéorites (elles ne sont pas exposées à l'eau liquide),
- Les micrométéorites sont collectées dans la neige, elles n'ont donc pas été soumises aux fortes contraintes mécaniques qui transforment la neige en glace à grande profondeur pouvant détruire les particules les plus friables.

Les techniques de collecte des micrométéorites antarctiques :

Les micrométéorites de la collection CONCORDIA sont extraites de la neige provenant de tranchées de 4 à 5 mètres de profondeur (à partir de couches de neige des années 1955-1970). La neige est ensuite fondue dans des fondoirs et l'eau est filtrée à l'aide d'un filtre en nylon (avec une maille de ~ 25 µm), sans pompage mécanique. Cette technique de fonte et de filtrage, sans contraintes mécaniques fortes, permet de récupérer des poussières friables de tailles comprises entre 25 et 500 µm.

Les expéditions menées en 2000, 2002, 2006 et 2014 ont permis d'obtenir au total environ 2000 grains d'origine extraterrestre. Dans la collecte 2006, plus de 50% des grains analysés sont extraterrestres, ce qui représente un degré de pureté exceptionnel.

Figure 1-22. À gauche, collecte de la neige dans une tranchée de 5 m de profondeur (âges terrestres ~ 50 ans). Au milieu, la neige est fondue dans un fondoir à double cuve inox. À droite, les filtres sont pré-examinés sur le terrain pour collecter les particules > 20 µm.

Classification texturale des micrométéorites de la collection CONCORDIA :

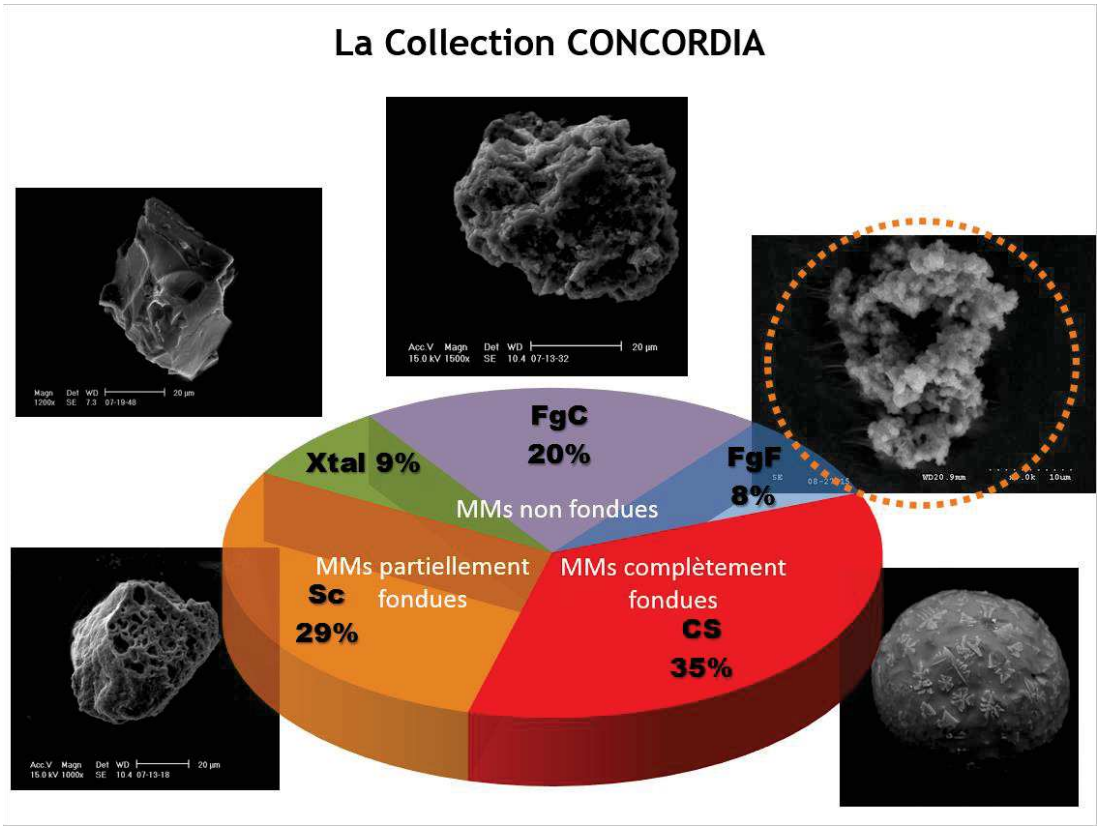


Figure 1-23. Classification texturale des micrométéorites et abondances de chaque type de MM dans la collection Concordia. Cette classification est basée sur le degré d'échauffement des micrométéorites lors de l'entrée atmosphérique : FgC – *Fine-grained Compact* (MMs non fondues à grains fins compacts) ; FgF – *Fine-grained Fluffy* (MMs non fondues à grains fins poreux) ; les UCAMMs font partie de cette catégorie et représentent 3% des micrométéorites non fondues ; Xtal – cristallines ou Cg – *Coarse-grained*) (MMs non fondues à gros grains) ; Sc – Scories (MMs partiellement fondues) et CS – *Cosmic Spherule* (MMs majoritairement ou totalement fondues) (Dobrică et al. 2008).

Les micrométéorites sont regroupées en 3 types principaux :

(i) les MMs non fondues,
(ii) les MMs partiellement fondues et
(iii) les MMs complètement fondues (voir Figure 1-23).

Cette classification est essentiellement basée sur le degré d'échauffement subi par les micrométéorites lors de l'entrée atmosphérique (e.g. (Genge et al. 2008), (Engrand & Maurette 1998) et (Dobrică 2011)).

Les signes de chauffage à l'entrée atmosphérique sont : la perte des éléments volatils, la formation d'une coquille de magnétite, la recristallisation d'olivines riches en fer et l'apparition d'une mésostase vitreuse riche en fer (Toppani & Libourel 2001), (Dobrică 2011).

Les sphérules cosmiques (CS) sont des micrométéorites ayant complètement fondu lors de l'entrée atmosphérique. Les micrométéorites partiellement fondues présentent une texture vésiculée et peuvent contenir des minéraux reliques et du verre silicaté interstitiel aux joints de grains (Dobrică 2011).

Pourtant, toutes les micrométéorites ne montrent pas ces signes de chauffage. Certaines micrométéorites présentent une faible altération lors de l'entrée atmosphérique (Duprat et al. 2007), (Engrand et al. 2007). Certaines ont des teneurs en éléments volatils (par exemple le soufre S) compatibles avec la composition CI, d'autres contiennent des phyllosilicates (Noguchi et al. 2002).

Les micrométéorites non fondues sont les micrométéorites n'ayant pas ou peu subi d'échauffement lors de l'entrée atmosphérique, ce sont les moins modifiées depuis leur formation. Elles sont classiquement divisées en 4 types :

i) à grains fins poreuses (FgF, *Fine-grained Fluffy*)
ii) à grains fins compactes (FgC, *Fine-grained Compact*)
iii) cristallines (Xtal ou Cg, *Coarse-grained*)
iv) ultracarbonées (UCAMM, *UltraCarbonaceous Antarctic Micrometeorite*)

Origine extraterrestre des micrométéorites :

L'origine extraterrestre a d'abord été démontrée par des analyses en gaz rares (Olinger et al. 1989). Ces analyses ont permis de définir des critères d'origine extraterrestre (Olinger et al. 1990), (Dobrică 2011) :

- la présence autour de la particule d'une coquille de magnétite (formée à l'entrée atmosphérique)
- une composition globale moyenne de type chondritique
- la présence de fer métallique riche en Ni et/ou de sulfures de fer

Ces critères sont importants car ce sont eux qui gouvernent dans une large mesure le pré-échantillonnage des grains qui seront ensuite analysés avec des techniques plus poussées. La pertinence de ces critères dépend toutefois du type de particule étudiée. Ainsi, la composition globale de type chondritique n'a de sens que sur une particule à grains suffisamment fins pour que la notion de moyenne ait un sens. De même, la présence de la coquille de magnétite est pertinente pour des particules ayant chauffée à l'entrée atmosphérique mais perd son sens pour des particules FgF ou ultracarbonées qui présentent peu de signes de chauffage.

Les micrométéorites ultracarbonées (UCAMMs) :

Les micrométéorites ultracarbonées sont une nouvelle famille de matériaux interplanétaires. Elles ont été pour la première fois brièvement décrites par (Nakamura et al. 2005) dans la collection japonaise provenant de champs de glaces bleues (Noguchi et al. 2015). Cette équipe a identifié 3 particules qui présentaient les caractéristiques suivantes :

- la présence d'un matériau carboné sur l'ensemble de la particule. La raie K-alpha du Carbone est plus intense que celle de l'Oxygène (voir chapitre 2)
- les analyses en diffraction X au synchrotron montrent que le carbone est sous forme amorphe

- la présence de petites phases minérales (olivines, pyroxènes pauvres en Ca, kamacite et sulfures de Fer)

L'analyse des gazez rares démontre l'origine extraterrestre (ET) de ces particules grâce à l'identification d'une composante en Néon ayant une composition isotopique très proche de celle des particules énergétiques solaires (SEP) (Nakamura et al. 2005).

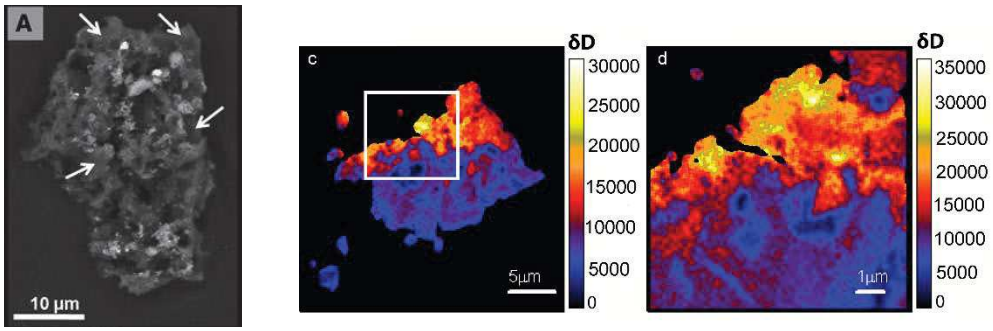


Figure 1-24. Image en BSE et analyses SIMS en D/H d'une UCAMM (DC119) (Duprat et al. 2010).

En 2010, l'équipe du CSNSM identifie dans la collection CONCORDIA des UCAMMs caractérisées par une très forte teneur en carbone sous la forme de matière organique (désorganisée) associée à des minéraux cristallins et amorphes (Dobrică et al. 2012). C'est grâce à la présence de ces minéraux caractéristiques d'un échantillon extraterrestre (ET) que les UCAMMs sont identifiées. Les micrométéorites ultracarbonées représentent environ 3% des micrométéorites non fondues.

Le rapport Xtal/amorphe des minéraux des UCAMMs est encore mal contraint et probablement variable d'un échantillon à l'autre. Pourtant, les mesures préliminaires indiquent une limite inférieure de l'ordre de 20% (Dobrică et al. 2012). Cette valeur est très supérieure à celle du MIS (voir 1.1). La composante silicatée des UCAMMs est donc plutôt représentative des minéraux du disque protoplanétaire.

Les premières analyses SIMS de la matière organique (MO) des UCAMMs montrent que celle-ci est globalement enrichie en Deutérium par rapport à la référence terrestre (Duprat et al. 2010).

1.3.3. La matière organique extraterrestre

La matière carbonée est identifiée dans les différents objets extraterrestres dans diverses proportions (e.g. (Alexander et al. 2007)) :

- les chondrites carbonées peuvent contenir jusqu'à 3-4 wt% de C
- les chondrites ordinaires contiennent au maximum 0.4 wt% de C
- les chondrites à enstatite contiennent au maximum 0.3 wt% de C
- les IDPs peuvent contenir jusqu'à 45 wt% de C (Thomas et al. 1993)
- les micrométéorites, à l'exception des micrométéorites ultracarbonées, contiennent des teneurs en C qui varient entre 0.2 et 2.8 wt% (Maurette et al. 2000), (Matrajt et al. 2003).

Dans la matière extraterrestre, le carbone peut être présent sous différentes formes :

- la matière organique (MO)
- le graphite
- les silicates (SiC)
- les diamants
- les carbonates

L'essentiel des études porte sur la matière organique (MO ou OM, pour *Organic Matter*) extraite de la matrice des chondrites carbonées. Cette matière organique peut être séparée en deux composantes : une composante soluble (SOM, pour *Soluble Organic Matter*) et une composante insoluble (IOM, pour *Insoluble Organic Matter*). La SOM, extraite par solvants, est un mélange complexe très variable d'une météorite à l'autre (elle contient des acides aminés, des acides carboxyliques et d'autres hydrocarbures). L'IOM, extraite par déminéralisation soluble, est majoritaire (plus de 75% en masse) et présente une structure complexe (Derenne et al. 2005).

Les composés organiques contiennent des atomes de carbone et hydrogène liés chimiquement par des liaisons covalentes pouvant incorporer d'autres éléments tels que l'azote, l'oxygène, le soufre, etc… Les composés organiques présentent une grande diversité de molécules sous forme de chaînes de différentes longueurs ou de cycles de différentes tailles.

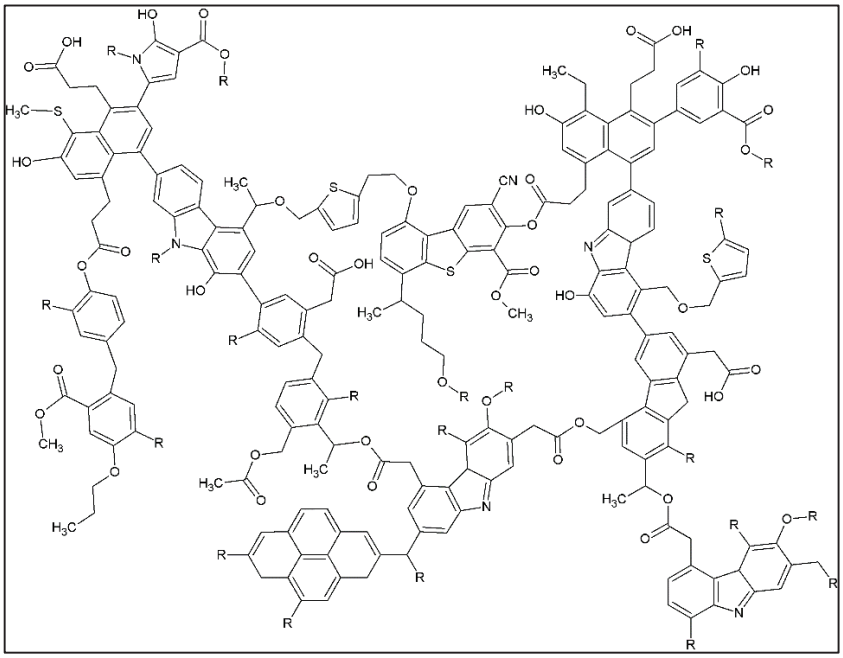


Figure 1-25. Modèle de la structure moléculaire de l'IOM de Murchison. Figure extraite de (Remusat 2015).

1.4. Les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ dans le système solaire

L'hydrogène possède deux isotopes stables : le protium (^{1}H) (l'isotope léger) et le deutérium (^{2}H ou D). L'hydrogène est l'élément le plus abondant de l'univers : environ 90% des atomes, soit 75% en masse. Les réservoirs principaux d'hydrogène dans l'univers sont l'hydrogène moléculaire H_2 et atomique H. La formation de l'hydrogène a eu lieu pendant la nucléosynthèse primordiale (BBN). Au cours des réactions thermonucléaires dans les étoiles, le deutérium primordial est transformé en ^{3}He, son abondance dans la galaxie décroît donc au cours du temps. Lors de la combustion de l'hydrogène du Soleil, la totalité du D est convertie en ^{3}He. Ainsi la valeur du rapport D/H du Soleil est mesurée de façon indirecte. L'hydrogène est l'élément dont la composition isotopique présente la plus grande plage de variations observée dans l'univers : les rapports D/H varient de près de 5 ordres de grandeurs selon les différents réservoirs où il est observé. L'azote possède deux isotopes stables : l'azote 14 (^{14}N) et l'azote 15 (^{15}N). Les réservoirs principaux d'azote dans l'univers sont l'azote moléculaire N_2 et atomique N. L'azote montre également de fortes variations isotopiques (rapport $^{15}N/^{14}N$ ou $^{14}N/^{15}N$) entre les différents corps du système solaire. L'hydrogène et l'azote sont des éléments volatiles, c'est-à-dire qu'ils se condensent à basse température.

1.4.1. Résumé des différents réservoirs

Lieu/Echantillon	Espèce	D/H × 10^{-6}	Références
"Big Bang" (théorique)	H	20-50	(Geiss & Gloeckler 1998) ; (Schramm 1998)
Milieu interstellaire	H	16 ± 1	(Linsky et al. 1993)
Nuages moléculaires froids	HCO^+, NH_3, HCN, H_2CO, …	10 000-30 000	e.g. (Robert et al. 2000)
Nébuleuse protosolaire (4.567 Ga)	H_2	25 ± 5	(Geiss & Gloeckler 1998)
Le Soleil (vent solaire)	H_2	21 ± 5	(Geiss & Gloeckler 1998)
Planètes gazeuses			
Jupiter (atm. in situ)	H_2	26 ± 7	(Lellouch et al. 1996) ; (Mahaffy et al. 1998)
Saturne	H_2	15-35	(Griffin et al. 1996)
Uranus	H_2	55	(Feuchtgruber et al. 1999)
Neptune	H_2	65	(Feuchtgruber et al. 1999)
Planètes telluriques			
Vénus (atm. in situ)	H_2O	16000 ± 200	(Donahue et al. 1982)
La Terre (atm. in situ)	H_2O	149 ± 3	(Lécuyer et al. 1998)
Mars (atm. in situ)	H_2O	780 ± 80	(Owen et al. 1988)
Comètes (OCC)			
P/Halley	H_2O	210 ± 30	(Brown et al. 2012)
C/1996 B2 (Hyakutake)	H_2O	290 ± 100	(Bockelée-Morvan et al. 1998)
C/1995 O1 (Hale-Bopp)	H_2O	330 ± 80	(Meier et al. 1998a)
C/2002 T7 (LINEAR)	H_2O	250 ± 70	(Hutsemékers et al. 2008)
C/2001 Q4 (NEAT)	H_2O	460 ± 140	(Weaver et al. 2008)
C/1995 O1 (Hale-Bopp)	HCN	2300 ± 400 2300 ± 600	(Meier et al. 1998b) (Crovisier et al. 2004)
C/2009 P1	H_2O	206 ± 22	(Bockelée-Morvan et al. 2012)
Comètes (JFC)			
8P/Tuttle	H_2O	409 ± 145	(Villanueva et al. 2009)
103P/Hartley 2	H_2O	161 ± 24	(Hartogh et al. 2011)
45P/Honda	H_2O	< 200	(Lis et al. 2013)
67P/Churyumov-Gerasimenko	H_2O	530 ± 70	(Altwegg et al. 2015)
Wild 2	coma	150-500	(McKeegan et al. 2006)
IDPs	H_2O et MO	111-3 840	(Messenger 2000) ; (Aleon et al. 2001)
MMs	H_2O et MO	99-4 600	(Engrand et al. 1999) ; (Duprat et al. 2010)
Météorites			
CI	H_2O	141.3-202.5	e.g. (Robert 2003)
CI	MOI	294	(Alexander et al. 2007)
CM	H_2O	126.4-310.0	e.g. (Robert 2003)
CM	MOI	149-638	(Alexander et al. 2007)
CR	H_2O	236-263	e.g. (Robert 2002) ; (Robert 2003)
CR	MOI	582-617	(Alexander et al. 2007)
OC	H_2O	165-390	(Robert 2002)
OC	MOI	201-1 070	(Alexander et al. 2007)

Table 1-4. Compositions isotopiques de l'hydrogène dans différents réservoirs du système solaire et de la galaxie. D'après (Robert et al. 2000), (Engrand et al. 1999), (Duprat et al. 2010), (Dobrică 2011) et (Bockelée-Morvan et al. 2015).

Lieu/Echantillon	Espèce	$^{14}N/^{15}N$	Références
Milieu interstellaire local	(NH_3, N_2H^+)	450	
Nuages moléculaires froids = dark clouds = starless cores			
L1544 (ESO)	CN	510 ± 70	(Hily-Blant et al. 2013)
L1544	HCN	230-350	(Hily-Blant et al. 2013)
L1498 (ESO)	CN	476 ± 70	(Hily-Blant et al. 2013)
L183	HCN	190-280	(Hily-Blant et al. 2013)
Nébuleuse protosolaire (4.567 Ga)	TiN	424 ± 3	(Meibom et al. 2007)
Le Soleil (vent solaire)	H^+	441 ± 5	(Marty et al. 2010) ; (Marty et al. 2011)
Jupiter (atm. in situ)	NH_3	435 ± 57 450 ± 106	(Owen et al. 2001) (Fouchet et al. 2004)
La Terre (atm. in situ)	N_2	272	(Anders & Grevesse 1989)
Mars (atm. in situ)	primordial N_2	280 ± 5	(Mathew & Marti 2001)
Comètes			
C/1995 O1 (Hale-Bopp)	HCN	323 ± 46 330 ± 98	(Jewitt et al. 1997) (Ziurys et al. 1999)
C/1995 O1 (Hale-Bopp)	CN	140 ± 35	(Arpigny et al. 2003)
C/1995 O1 (Hale-Bopp)	HCN	205 ± 70	(Bockelée-Morvan et al. 2008)
17P/Holmes	HCN	139 ± 26	(Bockelée-Morvan et al. 2008)
17P/Holmes	CN	165 ± 40	(Bockelée-Morvan et al. 2008)
21 comètes	CN	141 ± 29	(Manfroid et al. 2009)
73P (fragment C)	CN	220 ± 40	(Manfroid et al. 2009)
103P/Hartley 2	CN	155 ± 25	(Jehin et al. 2011)
12 comètes	NH_2	90-190	(Rousselot et al. 2014)
C/2012 S1 (ISON)	NH_2	139 ± 38	(Shinnaka et al. 2014)
C/2012 F6	NH_2	140 ± 30	(Decock et al. 2014)
OCCs (moyenne)	CN	144 ± 6.5	(Bockelée-Morvan et al. 2015)
JFCs (moyenne)	CN	156.8 ± 12.2	(Bockelée-Morvan et al. 2015)
IDPs	bulk material	bulk = 180-305 hotspots -> 118	(Floss et al. 2006) (Floss et al. 2006)
Météorites			
Murchison (CM)	acides aminés	230-263	(Pizzarello et al. 1994) ; (Engel & Macko 1997)
Chondrites les plus primitives (CI)	MOI	bulk -> 195 hotspots -> 65	(Alexander et al. 2007) (Busemann et al. 2006)

Table 1-5. Compositions isotopiques de l'azote dans différents réservoirs du système solaire et de la galaxie. D'après (Bockelée-Morvan et al. 2015).

De nombreuses études ont montré que la composition isotopique de l'hydrogène varie fortement dans les différents réservoirs de formation des corps du système solaire ((Robert 2001) ; (Robert 2002)). Les rapports D/H dans les réservoirs moléculaires (H_2O, HCN, matériaux organiques) sont très différents : on constate un enrichissement parfois extrêmement élevé en D. La Table 1-4 résume les rapports D/H dans différents réservoirs. La Table 1-5 résume les rapports $^{15}N/^{14}N$ dans différents réservoirs. La plupart des objets du système solaire ont des rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ élevés par rapport à la valeur de référence de la phase gazeuse de la nébuleuse proto-solaire (PSN).

Le milieu interstellaire :

La valeur de référence dans le milieu interstellaire contemporain est inférieure à celle de la PSN à cause de la combustion continue du deutérium dans les étoiles : $(D/H)_{H_2} = 16 \pm 1 \times 10^{-6}$ (Linsky et al. 1993). La valeur du rapport D/H du "Big Bang" (théorique) varie entre 20-50 × 10^{-6} (Geiss & Gloeckler 1998).

Les nuages moléculaires :

De très forts enrichissements en deutérium sont observés dans les molécules (HCO^+, NH_3, HCN, H_2CO, …) dans les nuages moléculaires froids (T ~ 10 K). Il est important de noter que les forts D/H mesurés dans ces nuages sont portés par certaines molécules qui ne représentent qu'une très faible proportion en masse de ces nuages.

La nébuleuse proto-solaire (PSN) :

Les observations astronomiques de l'hydrogène galactique suggèrent une valeur moyenne proto-solaire du rapport D/H de ~ 20 × 10^{-6} (avec une incertitude de ~ 25%). Cette valeur est confirmée par les mesures effectuées dans le vent solaire (21 ± 5) × 10^{-6} (Geiss & Gloeckler 1998) et dans l'atmosphère jovienne par la sonde Galileo (26 ± 7) × 10^{-6} (Mahaffy et al. 1998). On adopte la valeur : $\delta D = -840 \pm 30$ ‰, i.e. $D/H = 21 \pm 5 \times 10^{-6}$ (Geiss & Gloeckler 1998), (Mahaffy et al. 1998), (Griffin et al. 1996). Pour l'azote, on adopte la valeur $\delta^{15}N = -350 \pm 100$ ‰, i.e. $^{15}N/^{14}N = 2.39 \pm 0.32 \times 10^{-3}$ (Owen et al. 2001).

Les planètes :

L'atmosphère d'Uranus et Neptune présente des rapports D/H supérieurs d'un facteur ~ 3 par rapport à la valeur protosolaire (e.g. (Feuchtgruber et al. 1999) ; (McKeegan & Leshin 2001)). Cet enrichissement suggère une contribution de matériaux riches en D des noyaux de ces planètes glacées. Les glaces y constituent une fraction importante de leur masse par opposition aux planètes joviennes où la masse est dominée par leurs enveloppes gazeuses.

Les planètes telluriques présentent des enrichissements variables du rapport D/H par rapport à la valeur proto-solaire. La valeur isotopique de l'hydrogène de la Terre est de 149 ± 3 × 10-6 (Lécuyer et al. 1998). Les océans terrestres sont donc enrichis en D d'un facteur ~ 8 par rapport à la valeur proto-solaire (McKeegan & Leshin 2001). De nombreux auteurs proposent une valeur isotopique de la Lune similaire à celle de la Terre (Saal et al. 2013), (Tartèse et al. 2013). Cependant, les valeurs mesurées dans les échantillons Apollo varient de 24-810 × 10^{-6} (Liu et al. 2012). L'atmosphère martienne actuelle a une valeur enrichie d'un facteur 6 ± 3 par rapport à celle de la Terre (Owen et al. 1988), ce qui est probablement dû à la photodissociation de l'eau dans l'atmosphère et son échappement.

La composition isotopique de l'azote de l'ammoniac (NH_3) de l'atmosphère de Jupiter (Fouchet et al. 2000), (Owen et al. 2001), $^{14}N/^{15}N = 440$, est interprétée comme représentative de la composition isotopique de l'azote de la nébuleuse solaire (PSN).

Les comètes :

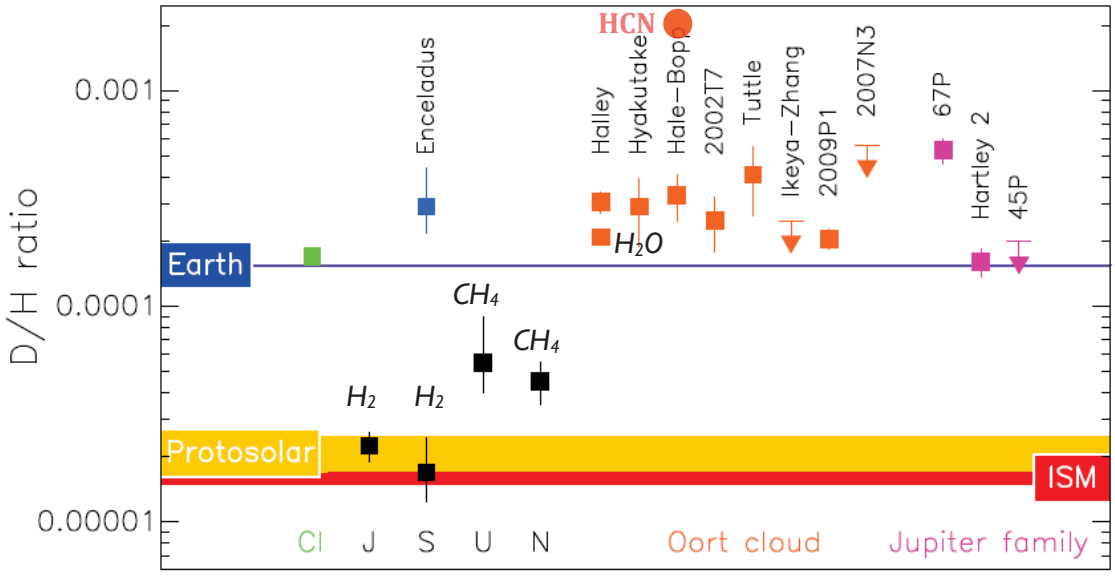


Figure 1-26. Résumé des rapports D/H dans les comètes et autres réservoirs (d'après Bockelée-Morvan et al. (2015)).

Des valeurs élevées du rapport D/H ont été observées dans les comètes. La composition isotopique de l'hydrogène de la vapeur d'eau a été déterminée avec une précision d'environ 10 à 30% dans 4 comètes : 1P/Halley, C/1996 B2 (Hyakutake), C/1995 O1 (Hale-Bopp) et C/1999 S4 (LINEAR) (Eberhardt et al. 1995), (Bockelée-Morvan et al. 1998), (Meier et al. 1998b), (McKeegan & Leshin 2001), (Hutsemékers et al. 2008). La vapeur d'eau dans les 4 comètes a donc un rapport D/H d'environ 3×10^{-4} ($\delta D = 1000‰$).

Les mesures récentes du Herschel Space Observatory donnent une valeur de $161 \pm 24 \times 10^{-6}$ pour la comète 103P/Hartley 2 (Hartogh et al. 2011) et une valeur maximale de 200×10^{-6} pour la comète 45P/Honda (Lis et al. 2013), toutes deux des JFC . De même, le D/H de la comète C/2009 P1 (Garradd-OCC) a été déterminé à $206 \pm 22 \times 10^{-6}$ (Bockelée-Morvan et al. 2012). Il semble donc que certaines comètes (notamment les JFCs) aient des valeurs de D/H compatibles avec la valeur SMOW. Récemment, la mesure effectuée par l'atterrisseur Philae de la sonde spatiale Rosetta en novembre 2014 sur la comète de type JFC nommée 67P/Churyumov-Gerasimenko donne une valeur très enrichie en deutérium de $530 \pm 70 \times 10^{-6}$ (Altwegg et al. 2015). Le rapport D/H de la molécule HCN mesuré dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) est $2.3 \pm 0.8 \times 10^{-3}$) (Meier et al. 1998b).

Le rapport $^{15}N/^{14}N$ dans la molécule HCN dans la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp) : $^{15}N/^{14}N = 3.1 \pm 0.4 \times 10^{-3}$ ($^{14}N/^{15}N = 323 \pm 46$) (Jewitt et al. 1997) est plus faible que la valeur terrestre. L'azote dans la molécule CN est fortement enrichi en ^{15}N (Arpigny et al. 2003). Dans la molécule CN, les rapports $^{15}N/^{14}N$ sont, dans la comète Levy : $^{15}N/^{14}N \leq 5.0 \times 10^{-3}$ (Wyckoff et al. 2000), et dans les comètes Hale-Bopp et WM1/LINEAR : $^{15}N/^{14}N = 7.1 \pm 1.8 \times 10^{-3}$ (Arpigny et al. 2003).

Les comètes ont préservé certaines des molécules volatiles qui étaient présentes dans le nuage proto-solaire. La composition isotopique de l'azote de la molécule CN a été mesurée dans plusieurs comètes OCCs ($^{14}N/^{15}N_{moy} = 144 \pm 6.5$) et JFCs ($^{14}N/^{15}N_{moy} = 156.8 \pm 12.2$), révélant un large et constant fractionnement isotopique ($130 < {}^{14}N/^{15}N < 170$) sans qu'une dépendance avec l'origine ou la distance héliocentrique ait été établie.

Les chondrites et les IDPs :

Les valeurs de D/H des chondrites carbonées (CCs) sont comprises entre 120×10^{-6} et 275×10^{-6} (Robert 2006), (Alexander et al. 2012). La matière organique des chondrites est très enrichie en D (Robert & Epstein 1982), (Kerridge et al. 1987), (Robert et al. 1987), (Alexander et al. 2010). La matière organique insoluble (IOM) des météorites présente toujours de forts enrichissements en D par rapport aux valeurs terrestres.

La composition isotopique de l'azote dans les acides aminés de la chondrite carbonée Murchison est $230 < {}^{14}N/{}^{15}N < 263$. Les chondrites les plus primitives sont caractérisés par des enrichissements en ^{15}N bulk jusqu'à ${}^{14}N/{}^{15}N = 195$ dans l'IOM (Alexander et al. 2007). Les chondritic clasts dans l'unique météorite Isheyevo sont caractérisés par les enrichissements en ^{15}N bulk les plus élevés à ce jour, avec ${}^{14}N/{}^{15}N = 50$ (Briani et al. 2009), (Bonal et al. 2010).

Les IDPs montrent des variations du rapport D/H entre $\sim 9 \times 10^{-5}$ et $\sim 8 \times 10^{-3}$ (δD de $\sim$ -423 à 50 000 ‰) (Messenger 2000). De forts enrichissements en ^{15}N ont été révélés dans les IDPs : bulk tel que $180 < {}^{14}N/{}^{15}N < 305$ – hotspots jusqu'à ${}^{14}N/{}^{15}N = 118$ (Aleon et al. 2003), (Floss et al. 2006). Les excès en D et en ^{15}N sont associés aux phases organiques.

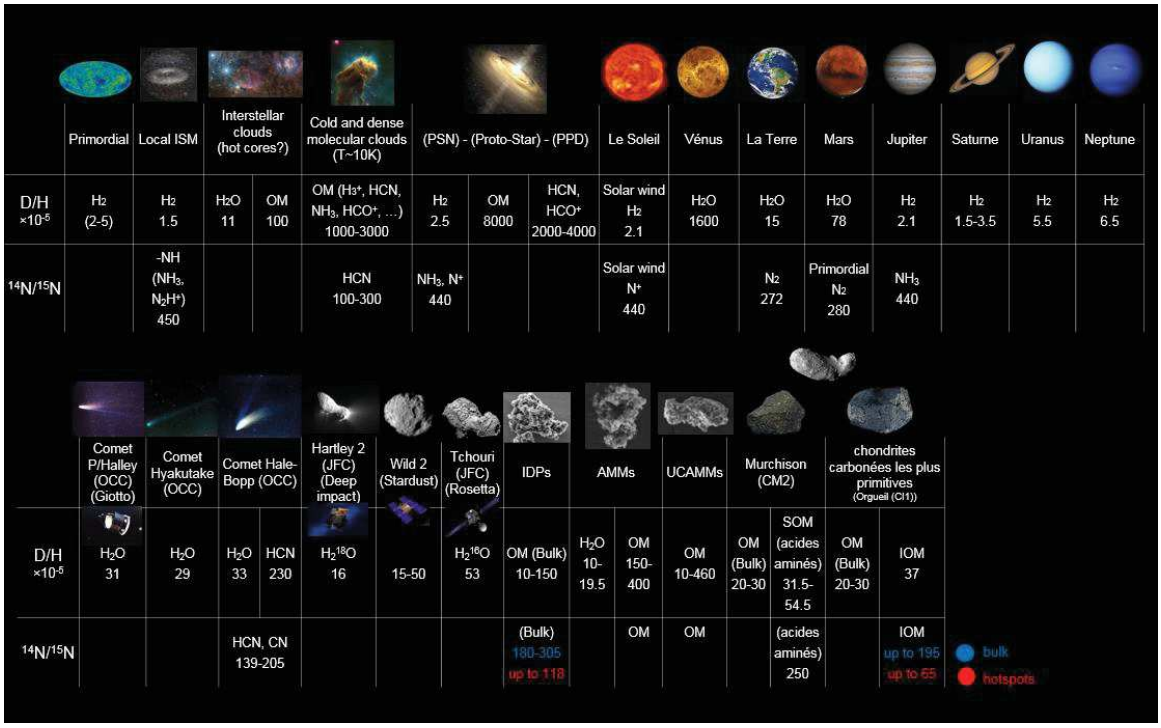


Figure 1-27. Distribution des rapports isotopiques en hydrogène et en azote dans les différents réservoirs de formation du système solaire.

1.4.2. Les fractionnements de l'hydrogène et de l'azote à basse température

Plus de 30 ans après leur découverte, l'origine des excès en deutérium observés dans la MO fait encore l'objet de débats (Robert 2003). Il est pourtant maintenant admis que les réactions chimiques ions-molécules sont les plus favorables pour produire des fractionnements aussi importants que ceux indiqués dans la section précédente (Geiss & Reeves 1972), (Watson 1974), (Brown & Millar 1989).

L'explication communément acceptée est qu'il s'agit d'un fractionnement isotopique dû à des réactions chimiques entre espèces ionisées et molécules (des réactions ions-molécules) à basse température (T=10-50K) (Geiss & Reeves 1981), (Robert 2006).

Le rayonnement UV ou le GCR ionise les molécules neutres qui réagissent alors avec d'autres espèces neutres telles que HD. Les réactions ions-molécules sont exothermiques et ne présentent pas de barrière d'activation. Le facteur de fractionnement isotopique α dépend de la température : $\alpha(T) = \exp(\Delta E/T)$, où ΔE est l'exothermicité (exprimée en K) spécifique à chaque réaction (Aléon & Robert 2004). À des températures suffisamment basses (< 50 K), l'exothermicité fait que la réaction (1) (ΔE_H = 230 K (Millar et al. 1989)) est plus favorable dans le sens (⟶), c'est-à-dire que la réaction peut favorablement transférer du D du réservoir principal HD vers un réservoir moléculaire H_2D^+ de faible concentration mais qui présentera alors des D/H très élevés (e.g. (Aikawa et al. 2002) ; (Ceccarelli & Dominik 2005)) :

$$H_3^+ + HD \rightleftarrows H_2D^+ + H_2 \qquad (1)$$

Toutefois, la capacité du réservoir de H_2D^+ (HD_2^+ et D_3^+) à survivre et réagir avec d'autres espèces moléculaires plus complexes dépend de façon critique de la concentration de la molécule CO en phase gazeuse. En effet, cette molécule réagit très efficacement avec la molécule H_2D^+ ce qui a pour effet de stopper le processus de deutération. Ainsi, la première étape du transfert du deutérium du réservoir HD vers des molécules complexes ne peut avoir lieu que dans un milieu gazeux déplété en CO, c'est-à-dire lorsque la molécule CO se trouve gelée à la surface des grains de poussière. Ceci ne peut avoir lieu que lorsque la densité est suffisamment élevée et la température suffisamment basse. Ceci est confirmé par des observations astronomiques où l'on voit que le rapport D/H de molécules observées dans des cœurs pré-stellaires est d'autant plus élevé que la molécule CO est déplétée (voir Figure 1-28).

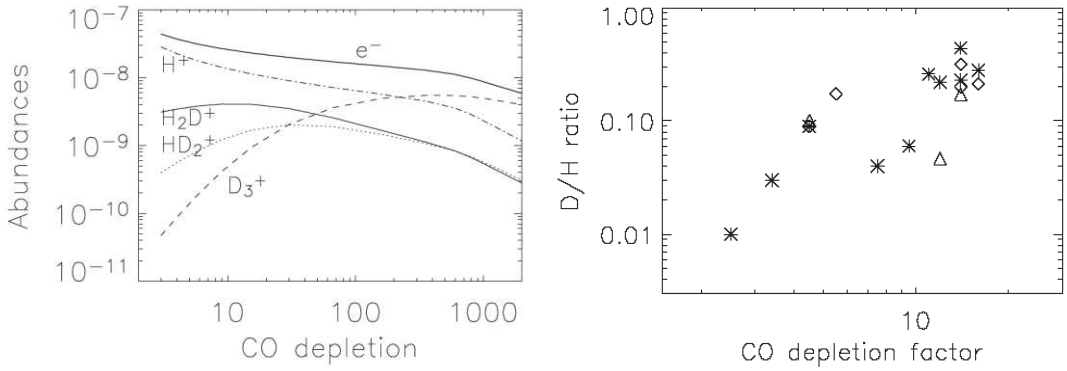


Figure 1-28. À gauche : abondances des formes deutérées de H_3^+, de H^+ et de e^- en fonction du facteur de déplétion de la molécule CO. À droite : évolution du rapport D/H dans une série de cœurs pré-stellaires en fonction du facteur de déplétion de la molécule CO (Ceccarelli et al. 2007).

Bien qu'il existe nombres de réactions ions-molécules dont les exothermicités peuvent favoriser le transfert de deutérium dans un réservoir moléculaire spécifique, les calculs montrent que la réaction (1) est responsable de l'essentiel de ce transfert, au moins dans une première étape (Aikawa et al. 2008).

Le même type de processus existe pour l'azote qui peut être factionné en faveur de son isotope lourd. La Figure 1-29 (B) montre l'évolution du fractionnement isotopique de l'azote dans différentes molécules dans un nuage de gaz froid (10 K) et dense (10^7 cm^{-3}) (Charnley & Rodgers 2002). La source d'ionisation est le bombardement par le GCR (voir section 1.1). On constate sur la Figure 1-29 (A) que l'effet premier de l'irradiation est de détruire la molécule N_2 pour la convertir en N. Une fois que la phase gazeuse se trouve déplétée en CO, de forts fractionnements apparaissent dans les réservoirs moléculaires HCN, CN et NH_3.

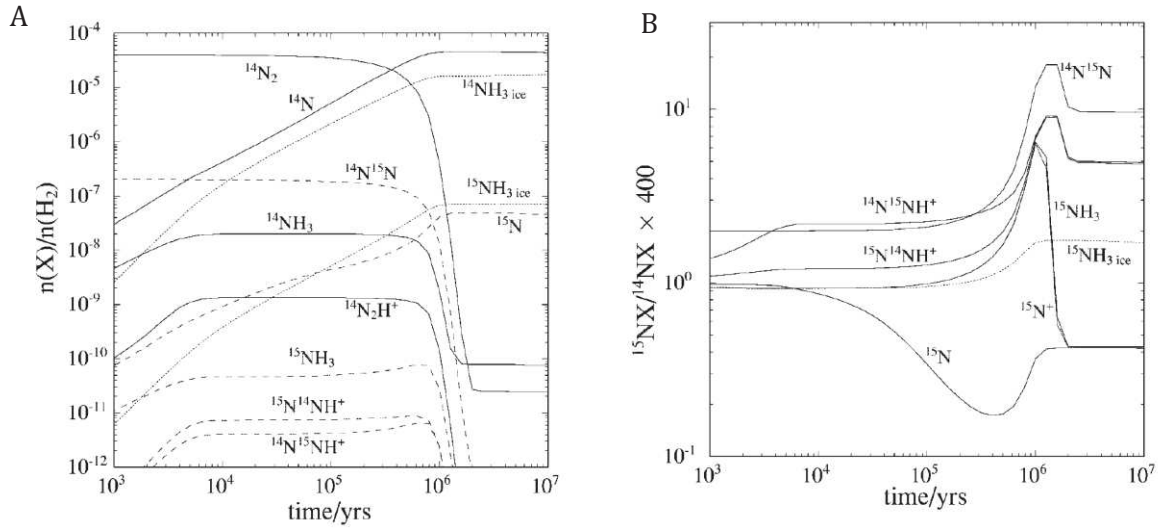


Figure 1-29. (A) Abondance en fonction du temps des molécules portant l'azote et leurs isotopomères dans un nuage dense et froid (n = 10^7 cm^{-3} ; T = 10 K). (B) Évolution du fractionnement isotopique de l'azote en fonction du temps dans différentes espèces. Le rapport $^{15}N/^{14}N$ initial est 400. Figure extraite de (Charnley & Rodgers 2002).

L'essentiel du fractionnement isotopique a lieu lors du transfert préférentiel du ^{15}N vers les espèces moléculaires (principalement N_2 et NH_3), alors que la composition isotopique du réservoir monoatomique (N) devient légère ($^{14}N/^{15}N$ > 400). L'essentiel des données provenant de l'observation d'espèces moléculaires dans des cœurs denses, les comètes ou dans la matière organique météoritique montre des enrichissements en ^{15}N.

En considérant une sélection de réactions fractionnant l'hydrogène et l'azote, (Aléon 2010) montre qu'il est possible de reproduire les corrélations entre les excès en D et ceux en ^{15}N observés dans l'IOM des chondrites carbonées, les IDPs et la molécule HCN de comète Hale-Bopp. Toutefois, de telles corrélations entre D et ^{15}N ne sont pas observées dans tous les matériaux extraterrestres. De larges excès en ^{15}N sont observés dans des clasts de la météorite Isheyevo alors que leur composition isotopique en hydrogène n'est pas fractionnée (Briani et al. 2009). De même, les rapports D/H de l'IOM des chondrites ordinaires non-équilibrées montre une très large plage de variation alors que sa composition isotopique en azote reste constante (Alexander et al. 2007). Il est donc possible que certains des fractionnements isotopiques en H et N aient eu lieu au même endroit, mais certains d'entre eux paraissent décorrélés (voir Figure 1-30 (Aléon 2010)).

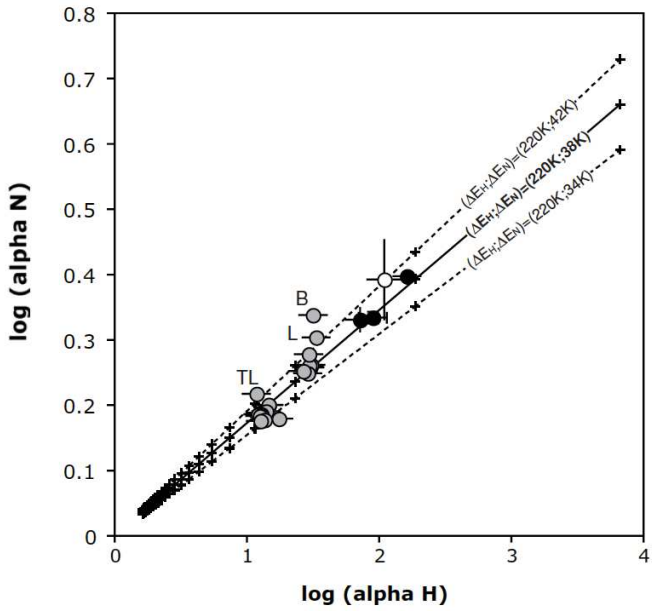


Figure 1-30. Corrélations entre les fractionnements isotopiques de l'hydrogène et de l'azote. Figure extraite de (Aléon 2010).

S'il est clair que l'origine des fractionnements isotopiques est liée à des réactions ions-molécules à basse température, en revanche le site où elles ont pu être actives reste une question ouverte. Pour les raisons exposées plus haut (voir Figure 1-29), il est nécessaire que cela soit un milieu froid (T = 10-50 K) et dense ($N(H_2) > 10^6$ cm^{-3}).

De telles conditions peuvent être réunies dans deux environnements (voir Figure 1-4) :

- Dans la phase pré-stellaire, c'est-à-dire dans le nuage moléculaire parent avant l'effondrement du cœur dense. On parle parfois d'origine *interstellaire*.
- Dans la phase de disque protoplanétaire (au cœur du disque car c'est là où le CO est gelé sur les grains). On parle parfois d'origine *nébulaire*.

On notera que l'emploi des termes *interstellaire* ou *nébulaire* peut être ambigu et problématique. L'utilisation du terme *interstellaire* doit être considérée avec prudence dans la mesure où les observations des rapports D/H *interstellaire* concernent les nuages moléculaires alors que l'essentiel du milieu interstellaire est le milieu diffus (voir section 1.1). D'autre part, l'essentiel du D/H des phases froides du milieu interstellaire (et du système solaire naissant) est porté par la molécule H_2 or sa valeur est, par principe similaire à celle de l'ISM local, c'est-à-dire d'un ordre de grandeur inférieure à celle des océans terrestres. Ainsi lorsque l'on trouve dans la littérature le terme de D/H *interstellaire* celui-ci fait en fait référence à un réservoir moléculaire très restreint présent dans le nuage de gaz dense et froid précédant de quelques millions d'années la formation stellaire. Ainsi le débat entre origine *interstellaire* ou *nébulaire* peut souvent se résumer à savoir si le précurseur de la MO s'est formé dans le (ou les) millions d'années précédant ou suivant l'effondrement gravitationnel de notre étoile.

Des études sur l'IOM extraite de différentes CCs ont mis en évidence de très forts enrichissements en D à l'échelle moléculaire (e.g. (Remusat et al. 2006), voir Figure 1-31). Le fait que les groupements moléculaires les plus enrichis en D soient ceux présentant les énergies de liaison les plus faibles suggère l'interaction de molécules pauvres en D avec un réservoir gazeux riche en D. Cette hypothèse suggère une deutération de la matière organique dans un environnement avec un gaz riche en D, cet environnement pouvant être le disque protoplanétaire. Il est donc possible que l'enrichissement en D ne provienne pas d'un héritage du cœur dense moléculaire mais d'un mélange avec un réservoir riche en D situé dans les régions profondes de la partie externe du disque protoplanétaire (Remusat et al. 2006).

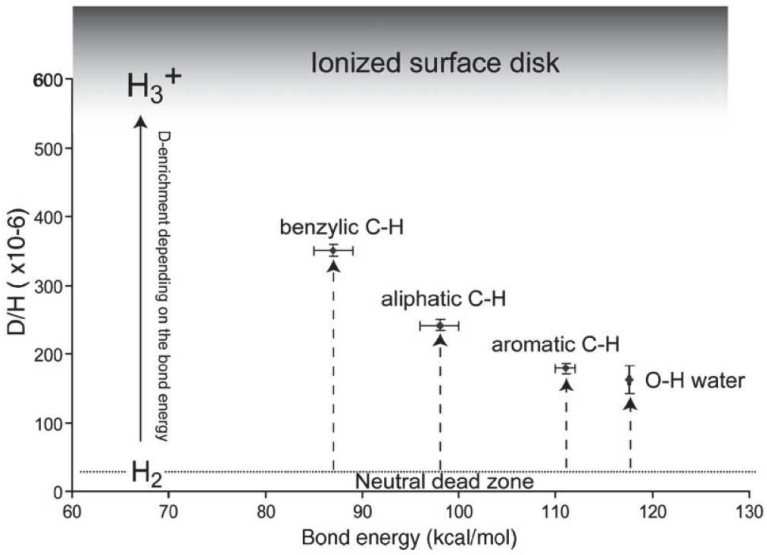


Figure 1-31. Rapport D/H de l'hydrogène benzylique, aliphatique et aromatique et de l'eau en fonction de l'énergie de liaison de la liaison C–H (O–H pour l'eau). Figure extraite de (Remusat et al. 2006).

Chapitre 2

2. Analyses multi-techniques des UCAMMs 40

2.1. Tri des filtres et fragments de pré-analyse 40

2.2. Microscopie électronique à balayage des fragments de pré-analyse 41

2.3. Identification des UCAMMs 43

2.4. Préparation des UCAMMs pour les analyses IR et NanoSIMS 50

2.5. Analyses MEB/EDX des UCAMMs sur lame d'or et/ou cellule diamant 51

2.6. Analyses des élémentaires des UCAMMs à la microsonde électronique 66

2.7. Analyses des UCAMMs en spectroscopie Infra-Rouge (IR) 66

2.8. Conclusion 71

2. Analyses multi-techniques des UCAMMs

Après le tri des filtres rapportés d'Antarctique, les micrométéorites sont pré-analysées au microscope électronique à balayage (MEB) pour identifier parmi elles des micrométéorites présentant de fortes quantités de carbone. Une analyse plus fine des candidates UCAMMs en microspectroscopie Infra-Rouge (IR) et en spectroscopie Raman permet d'identifier le type de liaisons carbonées (aromatiques ou aliphatiques) au sein de la particule et le degré d'organisation de la matière organique (MO) (bandes D et G). Ces informations sont utiles pour vérifier si ces candidates sont effectivement des UCAMMs. Les techniques complémentaires sont: la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microanalyse X (EDX ou WDX) pour la composition chimique, la microsonde électronique (SX100) pour la composition élémentaire, la microscopie électronique à transmission (MET) pour la structure de la MO et son association avec les minéraux à très fine échelle, enfin la microsonde ionique (NanoSIMS) pour la composition isotopique des différentes phases (voir chapitre 5). La Figure 2-1 résume les différentes techniques généralement utilisées sur les UCAMMs.

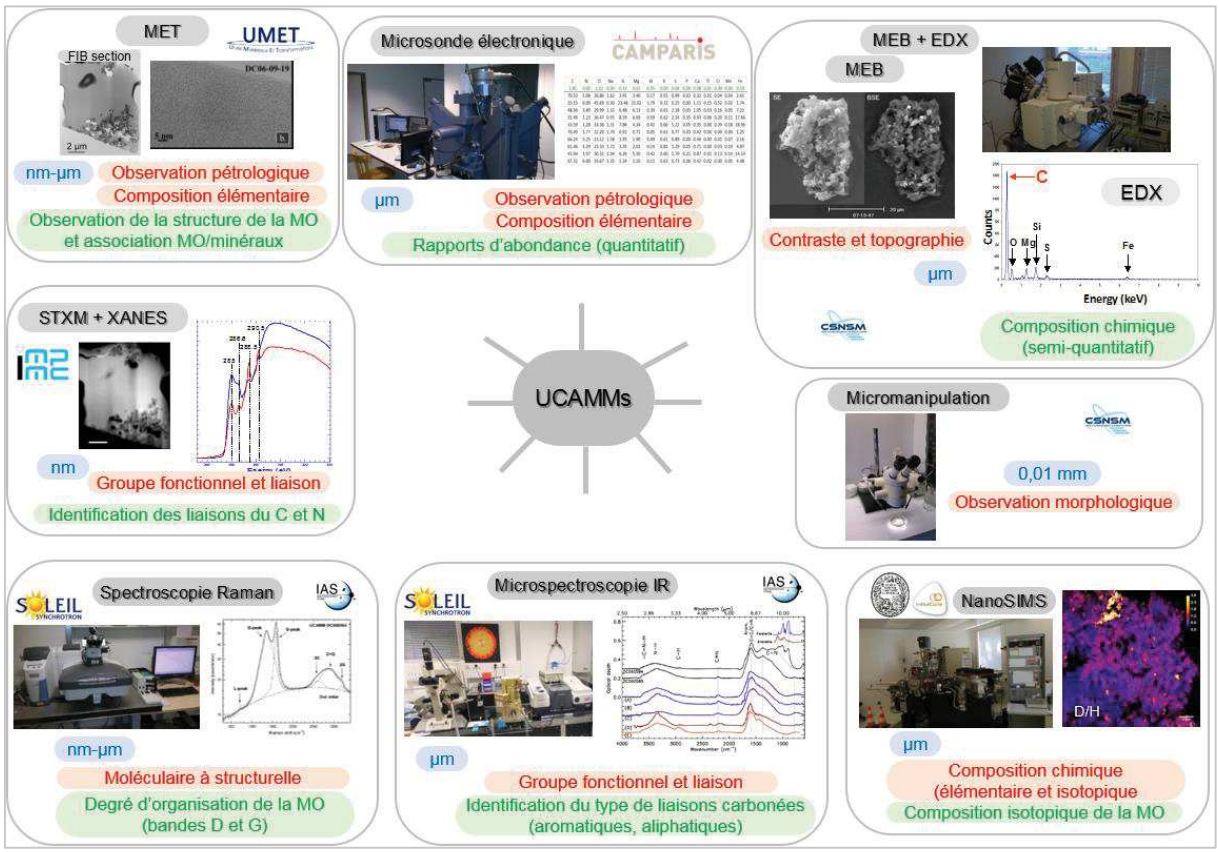


Figure 2-1. Diagramme des différentes techniques utilisées pour analyser les UCAMMs.

2.1. Tri des filtres et fragments de pré-analyse

Les filtres[3] contenant les poussières collectées en Antarctique sont rapportés au laboratoire pour être triés dans une salle blanche[4]. Pour être isolés des pollutions terrestres présentes dans les filtres, les particules présumées extraterrestres sont extraites manuellement (une à une) des filtres sous un microscope binoculaire à l'aide d'un pinceau à poils blancs en nylon humidifié.

[3] Filtres en nylon d'ouverture 30 µm.
[4] La salle blanche du CSNSM est de classe 10 000, et de classe 100 sous la hotte à flux laminaire.

Chaque particule est placée dans une alvéole d'une lame de verre[5]. Les lames sont numérotées (par exemple, L15-01 : première lame de l'année 2015). Chaque particule est photographiée, caractérisée par sa taille (grand axe et petit axe), sa couleur, sa friabilité, son magnétisme, etc. Elle est ensuite fragmentée à l'aide d'une pointe de scalpel afin de pouvoir réaliser différentes analyses sur différents fragments. Afin de réaliser une première caractérisation du grain, le plus petit fragment est placé sur un stub (rondelle d'aluminium de 2,5 cm de diamètre) recouvert d'une pastille autocollante double-face conductrice. C'est le fragment de pré-analyse. Les fragments sur le stub sont numérotés (par exemple, ST08-33-21; ST : stub, 08 : année où le stub a été préparé, 33 : numéro du stub préparé dans l'année, 21 : position du fragment sur le stub). Les correspondances entre les fragments du même grain ainsi que leurs paramètres (dimensions, couleur, magnétisme, friabilité, fonte d'origine, etc.) sont répertoriées dans une base de données (en cours de mise en place sur le site web du CSNSM).

2.2. Microscopie électronique à balayage des fragments de pré-analyse

Pour déterminer si les particules sont des « candidates UCAMMs », on analyse leur texture et leur composition chimique au microscope électronique à balayage (MEB) avec EDX (spectroscopie de rayons X dispersive en énergie) au CSNSM (LEO 1530, canon à effet de champ).

Le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons avec des énergies de quelques dizaines de keV. Pour observer les échantillons au MEB, il est nécessaire que leur surface soit conductrice, les stubs sont donc métallisés au carbone. Le principe du MEB repose sur les interactions entre les électrons du faisceau primaire et les électrons des atomes de l'échantillon. Ces interactions conduisent à une émission électronique secondaire de faible énergie (de l'ordre de 10 eV) constituée d'électrons arrachés aux atomes de la surface de l'échantillon, une émission électronique rétrodiffusée de forte énergie (de l'ordre de 15 keV) constituée d'électrons primaires qui ressortent de l'échantillon après avoir interagi avec les noyaux des atomes de la profondeur de l'échantillon, et une émission de photons X obtenue par la désexcitation de l'atome[6]. La détection des électrons secondaires (SE, pour *Secondary Electron*) donne une image de la topographie de surface de l'échantillon (voir Figure 2-2, image de gauche). La détection des électrons rétrodiffusés (BSE, pour *Back Scattered Electron*) donne une image du contraste chimique[7] des éléments en profondeur de l'échantillon (voir Figure 2-2, image de droite).

La microanalyse par spectroscopie de rayons X dispersive en énergie (EDX, pour *Energy Dispersive X-rays spectroscopy*) peut être couplée au MEB. Elle permet de caractériser semi-quantativement la composition chimique globale d'un échantillon, par l'obtention d'un spectre et de cartographies des éléments présents dans l'échantillon. Le spectre EDX représente les pics en énergie caractéristiques des éléments chimiques présents dans la micrométéorite (voir Figure 2-3). Les cartographies EDX montrent la répartition des éléments chimiques identifiés dans la micrométéorite. Le MEB du CSNSM a été utilisé dans notre étude pour enregistrer des images en électrons secondaires (images en SE) et rétrodiffusées (images en BSE), et des spectres et cartographies EDX. L'énergie des électrons du faisceau incident était de 15 keV pour nos analyses. Les UCAMMs sont caractérisées par une forte composante de matière organique (MO), visualisée par l'intense pic de C présent sur le spectre. C'est le premier critère utilisé pour sélectionner des candidates UCAMMs parmi les particules extraites des filtres.

---

[5] Depuis 2011, les particules sont stockées individuellement entre une lame de verre à une cavité et une lame de verre plate. Les particules précédemment extraites étaient stockées dans des plaques à 12 alvéoles (ex : PL07_04_11, 11ème alvéole de la 4ème plaque préparée en 2007).

[6] Sous l'action du faisceau incident, des électrons des atomes de l'échantillon passent sur des niveaux d'énergie plus élevée. La désexcitation de l'atome est le retour des électrons sur leurs niveaux d'origine.

[7] Le contraste chimique dépend du numéro atomique des atomes de l'échantillon : plus un atome est léger, plus il apparaît sombre sur l'image en BSE, et inversement, plus un atome est lourd, plus il apparait clair sur l'image en BSE.

La micrographie électronique en électrons rétrodiffusés d'un fragment de la micrométéorite ultracarbonée DC06_09_19 (voir Figure 2-2, image de droite) montre une forte abondance de matière carbonée (gris foncé) associée à des silicates chondritiques (matrice à grains fins), des sulfures de fer (inclusions blanches) et des carbonates de calcium.

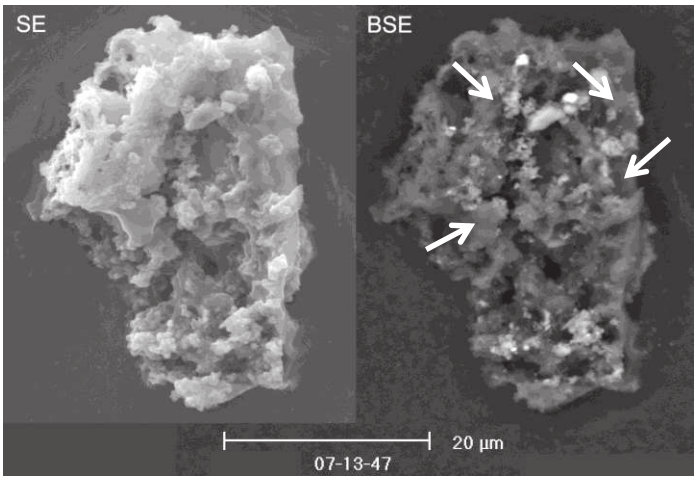


Figure 2-2. Fragment de la micrométéorite ultracarbonée DC06-09-119 (taille initiale : ~ 100 × 250 µm). À gauche: micrographie électronique en électrons secondaires (SE), montrant une grande porosité et une granulométrie fine. À droite : micrographie électronique en électrons rétrodiffusés (BSE), montrant que le poids moléculaire moyen de la micrométéorite est proche de celui du scotch de carbone l'entourant (la matière carbonée est indiquée par les flèches blanches). Les phases plus claires sont des silicates et des sulfures de fer.

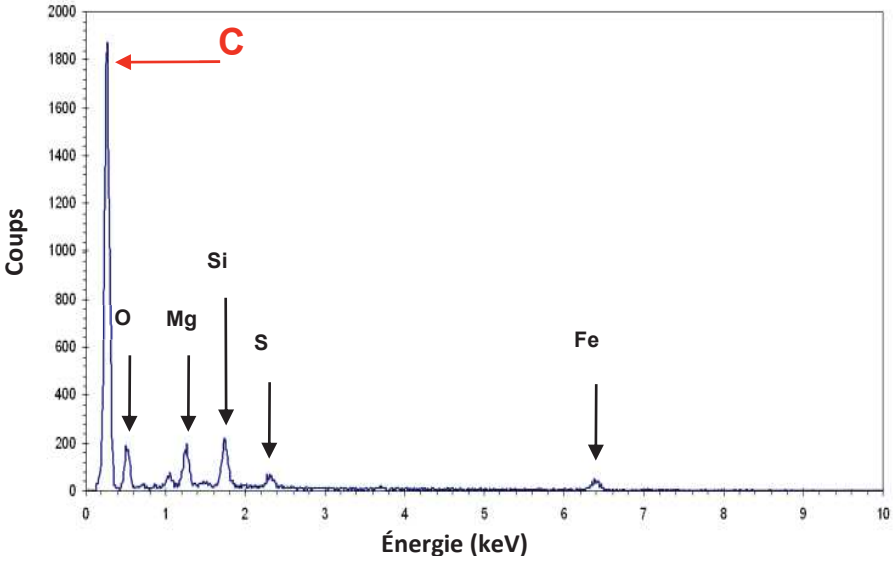


Figure 2-3. Spectre EDX de la micrométéorite ultracarbonée DC06-09-119 montrant les pics caractéristiques de C, O, Mg, Si, S et Fe. Le pic du carbone est majoritaire.

2.3. Identification des UCAMMs

À ce jour, onze UCAMMs de la collection CONCORDIA ont été identifiées et analysées par différentes techniques d'analyse. La Table 2-1 et la Table 2-2 résument respectivement l'ensemble des préparations et analyses effectuées sur les UCAMMs actuelles de la collection CONCORDIA.

Nom de la particule	Nom réduit	Nom de la plaque/lame	Grand axe (µm)	Petit axe (µm)	Nom du stub	Nbre de fragments
DC06_05_65	DC65	PL08_09_5	44	33	ST08_31_17	> 10
DC06_05_94	DC94	PL08_11_10	66	53	ST08_33_21	> 20
DC06_07_18	DC18	PL09_02_6	87	53	ST09_02_1&21	> 5
DC06_07_41	DC41	PL09_04_5	200	80	ST09_02_26	> 18
DC06_09_19	DC19	PL07_01B_7	79	50	ST07_07_14	2
DC06_09_45	DC45	PL07_02A_9	83	42	ST07_08_06	2
DC06_09_119	DC119	PL07_04A_11	275	108	ST07_13_47	2
DC06_04_43	DC43	PL08_15_7	28	24	ST08_36_19	6
DC06_11_649	DC649	L11-121	52	37	ST11-33-11	?
DC02-09-40	#40	04_06_01A	46	75	ST04-24-22	Non frag.
DC02-09-41	#41	04_06_01B	42	61	ST04-24-23	Non frag.

Table 2-1. Tableau récapitulatif des préparations effectuées sur les fragments de pré-analyse des onze UCAMMs identifiées à ce jour. Les tailles initiales des particules sont indiquées, ainsi que le nombre total de fragments de chaque particule.

Nom réduit	Section Polie	Lame FIB	Section UM	Lame d'Or	Cellule Diamant	MEB+ EDX	MET	µ-sonde e^-	IR	Raman	Nano-SIMS
DC65		X			X	X	X	X[c]	X	X	X[c]
DC94				X	X	X		X	X	X	X[c]
DC18		X		X	X	X	X	X	X	X	
DC41		X	X		X	X		X	X	X	
DC19	X*		X	X	X	X	X[b]		X	X	X[a,d]
DC45	X		X			X	X[b]				
DC119	X			X	X	X			X	X	X[a]
DC43		X	X		X	X			X	X	
DC649					X	X			X	X	
#40						X					
#41			X			X	X[b]				

Table 2-2. Tableau récapitulatif des différentes préparations et analyses effectuées sur les onze UCAMMs identifiées. Les tailles initiales des particules sont indiquées. *particule perdue lors du polissage. UM pour ultra-microtome. [a](Duprat et al. 2010), [b](Dobrică et al. 2012), [c](Dartois et al. 2013), [d]isotopes de l'oxygène dans les GEMS (non publié).

Analyses MEB des fragments de pré-analyses des UCAMMs :

Les images MEB (en SE et BSE) ainsi que les spectres EDX des fragments de pré-analyse (montés sur des stubs) des différentes UCAMMs sont présentées des Figures 2-4 à 2-14.

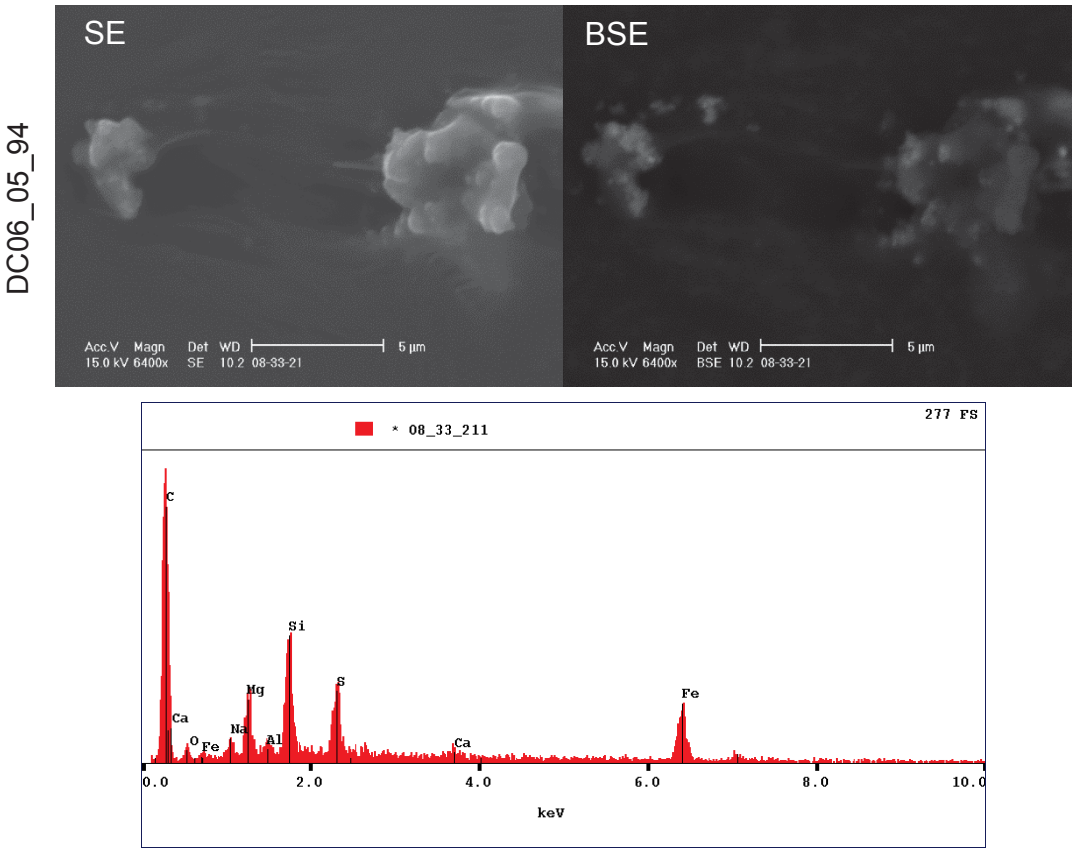


Figure 2-4. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_05_94 (DC94), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

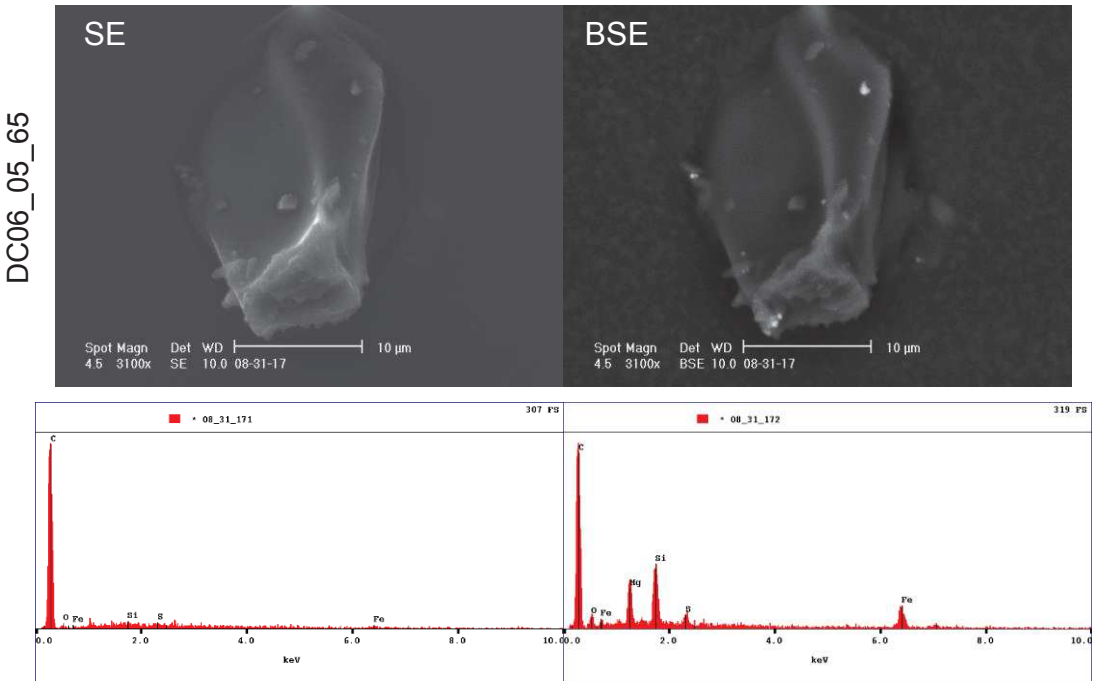


Figure 2-5. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_05_65 (DC65), et spectres EDX dans une zone sans minéraux (à gauche) et avec minéraux (à droite).

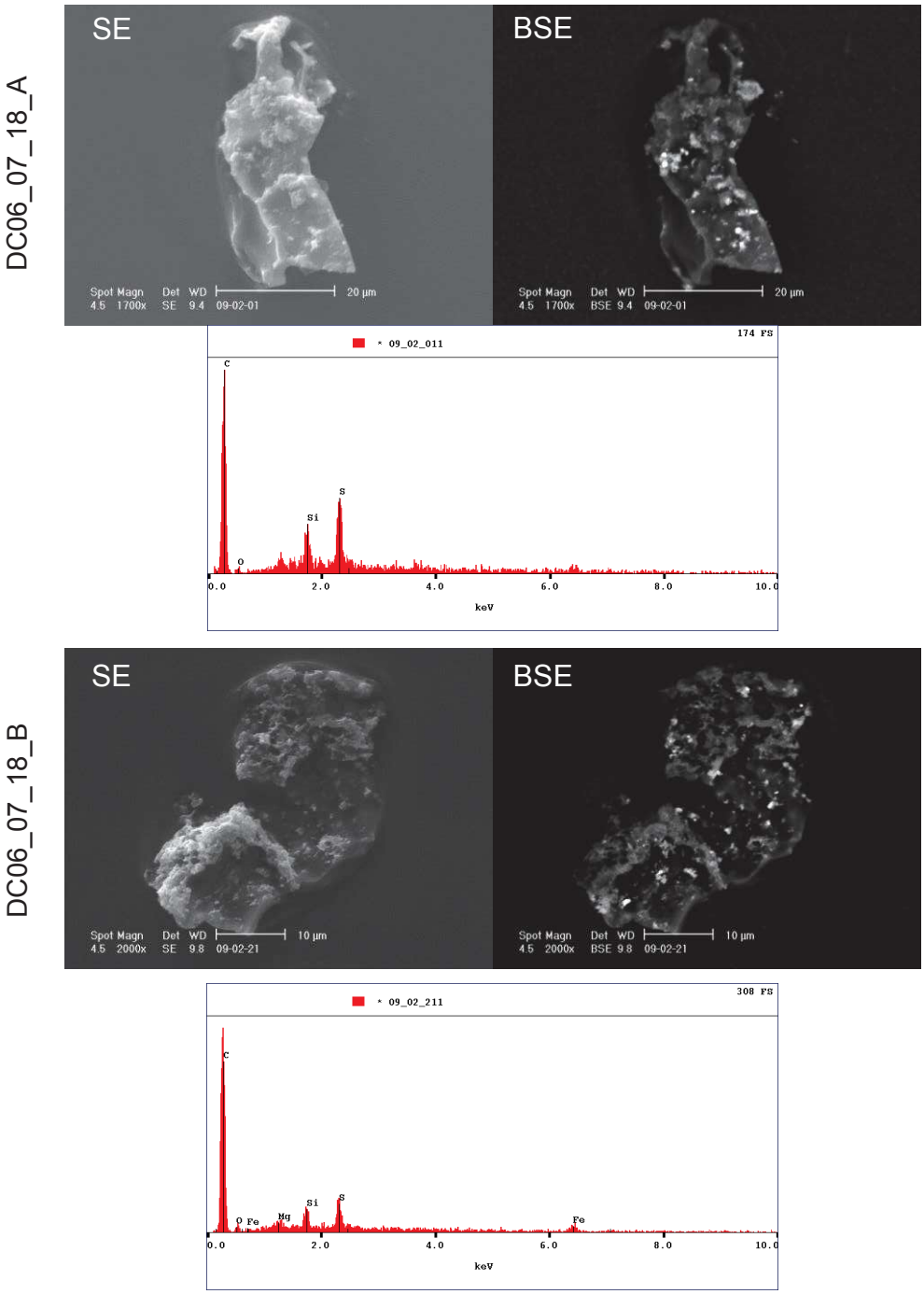


Figure 2-6. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) de deux fragments[8] de DC06_07_18 (DC18), et spectres EDX correspondant à la composition globale des fragments.

[8] Deux fragments de la même particule ont été montés sur le stub.

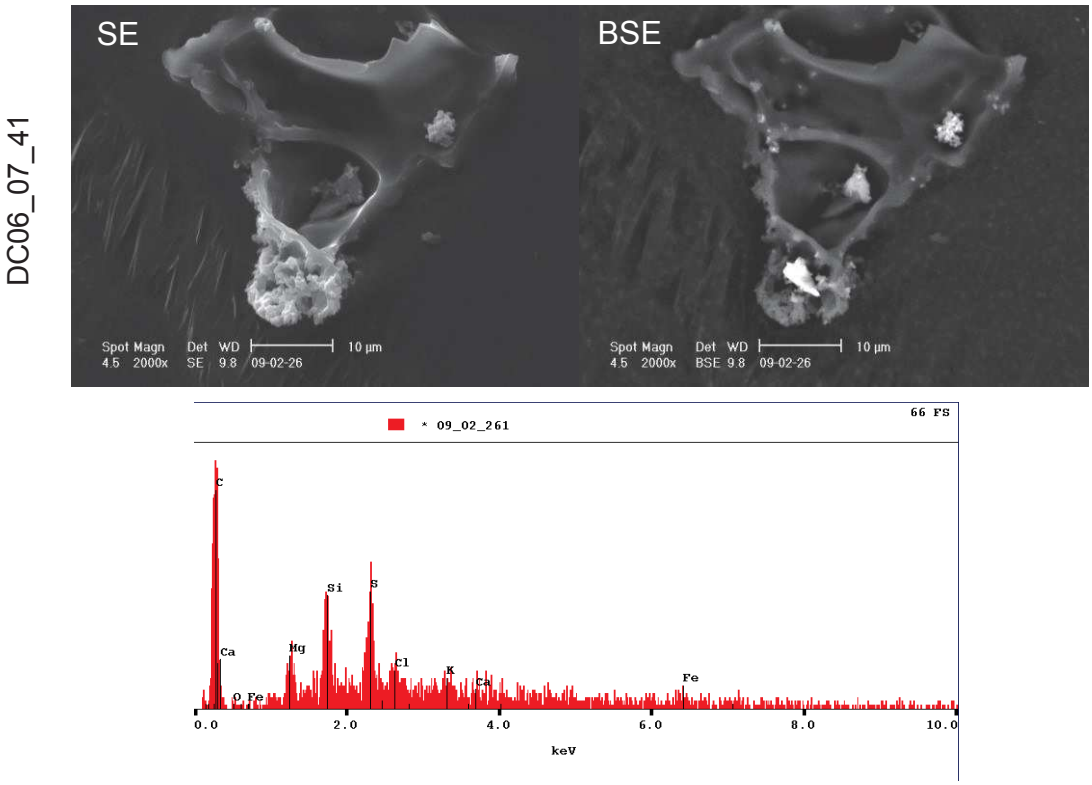


Figure 2-7. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_07_41 (DC41), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

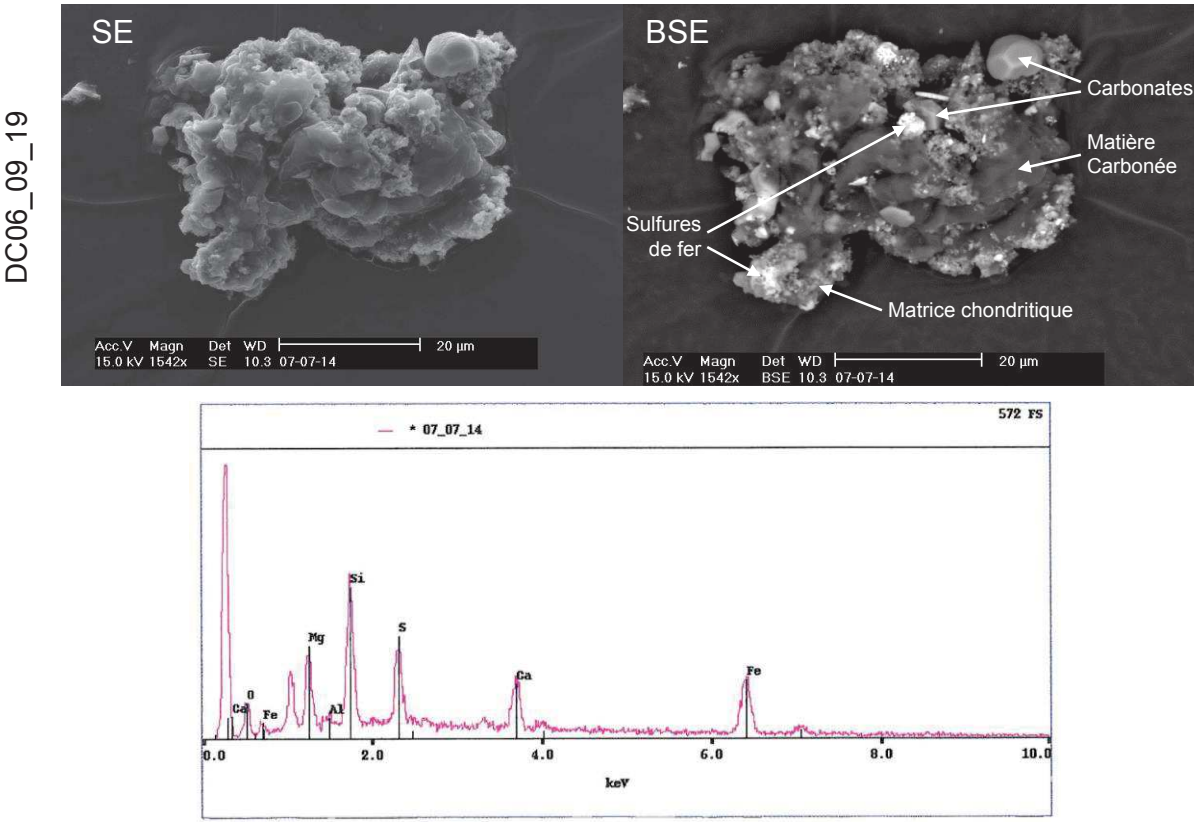


Figure 2-8. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_09_19 (DC19), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

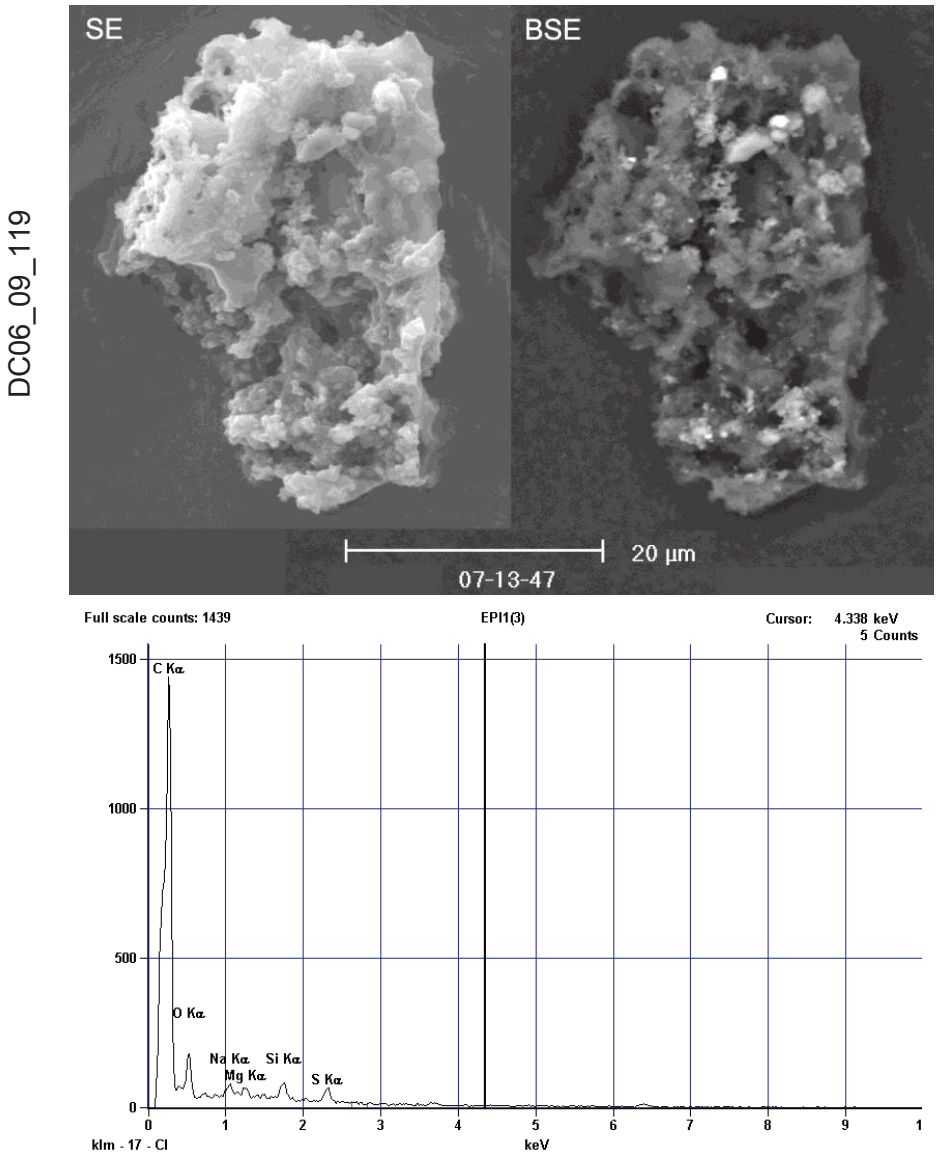
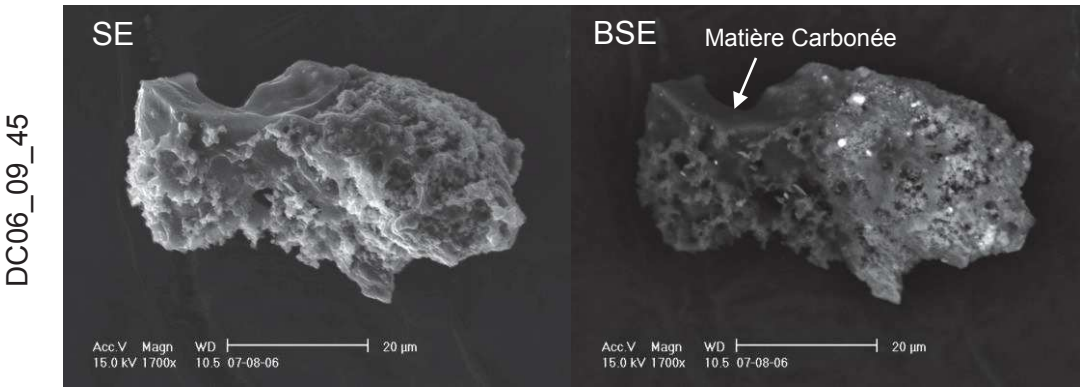


Figure 2-9. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_09_119 (DC119), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.



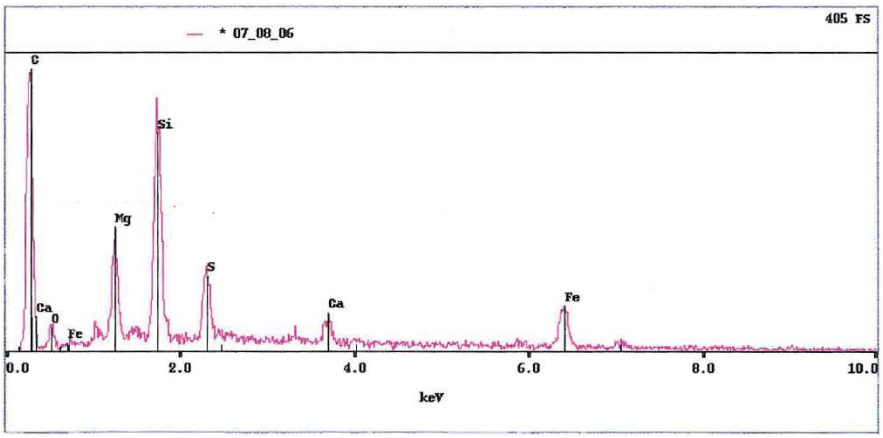


Figure 2-10. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_09_45 (DC45), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

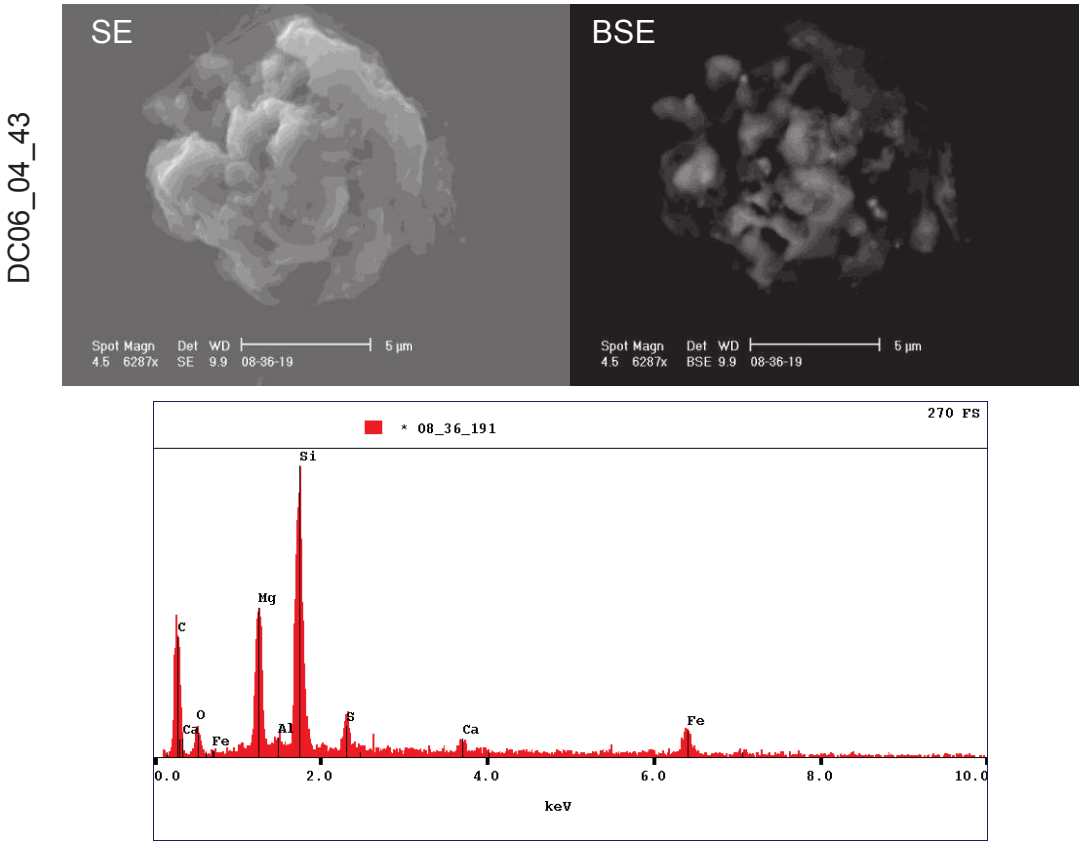


Figure 2-11. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_04_43 (DC43), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

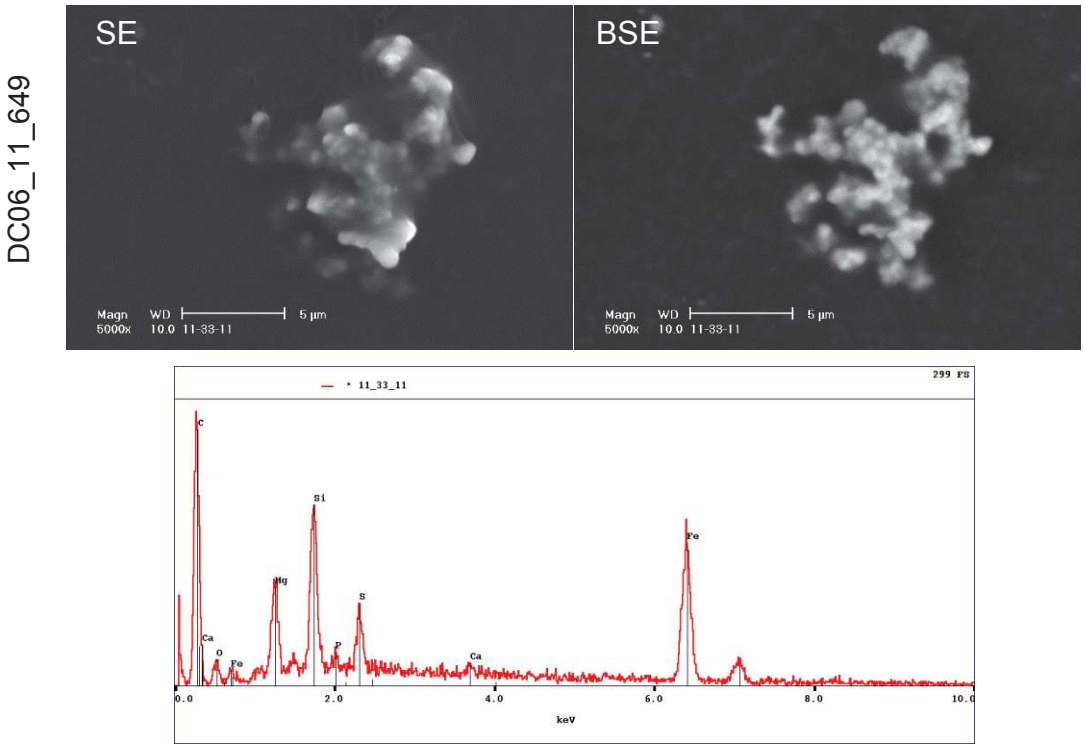


Figure 2-12. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_11_649 (DC649), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

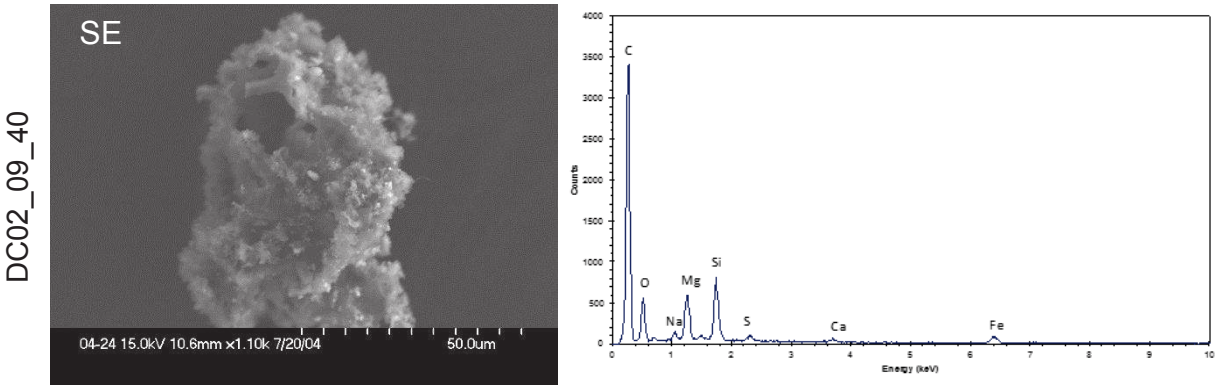


Figure 2-13. Image SE d'un fragment de DC02_09_40 (#40), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

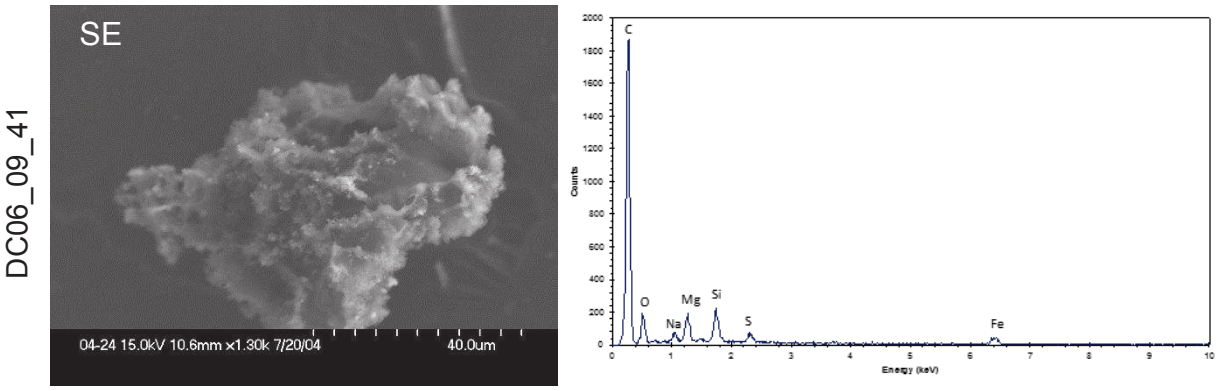


Figure 2-14. Image SE d'un fragment de DC02_09_41 (#41), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment.

Après leur pré-analyse au MEB, d'autres fragments de ces candidates UCAMMs sont préparés pour des analyses supplémentaires, comme l'analyse EDX, la microsonde électronique, l'IR, le Raman, le NanoSIMS, etc. Pour ces analyses, les fragments sont écrasés sur une lame d'or (LO) et/ou une cellule diamant. Dans la partie 2.5, nous résumons, particule par particule, les images MEB et les analyses EDX (spectres et cartes EDX) réalisées.

2.4. Préparation des UCAMMs pour les analyses IR et NanoSIMS

Une cellule de compression commerciale (Diamond ''EXpress'') (voir Figure 2-15) utilisée en micro-spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR spectroscopy), faite de deux fenêtres de diamant de type II synthétiques de 1,6 mm de diamètre, a été utilisée pour écraser à chaque fois un fragment d'UCAMM. Cette technique a été développée dans le cadre de l'analyse de 2 UCAMMs sur la ligne SMIS du synchrotron SOLEIL dans le cadre de la collaboration IAS-CSNSM avant le début de cette thèse (Dartois et al. 2013). La cellule a été modifiée pour introduire un joint d'étanchéité et deux ports d'entrée pour évacuer la cellule à basse pression (typiquement de $<10^{-4}$ mbar) pour éliminer la majeure partie de l'eau potentiellement adsorbée en surface. La cellule a ensuite été remplie avec de l'argon pour éviter l'effet de pression sur les spectres IR. Pour des spectres IR détaillés, la cellule a été ouverte sous l'environnement sec du microscope.

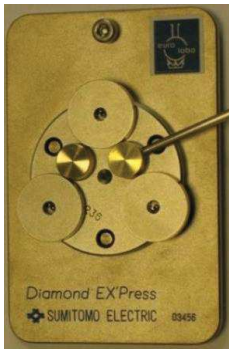


Figure 2-15. Photo de l'extérieur d'une cellule diamant ''EXpress'' modifiée pour mise sous vide (~ 10^{-4} mbar).

Un porte-échantillon spécifique a été conçu et fabriqué en 2013 pour tenir les sous-parties de la cellule diamant et réaliser les analyses NanoSIMS sur les mêmes échantillons que ceux analysés par IR. Avant cette date, pour les analyses NanoSIMS les fragments d'UCAMMs étaient déposés puis écrasés avec une micropresse dans une feuille d'or (collée sur un support en inox de 1 cm de diamètre) et métallisé à l'or (épaisseur de ~ 30 nm).

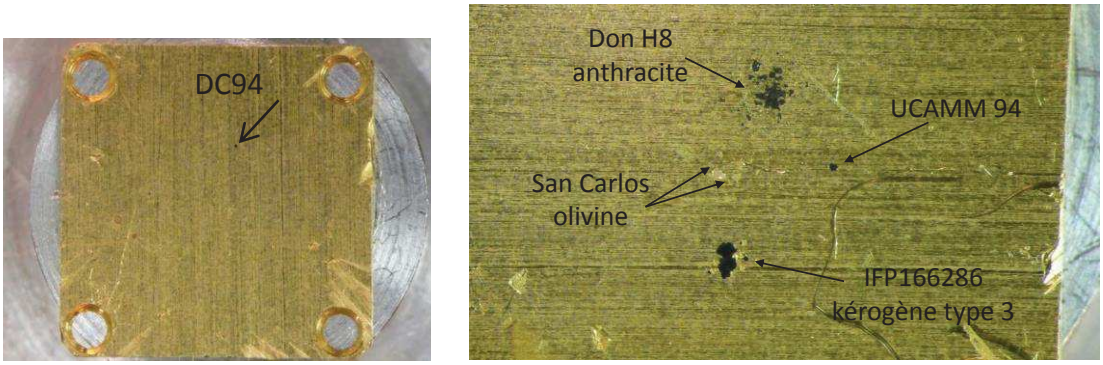


Figure 2-16. À gauche, le fragment DC94 seul écrasé sur une lame d'or. À droite, le fragment DC94 et les échantillons standards tels que DonH8 écrasés sur cette même lame d'or (image zoomée).

Sur chaque feuille d'or, le fragment de micrométéorite est entouré par des standards utilisés pour corriger le fractionnement de masse instrumental du NanoSIMS comme : un kérogène de type III, une anthracite (Don H8), l'IOM de GRO et l'IOM d'Orgueil (par exemple pour la DC94, voir Figure 2-16). La photo du porte-échantillon sur lequel se trouve le fragment DC94 écrasé sur une feuille d'or est visible sur la Figure 1-5 du chapitre 4.

2.5. Analyses MEB/EDX des UCAMMs sur lame d'or et/ou cellule diamant

La particule DC06_05_94 :

Cette particule est le principal objet d'étude de cette thèse. Deux fragments en ont été prélevés. Le premier a été monté sur une cellule diamant pour effectuer les analyses infrarouge (voir partie 2.7). La taille du fragment après écrasement sur la cellule diamant est de ~ 70 × 70 μm^2. Ce fragment a été analysé au MEB/EDX, le spectre global est montré en Figure 2-17 et les cartographies élémentaires en O, Mg, Si, S, et Fe sont montrées en Figure 1-18. Le second a été monté sur une lame d'or et a été analysé au NanoSIMS dans le cadre de cette thèse (voir chapitre 5). La taille du fragment après écrasement sur la lame d'or (LO_DC94) est égale à ~ 125 × 135 μm^2. La Figure 2-18 montre le spectre EDX global de ce fragment et la Figure 2-20 montre les cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S et Fe de ce fragment.

On constate sur les cartes élémentaires du fragment écrasé sur la cellule diamant et du fragment écrasé sur la lame d'or la présence de nombreux minéraux (voir cartes Si et Mg), ainsi que de petits sulfures de Fer (voir cartes S et Fe) sur les Figure 2-19 et Figure 3-20, qui suggèrent que la particule avait une répartition globalement homogène de matière carbonée et de minéraux, ce qui n'est pas le cas de la particule DC45 (voir Figure 2-10), où l'on voit sur l'image BSE que la partie gauche du grain est constituée de matière organique, alors que la partie droite est de nature pierreuse.

Le spectre global de la particule est typique d'une UCAMM riche en minéraux et montre le triplet Mg, Al, Si (où Al est minoritaire), la présence de soufre et fer avec un peu de Ni et Ca. La très forte teneur en carbone du spectre réalisé sur la fenêtre diamant doit être à considérer avec prudence dans la mesure où l'échantillon était déjà écrasé à une épaisseur de quelques microns et présente de nombreux interstices entre les grains, ainsi une large partie du pic de Carbone provient vraisemblablement de la contribution de la fenêtre diamant elle-même. Si les fragments montés sur la lame d'or et sur la cellule diamant montrent des caractéristiques globalement similaires, leur analyse à plus fine échelle fait apparaître de fortes hétérogénéités.

On voit sur l'image en Carbone de la Figure 2-20 apparaître des zones nettement plus riches en carbone que d'autres. La MO de ces zones présente une structure différente. Alors que sur l'ensemble du grain la matière carbonée a une structure morcelée à grains assez fins (typiquement entre 2 et 3 microns), dans les zones les plus riches en carbone, la MO se présente sous forme de larges plaquettes de tailles comprises entre 5 et 10 microns. Nous reviendrons sur les caractéristiques élémentaires et isotopiques de ces structures aux chapitres 5 et 6.

On constate sur les images en O, Mg et Si de la Figure 2-20 que cette particule présente aussi des zones avec de plus fortes teneurs en minéraux (silicates et sulfures de fer). En particulier une zone en haut à gauche du grain (indiquée en pointillés) apparaît riche en O, Mg et Si et significativement plus pauvre en C (voir Figure 2-20 et Figure 2-21). Cette zone est caractérisée par une texture à grains fins (avec des tailles caractéristiques de l'ordre du micron). Les données SIMS de cette zone seront discutées en détails au chapitre 5. L'orientation des images NanoSIMS présentées dans le chapitre 5 est inversée par rapport à celle des images MEB.

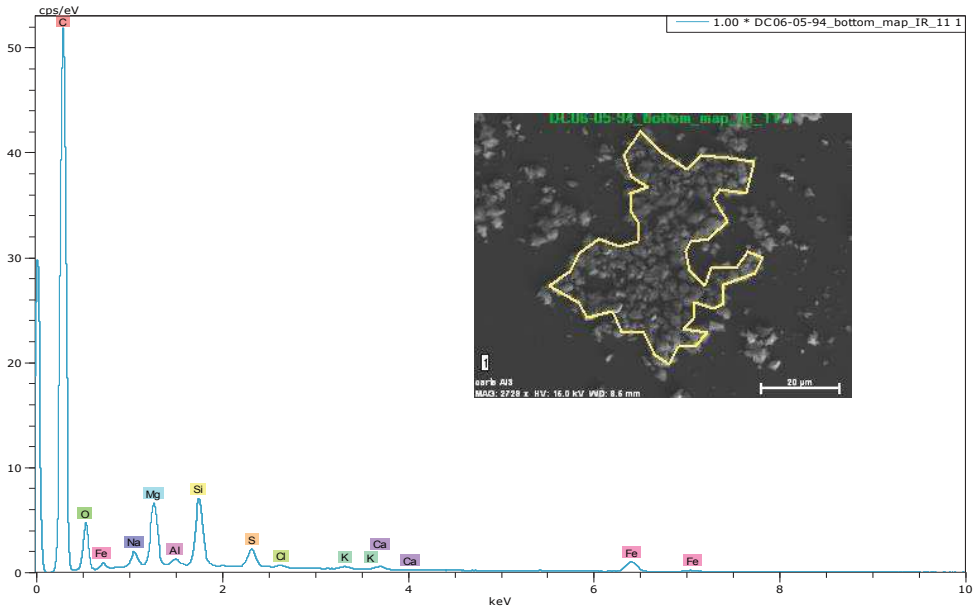


Figure 2-17. Spectre EDX du fragment DC94 écrasé sur la cellule diamant (ø #3_bottom). La zone en jaune sur l'image SE définie la zone sur laquelle a été enregistré ce spectre.

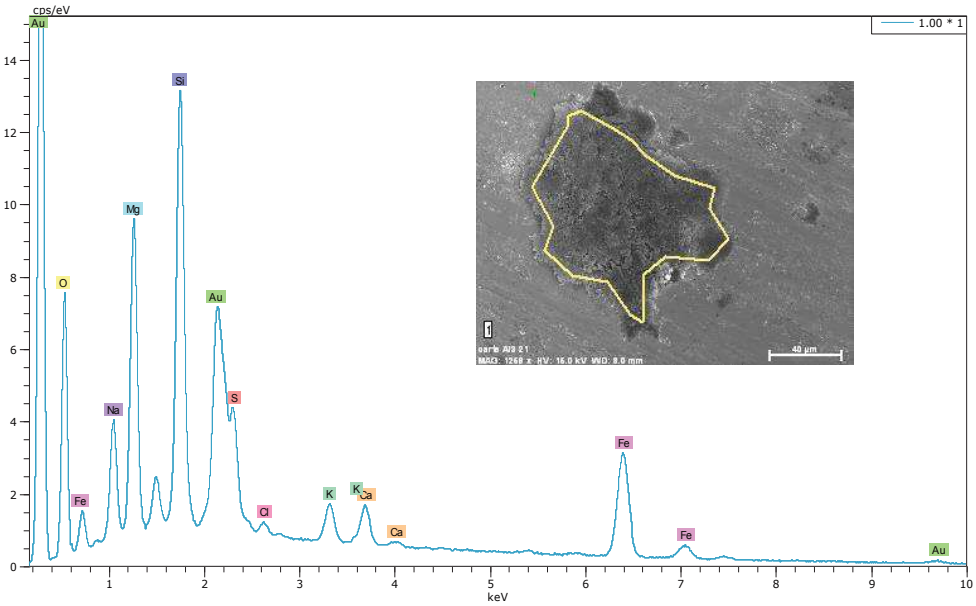


Figure 2-18. Spectre EDX du fragment de DC94 écrasé sur la lame d'or (LO_DC94).

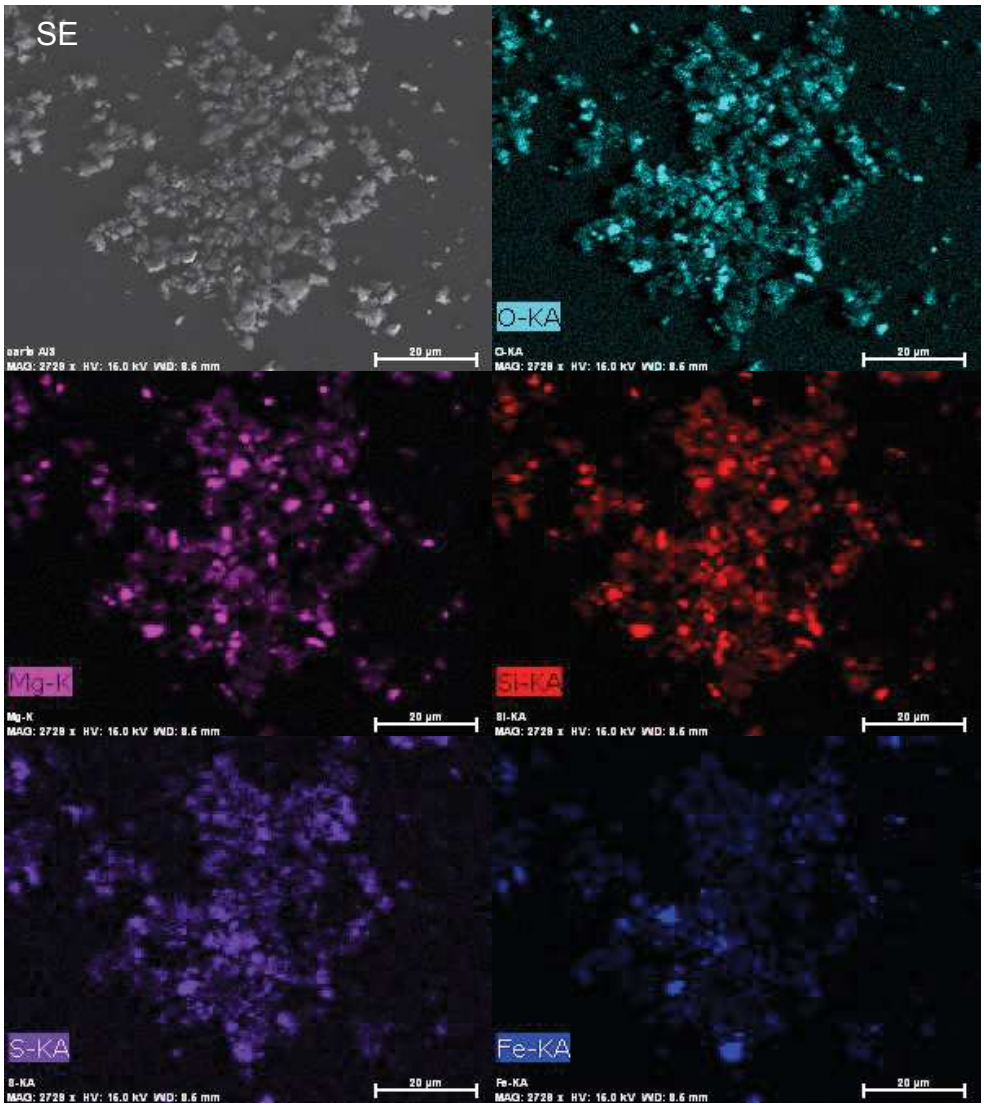


Figure 2-19. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC94 écrasé sur la cellule diamant (ø #3_bottom).

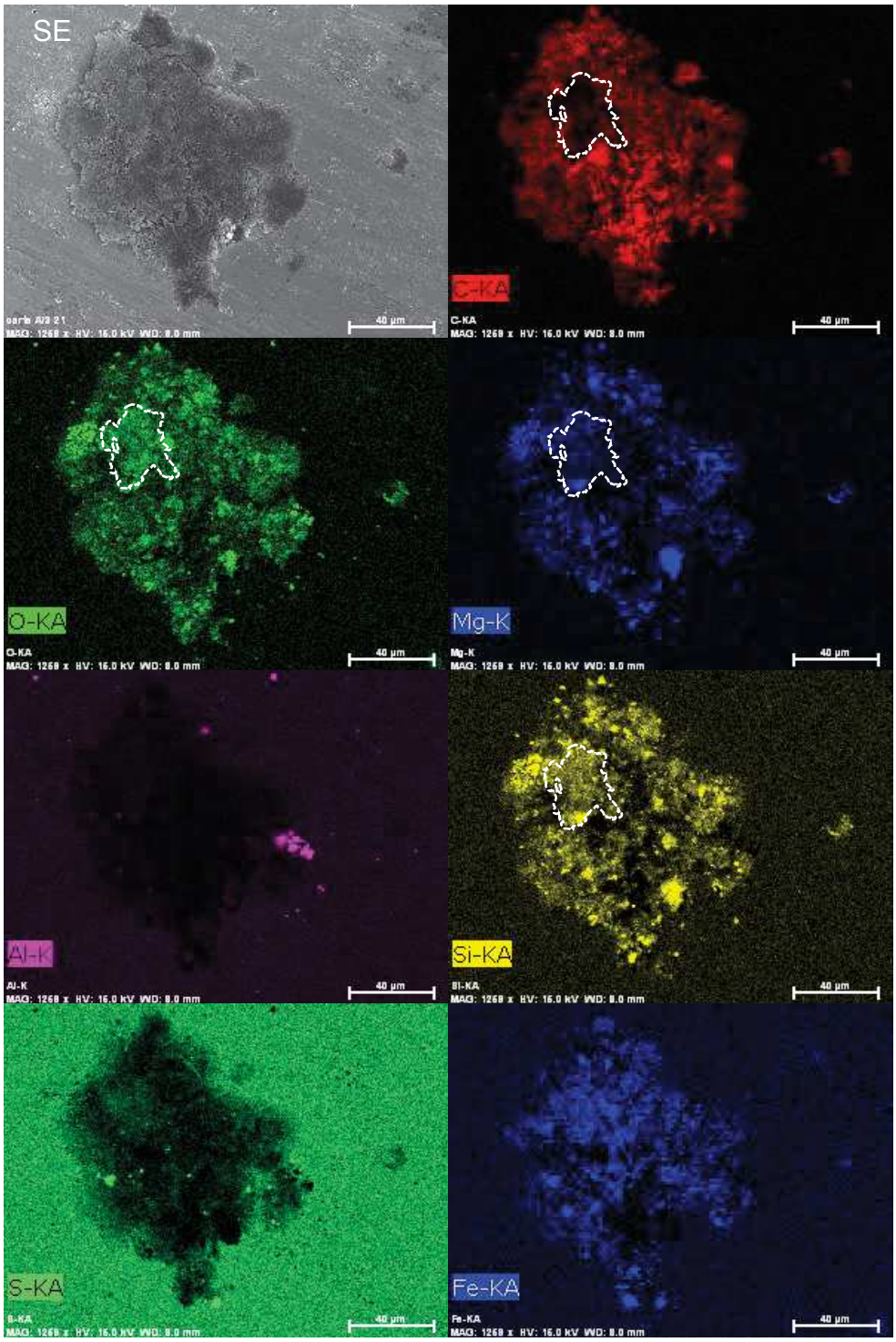


Figure 2-20. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S et Fe d'un fragment de DC94 écrasé sur la lame d'or (LO_DC94).

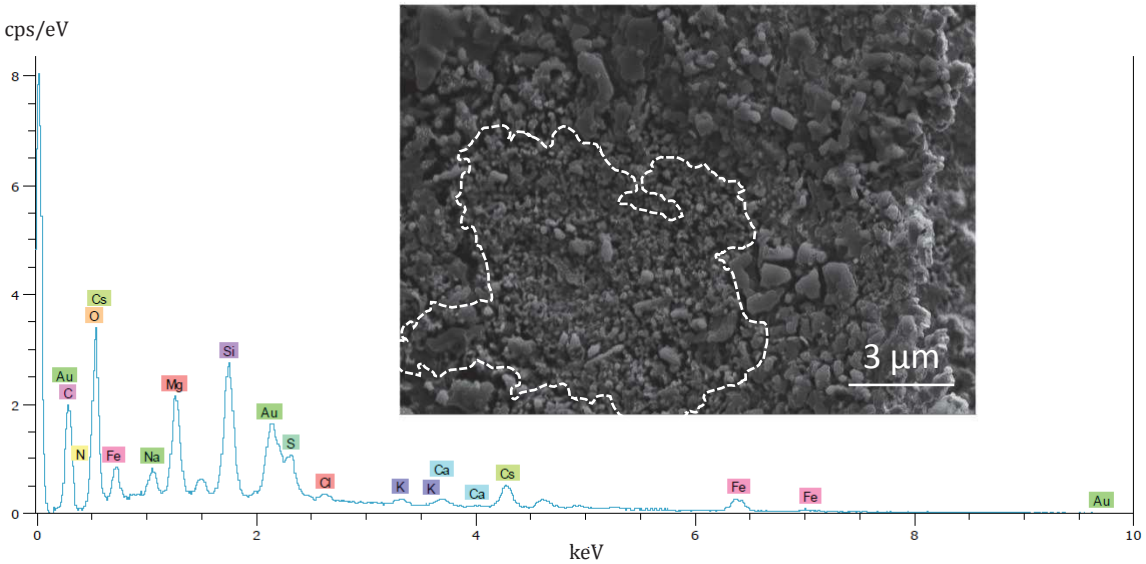


Figure 2-21. Spectre EDX de la zone riche en minéraux associée à une texture à grains fins.

La particule DC06_05_65 :

Un fragment de cette particule a été écrasé sur une cellule diamant. Il a fait l'objet d'une étude par Infra-Rouge (voir partie 2.7). Il a ensuite été analysé au NanoSIMS (voir chapitre 5). La taille du fragment DC65 après écrasement sur la cellule diamant est égale à ~ 25 × 50 µm^2 (voir Figure 2-22). La Figure 2-24 et la Figure 2-24 montrent les spectres EDX du fragment de DC65 sur la cellule diamant, et la Figure 2-25 montre l'image en SE et les cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC65 sur la cellule diamant.

Cette particule est typique d'une UCAMM pauvre en minéraux. Les cartes élémentaires révèlent quelques silicates et quelques sulfures épars (voir Figure 2-25). Sur le spectre global de cette particule le pic en Carbone est très intense. Bien que les analyses EDX effectuées au MEB ne soient que semi-quantitatives, elles confirment qualitativement la très forte teneur en MO de cette particule.

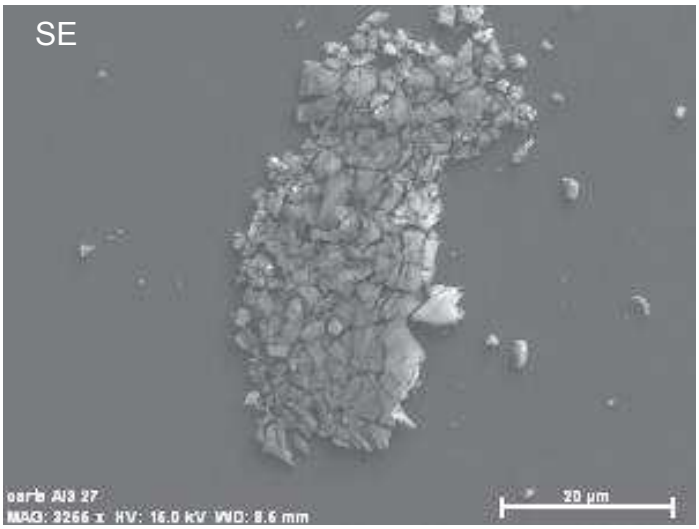


Figure 2-22. Image en SE du fragment de DC65 écrasé sur une cellule diamant (ø #5_bottom).

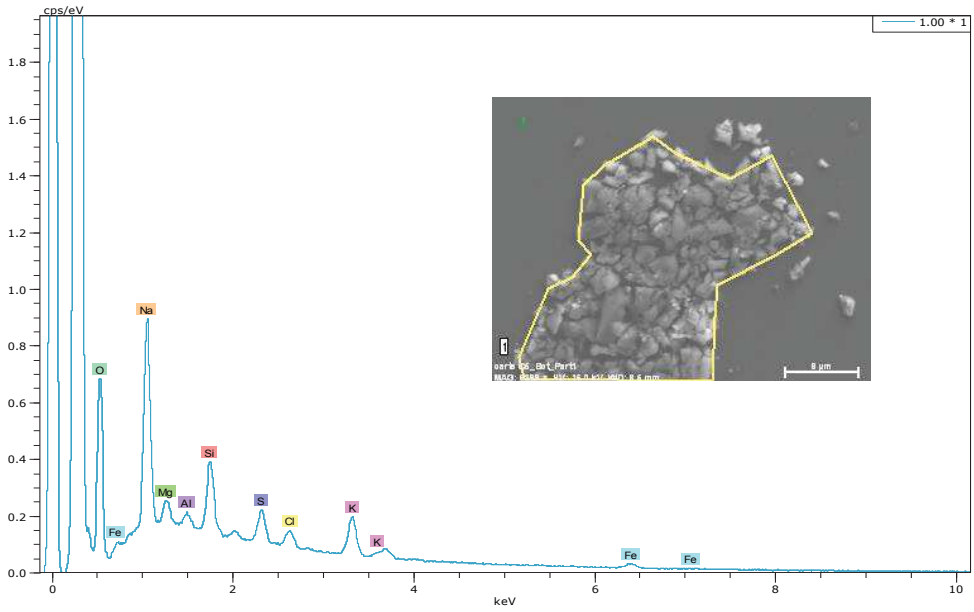


Figure 2-23. Spectre EDX de la partie supérieure du fragment de DC65 écrasé sur la cellule diamant (ɛ #5_bottom).

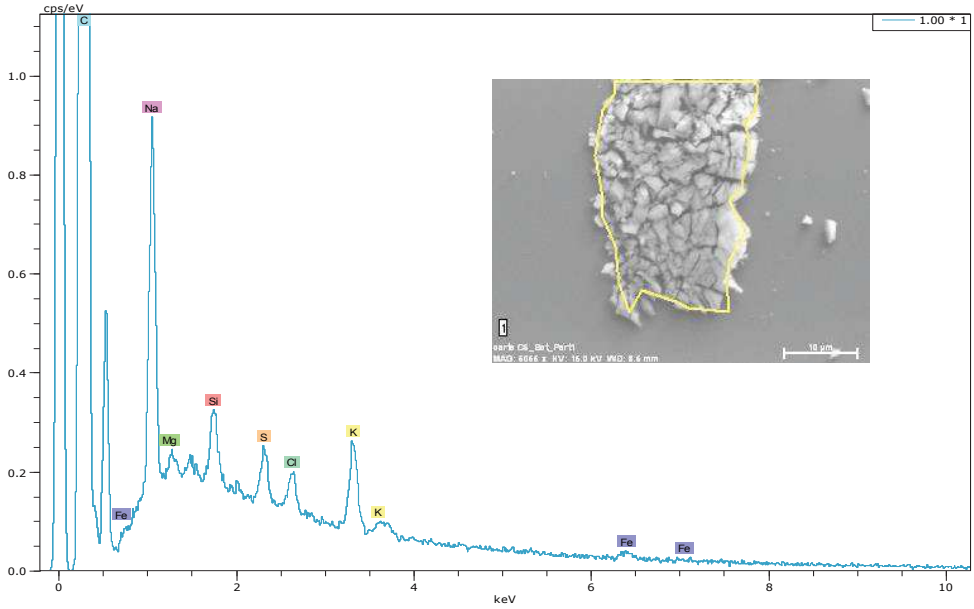


Figure 2-24. Spectre EDX de la partie inférieure du fragment de DC65 écrasé sur la cellule diamant (ɛ #5_bottom).

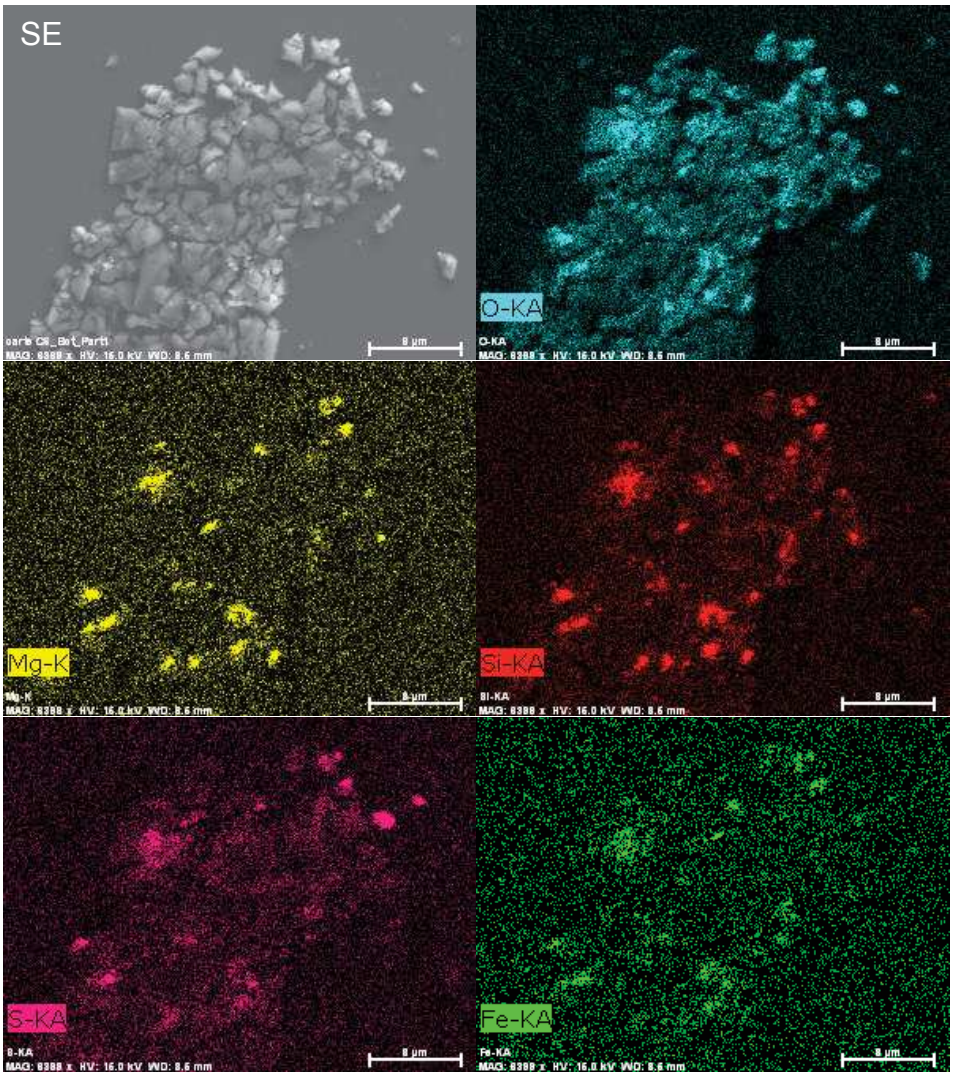


Figure 2-25. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC65 écrasé sur la cellule diamant (ø #5_bottom).

La particule DC06_09_19 :

Cette particule est la première UCAMM découverte dans la collection CONCORDIA. Un fragment de cette particule a été écrasé sur une lame d'or (voir Figure 2-26). Ses données élémentaires et isotopiques figurent dans (Duprat et al. 2010), sa morphologie à l'échelle du MET a été étudiée par (Dobrică 2011) et (Dobrică et al. 2012). Les spectres et cartographies EDX présentés en Figure 2-27, Figure 2-28, Figure 2-29 et Figure 2-30 ont été effectués en 2015.

Les images en BSE et élémentaires (Figure 2-29 et Figure 2-30) montrent la coexistence de phases riches en Ca (peut-être un carbonate) et de zones riches en minéraux. Dans cette particule, la MO et les minéraux occupent des surfaces relatives comparables (environ 45-55%). En supposant un rapport de 2 entre la densité de la MO et celles des minéraux, cela signifie que la matière carbonée représente environ 20-30 wt% de cette particule (Duprat et al. 2010).

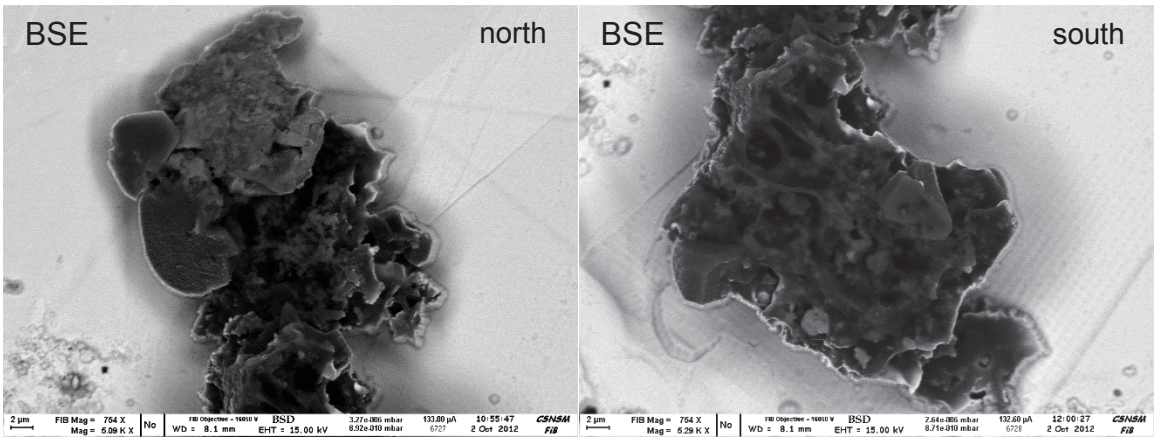


Figure 2-26. Images en BSE du fragment de la particule DC19 écrasé sur une lame d'or (LO_08-03). À gauche, le haut de ce fragment et à droite, le bas.

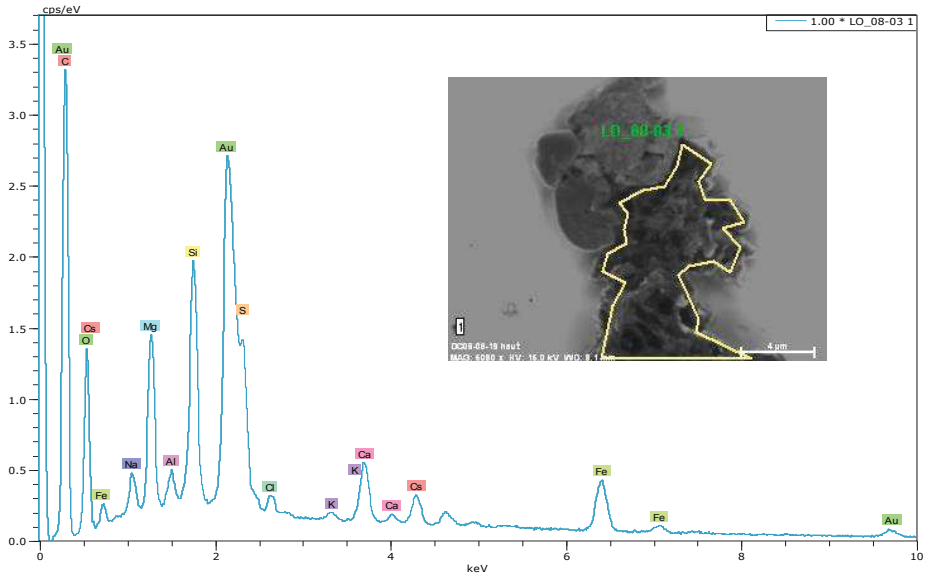


Figure 2-27. Spectre EDX du haut du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03.

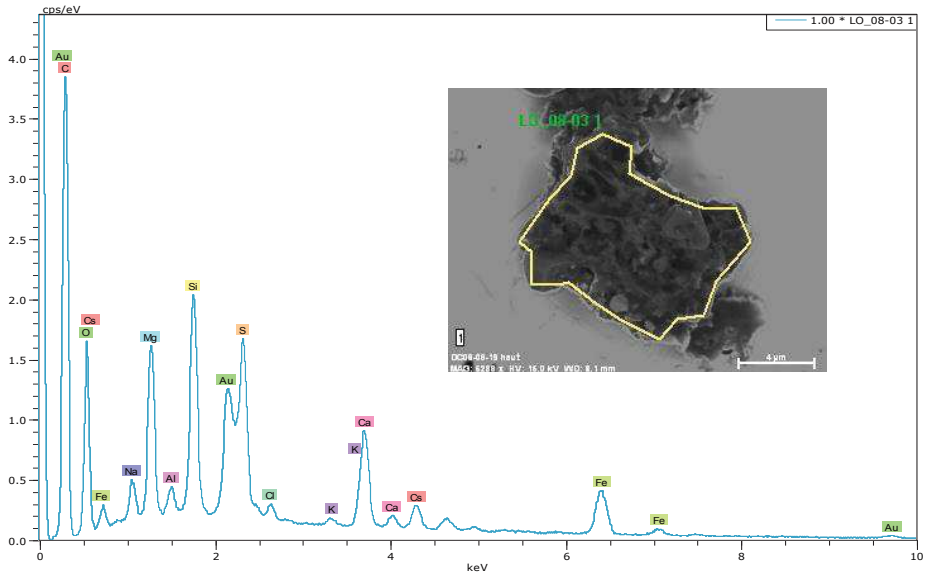


Figure 2-28. Spectre EDX du bas du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03.

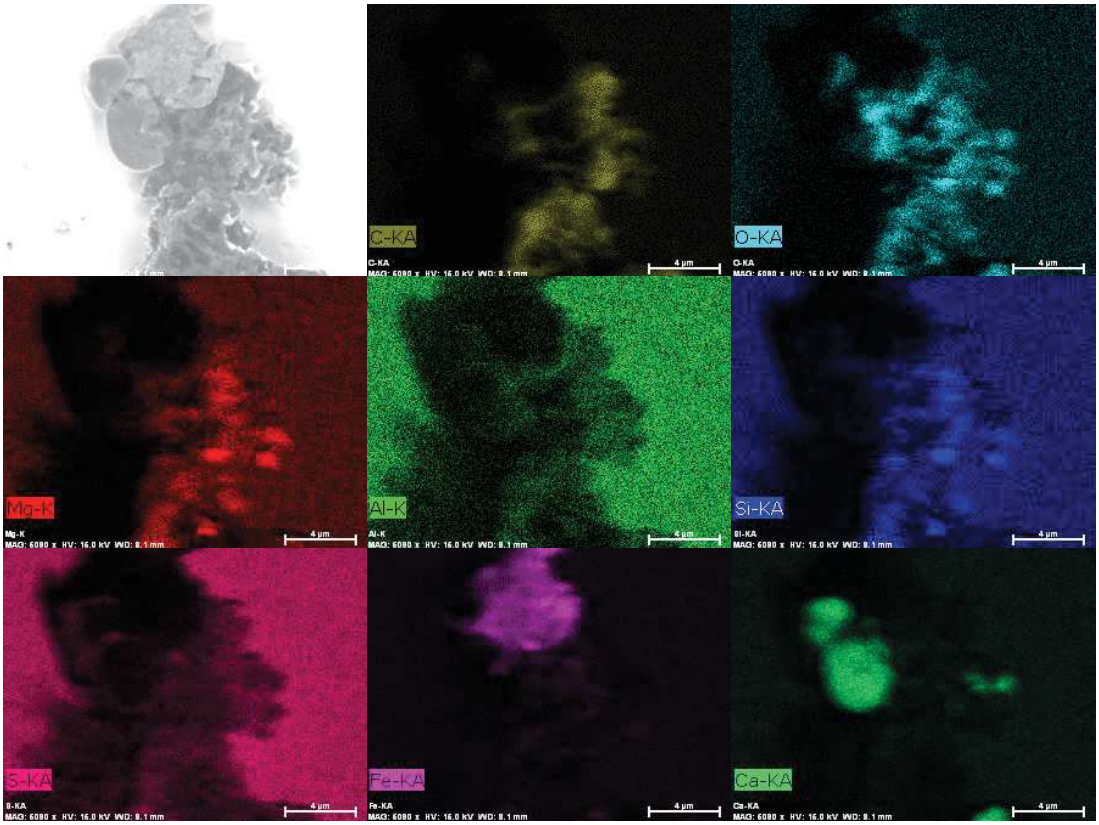


Figure 2-29. Image BSE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S, Fe et Ca du haut du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03.

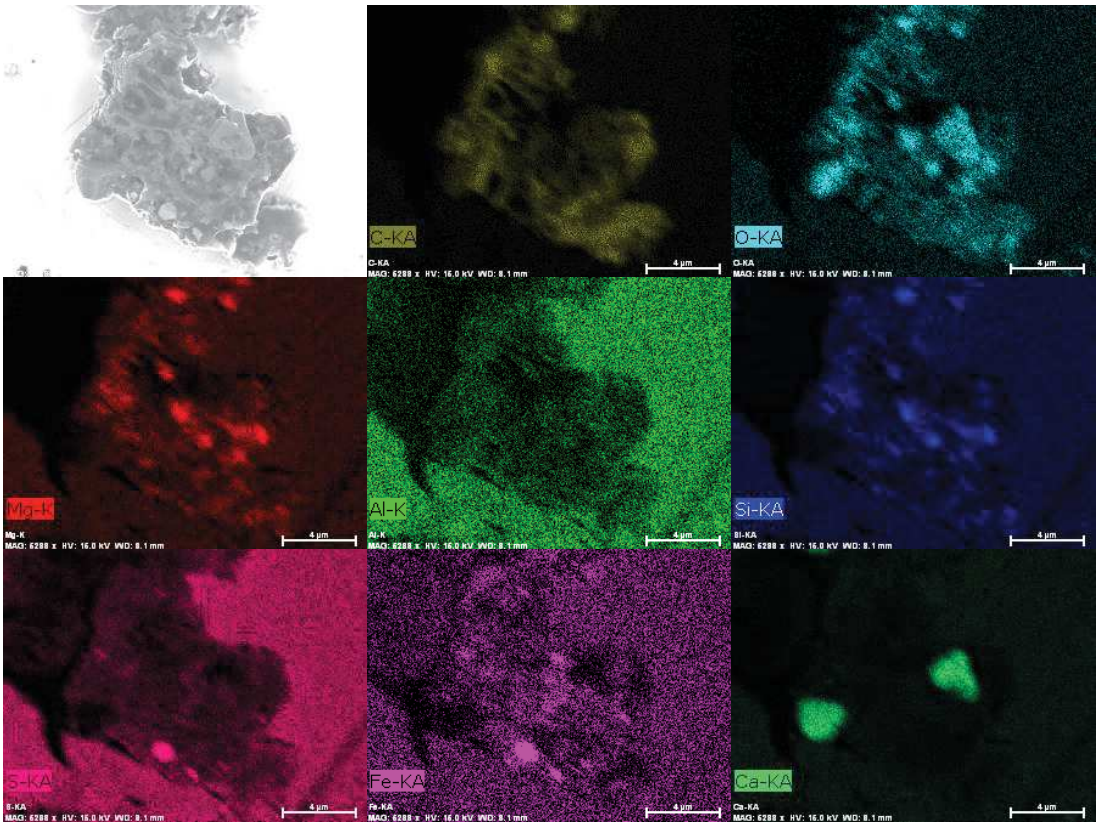


Figure 2-30. Image BSE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S, Fe et Ca du bas du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03.

Très récemment, un fragment complémentaire de cette particule a pu être monté sur une cellule diamant. Les images en SE sont présentées en Figure 2-31. Les spectres et cartes EDX sont présentés en Annexe 8.1 (Figures 8-1 à 8-4). Les analyses IR de cette particule seront réalisées en 2015-2016 auprès du synchrotron SOLEIL dans le cadre de la collaboration IAS-CSNSM.

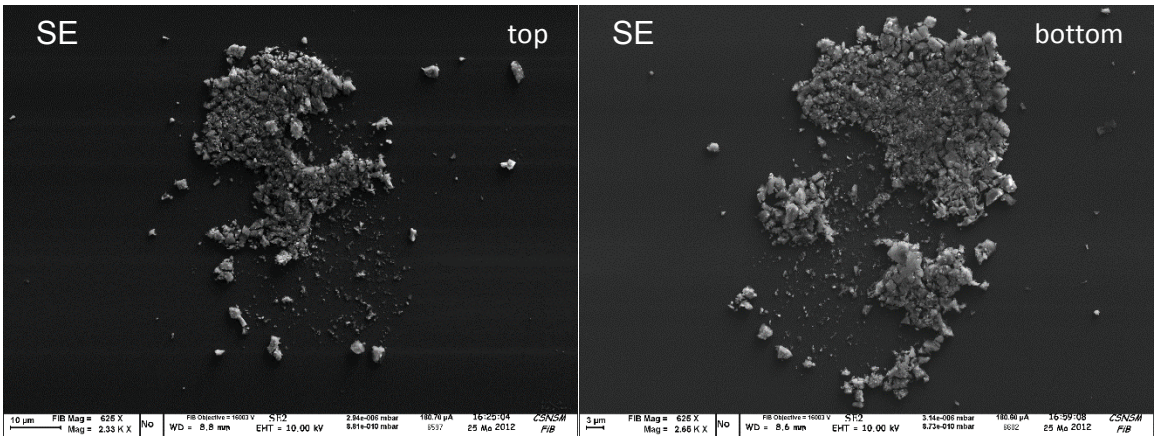


Figure 2-31. Images en SE du fragment de la particule DC19 monté sur la cellule diamant (#15). À gauche, la partie top de la cellule et à gauche la partie bottom de la cellule.

La particule DC06_09_119 :

La particule DC119 est la seconde UCAMM identifiée dans la collection CONCORDIA, étudiée dans le cadre de la thèse de E. Dobrică (Dobrică 2011). Un fragment a été monté sur une lame d'or (voir Figure 2-32) pour réaliser les mesures SIMS (Duprat et al. 2010), et les analyses MET (Dobrică et al. 2012). Le spectre et les cartographies EDX présentés en Figure 2-33 et Figure 2-34 ont été effectuées en 2015.

Cette particule est différente de la précédente (DC19). Elle est globalement plus riche en Carbone. Sur le spectre global, le pic en C est nettement plus intense que ceux associés aux minéraux (Mg, Al, Si, Fe). Les surfaces des images en carbone et éléments lourds (Si, Mg, Fe) montrent que la matière organique occupe, au minimum, 85% du volume de cette particule. En prenant la même hypothèse que plus haut, cela signifie que la matière organique constitue au minimum 60wt% de cette particule. Ces valeurs sont certainement des valeurs minimales dans la mesure où ce type d'analyse repose sur une analyse du contraste des images BSE or, une zone contenant un mélange de MO et des minéraux de petites tailles sera dans ce type d'approche considérée comme minérale. Nous verrons plus loin (partie 2.7) comment il est possible avec les mesures IR d'obtenir une contrainte plus fiable sur le rapport Si/C.

La MO de cette UCAMM se présente sous forme de plaquettes de tailles comprises entre 1 et 3 microns. Cette structure en plaquette est observée dans la plupart des UCAMMs mais avec des tailles variant d'une particule à l'autre. On constate la présence dans cette particule de Sulfure de Fer (voir Figure 2-34). Le pic du S est ici contaminé par la raie L-alpha de l'Or du support. La présence de Sulfures de Fer est très fréquente dans les UCAMMs et indique que ces particules n'ont pas subi d'altération thermique forte lors de leur entrée atmosphérique.

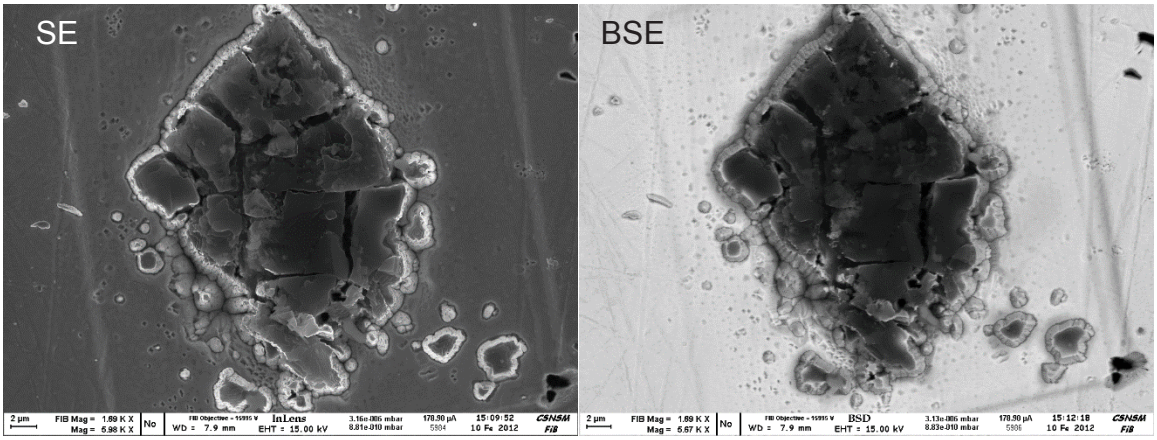


Figure 2-32. Images en SE (à gauche) et BSE (à droite) du fragment de la particule DC119 écrasé sur une lame d'or LO_08-02.

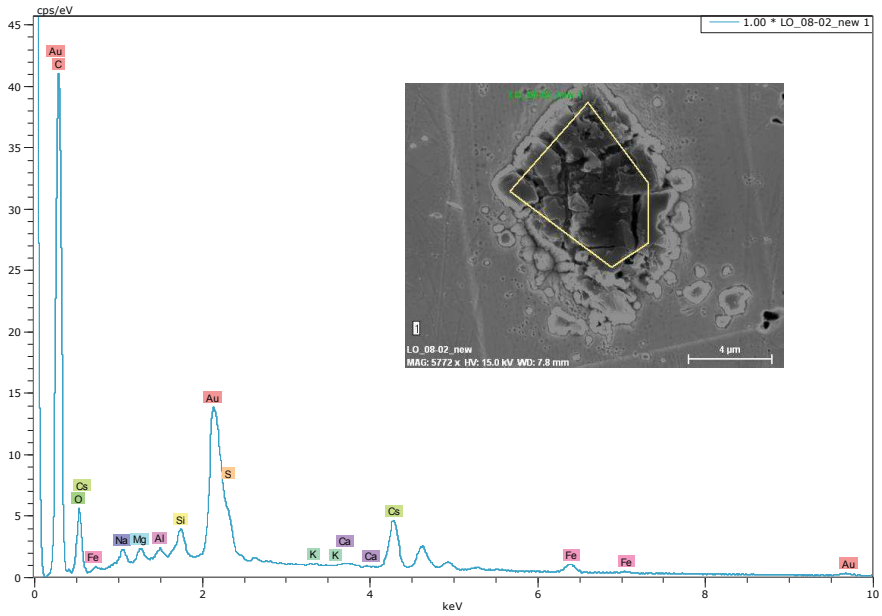


Figure 2-33. Spectre EDX du fragment de DC119 écrasé sur la lame d'or LO_08-02.

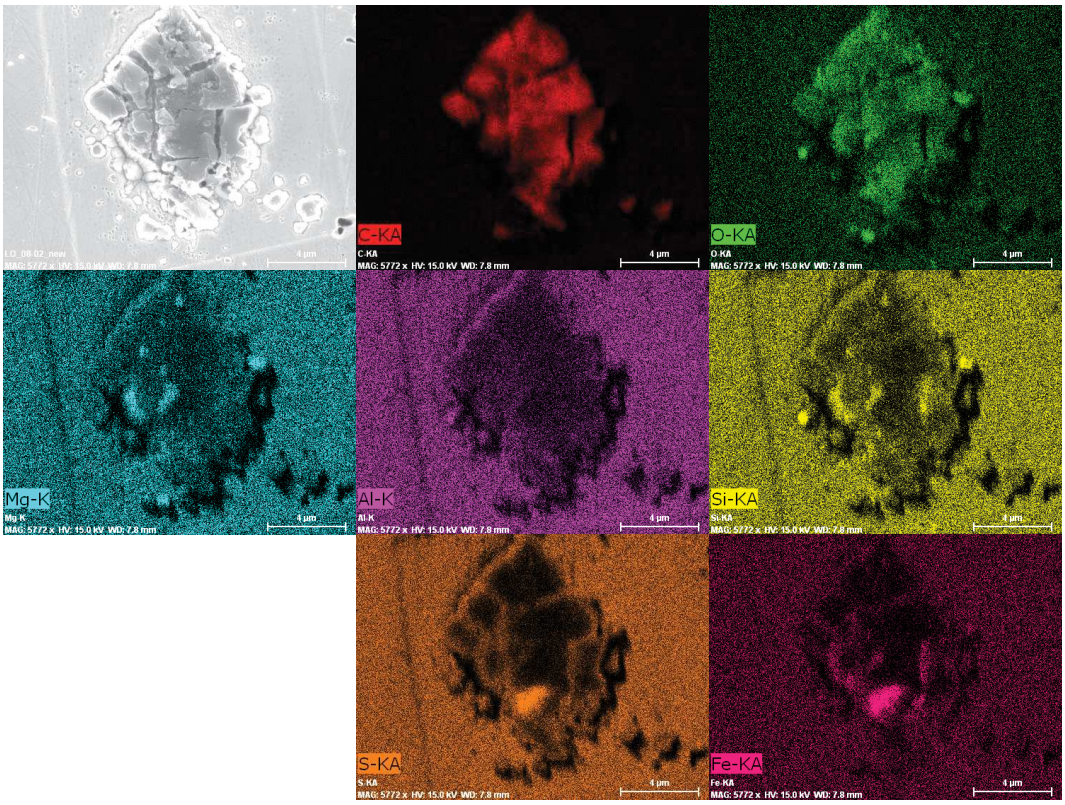


Figure 2-34. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S et Fe du fragment de DC119 écrasé sur la lame d'or LO_08-02.

Un fragment complémentaire de cette particule a pu également être monté très récemment sur une cellule diamant (voir Figure 2-35) pour réaliser en 2015-2016 les analyses IR de cette particule.

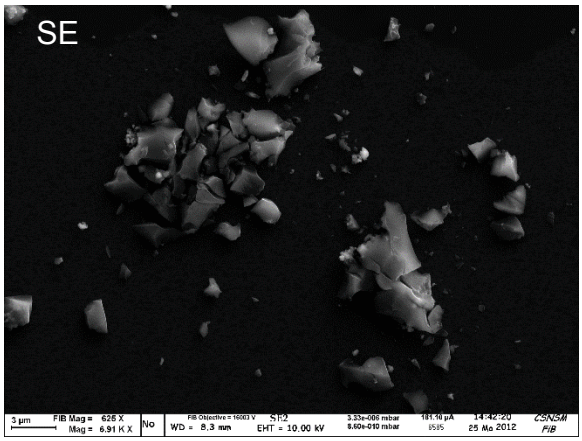


Figure 2-35. Image en SE du fragment de la particule DC119 monté sur la cellule diamant (#14).

La particule DC06_07_18 :

Un fragment de la particule DC06_07_18 a été monté sur une cellule diamant (voir Figures 8-5 et 8-6 en Annexe 8.1) et trois fragments ont été montés sur une lame d'or (voir Figure 2-36 et Figure 8-7 en Annexe 8.1), elle a fait l'objet de récentes analyses (voir section perspectives au chapitre 6).

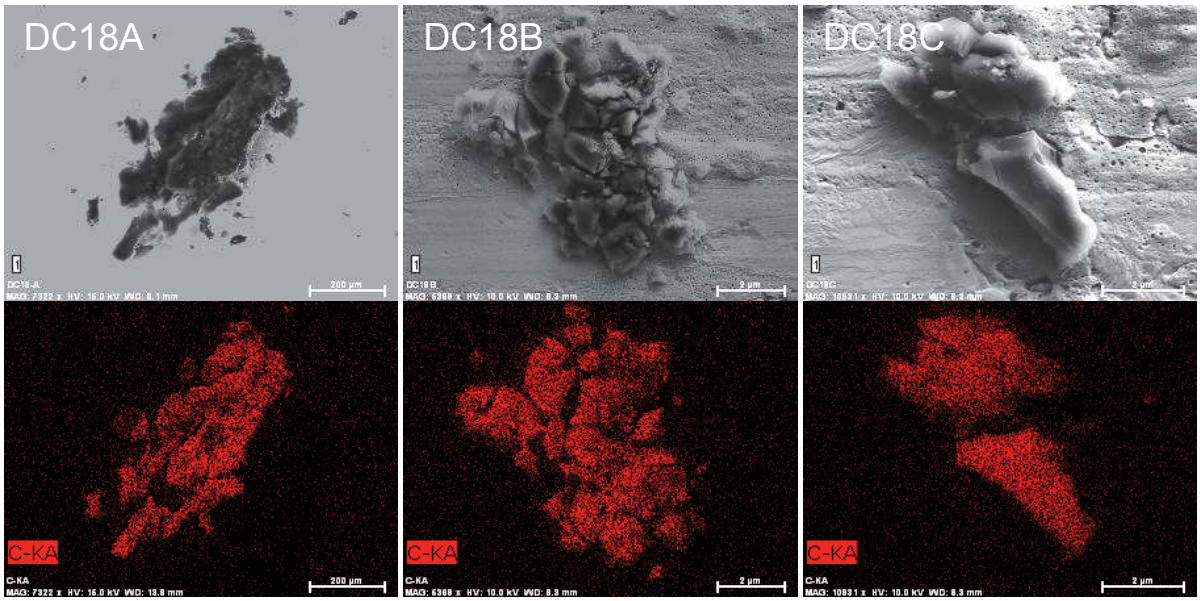


Figure 2-36. Images SE en haut et cartes EDX de C de trois fragments de DC18 sur la lame d'or (LO_DC18).

La particule DC06_07_41 :

Deux fragments de la particule DC06-07-41 ont étés montés sur une cellule diamant (voir Figure 2-37). La Figure 2-38 montre le spectre EDX d'un fragment de DC41 sur la cellule diamant, et la Figure 2-39 montre l'image en SE et les cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe de ce même fragment.

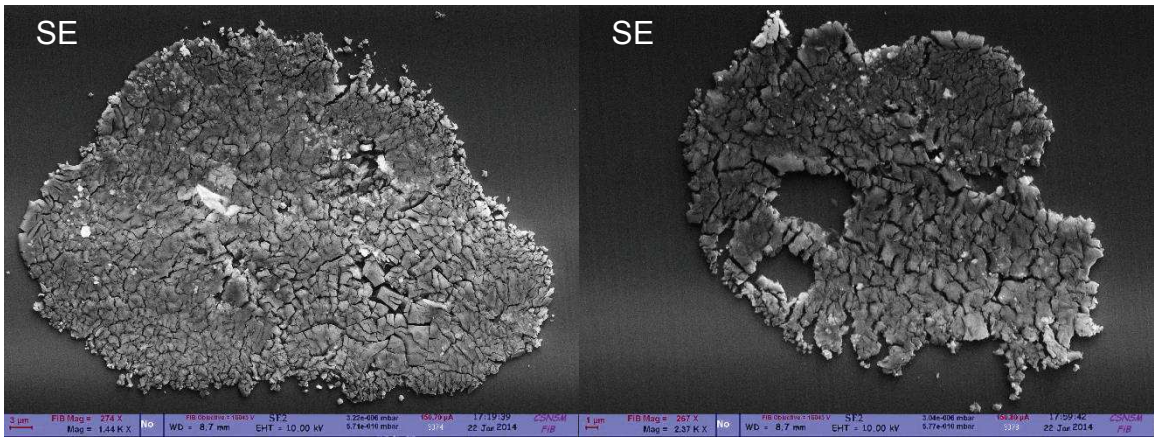


Figure 2-37. Images en SE de deux fragments de la particule DC41 montés sur une cellule diamant (cellule #8_top).

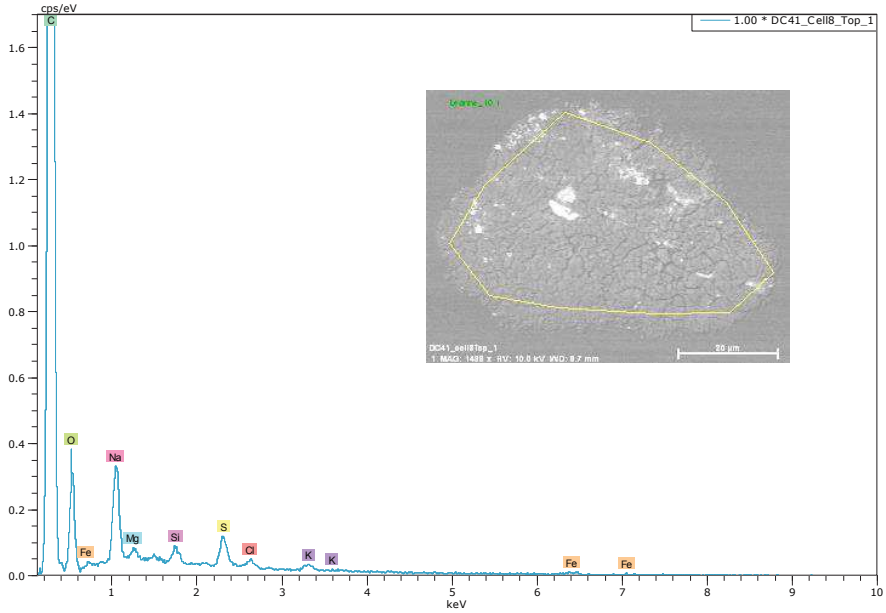


Figure 2-38. Spectre EDX sur le premier fragment de DC41.

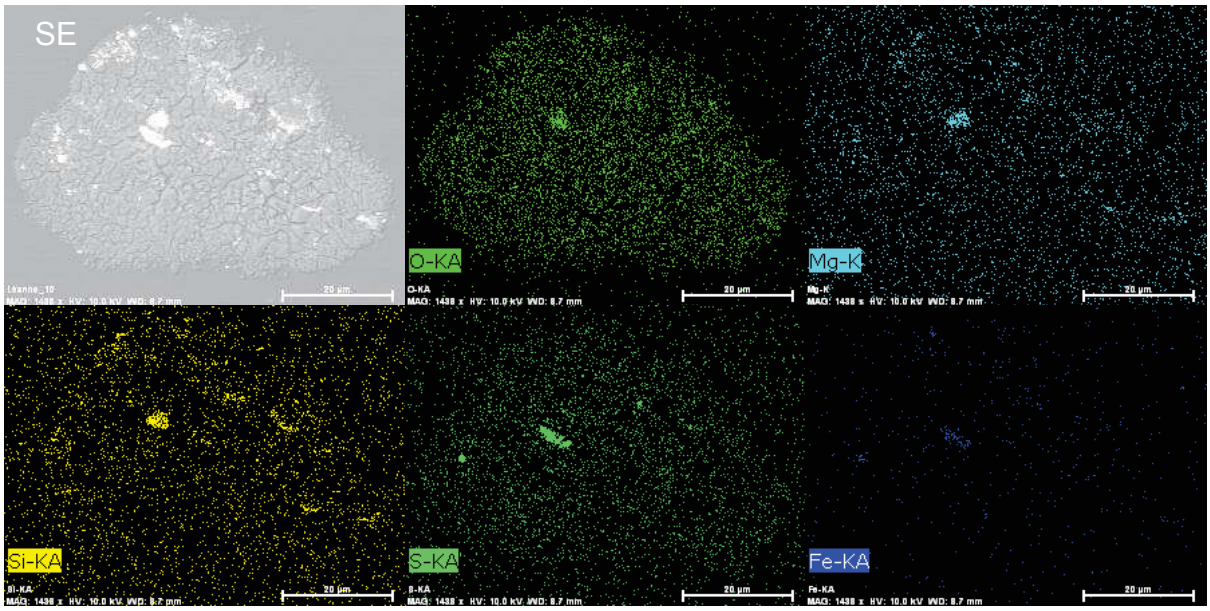


Figure 2-39. Cartes EDX sur le premier fragment de DC41.

Les cartes EDX montrent que cette particule contient quelques minéraux et sulfures de Fer épars. Le spectre global du fragment est dominé par le pic du carbone et ressemble aux particules DC119 et DC65. À nouveau, on constate après écrasement que la MO y apparaît sous forme de plaquettes.

Les analyses MEB des particules DC06_09_45, DC06_04_43 et DC06_11_649 sont présentées en Annexe A (Figures 8 à 14).

Bilan des analyses EDX sur ces fragments d'UCAMMs :

La Table 2-3 donne les mesures des rapports Mg/Si, Al/Si, Fe/Si, S/Si, Na/Si, K/Si et Ca/Si obtenues à partir des spectres EDX sur les différents fragments : DC94, DC65, DC18, DC41, DC19 et DC119.

Fragment	Mg/Si	Al/Si	Fe/Si	S/Si	Na/Si	K/Si	Ca/Si
DC94 LO	0.7	0.1	1.7	0.4	0.4	0.2	0.2
DC94 cell	0.9	0.1	1.4	0.3	0.3	0.1	0.1
DC65 cell	0.5	0.3	0.6	0.6	3.7	1.1	0.3
DC18 cell	0.4	0.1	1.0	1.8	1.7	0.0	0.0
DC18A LO	0.7	0.2	0.4	1.3	2.3	0.1	0.2
DC18B LO	0.2	0.0	2.8	1.3	0.3	0.2	0.2
DC18C LO	0.2	0.0	1.7	1.8	0.4	0.3	0.0
DC41 cell	0.5	0.2	3.3	1.7	4.5	0.8	0.0
DC19N LO	0.8	0.1	1.7	1.0	0.2	0.1	0.7
DC19S LO	0.8	0.1	1.7	1.1	0.2	0.1	1.2
DC119 LO	0.2	0.1	3.2	3.0	0.5	0.1	0.4

Table 2-3. Rapports élémentaires semi-quantitatifs obtenus à partir des spectres EDX sur les fragments DC94, DC65, DC18, DC41, DC19 et DC119. LO pour Lame d'Or et cell pour cellule diamant.

Ces analyses EDX sur les différents fragments sont globales. Elles montrent que les rapports élémentaires présentent de larges variations. Pour une meilleure compréhension de ces particules, il serait utile de mieux caractériser les différents minéraux individuels présents dans chacun de ces fragments par des analyses complémentaires au MEB, à la microsonde électronique et au MET.

2.6. Analyses élémentaires des UCAMMs à la microsonde électronique

La microanalyse par spectroscopie X dispersive en longueur d'onde (WDX, pour *Wavelength Dispersive X-ray*) a l'avantage de ne présenter sur le détecteur que le pic d'intérêt, ce qui permet d'effectuer des quantifications avec une grande précision des concentrations massiques en éléments et sur une large plage d'éléments, par comparaison avec l'analyse de standards. Un détecteur WDX offre une meilleure résolution spectrale qu'un détecteur EDX, mais nécessite un déplacement mécanique des détecteurs. Dans cette étude, nous avons utilisé la microsonde électronique Cameca SX100 du service d'analyse CAMPARIS de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI, Jussieu). Nous avons travaillé à 10 kV avec un courant de 40 nA.

Les mesures ont été effectuées sur les fragments suivants : fragment de DC65 sur cellule diamant, fragment de DC94 sur lame d'or, fragment de DC18 sur lame d'or et fragment de DC41 sur cellule diamant. Les résultats obtenus sur ces quatre fragments sont rassemblés en Annexe 8.2. Les standards utilisés pour la détermination des teneurs en C, N, O,… sont indiqués en Annexe 8.2. Les teneurs en C, N, O et Si et les rapports en N/C, O/C et Si/C moyennées sur chaque fragment sont présentées respectivement dans la Table 2-4 et la Table 2-5.

Les données de la microsonde électronique :

bulk	support	C (wt%)	C (at%)	N (wt%)	N (at%)	O (wt%)	O (at%)	Si (wt%)	Si (at%)
DC65	cell	68	75	12	11	13	11	0.56	0.26
DC94	LO	49	61	3.3	3.5	25	25	4.8	3.3
DC18	LO	59	72	12	12	14	13	1.7	1.1
DC41	cell	94	87	6.4	5.1	10	7.1	0.20	0.09

Table 2-4. Tableau récapitulatif des teneurs (en wt% et at%) en C, N, O et Si moyennées sur chaque fragment (DC65, DC94, DC18 et DC41). LO pour Lame d'Or et cell pour cellule diamant.

bulk	N/C(at) ± 2σ	O/C(at) ± 2σ	Si/C (at) ± 2σ
DC65	0.15 ± 0.10	0.15 ± 0.09	0.004 ± 0.001
DC94	0.06 ± 0.04	0.47 ± 0.68	0.07 ± 0.13
DC18	0.17 ± 0.07	0.19 ± 0.14	0.02 ± 0.03
DC41	0.06 ± 0.04	0.08 ± 0.05	0.001 ± 0.003

Table 2-5. Tableau récapitulatif des rapports (en at) N/C, O/C et Si/C moyennés sur chaque fragment (DC65, DC94, DC18 et DC41). Les incertitudes sur ces moyennes sont données en 2σ.

2.7. Analyses des UCAMMs en spectroscopie Infra-Rouge (IR)

De nombreuses analyses Infra-Rouge (IR) et Raman de micrométéorites sont menées depuis 2010 dans le cadre de la collaboration IAS-CSNSM. Les analyses par micro-spectroscopie infrarouge (μ-FTIR) présentées ici ont été effectuées au synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) sur la ligne SMIS (*Spectroscopy and Microscopy in the Infrared using Synchrotron*) sous la direction de E. Dartois (IAS, Orsay).

Le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (spectroscopie FTIR, pour *Fourier Transform Infrared spectroscopy*) :

Les sources IR utilisées sont une source Globar (barreau de carbure de silicium (SiC) chauffé entre 1000 et 1600°C ou une source synchrotron (SOLEIL). Le rayonnement traversant l'échantillon est modulé par un interféromètre de Michelson et analysé par un détecteur MCT (Mercure Cadmium Tellure) afin d'obtenir son spectre de transmission[9]. L'interféromètre module le signal au moyen d'une lame séparatrice (en KBr) qui divise l'onde incidente et envoie chacun des deux faisceaux vers un miroir; l'un est fixe et l'autre est mobile. Lors de l'acquisition du spectre, ce miroir mobile se déplace régulièrement, conduisant, après superposition de ces deux ondes, à une figure d'interférence qui est enregistrée par le détecteur en fonction de la différence de marche. Le spectre est obtenu par la transformée de Fourier de l'interférogramme. L'avantage majeur de cette technique est que l'ensemble des longueurs d'onde est étudié simultanément, ce qui conduit à un gain de temps important et permet l'acquisition de plusieurs spectres pour augmenter le rapport signal/bruit du spectre final.

L'enregistrement et l'analyse des spectres :

Les spectres sont acquis grâce au logiciel OPUS (Bruker), entre 7500 et 400 cm^{-1} (lorsqu'un substrat de KBr est utilisé) avec une résolution de 2 cm^{-1}. Les spectres présentent des bandes d'absorption caractéristiques de la structure du matériau. En effet, ces bandes sont caractéristiques des différents modes de vibrations des liaisons entre les atomes présents dans le matériau. Les modes d'élongation des liaisons C-H se situent entre 2800 et 3100 cm^{-1}, et les modes de pliage correspondants sont entre 1300 et 1500 cm^{-1}. La région autour de 1600 cm^{-1} correspond aux élongations des liaisons C=C, et les modes d'élongation des liaisons du squelette carboné (C-C et C=C) sont entre 1000 et 1500 cm^{-1}. La région des nombres d'onde inférieurs à 1000 cm^{-1} est celle des pliages hors-plan des liaisons C-H. De plus, on observe parfois de faibles bandes d'absorption autour de 1710 cm^{-1} et 3400-3500 cm^{-1}, respectivement dues aux élongations des liaisons C=O et O-H.

Les analyses sur les UCAMMs :

Les spectres infrarouges ont été enregistrés sur un microscope NicPlan, couplé à un spectromètre FTIR Magna 860 (Thermo Fisher) opérant en transmission. La source IR était soit la source de lumière synchrotron externe, soit la source interne Globar. La première offrant une meilleure résolution spatiale et une meilleure intensité que la deuxième. Le faisceau IR focalisé sur les échantillons (objectif ×32) est défini par des ouvertures ajustées au-dessous de quelques microns, au mieux un carré de 5 × 5 µm de largeur est utilisé. Ceci offre la plus haute résolution spatiale pour mapper les variations de composition dans les UCAMMs. L'infrarouge moyen (gamme : 6000-650 cm^{-1}) est couverte avec un détecteur MCT refroidi à la température de l'azote liquide. Pour augmenter le rapport signal sur bruit (S/N) dans la région du mode de vibration du groupement nitrile, plusieurs spectres ont été enregistrés avec la source Globar interne avec des ouvertures plus larges (15 × 15 µm).

À l'heure actuelle 8 UCAMMs ont été analysées en IR et le traitement des données est en cours. Nous ne reportons ici que les spectres concernant les particules qui seront étudiées en SIMS au chapitre 5 (particules DC94 et DC65, voir Figure 2-40).

Comme nous l'avons montré sur les analyses EDX précédentes, on vérifie ici que la composante minérale est nettement plus élevée dans la particule DC94 que dans la particule DC65. Cette composante est visible sur la partie entre 1200 et 800 cm^{-1} (voir Figure 2-41). Dans cette région, le spectre IR est dominé par la signature des silicates (les modes d'élongation des liaisons Si-O), les sulfures n'étant que très difficilement détectables en IR. On notera que le fragment de DC94 analysé en IR n'est pas le même que celui analysé en SIMS, ce qui montre la présence globale de minéraux dans cet échantillon.

[9] La transmittance T est une fonction de la longueur d'onde λ (en nm) (ou du nombre d'onde $\sigma = 1/\lambda$ (en cm^{-1})). Elle correspond au rapport des intensités mesurées après traversée de l'échantillon et d'un substrat propre. La profondeur optique τ est définie par $T(\lambda) = \exp(-\tau)$.

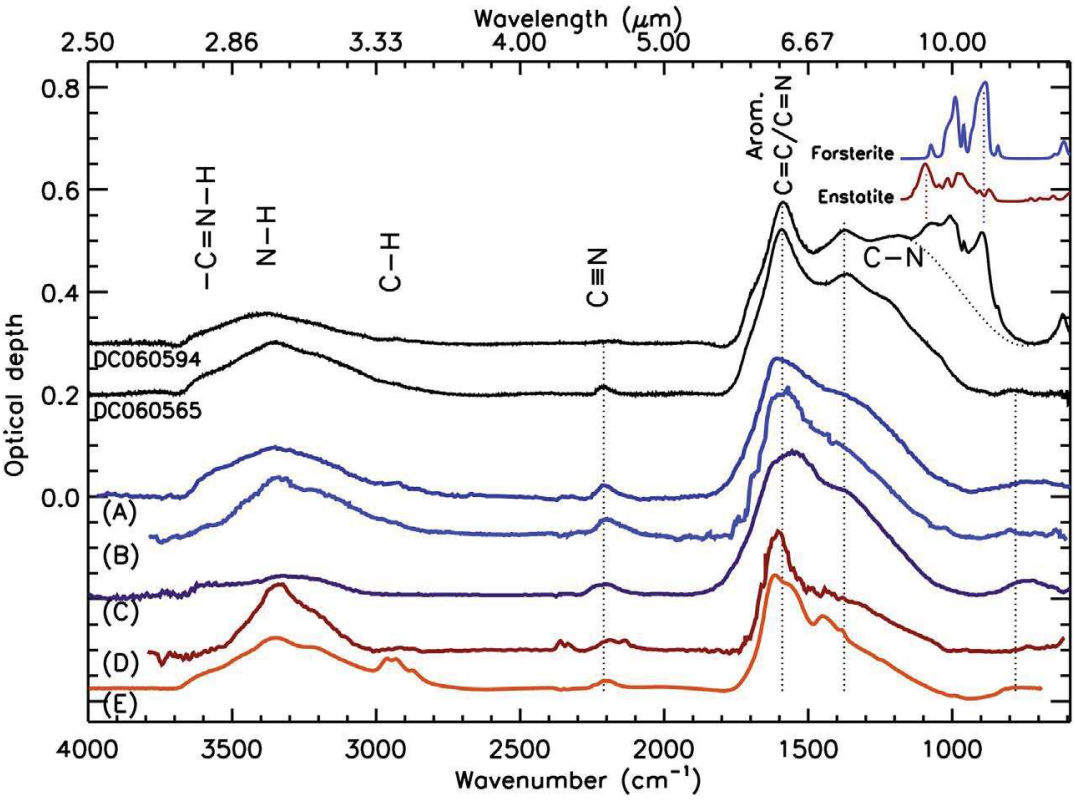


Figure 2-40. Spectres IR mesurés sur les fragments de DC65 et DC94 (Dartois et al. 2013).

L'abondance en matière organique et en minéraux est variable d'une particule à l'autre et au sein d'une même particule. Certains grains présentent une composante minérale clairement visible sur les cartographies EDX alors que pour d'autres la composante minérale est quasiment négligeable. Il n'est pas trivial d'estimer le rapport minéraux/MO. Une première approche consiste à simplement faire le rapport des zones sombres et claires dans l'image MEB en BSE (Duprat et al. 2010). On obtient alors un rapport de la surface de cette matière organique sur la surface occupée par les minéraux. La très forte abondance en C dans la DC65 offre la possibilité de mesurer l'intensité de la structure C=C aromatique et donc de remonter à la teneur en C aromatique (Dartois et al. 2013). La focalisation à l'aide d'un microscope optique permet d'estimer l'épaisseur de l'échantillon à 3 ± 0.5 µm. Cette épaisseur est confirmée par les franges d'interférences des spectres IR obtenues avec la plus petite fenêtre ouverture. À partir de cette épaisseur, il est possible de calculer la profondeur optique de la bande C=C à 1590 cm^{-1} (Dartois et al. 2013).

Il est possible d'obtenir par micro-spectroscopie IR une estimation du rapport Si/C des UCAMMs. En supposant une force de bande de 1.6×10^{-16} pour les silicates (Dartois 1998) et en supposant que l'essentiel du carbone est sous forme C=C, on obtient un rapport Si/C de 1-2% pour la particule DC94. Le fait que les bandes associées aux minéraux ne soient quasiment pas discernables sur le spectre de la particule DC65 indique que son rapport Si/C doit être inférieur à 1%.

À partir de la décomposition du spectre IR (voir Figure 6 dans (Dartois et al. 2013)) de la particule DC65, il est aussi possible d'estimer que la limite supérieure du rapport carbonyle sur aromatique (C=O/C=C) dans la MO des UCAMMs est de quelques pourcents (Dartois et al. 2013). C'est une différence majeure avec l'IOM chondritique, où la bande C=O à 1710 cm^{-1} est clairement visible (voir Figure 2-42).

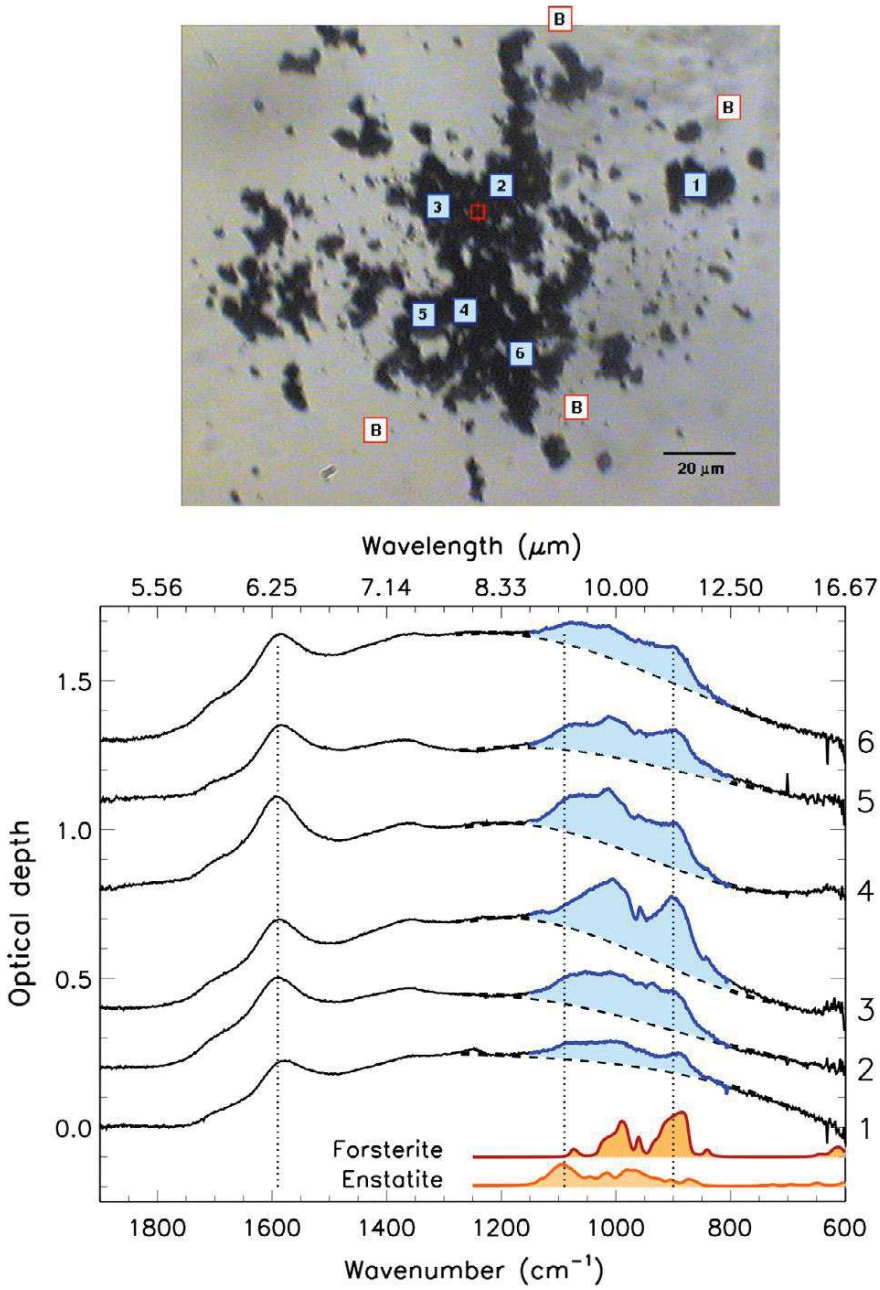


Figure 2-41. Spectres en IR moyen corrigés de la ligne de base obtenus sur le fragment DC94 aux positions montrées sur l'image du dessus. Les signatures spectrales autour de 1000 cm^{-1} (en bleu) mettent en évidence la diversité minérale au sein du fragment DC94. Une comparaison avec des spectres calculés de silicates synthétiques (enstatite et forsterite) est donnée en bas des spectres. Figure extraite de (Dartois et al. 2013).

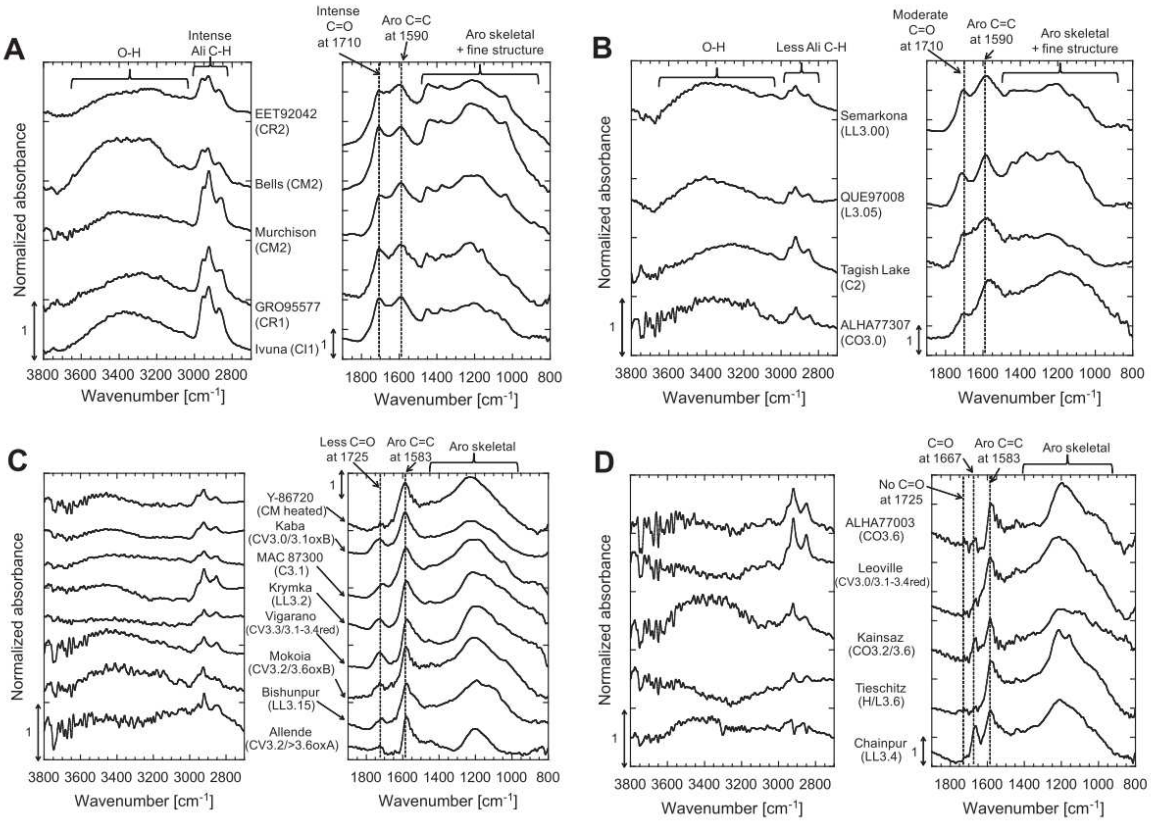


Figure 2-42. Spectres en µ-FTIR de l'IOM chondritique pour les régions 2800-2700 cm^{-1} et 1900-800 cm^{-1}. Quatre groupes (A – D) sont représentés, basés sur des caractéristiques spectrales communes. Figure extraite de (Kebukawa et al. 2011).

2.8. Conclusion

Ce chapitre détaille l'ensemble des techniques analytiques (hors SIMS) utilisées sur les particules de la collection CONCORDIA. La pré-analyse des fragments permet d'identifier les micrométéorites ultracarbonées. Un bilan de la totalité des UCAMMs identifiées à ce jour dans la collection CONCORDIA ainsi que les analyses effectuées en microscopie électronique à balayage sur les particules DC94 et DC65 dont l'analyse fait l'objet de cette thèse sont détaillés. Les analyses élémentaires quantitatives effectuées à la microsonde électronique ainsi que les analyses complémentaires effectuées dans le cadre de la collaboration IAS-CSNSM sur ces mêmes particules sont présentées. Les principaux résultats des analyses infra-rouge effectuées sur des fragments des particules DC94 et DC65 et publiées dans (Dartois et al. 2013) sont résumés.

Chapitre 3

3. Le NanoSIMS à haute résolution en masse 72
3.1. Introduction générale 72
3.2. L'optique primaire 73
3.2.1. La source d'ions primaires 73
3.2.2. La colonne primaire I 74
3.2.3. La colonne primaire II 74
3.2.4. La colonne coaxiale 74
3.3. L'optique secondaire 75
3.3.1. La colonne secondaire 75
3.3.2. Le spectromètre de masse 75
3.3.2.1. Schéma général 75
3.3.2.2. Le système de fentes 76
3.3.3. Les détecteurs 78
3.4. Le spectromètre de masse du NanoSIMS, un système à double focalisation 79
3.4.1. Le secteur électrostatique (SE) 79
3.4.2. Le prisme magnétique 82
3.5. La double focalisation 86
3.5.1. Principe général 86
3.5.2. Réalisation expérimentale de la double focalisation avec le NanoSIMS 88
3.6. Notion de Quasi-Axe : trajectoires situées dans la section verticale 97
3.7. Focalisation avec le quadrupole auxiliaire QF 100
3.8. Mesures de largeurs de raies et de pouvoir de résolution en masse 101
3.8.1. Définition d'une largeur de raie 101
3.8.2. Mesure de la largeur de la raie h_L en volts 102
3.8.3. Mesure de la largeur de la raie h_L en unités de masse relative ($\delta M/M$) 102
3.8.4. Mesure pratique d'une largeur de raie 104
3.8.5. Définition du pouvoir de résolution en masse (MRP, *Mass Resolving Power*) 105
3.8.6. La mesure pratique du MRP et la séparation des masses 106
3.9. Transmissions comparées 108
3.10. Conclusion 110

3. Le NanoSIMS à haute résolution en masse

Ce chapitre décrit l'instrument NanoSIMS et les développements qui y ont été menés pour parvenir à y effectuer des mesures à très haute résolution en masse. Ces développements ont eu lieu sur l'instrument du Laboratoire de Microscopie Ionique (LMI) de l'Institut Curie (Bât. 110, Orsay). Ce travail fait l'objet d'une collaboration étroite entre les équipes d'Astrophysique du Solide du CSNSM et l'équipe d'imagerie ionique de l'Institut Curie depuis de nombreuses années et est financé depuis 2011 par le contrat ANR OGRESSE (11-BS56-026-01). G. Slodzian (Professeur émérite, CSNSM), le concepteur de l'instrument NanoSIMS, est à l'origine des concepts originaux présentés dans ce chapitre et a assuré la direction des expériences décrites. Ting-Di Wu (IR, INSERM-Institut Curie) est le responsable technique de l'instrument et a mené la totalité des expériences auxquelles j'ai participé. Les expériences décrites dans ce chapitre présentent les réglages fins du spectromètre de masse. Elles ont été réalisées durant les sessions d'Octobre-Décembre 2012, d'Avril-Mai-Juin 2013 et d'Avril 2014. Elles ont représenté au total environ 60 jours de temps machine.

3.1. Introduction générale

La spectrométrie de masse à émission ionique secondaire (SIMS, pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*) est une technique de microanalyse associant bombardement ionique et spectrométrie de masse. Le principe de cette technique est l'analyse des ions secondaires émis par un échantillon solide lorsque sa surface est soumise à un bombardement d'ions primaires. Le NanoSIMS-50 (Figure 3-1), conçu il y a plus de 20 ans par G. Slodzian, est commercialisé par l'entreprise CAMECA. Cet instrument réalise des mesures in situ sur de petits volumes de matière avec une haute résolution spatiale (~ 50-100 nm).

Figure 3-1. Le NanoSIMS-50 au LMI de l'Institut Curie d'Orsay.

L'impact d'un faisceau d'ions primaires incident (de 16 keV d'énergie dans le cas du NanoSIMS) sur la surface d'un échantillon solide produit des cascades de collisions atomiques. Des particules sont éjectées de la surface de l'échantillon et une partie (quelques %) est constituée par des particules ionisées. Ces ions secondaires sont ensuite accélérés et dirigés vers un spectromètre de masse. Le spectromètre trie en masse ces ions et apporte ainsi des informations sur la composition chimique, élémentaire et isotopique de l'échantillon. Cependant, cette méthode nécessite un étalonnage du fait que les rendements d'ionisation varient en fonction de nombreux paramètres (topographie de l'échantillon, composition chimique locale, …).

La Figure 3-2 schématise les différents composants des différentes parties du NanoSIMS. Le NanoSIMS se compose d'une optique primaire et d'une optique secondaire. L'optique primaire est constituée de la source, de la colonne primaire I, de la colonne primaire II (ou colonne de balayage) et de la colonne coaxiale (ou optique coaxiale). La source, la colonne primaire I et la colonne primaire II sont parcourrues par le faisceau d'ions primaires, tandis que la colonne coaxiale est commune aux faisceaux d'ions primaires et secondaires. L'optique secondaire est constituée de la colonne coaxiale, de la colonne secondaire (ou colonne centrale) et du spectromètre de masse avec à la sortie un système de détection parallèle.

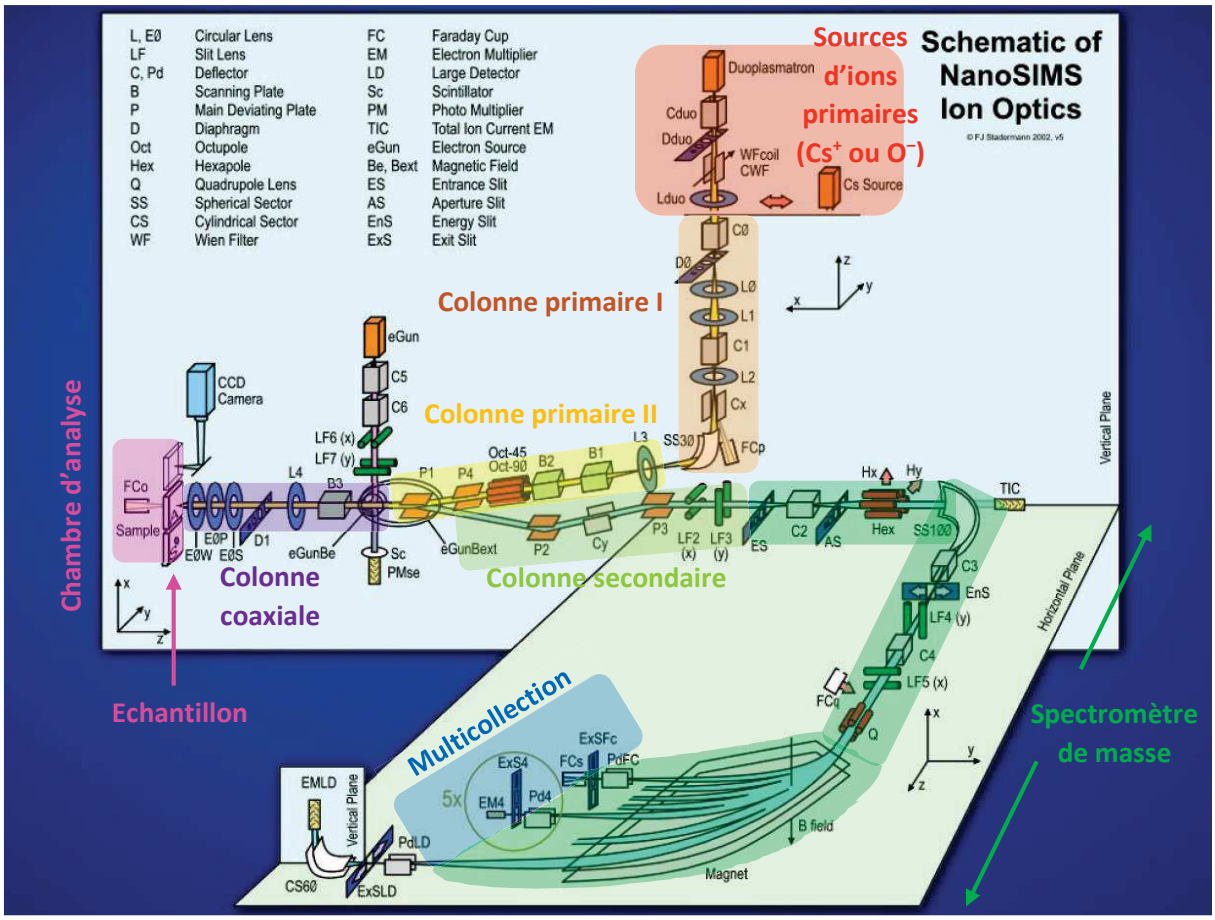


Figure 3-2. Schéma du NanoSIMS-50 et de ses différents composants (optique ionique) (d'après Stardermann, 2002).

3.2. L'optique primaire

3.2.1. La source d'ions primaires

Le NanoSIMS est équipé de deux sources d'ions primaires. La source Duoplasmatron produit des ions négatifs O^- et la source césium des ions positifs Cs^+. Le bombardement par des ions primaires O^- favorise l'émission d'ions secondaires positifs, tandis que le bombardement par des ions primaires Cs^+ favorise l'émission d'ions secondaires négatifs. Dans cette thèse, nous avons exclusivement utilisé la source césium car nous étions intéressés par la production d'ions secondaires négatifs venant d'éléments ou de groupements d'atomes qui présentent une affinité électronique élevée. Pour créer les ions Cs^+, de la vapeur de Cs est produite à partir d'une pastille de carbonate de césium. En contact avec une plaque de tungstène à 1100°C, ces atomes s'ionisent positivement (Slodzian et al. 1991).

3.2.2. La colonne primaire I

Une fois les ions primaires créés par la source, ils passent dans la colonne primaire I qui est composée des lentilles L0, L1, et L2 et des déflecteurs C0, C1 et Cx.

Les lentilles notées L sont, comme les lentilles notées LF, électrostatiques et unipolaires (c'est-à-dire commandées par un seul potentiel, celui de l'électrode centrale). Les lentilles notées L, dont les électrodes sont constituées par des disques percés d'un trou circulaire, sont à symétrie de révolution autour d'un axe (l'axe optique de la lentille), tandis que les lentilles notées LF sont des lentilles à fente, dont la symétrie plane est équivalente à celle produite par des plaques percées d'une fente.

Pour faire varier l'intensité du courant primaire, les lentilles L0 et L1 sont utilisées. Les déflecteurs C0 (C0x, C0y) et C1 (C1x, C1y) sont composés de deux plaques parallèles soumises à une différence de potentiel et permettent de déplacer le faisceau primaire dans le plan (x, y).

L'intensité du courant primaire à la sortie de la colonne primaire I est mesurée par la cage de Faraday FCp (atteinte grâce au déflecteur Cx). Cette intensité est d'environ 30 nA. Après le passage de la colonne primaire I, les ions primaires sont déviés par le secteur sphérique SS30 vers la colonne primaire II.

L'intensité du courant primaire sur l'échantillon situé dans la chambre d'analyse dépend du réglage de la colonne primaire I et du diamètre du diaphragme d'ouverture D1, placé dans la colonne coaxiale. L'intensité du courant à la surface de l'échantillon peut être mesurée avec la cage de Faraday FCo, qui vient se mettre à la place de l'échantillon.

3.2.3. La colonne primaire II

La colonne primaire II est constituée d'une lentille L3, de deux déflecteurs B1 et B2, d'un octopole Oct45-Oct90 et de deux systèmes de plaques de déviation P1 et P4. Les déflecteurs B1 et B2 font pivoter le faisceau primaire en principe autour du centre du diaphragme D1, lors du balayage du faisceau primaire à la surface de l'échantillon. L'octopole corrige l'astigmatisme du faisceau primaire (sonde). Les plaques P4 dévient l'axe du faisceau primaire pour l'amener à passer par le centre de déviation des plaques P1. Ces dernières ont un double rôle, elles alignent l'axe du faisceau primaire sur l'axe de la colonne coaxiale et elles séparent le trajet des ions secondaires issus de l'échantillon de celui des ions primaires.

3.2.4. La colonne coaxiale

La colonne coaxiale est constituée d'une lentille L4, d'un diaphragme d'ouverture D1 et de trois électrodes E0S, E0P et E0W. L'électrode E0P agit essentiellement sur la focalisation du faisceau primaire qui se dirige vers la surface de l'échantillon. L'électrode E0S et la lentille L4 agissent sur la focalisation du faisceau secondaire. L'électrode E0W est au même potentiel que l'objet. Les ions primaires et secondaires empruntent le même chemin en sens inverses jusqu'à leur séparation par P1.

La résolution spatiale du NanoSIMS est donnée par la taille de la sonde formée sur l'objet. Dans les meilleures conditions, elle peut atteindre 50 nm pour une source césium. Le diaphragme D1 limite l'ouverture angulaire du faisceau primaire afin de réduire les aberrations qui élargissent le diamètre de la sonde, et agit en même temps comme un diaphragme de champ sur le faisceau secondaire. Le diaphragme D1 est constitué par une languette dans laquelle 4 ouvertures circulaires de différents diamètres sont percées : D1#1 (300µm), D1#2 (200µm), D1#3 (150µm) et D1#4 (100µm).

Un canon à électrons (Egun) est placé perpendiculairement à la colonne coaxiale. Ce canon produit et dirige des électrons qui sont ensuite focalisés vers la colonne coaxiale grâce aux déflecteurs C5 et C6 et aux lentilles LF6 et LF7. Lorsque cela s'avère nécessaire, les électrons sont

envoyés sur la surface de l'échantillon pour compenser l'accumulation de charges positives liée à l'émission d'ions secondaires négatifs et surtout d'électrons.

Le déflecteur B3 (couplé à B1 et B2) maintient le faisceau secondaire dans une position fixe à l'entrée du spectromètre de masse pendant que le faisceau primaire balaye la surface de l'échantillon (transfert dynamique).

3.3. L'optique secondaire

3.3.1. La colonne secondaire

La colonne secondaire accélère et focalise le faisceau secondaire dans la fente d'entrée du spectromètre de masse (ES, pour *Entrance Slit*) par l'action de déflecteurs et de lentilles agissant suivant les directions x et y. Les déflecteurs P2 et P3 et la lentille LF2 agissent dans la direction verticale x et le déflecteur Cy et la lentille LF3 agissent dans la direction horizontale y. L'optique secondaire est nécessaire pour ajuster les dimensions du faisceau d'ions secondaires avant son entrée dans le spectromètre de masse au niveau de ES.

3.3.2. Le spectromètre de masse

3.3.2.1. Schéma général

Le schéma général de la partie spectromètre de masse du NanoSIMS est indiqué sur la Figure 3-3. Il est composé de deux prismes, l'un électrostatique SS100 et l'autre magnétique MP, couplés par des lentilles LF4, LF5 et Q. Le plan horizontal du spectromètre est un plan de symétrie et les points figurant dans ce plan sont repérés par le couple de variables (X, Z) : les axes X sont dans le plan horizontal et ils sont orthogonaux à la trajectoire centrale constituée par une trajectoire rectiligne à l'entrée, un arc de cercle de rayon R_E dans SS100, une trajectoire rectiligne à 90° de la précédente entre SS100 et MP, un arc de cercle de rayon R_M (pour une masse donnée) dans MP et une trajectoire rectiligne à la sortie à 90° de la précédente. Les axes X sont orientés comme il est indiqué sur la Figure 3-3. La variable Z est relative à la position des particules parcourant la trajectoire centrale.

Au couple (X, Z) est associé une variable Y dont l'axe est perpendiculaire au plan de symétrie, l'ensemble (X, Y, Z) forme un trièdre de référence classique. La surface contenant Y et s'appuyant sur la trajectoire centrale est désignée par le terme de section verticale. Toute trajectoire entrant dans le spectromètre est ainsi caractérisée par deux projections, l'une sur le plan horizontal et l'autre sur la section verticale. À l'approximation du premier ordre, on peut considérer ces deux projections indépendamment.

La fente d'entrée ES et le diaphragme d'ouverture AS sont suivis par l'hexapole Hex que l'on peut centrer sur l'axe d'entrée. La fente EnS limite la bande énergétique acceptée par le spectromètre et les deux déviateurs C3 et C4 sont destinés à retoucher l'orientation du faisceau avant l'entrée dans le prisme magnétique. À la sortie, la fente ExS sélectionne une raie donnée. Elle est précédée par un déviateur Pd, représenté par [Pd, QF] sur la Figure 3-3, qui permet de déplacer la raie devant la fente et elle est suivie par un multiplicateur d'électrons EM, qui permet de compter les ions formant la raie. L'ensemble Pd, ExS et EM est porté par un trolley que l'on peut déplacer le long du plan focal où sont focalisées les raies de différentes masses. L'appareil est équipé de 4 trolleys et d'un détecteur fixe afin de mesurer plusieurs éléments ou isotopes en parallèle.

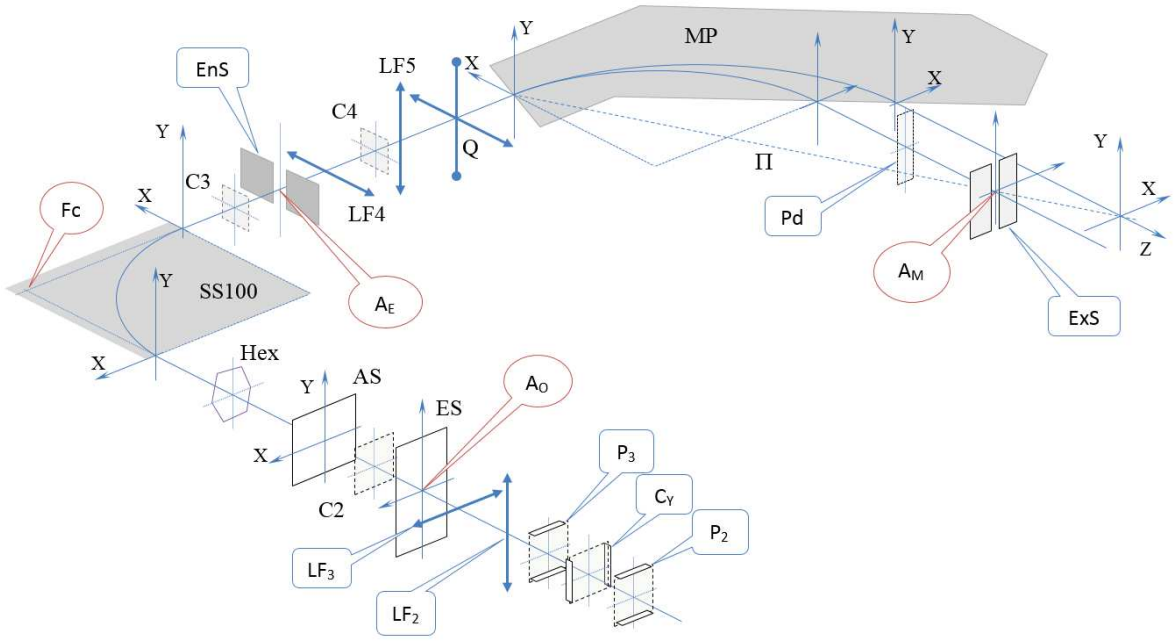


Figure 3-3. Schéma général du spectromètre de masse (d'après G. Slodzian).

3.3.2.2. Le système de fentes

La fente d'entrée (ES, pour *Entrance Slit*) :

Le diaphragme ES est constitué par une languette dans laquelle 5 ouvertures rectangulaires de différentes tailles (largeur×hauteur) ont été percées : ES#1 (50µm×220µm), ES#2 (30µm×180µm), ES#3 (20µm×140µm), ES#4 (10µm×100µm) et ES#5 (5µm×100µm). Le déplacement de la languette est commandé de l'extérieur. Il permet de choisir une fente qui fixera la taille (largeur) du faisceau à l'entrée du spectromètre. L'objet optique, A_O, se trouve au centre de ES (voir Figure 3-3).

La fente d'ouverture (AS, pour *Aperture Slit*) :

Le diaphragme AS est constitué par une languette dans laquelle 1 ouverture rectangulaire et 4 ouvertures carrées de différentes tailles sont percées : AS#1 (350µm×250µm), AS#2 (200µm×200µm), AS#3 (150µm×150µm), AS#4 (80µm×80µm) et AS#5 (40µm×40µm). Le déplacement de la languette est commandé de l'extérieur. La taille du diaphragme d'ouverture limite l'ouverture angulaire du faisceau secondaire.

La fente en énergie (EnS, pour *Energy Slit*) :

Placée en sortie du secteur électrostatique, la fente en énergie (EnS) permet de sélectionner une bande en énergie du faisceau secondaire. Pour l'énergie qui est au centre de la bande sélectionnée, l'image A_E de A_O se situe au centre de EnS (voir Figure 3-3).

La dispersion énergétique des ions secondaires varie selon la nature de l'ion. En particulier, la dispersion énergétique s'étend davantage pour les ions atomiques que pour les ions polyatomiques, comme illustré en Figure 3-4.

Nous avons effectué quelques distributions énergétiques pour comparer l'étendue de la distribution énergétique pour un ion atomique et celle pour un ion polyatomique. Les relevés ont été effectués par le changement de la tension objet. Les distributions énergétiques ont été relevées simultanément (avec un champ magnétique fixe) pour les ions Si^- et Si_2^- sur un support silicium (voir Figure 3-4). Les conditions expérimentales sont les suivantes : ES-5µm, AS-80µm, EnS-10µm (affichée sur la montre) (ce qui correspond à une largeur de ~0.5 eV). Détection de Si^- sur EM#3

et Si_2^- sur EM#5. Pour les analyses effectuées sur nos échantillons, nous avons travaillé avec une fente EnS ouverte de largeur 15 eV, décalée de 5 eV du côté basse énergie isolant ainsi une bande passante de 10 eV (voir sur la Figure 3-4).

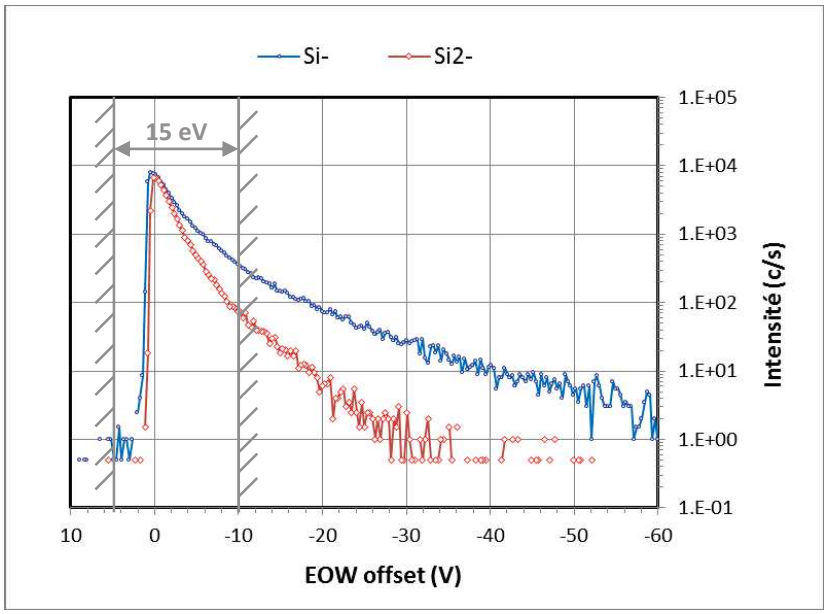


Figure 3-4. Distributions énergétiques des ions secondaires Si^- (en bleu) et Si_2^- (en rouge) sur un support silicium. Durée de comptage : 2 s par point ; Incrément : 0.315 V. La fente EnS de largeur 15 eV isolant une bande passante de 10 eV est représentée en gris.

La languette ES a été usinée sur mesure (financement ANR OGRESSE). Les déplacements de ES et de AS dans les directions X et Y, ainsi que le centrage et l'ouverture de EnS sont repérés par des montres micrométriques qui ont été ajoutées à l'instrument (financement ANR OGRESSE).

La fente de sélection en masse (ExS, pour *Exit Slit*) :

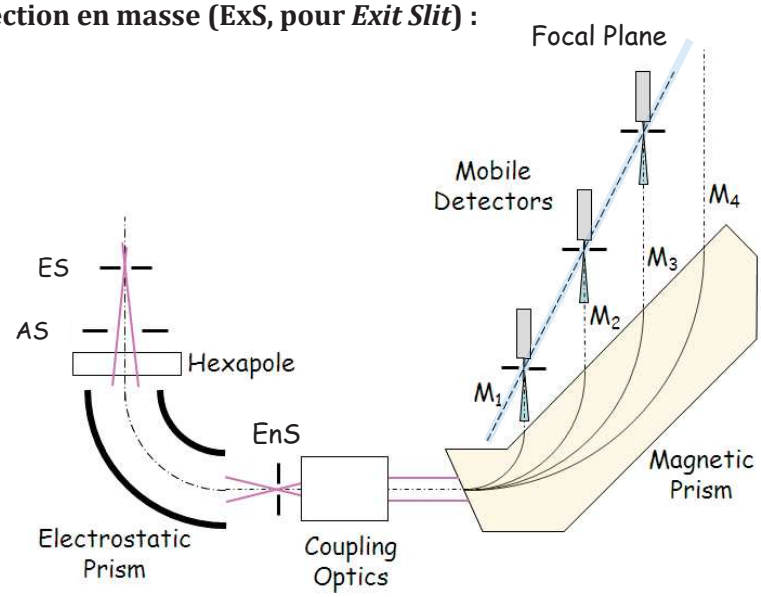


Figure 3-5. Prisme magnétique à détection parallèle en masse (multicollection).

La fente de sélection en masse (ExS) est constituée par une languette percée de plusieurs fentes que l'on peut déplacer pour utiliser des fentes de largeurs différentes selon les besoins. Pour l'énergie qui est au centre de la bande énergétique sélectionnée, l'image A_M de A_E se situe au centre de ExS (voir Figure 3-3).

Le prisme magnétique peut disperser les masses selon des rayons compris entre 145 et 525 mm, permettant une détection simultanée d'une large gamme de masses (voir Figure 3-5). La mesure simultanée de plusieurs espèces ioniques (ou multicollection) est très utile lorsqu'il s'agit de déterminer un rapport isotopique car les conditions de mesures (le volume d'échantillonnage, la collecte, la transmission et la détection) sont les mêmes pour les deux isotopes. Afin de mesurer plusieurs éléments ou isotopes en parallèle, le NanoSIMS est équipé de 4 trolleys amovibles et d'un détecteur fixe. Chaque faisceau d'ions secondaires est focalisé dans la fente ExS placée dans le plan focal de l'aimant. Un déviateur Pd permet un adressage précis de chaque masse au centre de chaque fente ExS dans le plan horizontal, et permet également d'introduire un petit effet quadrupolaire (QF) afin de compenser les défauts de focalisation.

En fonction du trolley ou détecteur utilisé, on peut choisir des largeurs différentes pour la fente ExS, comme il est résumé dans la Table 3-1 ci-dessous.

ExS	Tr#1	Tr#2	Tr#3	Tr#4	Det#5
#3	10	10	15	10	25
#2	15	15	40	15	50
#1	40	40	80	40	80

Table 3-1. Les différentes largeurs de fente ExS en fonction du trolley ou détecteur utilisé. Hormis la languette d'origine pour le détecteur fixe (Det#5), les autres ont été usinées sur mesure (financement ANR OGRESSE).

3.3.3. Les détecteurs

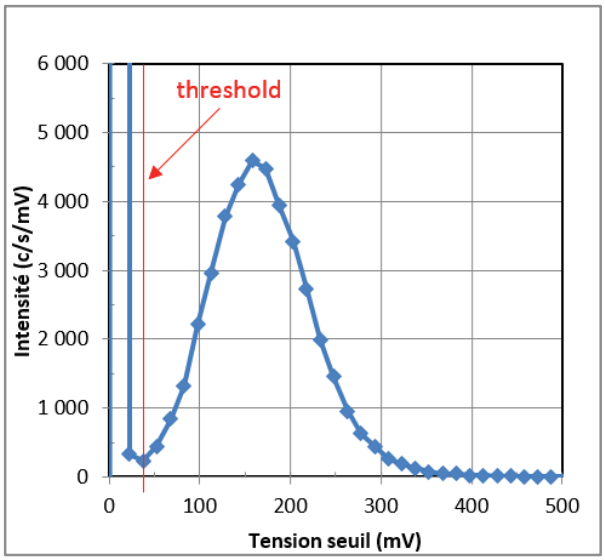


Figure 3-6. Distribution de l'amplitude des impulsions (PHD) à la sortie de EM#3 sur l'espèce CN. Counting time : 0.54 s ; Voltage step : 15 V.

Les détecteurs utilisés pour l'imagerie ionique de l'échantillon sont des multiplicateurs d'électrons (EM, pour *Electron Multiplier*). Chaque EM est constitué d'une succession de dynodes connectées à un potentiel croissant de l'entrée vers la sortie de l'EM. La première dynode assure la conversion des ions en électrons secondaires. Les électrons secondaires sont ensuite multipliés au cours de leur passage dans les dynodes successives. De la dernière dynode est produit un courant mesurable transformé en impulsion. Un pré-amplificateur est placé à la sortie de chaque EM suivi d'un discriminateur sélectionnant les impulsions plus élevées qu'un certain seuil fixé électroniquement, retirant ainsi la contribution du bruit électronique.

La distribution des impulsions à la sortie d'un EM (ou PHD, pour *Pulse Height Distribution*) est le produit des distributions de probabilités d'éjections d'électrons de toutes les dynodes. La PHD lors de l'une de nos expériences est montrée en Figure 3-6. La tension de l'EM est ajustée pour que le maximum de la PHD se situe vers 150 mV. L'efficacité de la détection de l'EM (i.e. le rapport du nombre de coups enregistré sur le nombre d'ions impactant la surface de la première dynode du détecteur) diminue au cours du temps, d'autant plus vite que le faisceau d'ions qu'il collecte est intense (on parle de vieillissement de l'EM). Le vieillissement de l'EM est caractérisé par un "tassement" de la PHD vers des faibles valeurs de tension seuil. Dans le cas de la mesure d'un rapport isotopique, où le courant le plus fort est souvent celui associé à la masse la plus faible, il en résulte une surestimation du rapport isotopique : cela introduit donc un fractionnement isotopique. Pour nos mesures, le seuil est généralement fixé autour de 45-50 mV.

3.4. Le spectromètre de masse du NanoSIMS, un système à double focalisation

Les ions secondaires sont éjectés avec des énergies initiales couvrant un intervalle de 0 à quelques dizaines d'eV et avec des vitesses pointant dans différentes directions. L'optique de collecte et de mise en forme rassemble ces ions en un faisceau que l'on va réduire, pour simplifier, à un faisceau issu d'une source ponctuelle en A_O. L'une des fonctions essentielles du spectromètre est de rassembler en une raie fine, la plus fine possible, les trajectoires ioniques issues de A_O avec différents angles d'ouverture et différentes énergies, dans la fente ExS. Cette focalisation angulaire et énergétique est désignée par le terme de double focalisation. Le spectromètre doit donc focaliser les angles et les énergies et cette double focalisation est réalisée grâce au couplage de deux dispositifs dispersifs, le secteur électrostatique (dispersion des énergies) et le prisme magnétique (dispersion des quantités de mouvement (i.e. masses et énergies)). Pour comprendre comment on peut obtenir la double focalisation, on va examiner séparément le fonctionnement d'un secteur électrostatique et celui d'un prisme magnétique. Ensuite, on montrera comment leur association conduit à la double focalisation.

3.4.1. Le secteur électrostatique (SE)

Le secteur électrostatique forme une image réelle de ES dans le plan de la fente en énergie. Dans le cas du NanoSIMS, SS100 est un condensateur sphérique constitué de deux armatures sphériques concentriques de rayons respectifs R_{Ext} et R_{Int} portées aux potentiels V_{Ext} et V_{Int}. Entre les armatures, le potentiel électrostatique le long d'un rayon R passant par le centre est de la forme,

$$V(R) = \frac{A}{R} + B \quad \text{avec} \quad R_{Int} < R < R_{Ext}$$

où A et B sont deux constantes dont les valeurs sont fixées par les conditions aux limites. Par exemple, on impose que le potentiel soit nul pour $R = R_E$. Il en résulte alors que,

$$0 = \frac{A}{R_E} + B \quad \rightarrow \quad V_{Int} = A.\left(\frac{1}{R_{Int}} - \frac{1}{R_E}\right) \quad \text{et} \quad V_{Ext} = A.\left(\frac{1}{R_{Ext}} - \frac{1}{R_E}\right)$$

Le champ électrostatique entre les armatures et donné par,

$$E(R) = -\frac{A}{R^2} \quad \text{avec} \quad E(R_0) = -\frac{A}{R_E^{\,2}} = E_0 \quad \rightarrow \quad E(R) = +\frac{R_E^{\,2}}{R^2} E_0$$

Dans un tel champ de force centrale, un ion va en général suivre une trajectoire elliptique. Pour qu'il suive la trajectoire circulaire de rayon R_E, il faut que la force centrifuge équilibre la force électrostatique le long du rayon R_E,

$$\frac{Mv^2}{R_E} = qE_0 \text{ soit } 2Ec = qE_0R_E \rightarrow V_{Int} = \frac{2Ec}{q}\cdot\left(\frac{R_E}{R_{Int}} - 1\right) \text{ et } V_{Ext} = \frac{2Ec}{q}\cdot\left(\frac{R_E}{R_{Ext}} - 1\right)$$

Il en résulte la possibilité de fixer les potentiels appliqués aux armatures pour qu'un ion d'énergie cinétique Ec donnée ait une trajectoire circulaire de rayon R_E fixé. On notera que la masse de la particule n'intervient pas. Le prisme électrostatique considéré ici est constitué par un dièdre droit, découpé dans ce condensateur sphérique, dont l'arête passe par le centre des sphères et tel que la trajectoire centrale incidente soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et la trajectoire centrale sortante à la face de sortie du dièdre. Entre les deux faces, la trajectoire centrale est confondue avec le cercle de rayon R_E. L'angle entre les deux trajectoires est de 90°.

Dans le cas où $R = R_E$, le rayon de courbure R_E dépend de Ec. Les particules de masse M n'ont pas tous la même énergie cinétique. Désignons par E_0 l'énergie centrale, par E_1 une énergie voisine, l'écart relatif est donné par $\delta = \Delta E/E = (E_1 - E_0)/ E_0$. γ désigne l'angle que fait la trajectoire d'énergie E_1 par rapport à la trajectoire d'énergie centrale E_0. γ dépend de l'énergie de la particule : $\gamma = k_E \times \delta$, avec $k_E = 1$.

Les propriétés optiques de ce secteur électrostatique particulier, limité dans un dièdre droit et tel que la trajectoire incidente soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et, après rotation de 90°, la trajectoire sortante soit perpendiculaire à la face de sortie, se déduisent des formules suivantes,

$$\begin{cases} \dfrac{x_S}{R_E} = x'_0 + \delta \\ x'_S = -\dfrac{x_0}{R_E} + \delta \end{cases} \qquad \text{(S1)}$$

Au niveau de la face d'entrée, x_0 désigne la position sur l'axe X de la trajectoire incidente par rapport à l'axe d'entrée Z et x'_0 désigne l'angle que fait la trajectoire incidente par rapport à l'axe d'entrée Z. Au niveau de la face de sortie, x_S représente la position sur l'axe X de la trajectoire sortante par rapport à l'axe de sortie Z et x'_S désigne l'angle que fait la trajectoire sortante par rapport à l'axe de sortie Z.

Sur le schéma de la Figure 3-7, Fc désigne le centre de pivotement des énergies. Il se trouve à l'intersection entre la trajectoire incidente le long de l'axe Z et la trajectoire sortante le long de l'axe Z. I désigne le point incident à l'entrée du secteur et S le point sortant à la sortie du secteur. ℓ_O est la distance le long de l'axe Z entre le point A_O et le point I, ℓ_C est la distance le long de l'axe Z entre le point Fc et le point S et ℓ est la distance le long de l'axe Z entre le point S et le point A_E. En grandeurs algébriques, on a,

$$\ell_O = \overline{IA_O}, \quad \ell_C = \overline{SF_C} \quad \text{et} \quad \ell = \overline{SA_E}$$

$$\text{avec} \quad \ell_O = \frac{-x_0}{x'_0} \quad \text{et} \quad \ell = \frac{-x_S}{x'_S}$$

Dans le cas particulier de la trajectoire alignée sur l'axe d'entrée ($x_0 = 0$ et $x'_0 = 0$) et suivie par des ions d'énergie relative δ (voir Figure 3-7), le système (S1) donne,

$$\begin{cases} \dfrac{x_S}{R_E} = \delta \\ x'_S = \delta \end{cases}$$

$$\text{d'où} \quad \ell_C = \frac{-x_S}{x'_S} = -R_E$$

La Figure 3-8 illustre la focalisation angulaire et la dispersion énergétique au niveau de la fente en énergie.

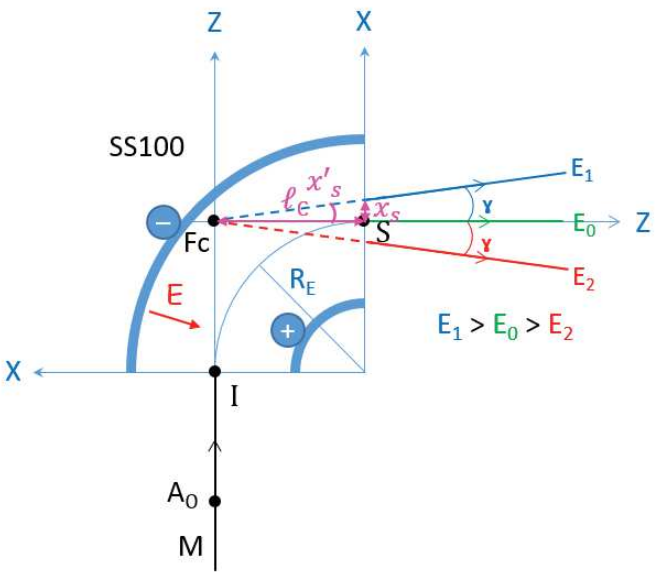


Figure 3-7. Schéma du prisme électrostatique particulier, constitué par un champ de force centrale limité dans un dièdre droit et tel que la trajectoire centrale soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et, après rotation de 90°, à la face de sortie. Dans le cas particulier où $x_0 = 0$ et $x'_0 = 0$, $x'_S = \gamma$ et $\ell_C = -R_E$. Les trajectoires correspondant aux énergies E_0, E_1 et E_2 sont représentées respectivement en vert, bleu et rouge, à la sortie du secteur.

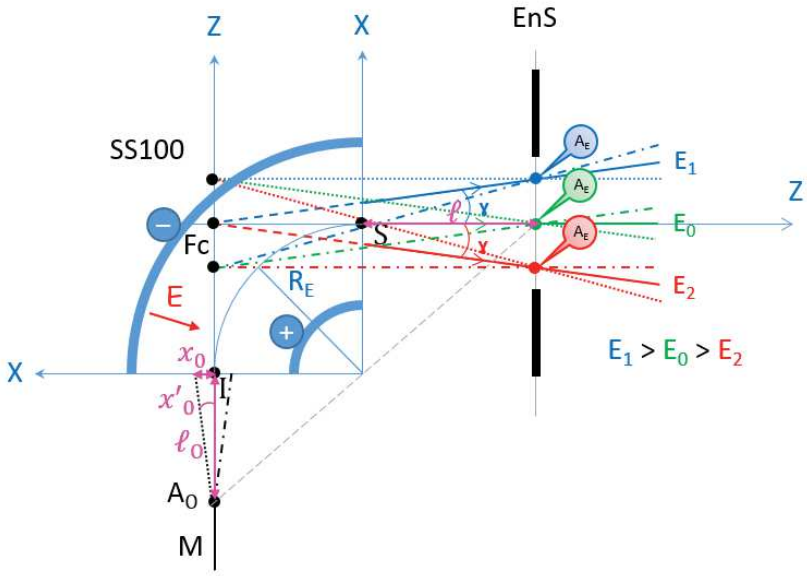


Figure 3-8. Focalisation angulaire et dispersion énergétique au niveau de la fente en énergie.

3.4.2. Le prisme magnétique

La séparation de masses se fait en utilisant les propriétés dispersives des champs magnétiques. Dans un champ magnétique uniforme d'intensité B, une particule de masse M, de vitesse v et de charge q suit une trajectoire circulaire de rayon R tel que,

$$R = \frac{M.v}{q.B} = \frac{\sqrt{2.M.Ec}}{q.B}$$

où Ec est l'énergie cinétique résultant de l'accélération de la particule par le champ extracteur à laquelle s'ajoute l'énergie initiale.

Le rayon de courbure R dépend de M et de Ec. Les ions n'ont pas tous la même énergie cinétique. Désignons par E_0 l'énergie centrale, par E_1 une énergie voisine, l'écart relatif est donné par $\delta = \Delta E/E = (E_1 - E_0)/ E_0$. γ désigne l'angle que fait la trajectoire d'énergie E_1 par rapport à la trajectoire d'énergie centrale E_0. γ dépend de l'énergie de la particule : $\gamma = k_M \times \delta$, avec $k_M = ½$.

Une particule de masse M+ΔM et d'énergie E_0, avec ΔM écart de masse, et une particule de masse M et d'énergie E_1, telle que $M\cdot(E_0 + \Delta E) = (M + \Delta M)\cdot E_0$ ont la même trajectoire circulaire et ne sont pas séparées. Pour contourner cette difficulté examinons les propriétés optiques d'un prisme magnétique particulier constitué par un champ uniforme limité dans un dièdre droit et tel que la trajectoire centrale soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et, après rotation de 90°, à la face de sortie comme indiqué sur la Figure 3-9.

Les formules obtenues à partir des propriétés optiques du prisme magnétique sont les suivantes,

$$\begin{cases} \dfrac{x_S}{R} = x'_0 + \delta/2 \\ x'_S = -\dfrac{x_0}{R} + \delta/2 \end{cases} \qquad (S'1)$$

Dans le cas particulier de la trajectoire alignée sur l'axe d'entrée ($x_0 = 0$ et $x'_0 = 0$) et suivie par des ions d'énergie relative δ (voir Figure 3-9), le système (S'1) donne,

$$\begin{cases} \dfrac{x_S}{R} = \delta/2 \\ x'_S = \delta/2 \end{cases}$$

$$\text{d'où} \quad \ell_C = \frac{-x_S}{x'_S} = -R \quad \text{avec} \quad \ell_C = \overline{SB_C}$$

Les paramètres sont définis comme dans le cas du secteur électrostatique (voir plus haut), mais avec Bc à la place de Fc.

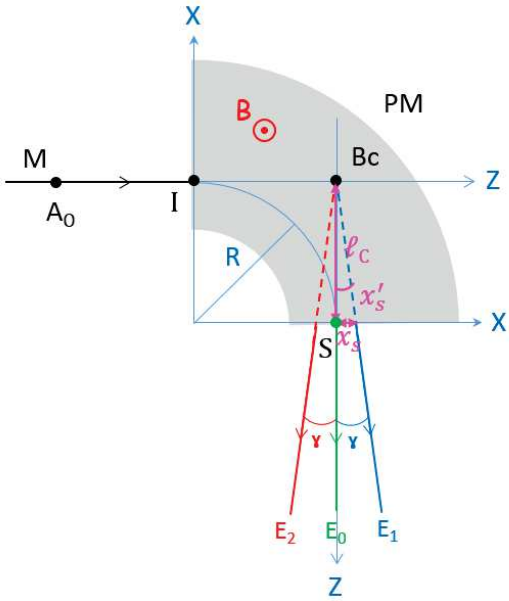


Figure 3-9. Schéma du prisme magnétique particulier, constitué par un champ uniforme limité dans un dièdre droit et tel que la trajectoire centrale soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et, après rotation de 90°, à la face de sortie. Dans ce cas particulier où $x_0 = 0$ et $x'_0 = 0$, $x'_S = \gamma$ et $\ell_C = -R$. Les trajectoires correspondant aux énergies E_0, E_1 et E_2 sont représentées respectivement en vert, bleu et rouge, à la sortie du secteur.

Dans le cas d'un faisceau monocinétique d'énergie E_0 (δ=0) (voir Figure 3-10), le système (S'1) donne,

$$\begin{cases} \dfrac{x_S}{R} = x'_0 \\ x'_S = -\dfrac{x_0}{R} \end{cases}$$

Soit ℓ_O la distance le long de l'axe Z entre le point A_O et le point I et soit ℓ la distance entre le point S et le point A de focalisation angulaire, tels que,

$$\ell_O = \frac{-x_0}{x'_0} \quad \text{et} \quad \ell = \frac{-x_S}{x'_S}$$

$$(S'1) \quad \rightarrow \quad x'_S = x'_0 \times \frac{\ell_O}{R}$$

$$\text{d'où} \quad \ell = -\frac{x'_0 \times R}{x'_0 \times \dfrac{\ell_O}{R}} = -\frac{R^2}{\ell_O} \quad \rightarrow \quad \ell \times \ell_O = -R^2$$

La Figure 3-10 ci-dessous montre la focalisation angulaire dans le cas d'un faisceau monocinétique et d'une ouverture angulaire à partir d'un point source A_O.

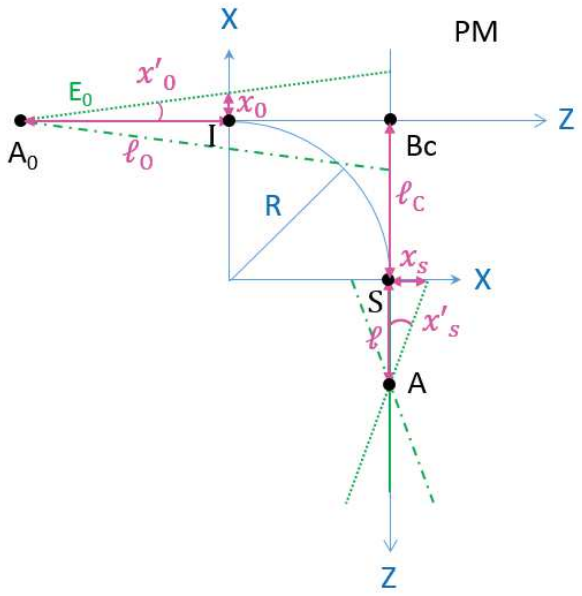


Figure 3-10. Focalisation angulaire dans le cas d'un faisceau monocinétique et d'un point source A_0.

La Figure 3-11 montre a) la focalisation angulaire et la séparation des masses dans le cas d'un faisceau monocinétique d'énergie E_0 et d'un point source A_0, et b) la focalisation angulaire dans le cas d'un faisceau non monocinétique et d'un point source A_0. a) et b) montrent la confusion des trajectoires des particules (M, E_1) et (M + ΔM, E_0), en se limitant à la trajectoire centrale. La Figure 3-12 montre pour des ions de masse M avec trois énergies E_1, E_0 et E_2 leur focalisation angulaire en trois points images distincts A_1', Ao' et A_2'.

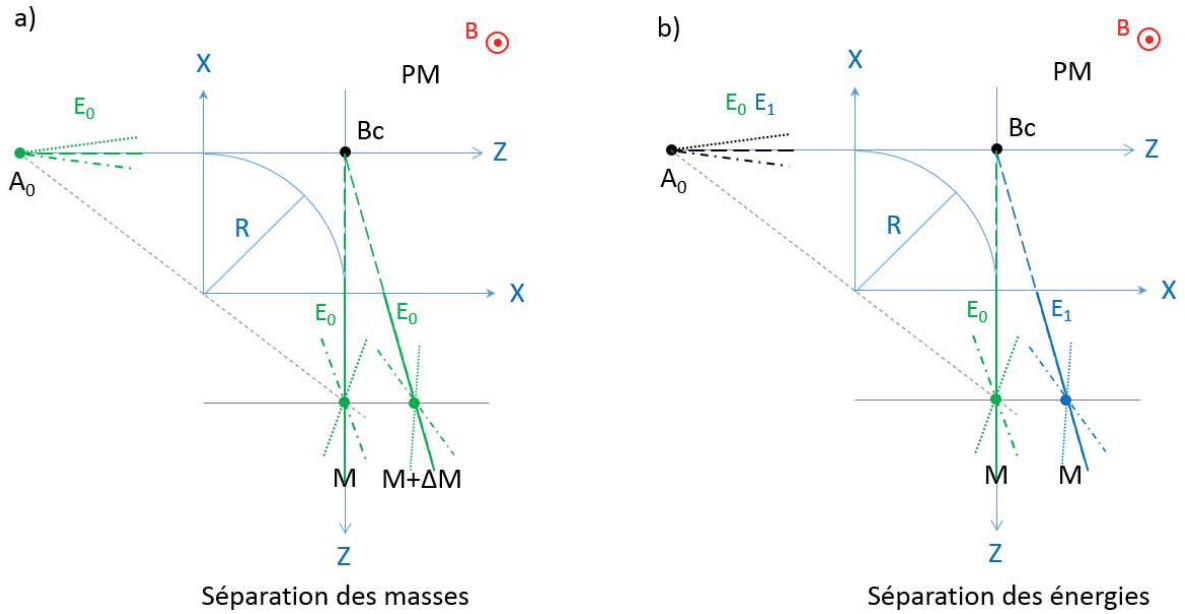


Figure 3-11. a) Focalisation angulaire et séparation des masses dans le cas d'un faisceau monocinétique d'énergie E_0 et d'un point source A_0 ; b) Focalisation angulaire dans le cas d'un faisceau non monocinétique et d'un point source A_0. a) et b) montrent la confusion des trajectoires des particules (M, E_1) et (M + ΔM, E_0), en se limitant à la trajectoire centrale.

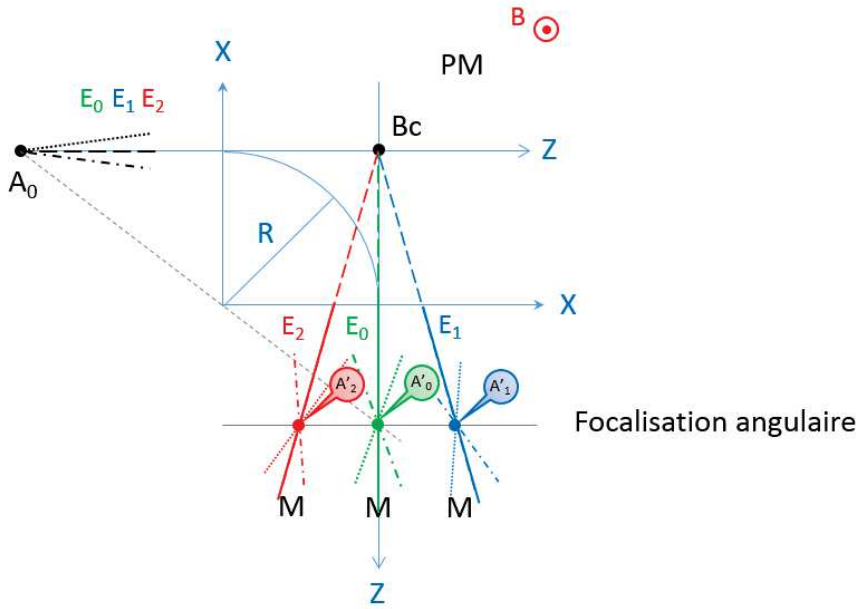


Figure 3-12. Focalisation angulaire en trois points images distincts A_1', Ao' et A_2' pour des ions de masse M avec trois énergies E_1, E_0 et E_2.

En réalité, dans le spectromètre utilisé, le prisme magnétique reçoit un faisceau dispersé en énergie par l'action du prisme électrostatique. Nous avons examiné en Figure 3-8 comment SS100 produisait un tel faisceau.

Avant d'associer les prismes qu'on vient de décrire, examinons les propriétés optiques du prisme magnétique qui recevrait le faisceau dispersé en énergie issu de Fc (voir Figure 3-13). ℓ_0 désigne ici la distance entre le point Fc et le point I à l'entrée du prisme : $\ell_O = \overline{IF_C}$ et ℓ la distance entre le point S et le point A de focalisation angulaire à la sortie du prisme : $\ell = \overline{SA}$.

$$\ell_O = \frac{-x_0}{x'_0} \quad \text{et} \quad \ell = \frac{-x_S}{x'_S}$$

$$(S'1) \quad \rightarrow \quad x'_S = x'_0 \times \frac{\ell_O}{R} + \delta/2$$

$$\text{d'où} \quad \ell = -\frac{(x'_0 + \delta/2) \times R}{x'_0 \times \frac{\ell_O}{R} + \delta/2}$$

La Figure 3-13 montre que la focalisation des énergies est réalisée à la sortie du prisme magnétique dans le cas d'un faisceau dispersé en énergie issu de Fc.

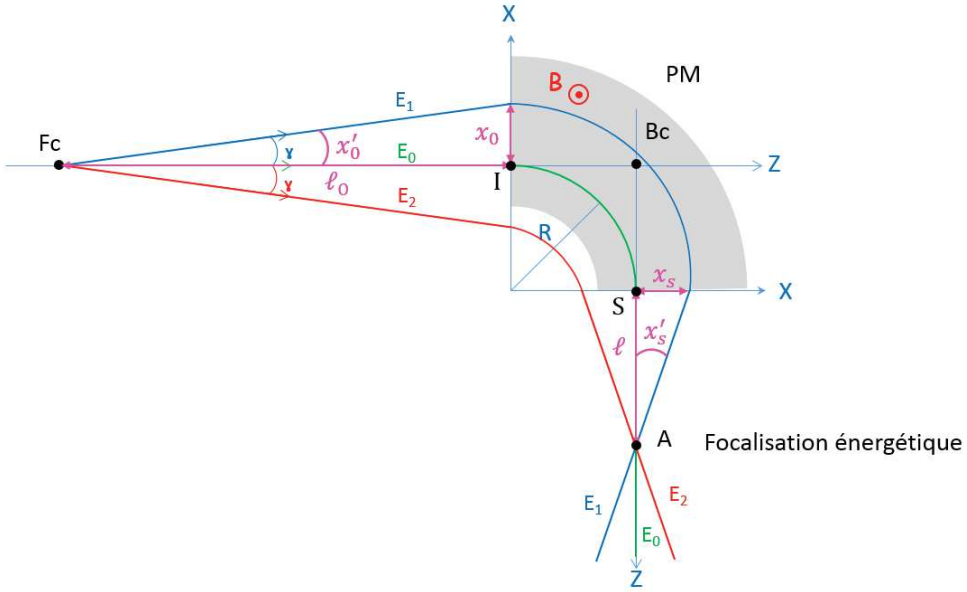


Figure 3-13. Focalisation énergétique des trois énergies E_1, E_0 et E_2 à la sortie du prisme magnétique. Le faisceau est issu d'un point Fc à gauche du prisme magnétique.

3.5. La double focalisation

3.5.1. Principe général

Associons deux prismes électrostatique et magnétique comme il est indiqué sur le schéma de la Figure 3-14. Pour une distance D quelconque entre les deux prismes, les focalisations énergétique et angulaire sont distinctes. En changeant la valeur de D, la position des focalisations change le long de l'axe Z. Il existe une valeur de D pour laquelle on obtient la coïncidence des deux focalisations (voir Figure 3-15).

Les graphes de la Figure 3-15 ont été tracés avec la condition $R = 2R_E$ et pour une position de la source A_0 à $-R_E$ de la face d'entrée. La position où s'opère la double focalisation à la sortie du prisme magnétique est alors à une distance R de la face de sortie. Si l'on veut avoir la liberté de placer la fente d'analyse à une autre distance de la face de sortie, il faut disposer d'un deuxième paramètre d'ajustement. Ce paramètre est ici fourni par la position du point source A_0.

En conclusion, avec deux paramètres d'ajustement, la position de A_0 et la distance D entre prisme, on peut en principe réaliser la double focalisation en un point donné (pour un rayon donné) à la sortie du spectromètre. En pratique, il n'est pas envisageable de déplacer le prisme magnétique ou le point source A_0 si bien que l'on préfère utiliser des systèmes optiques pour coupler les deux prismes. Dans le NanoSIMS, les deux paramètres qui permettent de régler la focalisation angulaire et la focalisation énergétique sont fournis par la lentille LF4 et par le quadrupole Q.

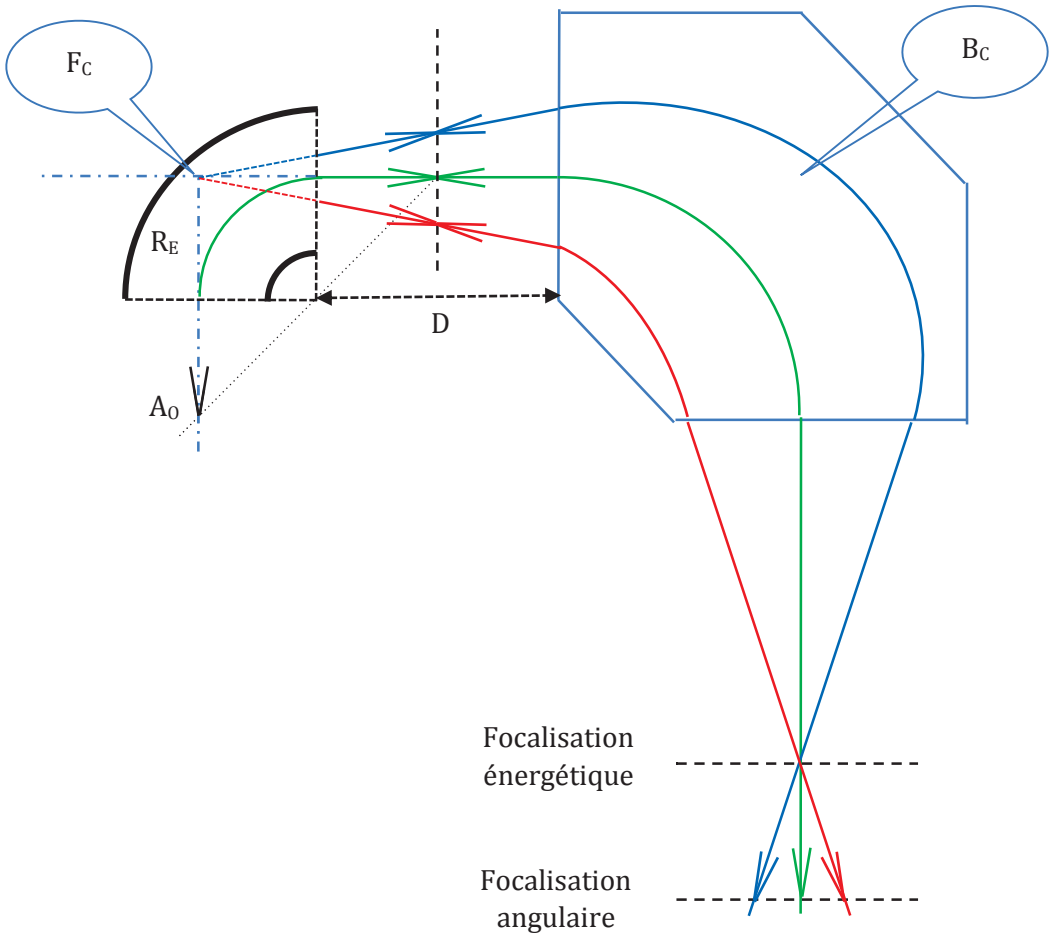


Figure 3-14. Association des deux prismes électrostatique et magnétique. Pour une distance D quelconque entre les deux prismes, les focalisations énergétique et angulaire sont distinctes

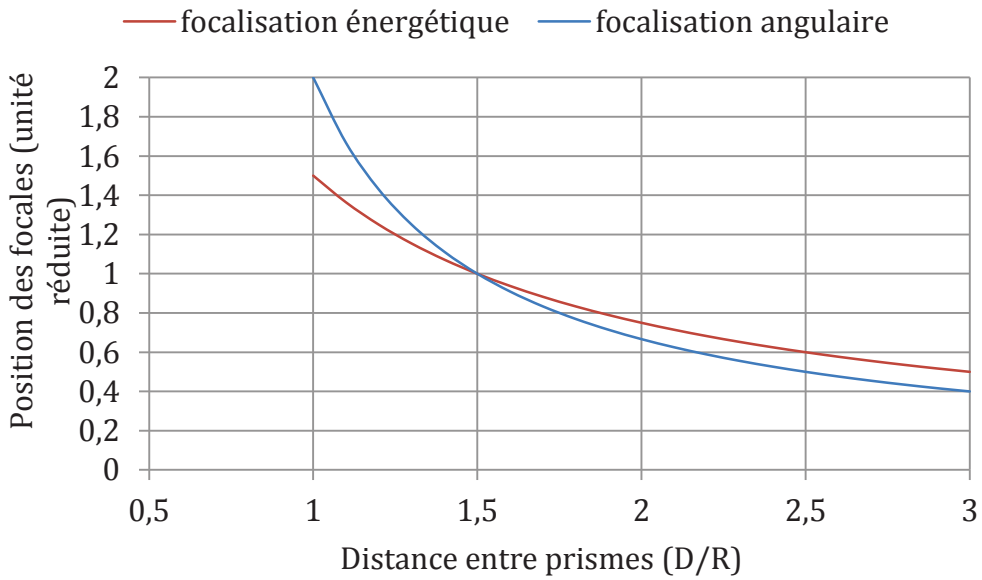


Figure 3-15. Focalisation angulaire et énergétique. En changeant la valeur de D, on peut obtenir la coïncidence des deux focalisations. Ces graphes sont tracés avec $R = 2R_E$ et un point source A_O situé à $-R_E$ de la face d'entrée. Les positions sont évaluées en unité R.

Tous les éléments mécaniques (position de ES (position de A_0), position de ExS et distance D entre les deux prismes) étant fixes dans la machine, il n'est pas possible de les modifier pour réaliser la double focalisation, i.e. amener les deux focalisations angulaire et chromatique au même endroit dans le plan de ExS. Le couplage entre les deux prismes s'effectue alors à l'aide de deux lentilles Q et LF4.

Grâce au système de couplage avec Q et LF4, les dispersions énergétiques des secteurs électrostatique et magnétique sont compensées. Ainsi, à la sortie du secteur magnétique, les ions seront séparés selon leur rapport masse sur charge.

3.5.2. Réalisation expérimentale de la double focalisation avec le NanoSIMS

3.5.2.1. Généralités sur la méthode de croisement des pinceaux

On cherche à régler séparément la focalisation angulaire et la focalisation énergétique. Pour cela on travaille avec un faisceau qu'on pourra en première approximation considérer comme mono-énergétique en isolant une bande énergétique étroite (2eV) à l'aide de la fente en énergie (EnS). Dans ce faisceau on sélectionnera successivement différents pinceaux de trajectoires.

Pour la focalisation angulaire on mettra en place en A_0 une fente d'entrée ES étroite, ES5µ (5µm×100µm) et on isolera trois pinceaux notés A, C et B en déplaçant un petit diaphragme, AS#5 (40µm×40µm), dans le plan du diaphragme d'ouverture AS. Le demi-angle d'ouverture θ à partir du centre de ES est de l'ordre de 6×10^{-4} rd.

Au départ on assigne à AS#5 une position $(AS)_0$ qui définira le pinceau C dont l'axe moyen fera office d'axe d'entrée du spectromètre dans le plan horizontal. Les pinceaux A et B sont définis par des positions de AS#5 symétriques par rapport à $(AS)_0$: positions ±80 µm[10]. Les axes moyens des pinceaux A et B font avec l'axe du pinceau central des angles ±α. Dans nos expériences, α sera de l'ordre de 2.4×10^{-3} rd.

La focalisation angulaire consistera à ajuster les paramètres de réglage pour amener les axes moyens des pinceaux A et B à se croiser dans le plan de ExS. On notera que cette focalisation par le spectromètre est entachée d'une aberration angulaire du second ordre dont l'amplitude est proportionnelle à α^2, les pinceaux A et B se couperont donc en un point distinct du point où le pinceau C perce le plan ExS (Figure 3-16).

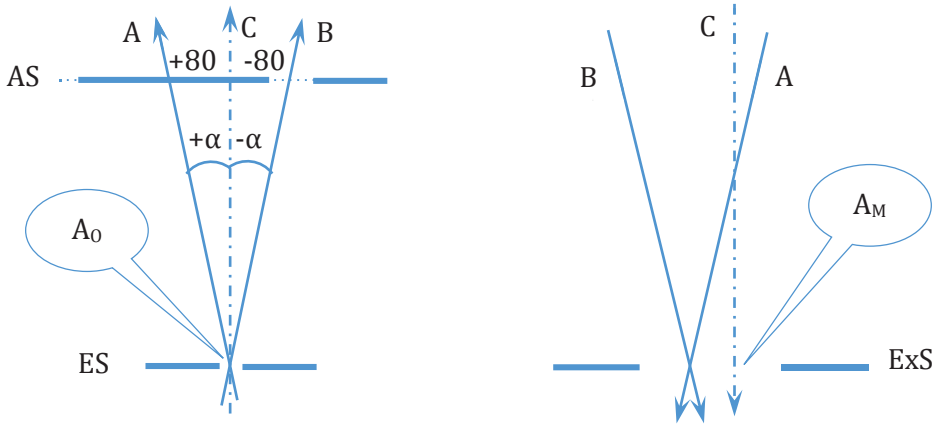


Figure 3-16. Réalisation de la focalisation angulaire dans le plan de ExS.

Pour la focalisation chromatique on isolera le pinceau central C et on choisira une fente en énergie étroite (2eV) qu'on placera en trois positions F_{E0}, F_{E1} et F_{E2} dans le plan passant par A_E où se forme le spectre en énergie (Figure 3-3). La position F_{E0} au point A_E sur l'axe de sortie de SS100

[10] Repérages mécaniques indiqués par la montre ajoutée au niveau de AS.

est celle correspondant au pic de la distribution des énergies lorsqu'on applique à l'objet la tension nominale d'accélération V (8000 volts). F_{E1} et F_{E2} sont des positions symétriques par rapport à F_{E0}. À chacune de ces positions la tension d'accélération est modifiée, V + ΔV et V - ΔV, pour amener le pic de la distribution dans la fente en énergie.

Pour le spectromètre, tout se passe comme si la trajectoire centrale était parcourue à l'entrée successivement par des ions d'énergie E_0, $E_1 = E_0 + \Delta V$ et $E_2 = E_0 - \Delta V$ où E_0 est l'énergie des ions au sommet de la distribution voisine de la tension d'accélération V (énergies exprimées en eV). D'une façon similaire, la focalisation énergétique consistera à ajuster les paramètres de réglage pour amener les axes moyens des pinceaux E_1 et E_2 à se croiser dans le plan de ExS (voir Figure 3-17).

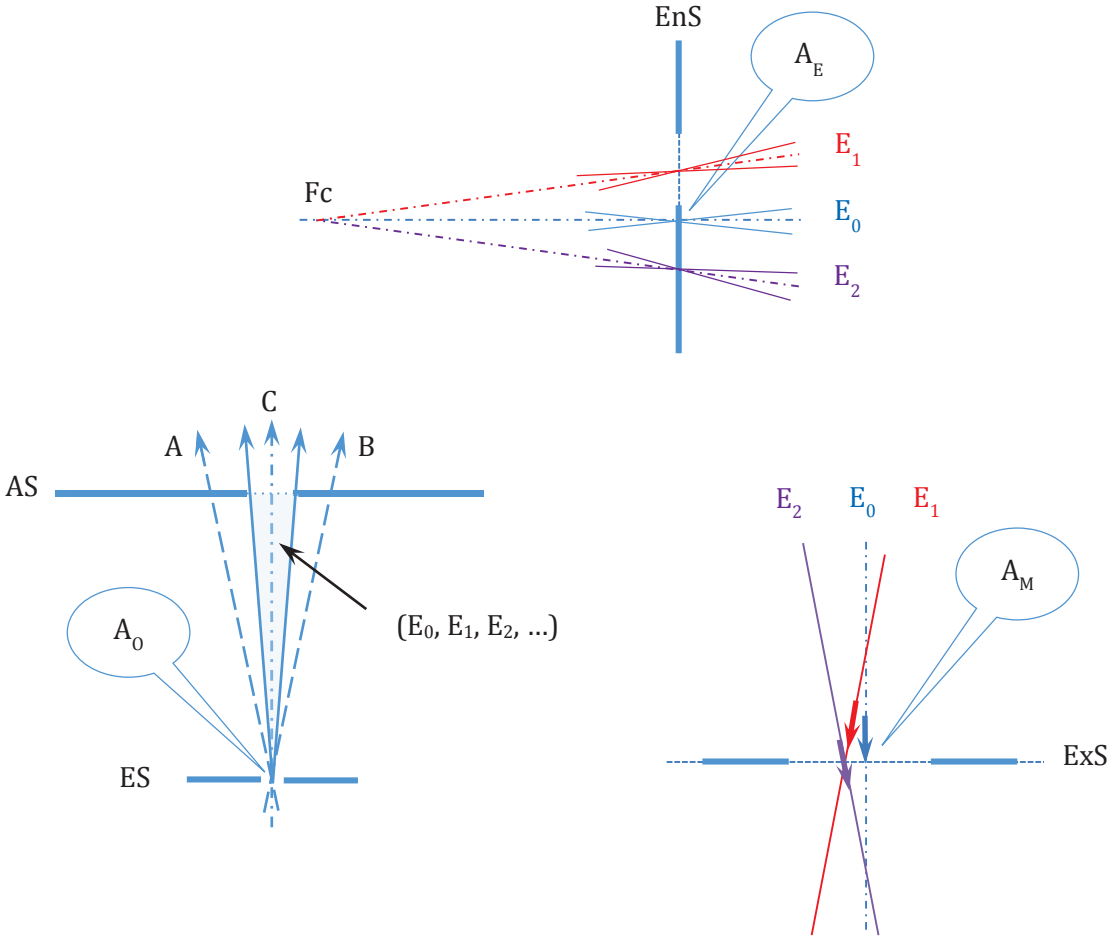


Figure 3-17. Réalisation de la focalisation chromatique dans le plan de ExS.

On notera également que le spectromètre présente une aberration "chromatique" du second ordre dont l'amplitude est proportionnelle au carré de la variation relative d'énergie $\delta_E = \Delta V/E_0$. Il en résultera que les deux pinceaux considérés se croiseront en un point en dehors de l'axe de sortie associé à la trajectoire centrale C.

L'amplitude des aberrations en α^2 est d'un ordre de grandeur comparable à la largeur gaussienne de l'image de la fente ES5μ formée en ExS par le spectromètre avant réduction par l'hexapole de correction. L'amplitude des aberrations en $(\delta_E)^2$ est très inférieure.

La méthode qu'on vient de décrire dérive d'une méthode connue depuis longtemps en optique sous le nom de méthode de Foucault, qu'on appelle encore méthode du croisement de pinceaux de trajectoires (« *beam crossing method* »). La double focalisation sera obtenue pour un jeu de paramètres de réglage qui réalisera simultanément la focalisation angulaire et la focalisation énergétique en ExS.

La méthode du croisement des pinceaux de trajectoires repose sur l'hypothèse que l'on repère l'axe moyen des pinceaux. Le repérage de la position d'un pinceau repose sur la détermination du point médian de la distribution des intensités le long de X dans le plan ExS. Il est donc nécessaire que l'axe moyen passe par le point médian de la distribution des intensités. C'est généralement le cas lorsque la distribution des intensités en ES est symétrique et que la défocalisation du pinceau n'est pas trop grande dans le plan de ExS. La garantie que l'on se trouve bien dans ces conditions est donnée par la cohérence de l'ensemble des résultats obtenus.

3.5.2.2. Modalités pratiques

3.5.2.2.1. Repérage de la position d'un faisceau dans la fente ExS

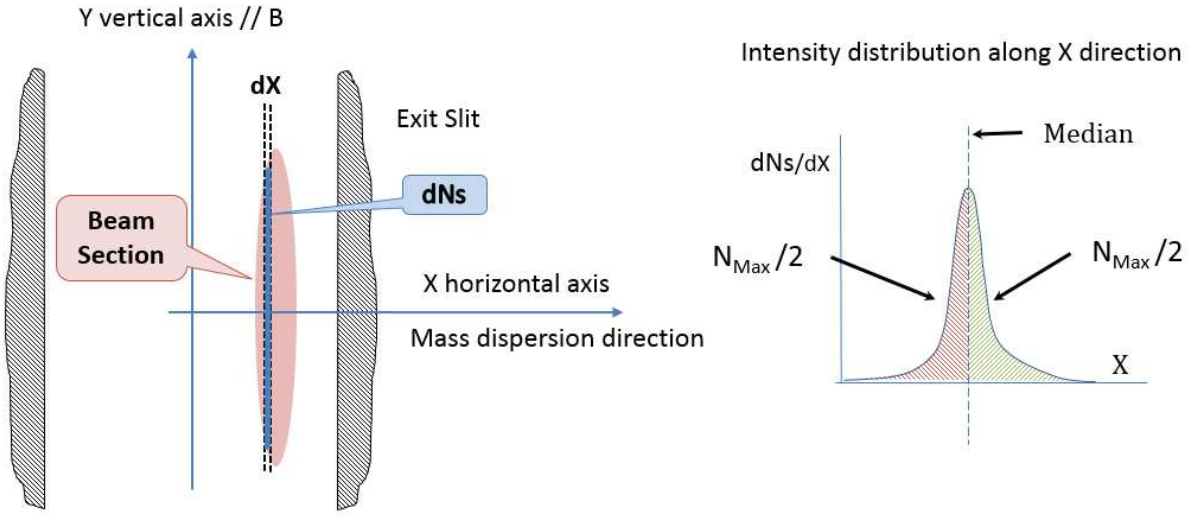


Figure 3-18. Distribution de l'intensité dans le faisceau le long de la direction X. La médiane (notée *Median*) correspond à la séparation pour laquelle on a 50% de l'intensité totale du faisceau de part et d'autre de cette position. Ns : signal ionique (en coups) ; N_{max} : signal total dans une raie (en coups).

La méthode du croisement des pinceaux suppose que l'on dispose de moyens de repérage de la position de chacun des pinceaux dans le plan de la fente ExS. Nous faisons l'hypothèse que, le long de l'axe X dans la direction de la dispersion en masse, l'intensité secondaire est distribuée de façon symétrique autour de l'axe d'un pinceau de sorte que le point qui partage la distribution en moitiés égales, appelé point médian, soit situé sur l'axe X.

On peut avoir accès à la distribution de l'intensité dans le faisceau en coupant le faisceau avec une lèvre de la fente de sortie ExS et en mesurant le courant secondaire Is (voir Figure 3-18). D'un point de vue pratique, pour enregistrer un profil de raie, on déplace la raie devant la fente d'analyse ExS avec les plaques déflectrices Pd et on enregistre le courant secondaire Is en fonction de la tension V_F appliquée sur Pd. On obtient ainsi un graphe similaire à celui en bas à droite de la Figure 3-19. En ordonnée de l'enregistrement, on a porté l'intensité Is et en abscisse, la tension V_F. On peut noter que les déplacements x (en µm) sont proportionnels aux variations de V_F (en volts). On peut suivre les différentes positions au niveau de la fente ExS lorsqu'on augmente V_F (voir en haut à gauche de la Figure 3-19).

La dérivée de Is(V_F) donne la distribution des intensités dans la raie. La distribution déduite du flanc gauche est la même que celle déduite du flanc droit (une fois changé le signe de la dérivée).

Dans l'appareil, l'application de tensions V_F croissantes fait défiler le faisceau en allant vers des masses plus élevées. Au niveau de ExS, cela correspond à un déplacement du faisceau de la

droite vers la gauche quand on regarde la face de sortie de l'aimant. Le flanc gauche de l'enregistrement (en bas à droite de la Figure 3-19) décrit donc la section du faisceau qui entre dans la fente en se déplaçant de droite à gauche et qui est d'abord masquée par la lèvre droite, puis coupée par la lèvre gauche (voir le schéma en bas à gauche de la Figure 3-19).

Le flanc droit et le flanc gauche de l'enregistrement (en bas à droite de la Figure 3-19) contiennent l'information sur la distribution de l'intensité dans le faisceau. Le sommet plat signifie que le faisceau se déplace dans la fente sans être coupé, son intensité est alors égale à I_{max}.

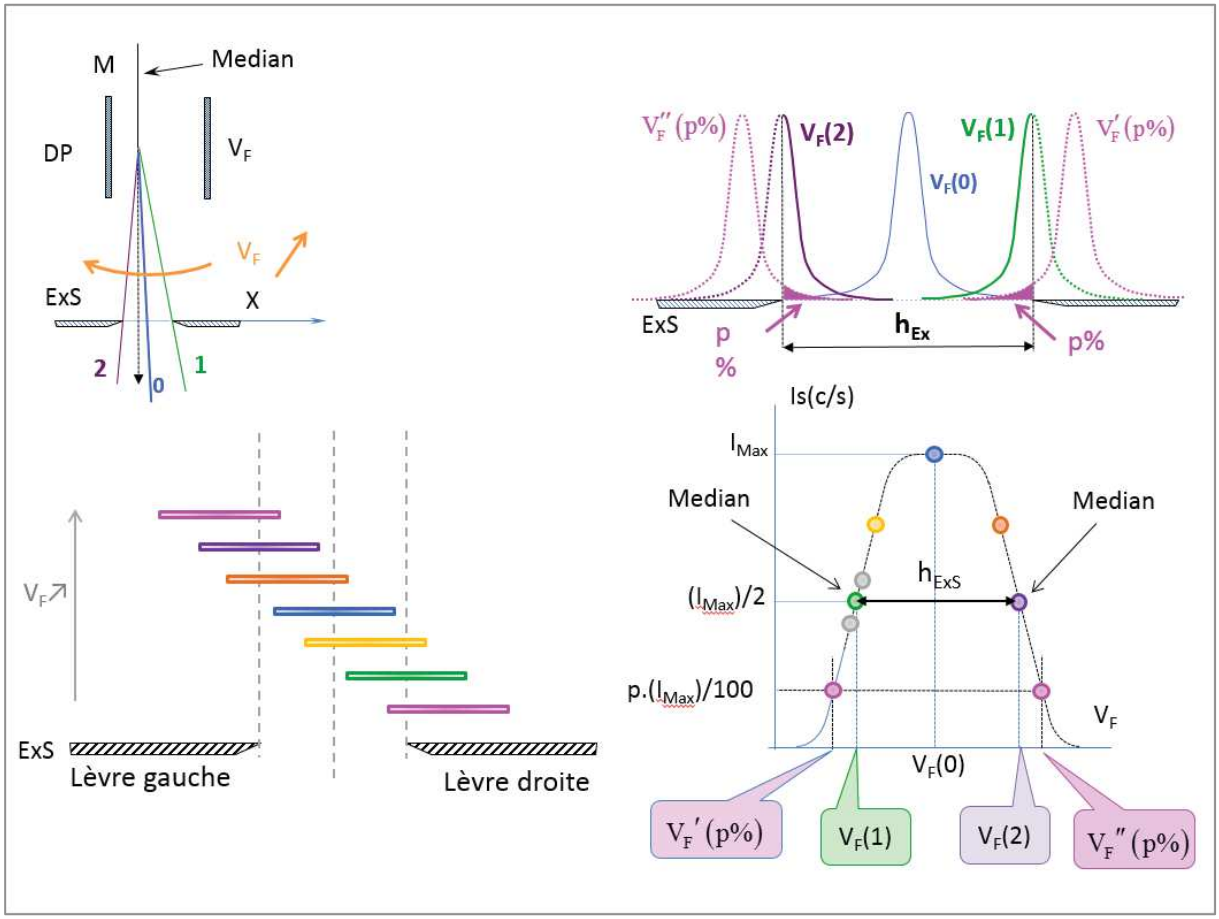


Figure 3-19. Enregistrement d'un profil de raie. Déplacement de la raie dans la fente ExS de la droite vers la gauche avec les plaques de déviation Pd en appliquant une tension V_F, et détermination de la position à mi-hauteur sur le flanc gauche pour $V_F(1)$ et sur le flanc droit pour $V_F(2)$. Sur cette figure, les positions 1 et 2 correspondent à 50% de l'intensité maximale.

On peut choisir de repérer le faisceau par la tension V_F qu'il faut appliquer pour le placer au centre de la fente d'analyse ExS. Pour cela, il suffit de déterminer les valeurs $V_F(1)$ et $V_F(2)$ qui placent le point médian sur l'une puis sur l'autre lèvre de la fente, c'est-à-dire des positions pour lesquelles Is = $I_{Max}/2$ (positions à mi-hauteur). La tension V_F qui place l'axe du faisceau au centre de la fente ExS est égale à $V_F(0)$, ou CL (pour *Center Line*) et est donnée par,

$$CL = V_F(0) = \left(V_F(1) + V_F(2)\right)/2$$

La largeur de la fente ExS exprimée en volts correspond à,

$$\left(\Delta V_F\right)_{Ex} = V_F(2) - V_F(1)$$

Pour étalonner les tensions en volts en des déplacements linéaires de la raie dans la fente ExS, on prend la largeur de la fente ExS comme référence :

$$h_{Ex} = k.(\Delta V_F)_{Ex}$$

La détermination de CL oblige à enregistrer le graphe complet de Is(V_F). Pour gagner du temps et obtenir une bonne statistique, on a choisi de prendre pour repère la position d'une des lèvres de la fente et de définir la position du faisceau par la tension $V_F(1)$, par exemple, nécessaire pour amener l'axe du faisceau sur la lèvre correspondante.

En pratique, on commence par repérer la valeur de V_F pour laquelle l'intensité s'approche de 50% de l'intensité maximale et l'on mesure Is pour quelques valeurs voisines de cette valeur de V_F. Par exemple, on mesure Is pour 3 valeurs de V_F et on détermine $V_F(1)$ correspondant à la position de la mi-hauteur sur le flanc gauche de l'enregistrement à l'aide d'une régression linéaire (voir Figure 3-20). En chaque point de mesure on intègre le signal sur des temps assez longs (50 trames = 27 s) pour moyenner les variations de Is dues aux petites fluctuations du champ magnétique. Il est à noter que les valeurs de V_F sont incrémentées par pas discrets dont l'amplitude a été divisée par 2 sur notre machine (0.1465/2 volts : pas minimum qui correspond à environ 0.75 µm de déplacement).

Dans la suite, pour mesurer la distance entre deux raies ou entre deux pinceaux, il suffira donc de repérer la position de chaque pinceau dans ExS par la tension $V_F(1)$, par exemple.

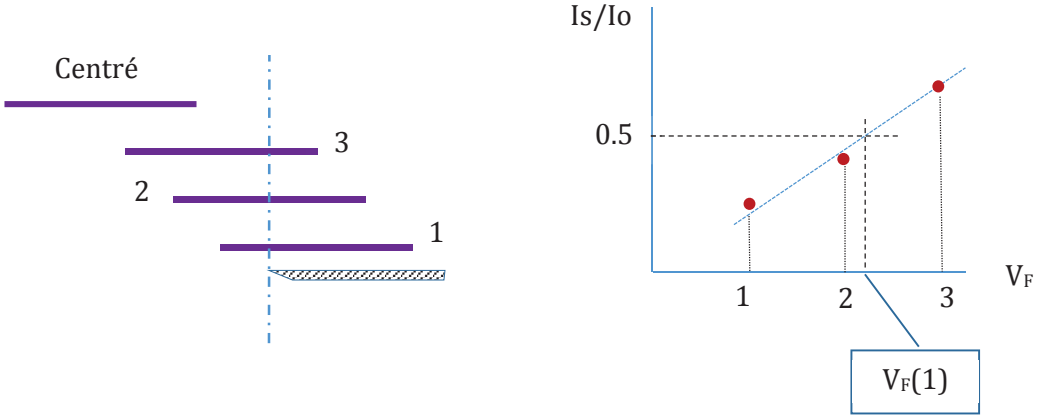


Figure 3-20. Mesure de Is/Io pour 3 valeurs de V_F et détermination de $V_F(1)$ à l'aide d'une régression linéaire.

3.5.2.2.2. Croisement des pinceaux dans le plan de ExS

On part d'une situation où les axes moyens des pinceaux A et B se croisent avant ou après le plan ExS, comme il est montré sur la Figure 3-21. Pour simplifier on considèrera un seul paramètre de réglage que l'on désignera par K. La Figure 3-21 montre un croisement avant la fente obtenu pour $K = K_1$ et un croisement après la fente pour $K = K_2$.

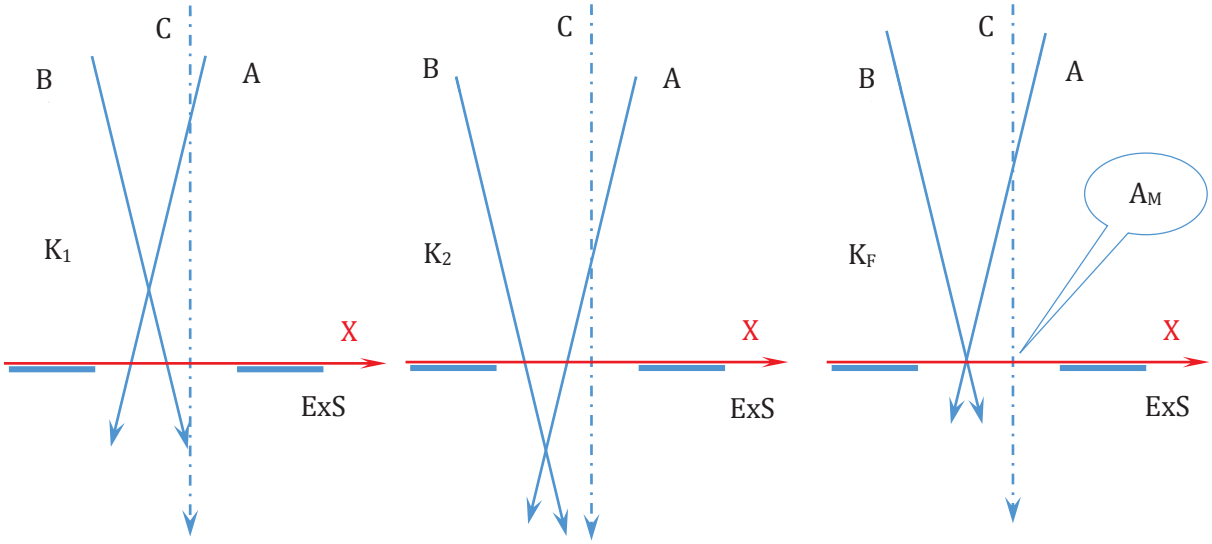


Figure 3-21. Croisement des pinceaux A, B et C dans le plan de ExS.

On repère les axes moyens des pinceaux A, B et C comme indiqués précédemment. Désignons par $X_A(K)$, $X_B(K)$ et $X_C(K)$ ces positions. Les écarts par rapport au pinceau central C seront données par,

$$\Delta X_A(K) = X_A(K) - X_C(K) \quad \text{et} \quad \Delta X_B(K) = X_B(K) - X_C(K)$$

Les valeurs de $\Delta X_A(K)$ en fonction de K sont représentées par le graphe L_A dans un graphe où les ΔX sont en ordonnée et les K en abscisse (Figure 3-22). De la même façon les valeurs de $\Delta X_B(K)$ en fonction de K sont représentées par le graphe L_B.

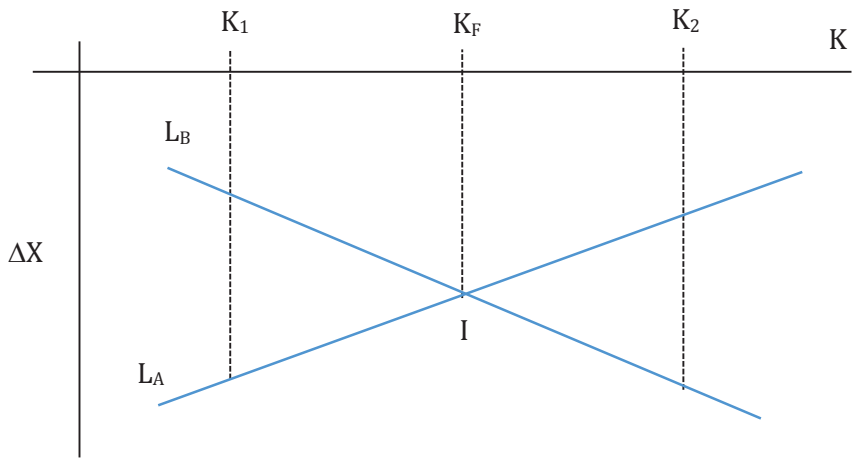


Figure 3-22. Graphes L_A et L_B correspondant respectivement aux valeurs $\Delta X_A(K)$ et $\Delta X_B(K)$ en fonction de K.

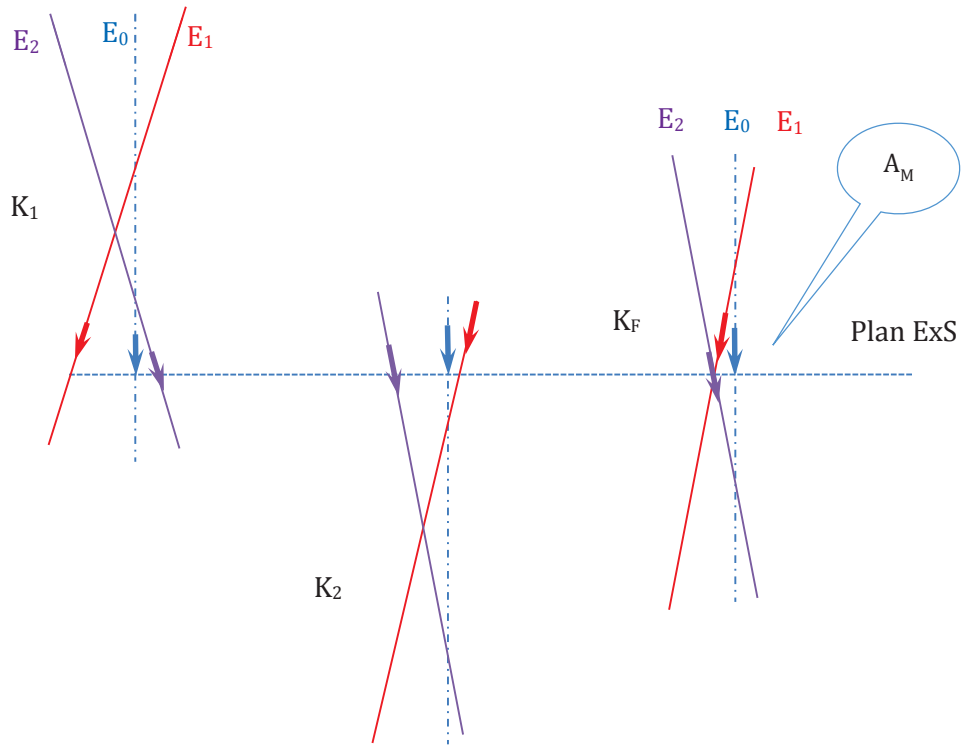


Figure 3-23. Croisement des pinceaux d'énergies E_1, E_0 et E_2 dans le plan de ExS.

Sur un intervalle réduit des variations de K, les graphes sont souvent assimilables à des segments de droite. Avec le choix des valeurs de K_1 et K_2 schématisés sur la Figure 3-22 les graphes L_A et L_B se coupent au point I d'abscisse K_F tel que $\Delta X_A(K) = \Delta X_B(K)$.

On détermine ainsi la valeur $K = K_F$ du paramètre pour laquelle on obtiendra un croisement de l'axe moyen des pinceaux A et B dans le plan de ExS. On notera que la longueur du segment $K_F I$ permettra d'évaluer l'amplitude de l'aberration.

La Figure 3-23 schématise la situation où l'on cherche à croiser des pinceaux correspondant à des énergies différentes E_1 et E_2 dont les écarts par rapport à l'énergie centrale sont symétriques et égaux à ΔV en valeur absolue. Cette situation se prête au même type de réglage que celui représenté Figure 3-22.

3.5.2.3. Focalisation angulaire

Les paramètres de réglage sont au nombre de deux, les tensions appliquées à la lentille LF4 et au quadrupole Q. On peut aisément se ramener à la situation que l'on vient de décrire en fixant la valeur de LF4 et en faisant varier la tension Q, qui joue de ce fait le même rôle du paramètre K de la section précédente. Dans le NanoSIMS de l'Institut Curie, la commande de Q a été divisée par 4.

À chaque valeur de Q on relève les positions de l'axe moyen des pinceaux A, B et C et l'on détermine $\Delta X_A(Q)$ et $\Delta X_B(Q)$, tels que,

$$\Delta X_A(Q) = X_A(Q) - X_C(Q) \quad \text{et} \quad \Delta X_B(Q) = X_B(Q) - X_C(Q)$$

Sur un domaine de variation limité de Q, les graphes de ces quantités versus Q peuvent être assimilés à des segments de droite. Ces graphes se coupent en un point I qui détermine la valeur de Q pour laquelle les axes moyens de A et de B se coupent dans le plan de ExS. Il suffit de quelques points expérimentaux pour tracer ces graphes (Figure 3-24). La Figure 3-24 représente une

situation où, après avoir fixé la valeur de LF4, on a successivement pris quatre valeurs différentes de Q. Dans une situation courante, une fois la méthode bien rodée, deux valeurs suffisent.

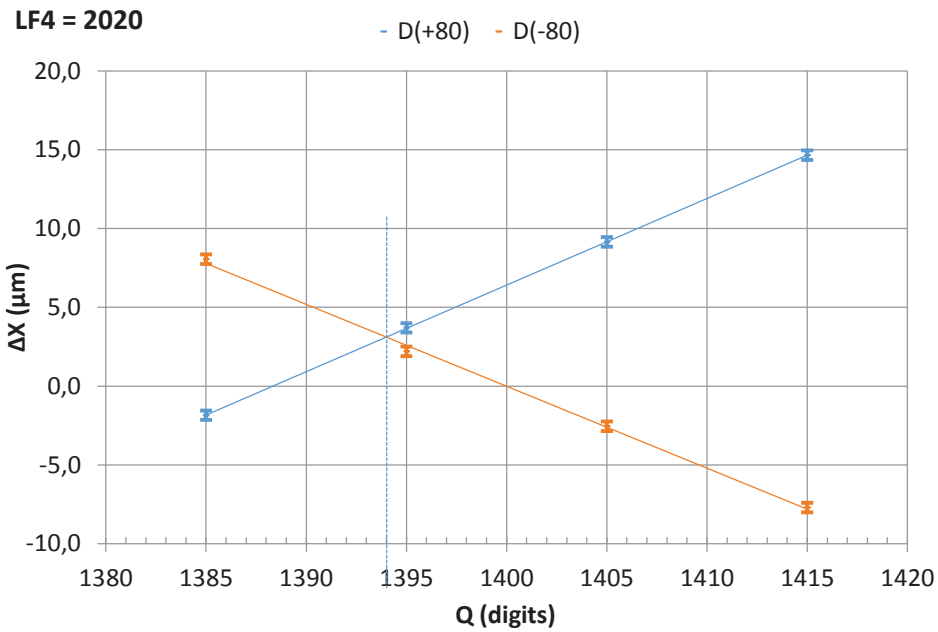


Figure 3-24. Graphes L_A et L_B. La valeur de LF4 est fixée à 2020. Expériences faites en Avril 2014[11].

Il suffit ensuite de changer la valeur appliquée à LF4 et de suivre la même procédure pour déterminer une autre valeur de Q pour laquelle les axes moyens de A et de B se croisent dans le plan ExS. On obtient ainsi un ensemble de couples (Q, LF4) tel que chaque couple conduit à la focalisation angulaire du faisceau en ExS. Dans un diagramme où Q est en ordonnée et LF4 en abscisse, ces points se distribuent sur un graphe qui, ici encore, peut être assimilé à un segment de droite sur une gamme limitée de variation de LF4 et Q. Désignons ce graphe par G_A, lieu de focalisations angulaires (Figure 3-25).

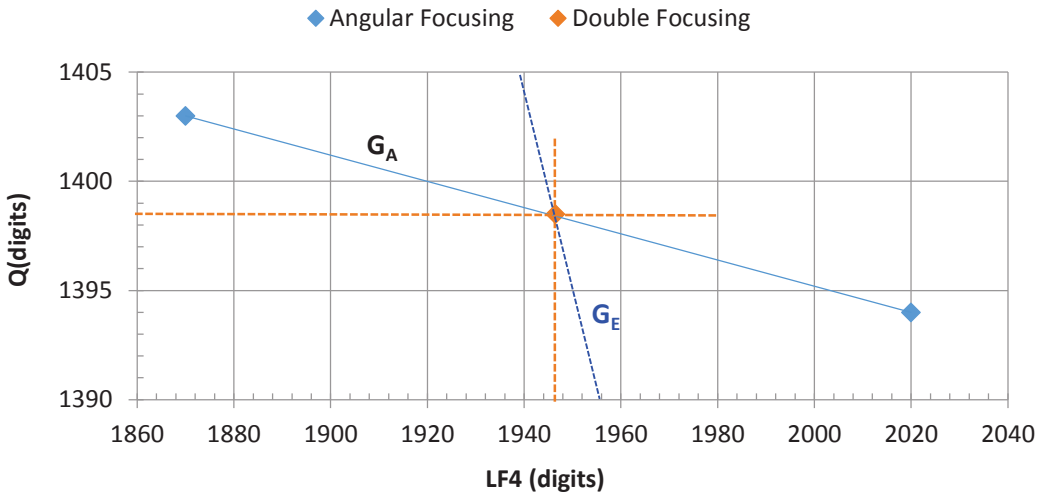


Figure 3-25. Graphes G_A et G_E. Expériences faites en Avril 2014. Dans cet exemple, le graphe G_E n'a pas été obtenu expérimentalement, il est représenté à titre indicatif.

[11] Les Figures 3-24, 3-25 et 3-26 sont extraites d'expériences faites en Avril 2014.

3.5.2.4. Focalisation énergétique et double focalisation

Pour obtenir la focalisation énergétique il faut également agir sur la lentille LF4 et le quadrupole Q. La différence est que les pinceaux A et B sont maintenant parcourus par des ions d'énergie E_1 et E_2 respectivement. Dans un premier temps, nous avons suivi la même approche que pour la focalisation angulaire et déterminé les couples (Q, LF4) tels que les pinceaux A et B se croisent dans le plan de ExS (voir Figure 3-23). Ensuite en reportant ces couples dans le même diagramme que celui de la Figure 3-25 on obtiendrait un graphe G_E, lieu des focalisations énergétiques. L'intersection de G_A et de G_E se fait en un point qui définit un couple de valeurs (Q, LF4) qui réalise à la fois la focalisation angulaire et la focalisation énergétique, c'est à dire la double focalisation. Ceci est illustré par le tracé symbolique de G_E dans la Figure 3-25.

Dans le contexte du NanoSIMS, cette approche simple présente néanmoins des difficultés pratiques car la pente du graphe G_E de Q versus LF4 est très élevée. Il en résulte qu'on est amené à explorer des valeurs élevées de Q pour de faibles variations de LF4 quand on cherche à construire expérimentalement G_E. Or, même si l'ouverture angulaire des pinceaux est faible, elle ne peut être ignorée quand Q prend des valeurs qui entraînent une défocalisation angulaire excessive. La détermination de l'axe moyen devient alors incertaine.

On a donc préféré suivre une autre méthode qui consiste à partir d'un couple (Q, LF4) pris sur le graphe G_A de focalisation angulaire et à chercher les positions des axes moyens des pinceaux A et B parcourus par des ions d'énergie E_1 et E_2. Comme déjà indiqué, le pinceau central C est, quant à lui, parcouru par des ions d'énergie E_0. Il est alors aisé de mesurer,

$$\Delta X_{AE1}(LF4) = X_{AE1}(LF4) - X_{CE0}(LF4) \quad \text{et} \quad \Delta X_{BE2}(LF4) = X_{BE2}(LF4) - X_{CE0}(LF4)$$

où la référence à LF4 implique que l'on a pris la valeur de Q qui lui est associée dans G_A. Lorsqu'on change le couple (Q, LF4) les valeurs de ΔX_{AE1} et ΔX_{BE2} changent également comme on peut le voir sur la Figure 3-26 où les ΔX sont portés en ordonnée et les valeurs de LF4 (ou Q) sont portées en abscisse. Les graphes représentant les ΔX se croisent en un point I_C qui définit un couple (Q, LF4) tel que qu'il y ait à la fois focalisation angulaire et focalisation énergétique.

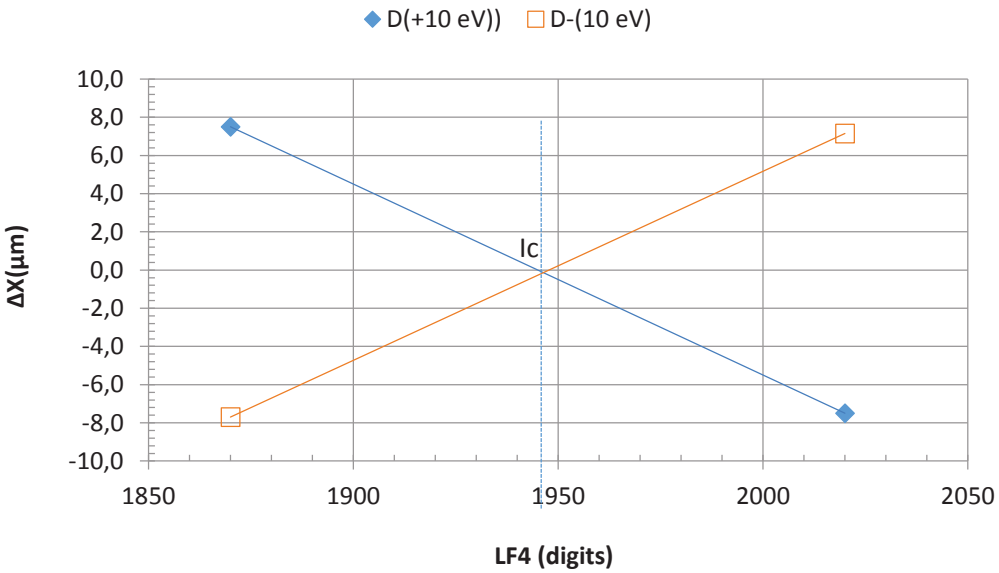


Figure 3-26. Graphes L_{E1} et L_{E2}. Croisement en un point I_C qui définit un couple (Q, LF4) tel qu'il y ait à la double focalisation. Expériences faites en Avril 2014.

3.6. Notion de Quasi-Axe : trajectoires situées dans la section verticale

Jusqu'à présent, nous avons considéré des trajectoires situées dans le plan horizontal défini par le plan de symétrie du spectromètre. En pratique, on ne dispose pas de moyens pour vérifier que l'on se trouve bien dans ce plan, ni même qu'un tel plan existe pour le spectromètre réel. Cette question se pose avec une attention particulière pour les trajectoires situées dans la section verticale (Y, Z) (voir plus haut). En effet, dans l'approximation du premier ordre, ces trajectoires restent dans la section verticale lors de leur passage dans le spectromètre, mais la prise en considération des aberrations montre qu'en réalité elles sortent de cette section.

Examinons par exemple la situation simple du prisme magnétique (voir plus haut) et d'une trajectoire issue d'un point source A_0 sur l'axe d'entrée. La trajectoire est contenue dans la section verticale et fait un angle v avec l'axe Z (comme indiqué sur la Figure 3-27). À la sortie du prisme, cette trajectoire perce le plan (X, Y), placé au niveau de la fente de sortie en un point qui s'écarte de l'axe Y d'une quantité ΔX proportionnelle à β^2. La direction de cette trajectoire est matériellement définie par le point A_0 et le centre C du diaphragme d'ouverture AS# placé à l'entrée du prisme.

Désignons par $v \pm \beta$ l'éventail angulaire du faisceau de trajectoires issues du point source A_0 et limitées par U et D, bords supérieur et inférieur du diaphragme AS# dont le centre se trouve en C. Les trajectoires entre U et D vont s'étaler dans le plan (X, Y) en suivant un arc de parabole (arc vert de la Figure 3-27). Dans la direction X de la dispersion cela conduit à un étalement ΔX qui, pour un point C complètement hors de l'axe, serait proportionnel à $4v\beta$. Un tel élargissement est naturellement préjudiciable à la résolution en masse car son amplitude est bien plus grande que celle, proportionnelle à v^2, que l'on obtiendrait en plaçant le centre C de AS en un point O sur l'axe Z (comme indiqué sur la Figure 3-27).

Dans la pratique, on ne sait pas comment les points A_0 et C, centres respectifs des diaphragmes ES# et AS#, sont situés par rapport au plan horizontal de la figure. Dans l'exemple du prisme on voit que si, partant de la position de A_0 sur l'axe, on explorait la direction verticale en déplaçant le diaphragme AS# on finirait par trouver une position de C telle que l'aberration soit minimale (arc rouge de la Figure 3-27). On peut même voir qu'il en serait de même si le centre A_0 était placé hors de l'axe.

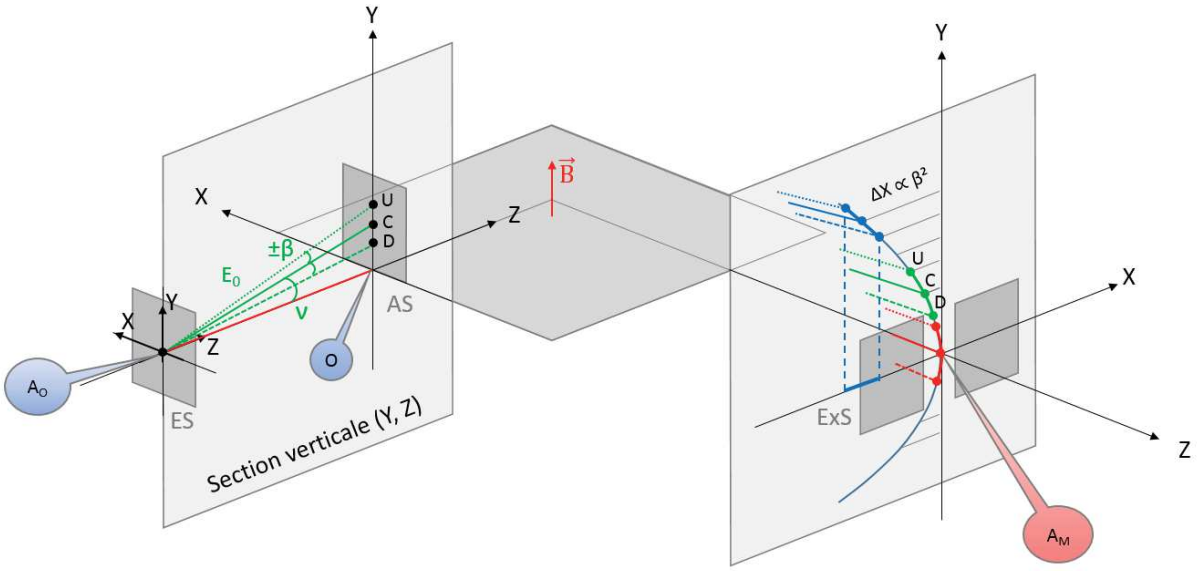


Figure 3-27. Schéma simplifié dans la section verticale (Y, Z). L'angle β est défini comme l'angle que fait la trajectoire (en vert en trait plein) avec l'axe Z. Le point O désigne un point sur l'axe Z dans le plan de symétrie du spectromètre.

Les choses apparaissent ici de façon simple à cause de la symétrie particulièrement du prisme considéré qui fait que tout plan perpendiculaire au champ magnétique B peut être considéré comme horizontal. Il n'en reste pas moins que, une fois le centre de ES# mis en place, le déplacement de AS# permet de déterminer un point C définissant l'axe d'un faisceau auquel sont associées des aberrations minimales. Si l'on définit l'axe d'entrée du prisme par l'axe A_0C, on voit qu'il existe une infinité possible d'axes d'entrée que l'on nommera des Quasi-Axes (QA).

Bien que l'optique du NanoSIMS soit beaucoup plus complexe que celle du prisme que l'on vient de considérer, on aboutit à des conclusions similaires. À chaque position de A_0 correspond une position C du centre de AS telle que les aberrations du type β^2 soient minimales. Ici encore il y a une infinité de quasi-axes correspondant à chacune des positions choisies pour A_0. Parmi ces axes, il en existe un qui est le "véritable" axe d'entrée mais pour le déterminer il faudrait faire intervenir d'autres types d'aberration.

La méthode du « beam-crossing » s'adapte bien à la recherche des quasi-axes. Il suffit d'isoler des pinceaux par un petit diaphragme AS dont les centres seront placés en U, D et C et de déterminer les positions des pinceaux correspondants dans le plan de ExS. U et D étant symétriques par rapport à C, il s'agit de trouver la position de C qui fait que les pinceaux définis autour de U et de D aient même projection sur l'axe des X, c'est à dire soient coupés simultanément par une lèvre de ExS.

La procédure expérimentale de la recherche de quasi-axes (QA) consiste à fixer le point A_0 et à déplacer verticalement un petit diaphragme AS#5 (40µm×40µm) pour faire coïncider son centre avec U, C et D afin d'isoler successivement trois pinceaux de trajectoires : le pinceau central d'axe moyen A_0C et deux pinceaux symétriques A_0U et A_0D. On travaille avec un faisceau quasi-monochromatique (la fente en énergie est serrée sur l'énergie centrale E_0).

On choisit une première position verticale du centre C de AS : ASV_1. À partir de cette position, on sélectionne trois pinceaux U, C et D tels que U et D soit distants de C de ± 60 µm. À l'aide des plaques de déviation Pd, on relève les valeurs des tensions V_F qui amènent le point médian de ces pinceaux sur l'un des bords de ExS (ou éventuellement au centre de la fente de sortie). Les différences de tension ΔV_F, en prenant pour référence la tension affectée au pinceau central C, permettent de repérer les positions des pinceaux U et D. Les ΔV_F peuvent également être convertis en ΔX exprimés en µm.

On choisit ensuite une deuxième position verticale du centre C de AS : ASV_2. À partir de cette position ASV_2, on procède comme précédemment. On trace ensuite un graphe comme celui de la Figure 3-28 où les valeurs de ΔX sont en ordonnée et les positions ASV en abscisse. Le lieu des ΔX associés à +60 et celui des ΔX associés à -60 sont assimilables à des segments de droite qui se coupent en un point d'abscisse ASV_0 correspondant à une position du pinceau central telle que les pinceaux symétriques U et D sont coupés simultanément par une lèvre de la fente de sortie. A_0C définit alors un quasi-axe. Pour obtenir d'autres QA, on procède de la même manière pour différentes positions de A_0 dans ES.

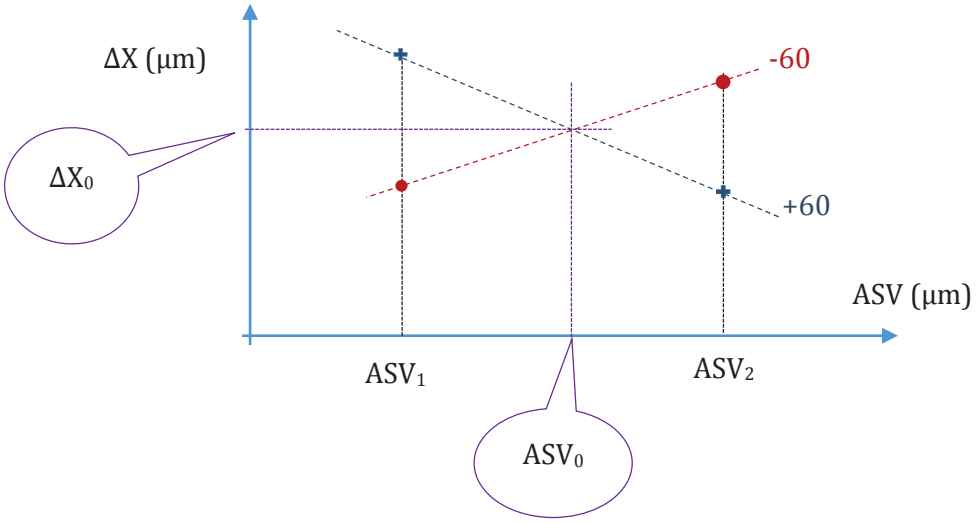


Figure 3-28. Graphe représentant les écarts ΔX par rapport à la trajectoire centrale C des pinceaux U et D en fonction des positions ASV choisies pour le pinceau central. Les deux graphes se croisent à la position ASV_0. L'écart entre la position ΔX_0 donne l'aberration en β^2.

Voici un exemple de recherche d'un quasi-axe, avec AS#5 en place à 570 µm en vertical et à -150 µm en horizontal. On détermine les positions des points médians en ExS pour la position ASV_2 = 570 µm et on recommence avec la position ASV_1 = 550 µm. On obtient les résultats résumés dans la Figure 3-29. On en déduit la position centrale verticale de AS#5 qui fixe l'axe : ASV_0 = 562 µm. On peut aussi en déduire un ordre de grandeur de l'aberration en β^2 à 1,25 µm.

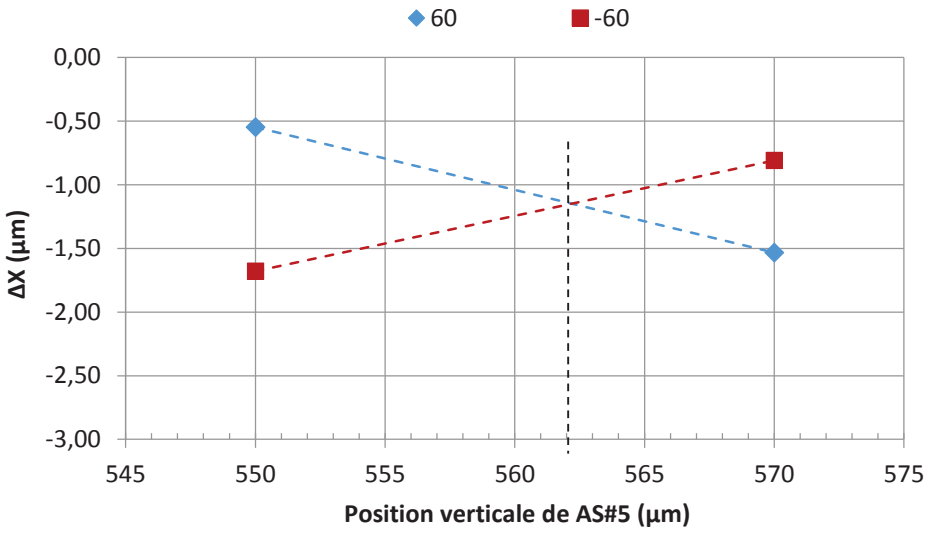


Figure 3-29. Positions des points médians au niveau de ExS pour les positions ASV_1 = 550 µm et ASV_2 = 570 µm. Position centrale de AS#5 en vertical : ASV_0 = 562 µm[12].

Dans cette recherche de quasi-axe, on a évacué la question de savoir s'il existait un plan de symétrie dans le spectromètre réel. Il est clair que la construction mécanique assemblant deux prismes et des lentilles de couplages présente nécessairement des défauts. Les plaques C3 et C4 permettent d'en réduire certaines conséquences. En particulier, on se fixe comme objectif d'avoir une raie placée au centre vertical de ExS en combinant les actions de C3 et C4.

[12] Les positions verticales de AS#5 en µm sont des repères mécaniques de la montre qui a été ajoutée au niveau de AS.

Une fois fixée la position d'un quasi-axe comme axe d'entrée du spectromètre, on fait jouer l'hexapole (Hex) pour optimiser les aberrations d'ouverture en α^2 et β^2. La première opération consiste à centrer mécaniquement l'hexapole sur le quasi-axe à l'aide de commandes extérieures. La seconde étape est de déterminer la tension d'excitation de l'hexapole, notée Ve(Hex), qui permet de réduire l'amplitude des aberrations. Dans chacune de ces opérations on a recours à la méthode du croisement des pinceaux.

3.7. Focalisation avec le quadrupole auxiliaire QF

Les plaques de déviation Pd peuvent être polarisées de manière à exercer une action quadrupolaire que l'on désignera par QF. Cette action de focalisation peut être nécessaire pour corriger la focalisation du spectromètre. En effet, les réglages de focalisation décrits précédemment concernent les ions d'une masse donnée parcourant un rayon fixé par le champ magnétique dans le prisme. Les ions de masses différentes parcourent des rayons différents et sont focalisés sous forme de raies qui s'alignent le long d'une droite située dans le plan focal du spectromètre. Les trolleys, qui portent chacun une fente de sortie, des plaques Pd et un détecteur, ne se déplacent pas nécessairement sur la même droite. En outre, les raies correspondant à différents rayons ne sont pas focalisées exactement le long d'une droite. Ces raisons font que les ions, dont la masse diffère de celle qui a servi de base pour les réglages, peuvent ne pas être focalisés exactement dans la fente de sélection du trolley que l'on place sur le rayon correspondant à leur masse. Le quadrupole QF sert à rattraper ces défauts de focalisation angulaire (dans le plan horizontal).

La focalisation angulaire de QF peut être contrôlée à l'aide du croisement de pinceaux de trajectoire définis par le diaphragme AS#5 placé à ± 60 µm d'une position centrale après avoir isolé une bande d'énergie étroite. L'évolution de la focalisation est résumée sur les schémas de la Figure 3-30.

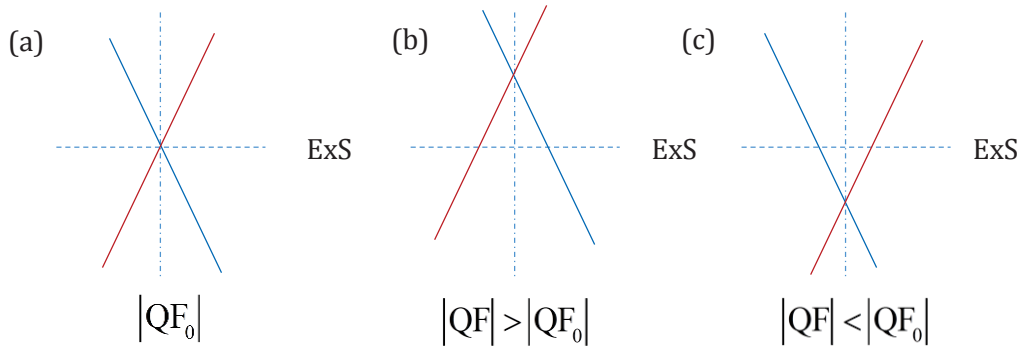


Figure 3-30. (a) Focalisation dans le plan de ExS pour $|QF| = |QF_0|$, (b) Focalisation avant le plan de ExS pour $|QF| > |QF_0|$ et (c) Focalisation après le plan de ExS pour $|QF| < |QF_0|$. Le rayon rouge correspond à l'axe du pinceau défini par AS#5(-60) et le rayon bleu à AS#5(+60).

La détermination de la valeur de QF est obtenue avec le même protocole que celui du réglage de la focalisation angulaire. Comme il est montré sur la Figure 3-31, on applique deux tensions différentes sur QF et on relève les positions des pinceaux à ± 60 µm, qui sont ici repérées par les tensions V_F appliquées sur Pd dans sa fonction de déviation. On voit, dans cet exemple, que la convergence est obtenue pour une tension proche de -91 volts.

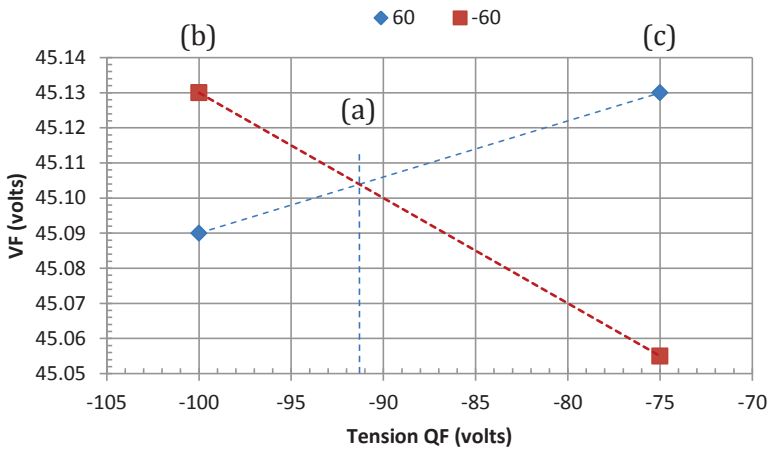


Figure 3-31. Focalisation angulaire : tensions V_F appliquées sur Pd en fonction des tensions appliquées sur QF[13].

3.8. Mesures de largeurs de raies et de pouvoir de résolution en masse

3.8.1. Définition d'une largeur de raie

On a choisi de définir la largeur de la raie à partir de la distribution de l'intensité dans la raie le long de la direction de l'axe X comme indiqué sur la Figure 3-32. De part et d'autre du point médian il existe deux positions X_1 et X_2 telles que l'intégrale de l'intensité soit égale à p% de l'intensité totale de la raie respectivement à gauche de X_1 et à droite de X_2. Entre X_1 et X_2 on trouve donc (100−2p)% de l'intensité totale la raie. On désignera par h_L = MLW(p%), (MLW, pour *Mass Line Width*), la largeur de la raie avec $h_L = (X_2 - X_1)$.

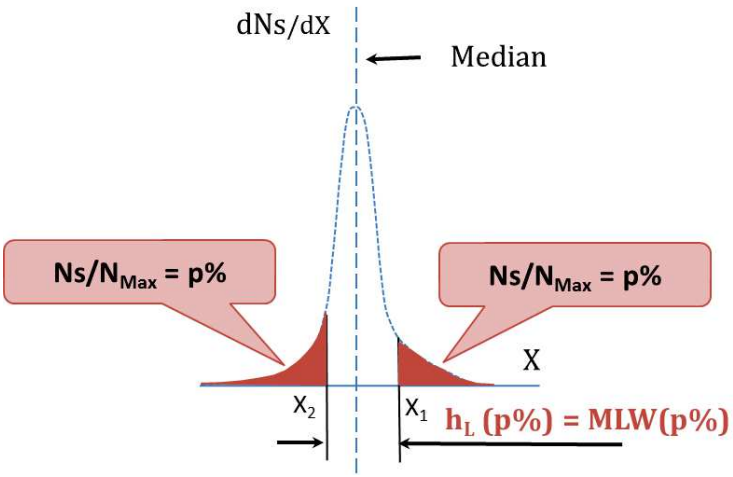


Figure 3-32. Définition d'une largeur de raie à p% de l'intensité totale. Les positions X_1 et X_2 correspondent à Ns/N_{Max} = p%, où Ns désigne l'intensité (en coups) et N_{Max} désigne l'intensité totale dans la raie (en coups). La distance $(X_2 - X_1)$ est une largeur contenant (100−2p)% de l'intensité totale.

[13] On notera que pour affiner les réglages le pas de variation de QF a été divisé par 2 sur la machine utilisée.

3.8.2. Mesure de la largeur de la raie h_L en volts

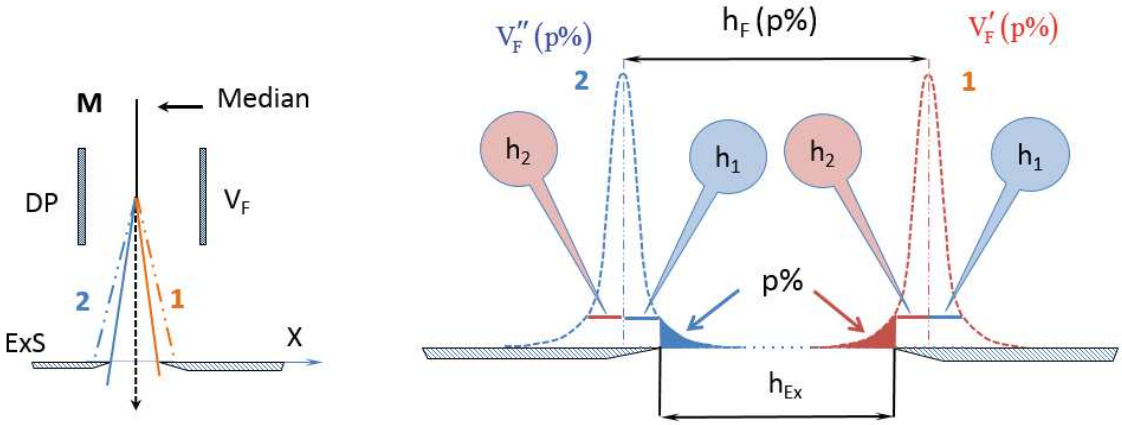


Figure 3-33. Mesure de la largeur de la raie h_L en volts.

Le déplacement ΔX de la raie le long de X est proportionnel à la variation ΔV_F de la tension V_F appliquée sur les plaques Pd. On désignera par k le coefficient de proportionnalité de sorte que $\Delta X = k \cdot \Delta V_F$. Sur la Figure 3-33 on a représenté une situation où la fente est suffisamment grande pour laisser passer la totalité de l'intensité de la raie et où les tensions $V_F''(p\%)$ et $V_F'(p\%)$ appliquées sur Pd placent successivement la raie à gauche (position 2) et à droite (position 1) de la fente en laissant passer chaque fois p% de l'intensité totale. Les distances h_1 et h_2 donnent ces positions par rapport au point médian. Des considérations géométriques simples donnent,

$$h_L(p\%) = MLW(p\%) \quad \text{et} \quad h_L(p\%) = h_1 + h_2 \quad \rightarrow \quad h_F(p\%) = h_{Ex} + h_L(p\%)$$

Avec,

$$\Delta V_F(p\%) = V_F''(p\%) - V_F'(p\%) \quad \text{et} \quad \left(V_F'' > V_F'\right)$$

On obtient,

$$h_F(p\%) = k.\Delta V_F(p\%) \quad , \quad h_{Ex} = k.(\Delta V_F)_{Ex} \quad \text{et} \quad h_L(p\%) = k.(\Delta V_F)_L$$

La différence de tension $(\Delta V_F)_{Ex}$ est obtenue en amenant le point médian de la raie sur la lèvre gauche puis sur la lèvre droite de ExS.

On obtient finalement,

$$h_L(p\%) = h_F(p\%) - h_{Ex} \Leftrightarrow (\Delta V_F)_L = \Delta V_F(p\%) - (\Delta V_F)_{Ex}$$

$(\Delta V_F)_L$ est la mesure en volts de la largeur h_L = MLW (p%) de la raie. On peut aussi noter que si la largeur de la fente est connue avec certitude, les relations précédentes permettent d'étalonner le coefficient k et par suite obtenir la largeur de la raie en microns,

$$h_L = \left[(\Delta V_F)_L / (\Delta V_F)_{Ex}\right] \cdot h_{Ex}$$

3.8.3. Mesure de la largeur de la raie h_L en unités de masse relative ($\delta M/M$)

Deux masses dont l'écart relatif est $\Delta M/M$ ont des raies dont les points médians sont séparés par une distance $\Delta X = h_M$ au niveau de ExS (voir Figure 3-34). Cette distance est proportionnelle à l'écart relatif des rayons suivis dans le prisme magnétique qui est proportionnel à $\Delta M/M$. Le coefficient k_M de dispersion de masse est défini par l'expression,

$$h_M \cong k_M.\overline{R}_M.(\Delta M / M)$$

où $\overline{R}_M$ est le rayon de rotation moyen des masses M et M+ΔM dans le prisme magnétique. Deux raies de même écart relatif de masse sont donc d'autant plus distantes que leur rayon de rotation dans le prisme magnétique est élevé. Dans le NanoSIMS, k_M est voisin de ½.

On mesure aisément la variation de tension $(\Delta V_F)_M$ qui amène successivement le point médian de chacune des raies sur une lèvre donnée de la fente (ou encore au centre de la fente). D'après ce qui précède,

$$h_M = k.\left(\Delta V_F\right)_M$$

qui peut être considérée comme la mesure de l'écart relatif de masse (en volts) au rayon considéré. On voit aussi que la fente ExS de largeur h_{Ex} pourrait être mesurée par l'écart relatif de masse $(\delta M/M)_{Ex}$ tel que $h_M = h_{Ex}$ et qu'il en serait de même pour la largeur de raie h_L.

Il suffit de prendre un doublet dont la différence de masses est connue, $(\Delta M/M)_D$ par exemple, et de mesurer son écart relatif en volts pour calculer un coefficient χ tel que,

$$\chi = \frac{k}{k_M.\overline{R}_M} = \frac{(\Delta M / M)_D}{(\Delta V_F)_D}$$

h_{Ex} et h_L seront alors exprimés par,

$$(\delta M / M)_{Ex} = \chi.(\Delta V_F)_{Ex} \quad \text{et} \quad (\delta M / M)_L = \chi.(\Delta V_F)_L$$

Il faut remarquer que le coefficient χ dépend du rayon mais que la largeur de raie ne dépend plus d'un étalonnage à partir de la largeur de la fente de sortie.

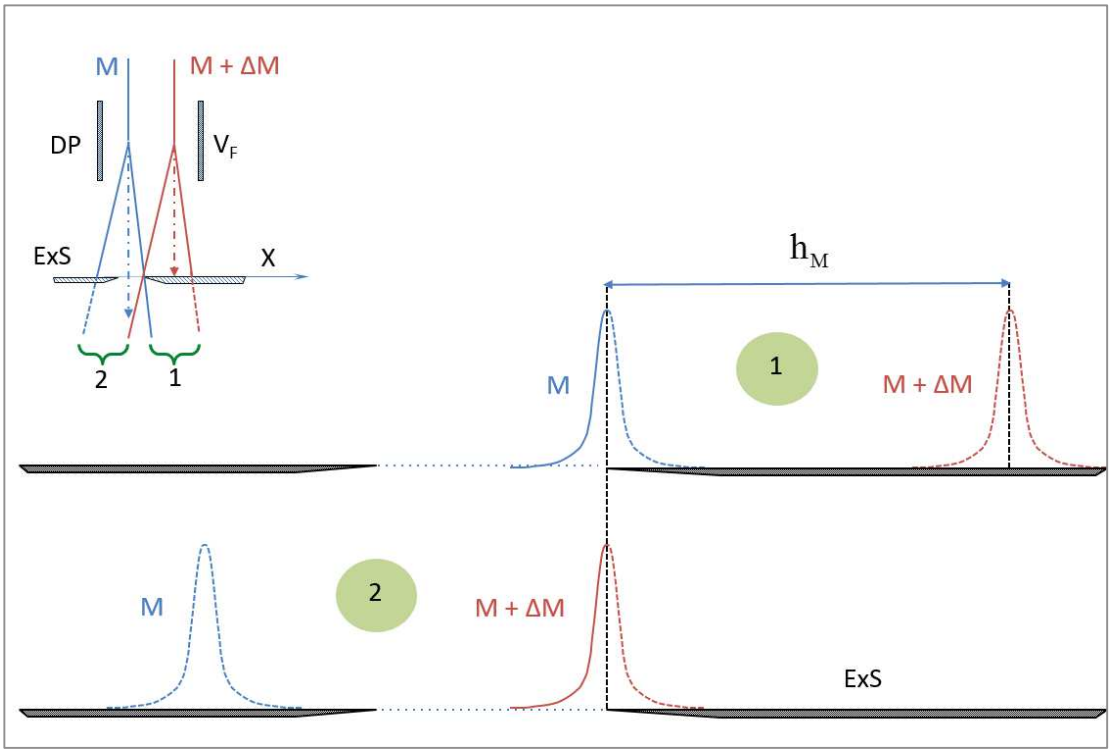


Figure 3-34. Mesure de la largeur de la raie h_L en unités δM/M.

3.8.4. Mesure pratique d'une largeur de raie

Le graphe de la Figure 3-35 schématise l'enregistrement normalisé à l'intensité totale de la raie tel qu'il peut être obtenu avec une fente ExS suffisamment ouverte pour laisser passer l'intégralité de la raie. On a retenu deux points particuliers A_1 et A_2 définis par les abscisses x_1 et x_2 et les ordonnées p_1 et p_2. Entre A_1 et A_2 se trouve $(p_2-p_1)\times 100\%$ de l'intensité totale de la raie. Si l'on prend $p_2 = 1-p_1$, (x_2-x_1) mesure la largeur d'une raie qui contient $(1-2p_1)\times 100$ % de l'intensité totale de la raie. MLW(p%) est donc égal à $(x_2 - x_1)$. Pour connaître cette largeur on doit déterminer x_1 et x_2. Les conclusions seraient similaires pour avec les abscisses x_3 et x_4 de la Figure 3-35.

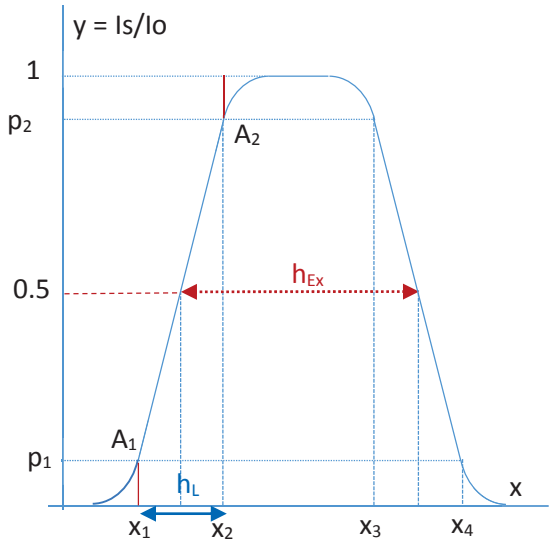


Figure 3-35. En ordonnée on a porté le rapport y = Is/Io où Io est l'intensité totale. En abscisse, on a remplacé V_F par x par commodité. La dérivée de y(x) donne la distribution des intensités dans la raie. La distribution déduite du flanc gauche est la même que elle déduite du flanc droit (une fois changé le signe de la dérivée).

On préfère en général procéder d'une manière différente qui passe par l'intermédiaire de la largeur de la fente. En effet, on peut mesurer des intensités élevées et effectuer les mesures de x_2 et de x_3 correspondant à l'ordonnée p_2. Par simple géométrie on obtient,

$$\mathrm{MLW}(p\%) = h_{Ex} - \left(x_3 - x_2\right)$$

Il est clair toutefois que pour des valeurs de p de l'ordre de 1% ou moins, il sera bien plus précis et rapide d'effectuer les mesures de x_1 et de x_4 correspondant à l'ordonnée p_1. Ceci est également vrai pour p% = 10%. On obtient alors,

$$\mathrm{MLW}(p\%) = \left(x_4 - x_1\right) - h_{Ex}$$

L'enregistrement d'une raie se fait par pas discrets si bien que pour connaître la valeur de x_p correspondant à une valeur particulière y=p, il faut interpoler entre des valeurs x' et x" encadrant x_p. On procède par interpolation linéaire,

$$p = y(x') + m\left(x_p - x'\right) \quad \text{avec} \quad m = \frac{y(x'') - y(x')}{x'' - x'}$$

Par ailleurs, les instabilités de l'appareil font fluctuer la position de la raie autour d'une valeur moyenne qui reste assez stable au cours du temps, la dérive étant en général négligeable au cours d'un enregistrement. Il est clair que les mesures lorsque la raie est coupée par une lèvre sont d'autant plus sensibles à ces fluctuations que la raie est étroite. La méthode généralement utilisée pour réduire l'effet des fluctuations est recommencer *n* fois les mesures et de moyenner les

résultats. Chaque point de mesure se fait sur un temps d'acquisition Δt, le même pour tous les points de l'acquisition. Pour fixer les idées, on travaille généralement avec Δt = 0.54 s et l'on cumule un nombre d'enregistrements allant de 15 à 50.

3.8.5. Définition du pouvoir de résolution en masse (MRP, *Mass Resolving Power*)

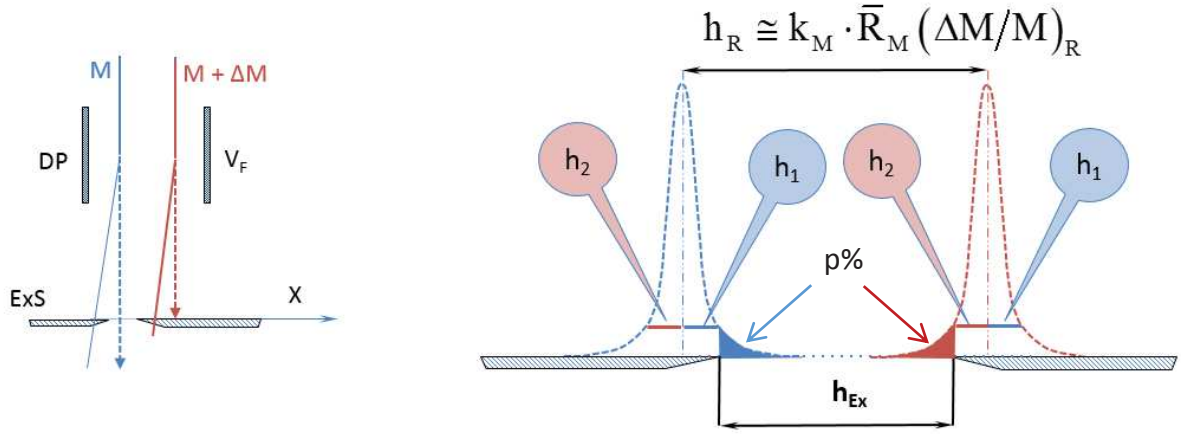


Figure 3-36. M et M+ΔM résolues avec une vallée à 2p% de l'intensité totale entre deux raies d'égale intensité.

La Figure 3-36 représente une situation où la séparation des masses M et M+ΔM est telle que l'enregistrement du spectre fera apparaître les raies séparées par une vallée faisant 2p% de l'intensité totale de l'une des masses, si l'on admet que les masses ont des intensités égales. Si l'on désigne par $(\Delta M/M)_R$ l'écart relatif de ces masses et h_R la distance entre leur point médian on a l'expression,

$$h_L(p\%) = MLW(p\%) \quad \text{et} \quad h_L(p\%) = h_1 + h_2 \quad \rightarrow \quad h_R(p\%) = h_{Ex} + h_L(p\%)$$

La dernière relation, exprimée en unité de masse relative, donne,

$$(\Delta M/M)_R = (\delta M/M)_{Ex} + (\delta M/M)_L$$

ou encore, en revenant aux grandeurs géométriques,

$$h_R \cong k_M.\overline{R}_M.(\Delta M/M)_R \quad \rightarrow \quad (\Delta M/M)_R = \frac{h_{Ex} + h_L}{k_M.\overline{R}_M} \quad \rightarrow \quad (\Delta M/M)_R \cong \frac{2(h_{Ex} + h_L)}{\overline{R}_M}$$

La dernière expression étant obtenue en prenant k_M voisin de 1/2. Par définition, le pouvoir de résolution en masse MRP(p%) est défini comme l'inverse de $(\Delta M/M)_R$. On a,

$$MR\,P_{réel}(p\%) = \frac{1}{(\Delta M/M)_{Ex} + (\Delta M/M)_L} \quad \text{ou} \quad MR\,P_{réel}(p\%) = \frac{k_M.\overline{R}_M}{h_{Ex} + h_L}$$

Ces expressions sont valables lorsqu'on travaille avec une fente de sortie dont la largeur est plus grande que celle de la fente. Deux raies d'égales intensités présentant un écart de masse ΔM/M seront alors séparées par une vallée inférieure ou égale à 2p% sur un enregistrement si,

$$\Delta M/M \geq (\Delta M/M)_R$$

D'après ces expressions, la meilleure valeur de MRP(p%) est obtenue lorsque la largeur de la fente de sortie et celle de la raie sont égales. On a alors,

$$(\Delta M/M)_{Ex} = (\Delta M/M)_L \quad \rightarrow \quad MRP_{conv}(p\%) = \frac{1/2}{(\Delta M/M)_L}$$

C'est souvent cette valeur que, de façon conventionnelle, l'on désigne par pouvoir de résolution en masse. On notera que, dans les conditions où la largeur de la raie égale celle de la fente de sortie, l'enregistrement ne présenterait alors pas de sommet plat et l'on n'aurait pas accès à l'intégralité Io de la raie.

La largeur de la raie contenant 80% de l'intensité totale de la raie est donnée par la variation de V_F associée au déplacement de la raie dans la fente produisant une variation du signal de 90 à 10% de l'intensité totale de la raie. Cette largeur est définie comme MLW(10%). Avec des définitions similaires, MLW(1%) et MLW(0.1%) sont les largeurs de raie contenant 98 et 99.8% de l'intensité totale. En prenant MLW(10%), le MRP conventionnel est donné par $MRP_{conv}(10\%)$ = 0.5/MLW(10%). Le MRP conventionnel est celui qui est affiché par le fabriquant sur l'écran de contrôle du NanoSIMS. MLW(10%) est mesuré en volts et ensuite converti en microns en utilisant un coefficient de conversion incorporé dans le logiciel de configuration de l'instrument. Quelle que soit l'approche utilisée, le MRP conventionnel est un autre moyen d'exprimer MLW(10%) puisque dans une situation réelle, l'évaluation du MRP doit prendre en compte la largeur de la fente de sortie.

En utilisant le protocole avancé de résolution en masse (AMR, pour *Advanced Mass Resolution*) décrit dans les parties précédentes et développé par (Slodzian et al. 2014), un MRP conventionnel de 25 000 a ainsi été obtenu sur cet instrument. Pour affiner les réglages, les pas des tensions de balayage de Q ont été divisés par 4 et ceux de Pd divisés par 2. La fente ES utilisée avait une largeur nominale de 5 µm, c'est-à-dire deux fois plus faible que celle communément utilisée sur ce type d'instrument. Des fentes de sortie de 40 à 10 µm de largeur nominale ont été utilisées.

3.8.6. La mesure pratique du MRP et la séparation des masses

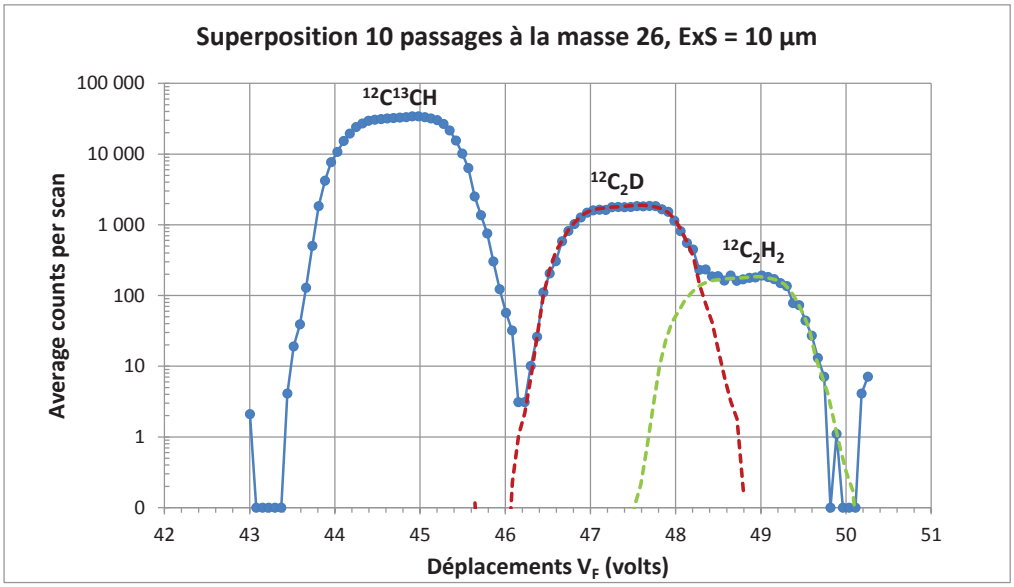


Figure 3-37. Spectre à la masse 26 enregistré sur un échantillon de Polystyrène (PS-8) en Juillet 2013. Fente d'analyse 10µm. Les signaux ont été moyennés sur 10 passages. Sur un seul passage, le temps d'acquisition par point était de 0.54 s sur une trame de 64 × 64 pixels (sur un champ balayé de 20 µm × 20 µm) avec une sonde ionique défocalisée. La position de la raie $^{12}C^{13}CH$ est donnée à la valeur $V_F \simeq 45$ volts.

On s'intéresse ici à la masse 26. Pour résoudre la masse associée à l'espèce $^{12}C_2D$, il faut un MRP qui permette de séparer les raies dont l'écart de masse relatif ΔM/M pour le doublet ($^{12}C^{13}CH$–$^{12}C_2D$) est de 1/8 900 et pour le doublet ($^{12}C_2D$–$^{12}C_2H_2$) est de 1/16 800 (voir Table 3-2).

Le spectre présenté en Figure 3-37 a été enregistré en Juillet 2013 à la masse 26 sur une section ultramince (150-200 nm) d'un échantillon de polystyrène avec un enrichissement en deutérium d'environ 8 fois l'abondance naturelle (noté PS-8, voir chapitre 4). Les mesures ont été faites avec la fente de sortie ExS"10µ". Les signaux ont été moyennés sur 10 passages. Sur un seul passage, le temps d'acquisition par point était de 0.54 s sur une trame de 64 × 64 pixels (sur un champ balayé de 20 µm × 20 µm) avec une sonde ionique défocalisée. Les courbes en tirets ont été décalquées du profil à la masse $^{12}C^{13}CH$ et déplacées pour les amener en coïncidence avec les profils relatifs aux autres masses après leur avoir appliqué un facteur d'échelle f approprié.

La mise en coïncidence du profil de deux raies se fait par une translation ΔV_F qui peut être évaluée avec précision sur le graphe représentant le spectre (voir Figure 3-37); ΔV_F donne la distance en volts entre les deux raies. Les décalages en volts ont été mesurés par rapport à la raie $^{12}C^{13}CH$ prise comme référence. Pour superposer les raies $^{12}C_2D$ et $^{12}C_2H_2$ avec la raie de référence, nous avons divisé l'intensité de la raie de référence respectivement par f = 18 et f = 185 et décalé la raie de référence respectivement de ΔV_F = 2.64 volts et ΔV_F = 4.00 volts.

La Figure 3-38 schématise, dans les conditions d'enregistrement du spectre de la Figure 3-37, les positions respectives des raies $^{12}C^{13}CH$, $^{12}C_2D$ et $^{12}C_2H_2$ devant ExS au fur et à mesure de leur déplacement avec l'augmentation de V_F. La raie $^{12}C_2D$ est placée au centre de la fente de sortie dans la situation (2). Les MLW(p%) de la Table 3-3 permettent de préciser si la mesure de la raie $^{12}C_2D$ n'est pas partiellement amputée par une fente de sortie qui serait trop étroite ou si cette mesure est contaminée par la présence de la raie adjacente $^{12}C_2H_2$. Comme la largeur MLW(0.1%) est inférieure à la largeur de la fente de sortie (Table 3-3), la mesure de $^{12}C_2D$ comprend 99.9% de l'intensité de la raie, aussi longtemps que les fluctuations de la position de la raie peuvent être négligées. En outre, on voit sur la Figure 3-38 que le niveau de contamination par $^{12}C_2H_2$ est inférieur à 0.1% de son intensité. On voit donc que l'on peut sélectionner une raie en présence d'une raie adjacente d'un écart relatif en masse de 16 800 bien que sur le spectre de masse de la Figure 3-37 les raies $^{12}C_2D$ et $^{12}C_2H_2$ paraissent ne pas être complètement séparées.

Ceci est à mettre en parallèle avec d'autres évaluations du pouvoir séparateur en masse. Ainsi, dans les conditions de la Figure 3-37, l'enregistrement du spectre de masse de deux raies d'égale intensité présenterait une vallée de 20% pour des raies dont l'écart relatif de masse MRP(10%) serait de 13 300. Avec une fente de sortie dont la largeur serait égale à MLW(10%), on obtiendrait un MRP de 24 000, qui est la valeur qu'on désigne par MRP conventionnel. Cette valeur est souvent utilisée pour comparer différents instruments mais elle ne donne qu'une indication de largeur de raie. Pour que le MRP conventionnel devienne effectif avec la largeur de raie obtenue sur l'instrument, il faudrait utiliser une fente de sortie 2.5 fois plus étroite que celle la fente de la Table 3-3.

On notera que, dans la situation dans laquelle les expériences ont été réalisées, la séparation de la raie $^{12}C_2D$ avec la raie $^{12}C_2H_2$ est suffisante pour mesurer le rapport D/H à l'abondance naturelle.

Unités	$^{12}C^{13}CH$–$^{12}C_2D$	$^{12}C^{13}CH$–$^{12}C_2H_2$	$^{12}C_2D$–$^{12}C_2H_2$
Volts	2.64	4.04	1.40
ΔM/M	1.1×10^{-4}	1.7×10^{-4}	5.95×10^{-5}
M/ΔM	8 900	5 800	16 800

Table 3-2. Écarts entre les raies $^{12}C^{13}CH$ et $^{12}C_2D$, entre les raies $^{12}C^{13}CH$ et $^{12}C_2H_2$ et entre les raies $^{12}C_2D$ et $^{12}C_2H_2$ en volts et valeurs ΔM/M et M/ ΔM associées.

Unités	h_{Ex} (10µ)	MLW(10%)	MLW(1%)	MLW(0.1%)
Volts	1.28	0.49	0.88	1.23
δM/M	5.4×10^{-5}	2.1×10^{-5}	3.7×10^{-5}	5.2×10^{-5}
M/δM	18 400	48 000	27 000	19 000

Table 3-3. Largeurs en volts et en unités de masse relative (δM/M) et (M/ δM) de la fente ExS et de la raie à 10%, 1% et 0.1% du pied.

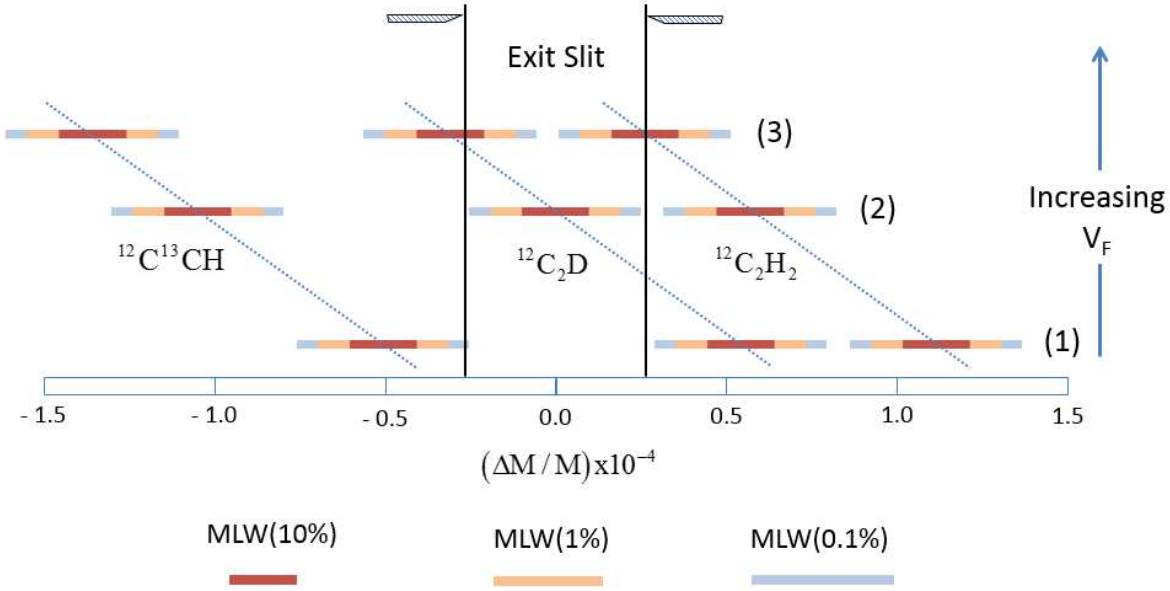


Figure 3-38. Diagramme à l'échelle de la disposition des raies devant ExS"10µ" dans les conditions d'enregistrement de la Figure 3-37. La raie $^{12}C_2D$ est centrée dans ExS dans la situation (2). Les largeurs et positions des raies sont exprimées en unités δM/M. L'échelle ΔM/M prend son origine au centre de ExS. Les trois largeurs de raie MLW(10%), MLW(1%) et MLW(0.1%) contenant respectivement 80%, 98% et 99.8% de l'intensité totale de la raie sont représentées avec trois couleurs différentes.

3.9. Transmissions comparées

Améliorer la résolution en masse de l'instrument requiert une réduction des dimensions de ES, AS et ExS, ce qui induit que moins d'ions secondaires éjectés de l'aire d'impact de la sonde sont transmis. On définit Ks comme le rapport du signal produit par courant primaire Cs^+, appelé aussi le rendement ionique direct. Ks s'exprime en (coups/s)/(pA Cs^+).

Nous résumons dans la Table 3-4 les données de mesures effectuées au Muséum en D^-/H^- en Janvier 2012 et à Curie en C_2D^-/C_2H^- en Juillet 2013 pour évaluer la perte de transmission du passage de la LMR (*Low Mass Resolution*) à la HMR (*High Mass Resolution*). La comparaison est effectuée entre les mesures LMR (Muséum, H^-) et HMR (Curie, C_2H^-) sur les échantillons DonH8, PS-8 et UCAMM94.

Sur l'échantillon naturel DonH8, ~ 1.3×10^5 c/s d'ions C_2H^- ont été collectés, résultant en un rendement ionique direct Ks ~ 1.1×10^4 c/s/pA à HMR, comparé à Ks ~ 1.9×10^4 c/s/pA obtenu à partir du signal H^- à LMR. Sur l'échantillon PS MD, ~ 3.4×10^5 c/s d'ions C_2H^- ont été collectés, résultant en un rendement ionique direct Ks ~ 2.5×10^4 c/s/pA à HMR, comparé à Ks ~ 4.0×10^4 c/s/pA obtenu à partir du signal H^- à LMR. Sur l'UCAMM (zone#13), ~ 1.6×10^5 c/s d'ions C_2H^- ont été collectés, résultant en un rendement ionique direct Ks ~ 1.4×10^4 c/s/pA à HMR, comparé à Ks ~ 1.7×10^4 c/s/pA obtenu à partir du signal H^- à LMR.

On définit le rapport R = k(LMR)/k(HMR). Nous obtenons les résultats suivants :

- sur DonH8 : R = 1.7 ;
- sur PS-8 : R = 1.6 ;
- sur UCAMM#13 : R = 1.2.

Ces résultats démontrent que la perte de signal associée à la HMR est contre balancée par la forte émission ionique secondaire associée à la forte affinité électronique de ces ions polyatomiques.

Les notations suivantes sont utilisées dans la Table 3-4 :

N = Nombre total de pixels dans la ROI sélectionnée (px)
τ = Temps de résidence de la sonde (s/px)
t = Temps d'une trame sur la ROI sélectionnée (s)
n = Nombre de trames
T = Durée de l'acquisition sur la ROI sélectionnées (s)
Fco = Courant de la sonde (pA)
IntDen = Nombre total d'ions éjectés (c)
Mean = Nombre d'ions éjectés par pixel (c/px)
i = Nombre d'ions éjectés par seconde (c/s)
Ks = Nombre d'ions éjectés par seconde par pA (c/s/pA)

		N (px) ($\times 10^3$)	τ (ms/px)	t (s)	n	T (s)	Fco (pA)	IntDen (cps) ($\times 10^8$)	Mean (c/px) ($\times 10^3$)	I (c/s) ($\times 10^5$)	Ks (c/s/pA) ($\times 10^4$)
DonH8	MNHN (H^-)	40.0	1	40	9	360	22	1.5	3.7	4.1	1.9
	Curie (C_2H^-)	160.0	0.5	80	60	4800	11.4	6.2	3.8	1.3	1.1
PS-8	MNHN (H^-)	22.5	1	23	100	2250	11	10.0	44.0	4.4	4.0
	Curie (C_2H^-)	22.5	0.5	11	100	1125	13.3	3.8	17.0	3.4	2.5
DC94	MNHN (H^-)	10.2	1	10	32	326	22	1.2	11.0	3.7	1.7
	Curie (C_2H^-)	40.8	0.5	20	90	1836	11.4	3.0	7.4	1.6	1.4

Table 3-4. Conditions de primaires et secondaires pour comparer les mesures en D^-/H^- à basse résolution en masse (LMR) effectuées au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012 et en C_2D^-/C_2H^- à haute résolution en masse (HMR) effectuées au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie en Juillet 2013. Données obtenues sur les échantillons DonH8, PS-8 et DC94 (voir chapitres 4 et 5).

3.10. Conclusion

Des développements menés sur l'instrument NanoSIMS permettent d'effectuer des mesures à très haute résolution en masse. Ces développements ont eu lieu sur l'instrument du LMI de l'Institut Curie (Bât. 110, Orsay) sous la direction de G. Slodzian (CSNSM) dans le cadre d'une collaboration étroite entre l'équipe d'Astrophysique du Solide du CSNSM et l'équipe d'imagerie ionique de l'Institut Curie. Pour parvenir à effectuer des mesures à très haute résolution en masse, il est crucial de réaliser conjointement les focalisations angulaire et chromatique au niveau de la fente d'analyse du spectromètre dont le principe est expliqué et le protocole expérimental présenté. L'obtention de la très haute résolution en masse dépend aussi de façon critique de l'axe d'entrée du faisceau dans le spectromètre, il est important que les diaphragmes d'entrées définissent un axe tel que les aberrations présentes sur la fente d'analyse soient minimales. Les axes répondant à ce critère ont été définis par G. Soldzian comme *Quasi-axes* et les expériences permettant de les mettre en évidence sont présentées. Enfin, la possibilité d'utiliser le quadrupole auxiliaire QF pour réaliser une focalisation du faisceau secondaire sur la fente d'analyse est expliquée. Le concept de résolution en masse (MRP, *mass resolving power*) est présenté en détail. La mesure précise des largeurs des raies associées à chaque masse est effectuée en établissant la relation entre le déplacement en volts dans le plan focal et la dispersion en masse relative. Les mesures des largeurs de raies à 10%, 1% et 0,1% de leur intensité totale sont détaillées et les MRP correspondants sont comparés au MRP conventionnel défini par le constructeur CAMECA. Grâce aux concepts et protocoles décrits, il est possible d'obtenir un MRP conventionnel de 24 000. Les concepts généraux de ce protocole ont été publiés dans (Slodzian et al. 2014). Cette résolution en masse est très supérieure à celles communément atteintes sur ce type d'instrument et ouvre la possibilité de réaliser des images isotopiques de l'hydrogène et de l'azote sur le même échantillon en conservant le même champ magnétique. Enfin, les transmissions obtenues sur l'espèce polyatomique C_2H^- à très haute résolution en masse démontrent que la perte de transmission liée au passage à très haute résolution en masse se trouve compensée par la forte émission de l'espèce polyatomique choisie.

Chapitre 4

4. Calibration des fractionnements isotopiques et élémentaires 111

4.1. Fractionnement isotopique de l'hydrogène avec des ions polyatomiques 111

4.1.1. Fractionnement isotopique de l'hydrogène avec les ions CH^-, CD^-, C_2H^- et C_2D^-. 111

4.1.2. Préparation des échantillons 112

4.1.3. Détermination des rapports D/H des standards 114

4.1.4. Conditions expérimentales des mesures NanoSIMS 117

4.1.5. Réduction des données..... 118

4.1.6. Discriminations isotopiques à l'entrée du spectromètre de masse 120

4.1.7. Répétabilité des mesures..... 121

4.1.8. Détermination de l'IMF et répétabilité des mesures isotopiques..... 127

4.1.9. Comparaison de l'IMF en utilisant les ions atomiques H^- et D^- 130

4.2. Fractionnement isotopique $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$.....132

4.2.1. Calibration des mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$..... 132

4.2.2. Calibration des mesures du rapport $^{13}C/^{12}C$..... 133

4.3. Mesures des rapports élémentaires N/C et H/C.....135

4.3.1. Préparation des échantillons 135

4.3.2. Conditions d'analyses..... 137

4.3.3. Évolution des rapports élémentaires 138

4.3.4. Calibration des mesures des rapports N/C 141

4.3.5. Calibration des mesures des rapports H/C 143

4.4. Conclusion 145

4. Calibration des fractionnements isotopiques et élémentaires

4.1. Fractionnement isotopique de l'hydrogène avec des ions polyatomiques

La spectrométrie de masse par émission d'ions secondaires (SIMS, pour *Secondary Ion Mass Spectrometry*) est un outil puissant pour contraindre la composition isotopique d'échantillons solides à l'échelle micrométrique. Cependant, les rapports isotopiques mesurés par SIMS sont différents de leurs valeurs vraies à cause d'un fractionnement en masse instrumental (IMF, pour *Instrumental Mass Fractionation*). Il existe plusieurs sources responsables de cet IMF: (i) les isotopes peuvent être produits avec des rendements d'émission ionique légèrement différents (ii) les isotopes peuvent être émis avec des distributions angulaires et énergétiques de telle sorte que leurs efficacités de collecte sont légèrement différentes (iii) les isotopes ne sont pas détectés avec exactement la même efficacité selon les multiplicateurs électroniques utilisés.

Puisque la plupart du temps il n'est pas possible de distinguer ces effets et de réaliser des corrections appropriées sur les rapports isotopiques, on est amené à utiliser des standards de référence de compositions isotopiques connues et à comparer les rapports isotopiques mesurés R_{MS} sur les échantillons standards avec les rapports isotopiques vrais des standards $R_{TS.}$ Un paramètre est actuellement utilisé pour caractériser l'effet isotopique global,

$$\alpha = \frac{R_{MS}}{R_{TS}}$$

4.1.1. Fractionnement isotopique de l'hydrogène avec les ions CH^-, CD^-, C_2H^- et C_2D^-

Nous sommes intéressés ici aux rapports D/H dans des échantillons d'hydrocarbures qui sont hétérogènes à une échelle fine (µm). Nous utilisons des ions $^{12}CH^-$ et $^{12}C_2H^-$ parce que leurs fortes affinités électroniques (EA, pour *Electron Affinity*) conduisent à des rendements élevés lorsque les échantillons sont bombardés avec des ions positifs Cs^+. La production d'ions secondaires est un phénomène complexe où la cascade de collisions atomiques déclenchée à l'intérieur de la cible solide par un seul impact primaire dure moins d'une picoseconde et génère l'éjection d'une dizaine d'atomes de la cible distribués sur une grande variété d'espèces, neutres et chargées, de particules monoatomiques et de différents groupes polyatomiques.

L'accumulation d'impacts primaires conduit à un processus de pulvérisation qui élimine les atomes de l'échantillon et renouvelle continuellement la surface de l'échantillon pendant que des particules de Cs sont implantées. Il en résulte la formation d'une couche tampon superficielle faite d'atomes de Cs préalablement implantés et d'atomes provenant du "bulk" de l'échantillon. Quand un état stationnaire est atteint, les atomes de Cs préalablement implantés sont réémis avec un flux sortant égal au flux entrant d'ions primaires de Cs. Cette couche tampon est constamment renouvelée et sa composition, qui diffère de la composition du "bulk" de l'échantillon à cause entre autre de la forte contribution des atomes de Cs implantés, est encore une fonction de la composition originelle sous-jacente de l'échantillon.

Lorsque l'état stationnaire est atteint, le nombre d'ions secondaires comptés doit, en première approximation, être proportionnel à la concentration de cet élément dans l'échantillon et au nombre d'ions primaires F_{Cs}. Dans le cas des ions polyatomiques, on peut généraliser cette règle

et considérer que le nombre d'ions $^{12}CH^-$ émis, $N_I(^{12}CH)$, est proportionnel au produit $[^{12}C]\times[H]$ des concentrations atomiques[14]. On obtient donc les relations suivantes,

$$N_I\left(^{12}CH\right) = k_{CH}\left[^{12}C\right]\cdot[H]\cdot F_{Cs} \quad \text{et} \quad N_I\left(^{12}CD\right) = k_{CD}\left[^{12}C\right]\cdot[D]\cdot F_{Cs}$$

$$\rightarrow \quad R_{MS} = \frac{N_I\left(^{12}CD\right)}{N_I\left(^{12}CH\right)} \quad \text{et} \quad R_{MS} = \frac{k_{CD}}{k_{CH}}\cdot\frac{[D]}{[H]}$$

Ces équations ne supposent pas un processus spécifique pour la formation de groupements ou pour l'ionisation, elles permettent une comparaison directe entre les rapports mesurés et les rapports vrais.

Les coefficients k_{CH} et k_{CD} dépendent de la composition de la couche tampon et moyennent toutes sortes de voies lors de nombreux événements d'impacts primaires indépendants menant à la production des ions $^{12}CH^-$ et $^{12}CD^-$. Des échantillons ayant des compositions atomiques différentes ou des formules chimiques différentes peuvent avoir des valeurs de k_{CH} et k_{CD} différentes, et le même échantillon sous des conditions expérimentales différentes produisant une couche tampon différente peut aussi présenter des valeurs différentes de ces coefficients.

Des conclusions similaires peuvent être données pour les ions $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C_2D^-$ avec des relations similaires,

$$N_I\left(^{12}C_2H\right) = k_{C_2H}\left[^{12}C\right]\cdot\left[^{12}C\right]\cdot[H]\cdot F_{Cs} \quad \rightarrow \quad R_{MS} = \frac{N_I\left(^{12}C_2D\right)}{N_I\left(^{12}C_2H\right)} \quad \text{et} \quad R_{MS} = \frac{k_{C_2D}}{k_{C_2H}}\cdot\frac{[D]}{[H]}$$

Ainsi mesurer les ions $^{12}CH^-$, $^{12}CD^-$, $^{12}C_2H^-$ and $^{12}C_2D^-$ conduit à deux paramètres α' et α'' pour caractériser l'IMF,

$$\alpha = \frac{R_{MS}}{R_{TS}} \quad \rightarrow \quad \alpha' = \frac{k_{CD}}{k_{CH}} \quad \text{et} \quad \alpha'' = \frac{k_{C_2D}}{k_{C_2H}}$$

Dans cette partie, nous allons essentiellement vérifier comment ces paramètres α' et α'' varient pour des échantillons ne différant que par leur composition isotopique. Nous avons choisi de mener cette étude dans la situation où les standards sont faits du même polymère, un film de polystyrène (PS), dans lequel seuls les rapports D/H ont changé d'une manière contrôlée. Nous étudions l'évolution des deux paramètres α' et α'' sur une série de standards avec différents rapports [D]/[H].

4.1.2. Préparation des échantillons

Afin d'étudier l'IMF dans des échantillons d'hydrocarbures sur une large gamme de rapports D/H, j'ai produit avec l'aide de D. Baklouti (IAS, Orsay) un ensemble de quatre films de polystyrène (PS) avec des rapports D/H d'environ 1, 4, 8 et 2000 fois la valeur moyenne des océans terrestres (SMOW, *Standard Mean Ocean Water*) [$(D/H)_{SMOW} = 1.5576 \times 10^{-4}$] (Lecluse & Robert 1994). Ils sont référencés ci-après comme PS-1, PS-4, PS-8 et PS-D (voir Table 4-1).

Pour préparer ces échantillons standards, des proportions variées de poudres de polymère de polystyrène non-deutéré $(CH_2\text{-}CH(Ph))_n$ et de polystyrène deutéré $(CD_2\text{-}CH(Ph))_n$, achetées auprès de Polymer Source™ avec une pureté de 99%, ont été dissoutes dans du toluène. Le toluène a une forte capacité à dissoudre le polystyrène (la solubilité du PS avec un nombre de masse molaire moyen Mn ~ 54000 g/mol dans le toluène est égale à 0.60 g/mL (García et al. 2009)) et une forte volatilité. Chaque échantillon a été préparé avec 10 mL de toluène pour assurer une

[14] Des notations entre crochets comme $[^{12}C]$ ou [H] font référence ci-après aux concentrations atomiques du carbone et de l'hydrogène dans le "bulk" de l'échantillon.

dissolution complète des poudres et une homogénéisation rapide de chaque solution. Ensuite, à partir de chaque solution, nous avons préparé des films fins en déposant une goutte de solution sur un substrat propre et en laissant le toluène s'évaporer. Les films de PS ont été par la suite coupés par J.-L. Guerquin-Kern (Institut Curie, Orsay) par ultra-microtomie (avec une épaisseur d'environ 200 nm) en utilisant un Leica Ultracut UCT, et déposés sur une plaquette de silicium (voir Figure 4-2 et Figure 4-3).

La Table 4-1 ci-dessous donne la composition des quatres films de PS (PS-1, PS-4, PS-8 et PS-D) préparés avec des proportions variées de poudres de PS non-deutéré et de PS deutéré, et leurs rapports D/H vrais associés avec leurs incertitudes déduites des valeurs sur les échantillons PS-1 et PS-D (voir le texte Partie 4.1.4 pour les détails).

Films de PS	$m(C_8H_8)$ (g)	$m(C_8H_6D_2)$ (g)	$(D/H)_{vrai} \pm \sigma_{(D/H)}$	Err-rel	f
PS-1	0.1078 ± 0.0001	0	$(1.88 \pm 0.06) \times 10^{-4}$	3.2%	1.2
PS-4	1.0397 ± 0.0001	0.0017 ± 0.0001	$(5.76 \pm 0.25) \times 10^{-4}$	4.3%	3.7
PS-8	0.8318 ± 0.001	0.0040 ± 0.0001	$(1.32 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	6.1%	8.4
PS-D	0	0.3195 ± 0.0002	$(3.20 \pm 0.09) \times 10^{-1}$	2.7%	2055

Table 4-1. Composition des quatre films de polystyrène (PS) préparés et leurs rapports $(D/H)_{vrai}$ associés avec les incertitudes ($\sigma_{(D/H)}$ à 1σ) déduites des valeurs sur les échantillons PS-1 et PS-D (voir le texte Partie 4.1.4 pour les détails). Err-rel est l'erreur relative du rapport $(D/H)_{vrai}$. $m(C_8H_8)$ et $m(C_8H_6D_2)$ sont les masses respectives des poudres de polystyrène non-deutéré et deutéré utilisées dans les différents mélanges. f est le rapport de $(D/H)_{vrai}$ de l'échantillon comparé avec la valeur SMOW (1.5576×10^{-4}) (Lecluse & Robert 1994).

La Table 4-2 et la Figure 4-1 ci-dessous donnent les caractéristiques des polymères de polystyrène achetés auprès de Polymer Source™ :

Polymères PS	Polymer Source™	Mn (g/mol)	PDI
C_8H_8	P8647-S	52000	1.07
$C_8H_6D_2$	P2896-d2PS	53000	1.04

Table 4-2. Les polymères de polystyrène utilisés pour préparer les échantillons standards de PS. L'indice de polydispersivité (PDI, Polydispersity Index) correspond au rapport Mw/Mn, où Mn est le nombre de masse molaire moyen et Mw est le poids de masse moléculaire moyen.

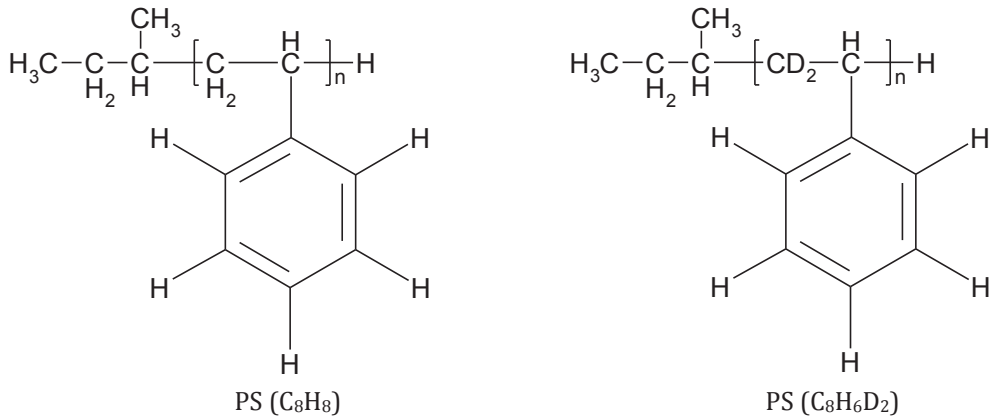


Figure 4-1. Les formules complètes des polystyrènes avec leurs groupes terminaux. n ≡ DPn = Mn/Mo, où Mn est le nombre de masse molaire moyen et Mo est la masse du monomère, représente le nombre moyen de monomères par chaîne de PS (C_8H_8) ou PS ($C_8H_6D_2$): n est en moyenne égal à 500. Les masses moléculaires élevées choisies pour les polymères nous permettent de négliger les groupes terminaux dans les calculs des rapports D/H, car n est très grand comparé au nombre d'atomes d'hydrogène dans les groupes terminaux.

D'après Polymer Source™, chaque polymère a été synthétisé par polymérisation anionique des monomères correspondants: styrène non-deutéré pour le polystyrène non-deutéré, et styrène deuteré d2 (pureté isotopique supérieure à 99% d'atomes de D) pour le polystyrène deutéré d2. Le polymère deutéré final contient moins de 0.1% en alpha méthyl styrène protoné. Selon ces caractéristiques, le polystyrène deutéré d2 ($C_8H_6D_2$) a un rapport D/H dont la limite supérieure est égale à 0.3288 (voir le calcul ci-dessous):

$$(D/H)_{PolymerSource^{TM}} = \frac{2\times n\times 99\%}{5\times n+1\times n\times 99.9\%+3\times n\times 0.1\%+2\times n\times 1\%} = 0.3288$$

La Figure 4-2 montre le porte-échantillon utilisé pour les mesures NanoSIMS constitué de plusieurs plaquettes de silicium sur lesquelles sont déposés les films de PS coupés au microtome et d'autres échantillons. La Figure 4-3 montre des films de PS-8 déposés sur une plaquette de silicium.

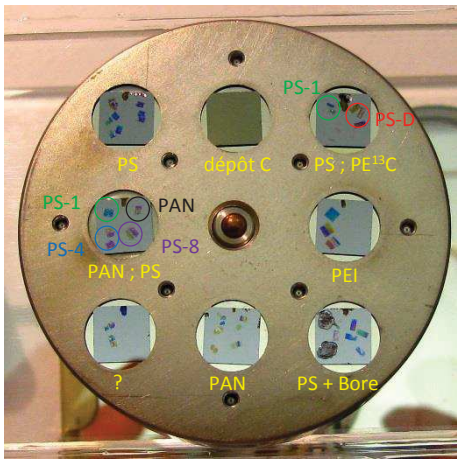


Figure 4-2. Photo du porte-échantillon #5 utilisé pour les analyses NanoSIMS constitué de plusieurs plaquettes de silicium sur lesquelles sont disposés les films de PS coupés au microtome et d'autres échantillons.

Figure 4-3. Photos de films de PS-8 déposés sur une plaquette de silicium prises par la caméra CCD du NanoSIMS. On peut y voir la zone de pré-implantation (300×300 µm^2) et les cratères d'analyse (25×25 µm^2) (voir Partie 4.1.5).

4.1.3. Détermination des rapports D/H des standards

Afin d'évaluer indépendemment de Polymer Source™ le rapport D/H de la poudre de PS-D reçue (polystyrène deutéré d2), nous avons réalisé des mesures sur les films de PS-1 et PS-D (comme ceux utilisés dans les mélanges pour la calibration préparés avec du toluène, comme expliqué dans la Partie 4.1.3) dans l'infra-rouge (IR) au Synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France) sur la ligne de faisceau SMIS (*Spectroscopy and Microscopy in the Infrared using Synchrotron*), en utilisant un microscope NicoletPlan couplé à un spectromètre Magna 860 FTIR (Thermo Fisher) grâce à la collaboration avec E. Dartois (IAS). Les mesures ont été effectuées en transmission avec la source Globar interne sur des ouvertures de 50 × 50 µm^2, avec des balayages de faisceau synchrotron préalables avec des ouvertures beaucoup plus basses jusqu'à 5 × 5 µm^2, pour vérifier

l'homogénéité à petite échelle des films déposés sur des fenêtres ZnSe. Les spectres ont été enregistrés sur toute la gamme de 8000 à 600 cm^{-1} avec un détecteur MCT LN refroidi, et seulement la gamme pertinente, où les modes d'étirement de CH et CD apparaissent, est montrée sur la Figure 4-4.

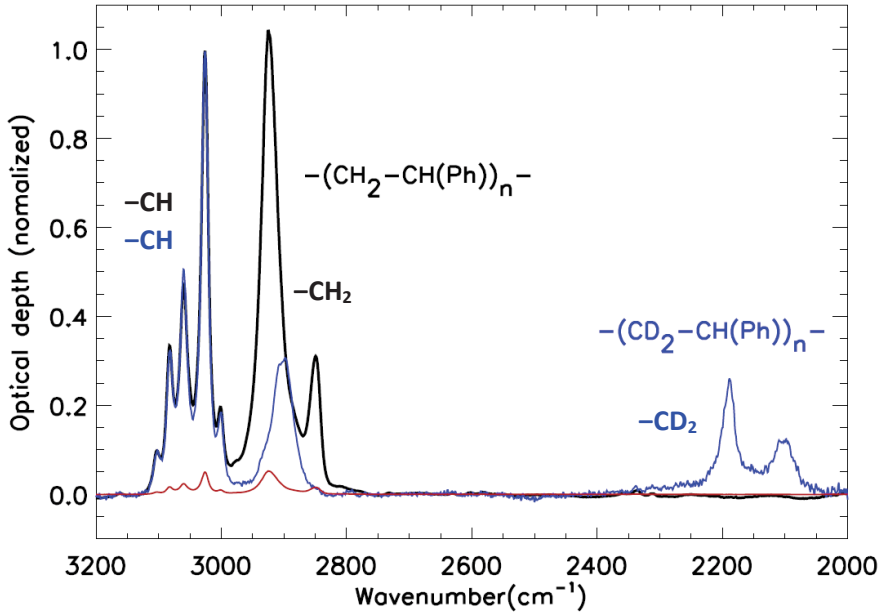


Figure 4-4. Spectres de la profondeur optique en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}) du polystyrène non-deutéré (PS-1, ligne en noir) et le polystyrène deutéré d2 (PS-D, ligne en bleu), tous deux normalisés à leurs modes d'étirement du groupement phényl CH. La possible contribution maximale cachée de PS-1 sur le spectre de PS-D apparaît en rouge. Elle permet de contraindre indépendemment la valeur minimale du rapport D/H dans PS-D (voir le texte ci-dessous pour plus de détails).

Les spectres sont tous deux normalisés à la signature infra-rouge dans la gamme 3000-3150 cm^{-1} des liaisons CH du groupement phényl (Ph), en profondeur optique (voir Figure 4-4). La possible contribution d'une fraction de PS-1 au spectre du PS-D est ensuite évaluée en mettant à l'échelle le spectre du PS-1 dans la région du mode d'étirement du méthylène (CH_2) à sa contribution maximale au spectre du PS-D enregistré qui aurait échappé à la détection (ligne en rouge sur la Figure 4-4): cette contribution est estimée à au maximum 5%. Avec les contraintes initiales données par la société Polymer Source™ sur le monomère (voir Partie 4.1.3 : pureté supérieure à 99% et contribution en alpha méthyl styrène de 0.1%), nous en déduisons que la valeur "vraie" du rapport D/H pour le PS-D est comprise entre 0.3115 et 0.3288, soit $(D/H)_{PS\text{-}D}$ = $(3.20 \pm 0.09)\times10^{-1}$. Les calculs sont détaillés ci-dessous :

$$(D/H)_{IR} = \frac{2\times n\times 95\%}{6\times n + 2\times n\times 5\%} = 0.3115$$

$$(D/H)_{mean} = \frac{(D/H)_{IR} + (D/H)_{PolymerSource^{TM}}}{2} = 0.3201$$

$$\longrightarrow \quad (D/H)_{PS-D} = (3.20 \pm 0.09)\times 10^{-1}$$

Le rapport D/H de l'échantillon PS-1 (donné en Table 4-1) a été mesuré à l'Institut pour la Recherche Géologique et Géochimique à l'Académie des Sciences de Hongrie, à partir de H_2 produit à partir de H_2O séparé par distillation sous vide, après oxydation de l'échantillon avec du CuO à ~500°C. Les rapports D/H vrais des films de PS-4 et PS-8 ont été calculés à partir des rapports de mélange des deux éléments PS-1 et PS-D (voir plus bas les équations de mélange et la Table 4-1). Les incertitudes sur les rapports D/H vrais des films PS-4 et PS-8 résultent de

l'incertitude sur la mesure du rapport D/H de PS-1 et de l'incertitude sur le rapport D/H de PS-D déterminée par les mesures en infra-rouge. Leurs erreurs relatives (Err-rel) sont de l'ordre de 3% (voir Table 4-1).

Les équations de mélange pour les calculs des rapports D/H sont les suivantes (les groupes terminaux sont négligés ici) :

$$PS-1:(C_8H_{(8-\varepsilon_1)}D_{\varepsilon_1})_{n_1} \qquad PS-D:(C_8H_{(8-\varepsilon_2)}D_{\varepsilon_2})_{n_2}$$

$$n_{PS-1}=\frac{m_{PS-1}}{Mn_{PS-1}} \qquad n_{PS-D}=\frac{m_{PS-D}}{Mn_{PS-D}}$$

$$\begin{cases} (D/H)_{PS-1}=\dfrac{D_{PS-1}}{H_{PS-1}} & (D/H)_{PS-D}=\dfrac{D_{PS-D}}{H_{PS-D}} \\ D_{PS-1}+H_{PS-1}=8 & D_{PS-D}+H_{PS-D}=8 \end{cases}$$

$$\longrightarrow \begin{cases} H_{PS-1}=\dfrac{8}{1+(D/H)_{PS-1}} & H_{PS-D}=\dfrac{8}{1+(D/H)_{PS-D}} \\ D_{PS-1}=8-H_{PS-1} & D_{PS-D}=8-H_{PS-D} \end{cases}$$

$$\longrightarrow (D/H)_{vrai}=\frac{n_{PS-1}\times D_{PS-1}+n_{PS-D}\times D_{PS-D}}{n_{PS-1}\times H_{PS-1}+n_{PS-D}\times H_{PS-D}}$$

où n_{PS-1} et n_{PS-D} sont les nombres de moles, et ε_1 and ε_2 sont les quantitiés atomiques de D pour le polystyrène non-deutéré (PS-1) et le polystyrène deutéré d2 (PS-D), respectivement. (8- ε_1) et (8- ε_2) sont ainsi les quantités atomiques de H pour le polystyrène non-deutéré (PS-1) et le polystyrène deutéré d2 (PS-D), respectivement.

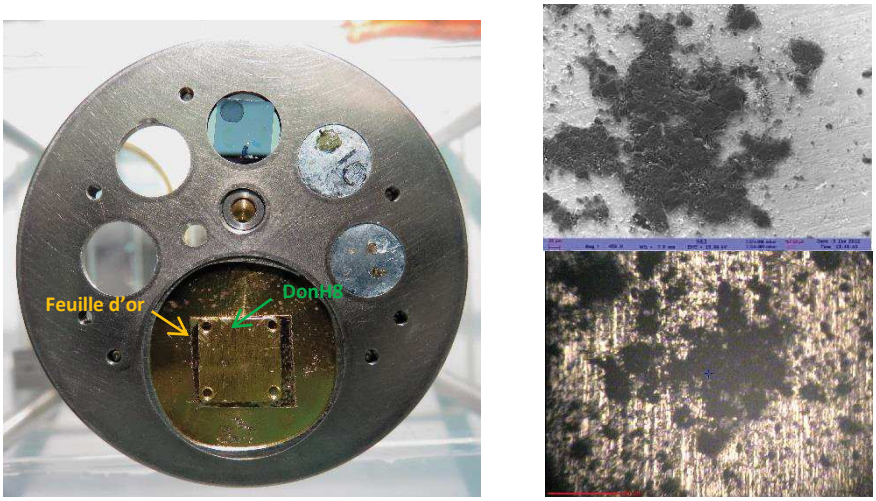


Figure 4-5. À gauche : Photo du porte-échantillon sur lequel se trouve DonH8 écrasé dans une feuille d'or. En haut à droite : Photo de DonH8 prise par la caméra CCD du NanoSIMS. En bas à droite : Micrographie électronique en électrons secondaires de DonH8.

Nous avons également réalisé des mesures des rapports D/H sur une anthracite terrestre (un charbon, appelé DonH8) écrasée dans une feuille d'or (voir Figure 4-5). Le rapport D/H de DonH8 a été mesuré indépendemment par spectrométrie de masse à source gazeuse et est égal à (1.40 ± 0.01) × 10^{-4}, soit δD = −102.8 ‰) (Sangely 2004).

4.1.4. Conditions expérimentales des mesures NanoSIMS

Les mesures isotopiques ont été réalisées par imagerie ionique à balayage avec le NanoSIMS-50 de l'Institut Curie d'Orsay en Juin 2013 (pendant 9 jours). Les images isotopiques ont été acquises avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ de 16 keV (réglant le potentiel de l'échantillon à –8 kV), avec un temps de séjour de la sonde de 0.5 ms par pixel. Les images multi-trames balayées ont été acquises sur des aires de 25 × 25 μm^2 avec 256 × 256 pixels par trame sur les échantillons de PS et de 50 × 50 μm^2 avec 512 × 512 pixels par trame sur DonH8. Un courant primaire de ~ 12 pA a été obtenu en réglant les lentilles de la colonne primaire (L0, L1) et en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1). Le diamètre de la sonde utilisée est de ~ 0.25 µm. Les images NanoSIMS des ions secondaires négatifs $^{12}CH^-$, $^{12}CD^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C_2D^-$ ont été enregistrées simultanément, avec le même champ magnétique, sur 4 multiplicateurs d'électrons individuels. La configuration instrumentale est résumée dans la Table 4-3.

La haute résolution en masse a été obtenue en utilisant une fente d'entrée de 5 µm × 100 µm (ES#5) et une fente d'ouverture de 150 µm × 150 µm (AS#3) pour réduire la divergence du faisceau. Un centrage fin du faisceau d'ions secondaires a été réalisé sur l'espèce la plus abondante d'intensité C_2H, en utilisant les plaques de déviation usuelles Cy et P2/P3. La distance entre l'objet et la première électrode de la lentille objectif coaxiale est ajustée par le paramètre z pour avoir le taux de comptage maximum. Nous avons mesuré les rapports isotopiques de CD^-/CH^- sur les échantillons de PS et de C_2D^-/C_2H^- sur les échantillons de PS et sur DonH8. Les conditions d'anlayse sur DonH8 ont été les mêmes que celles sur les échantillons de PS excepté pour le détecteur #2 avec lequel nous avons enregistré l'espèce C_2 (voir la colonne de droite pour le détecteur # 2 dans la Table 4-3).

Des spectres en masse ont été enregistrés pour chaque masse et moyennés sur 10 à 16 passages. Chaque passage correspond à une trame de 64 × 64 pixels (sur une surface de 20 × 20 μm^2) avec une sonde ionique défocalisée permettant un recouvrement de l'aire d'impact. Pour chaque point, le temps d'acquisition a été mis à 0.54 s.

Numéro du détecteur	# 1	# 2		# 3	# 4
Espèces enregistrées sur PS	CH	CD	-	C_2H	C_2D
Espèces enregistrées sur DonH8	CH	-	C_2	C_2H	C_2D
Masse (amu)	13	14	24	25	26
Rayon (mm)	340	350	460	470	480
Largeur de la fente de sortie (µm)	40	10	40	40	10

Table 4-3. Configuration instrumentale pour les analyses sur les échantillons de PS et DonH8, avec la multi-collection des ions CH^-, CD^- (or C_2^-), C_2H^- and C_2D^- en utilisant le même champ magnétique (B = 1359 G).

Chaque image a été enregistrée comme un empilement de 50 à 150 trames. Le taux de comptage pour C_2H^- était en moyenne de ~ 500 000 c/s (avec un temps de comptage t ~ 33 s) sur les échantillons de PS et de ~ 120 000 c/s (avec un temps de comptage t ~ 131 s) sur DonH8. Nous avons effectué une correction de temps mort de 44 ns sur toutes les données et un alignement des trames sur DonH8, suivant les procédures usuelles. Le décalage corrigé maximum durant une acquisition sur DonH8 était de 2 µm dans les directions X et Y.

Les rapports isotopiques ont été mesurés sur des régions d'intérêt (ROIs, *Regions Of Interest*) de grande taille définies au centre de chaque image, assurant un nombre de coups suffisant pour C_2D^- et évitant des effets de bords. Des ROIs de 150 × 150 pixels (~ 15 × 15 μm^2) ont été utilisées sur les échantillons de PS et de 400 × 400 pixels (~ 40 × 40 μm^2) sur DonH8. Dans de telles ROIs, le nombre typique de coups en C_2D^- sommé sur toutes les trames était de ~ 100 000 sur PS-1 et de ~ 70 000 sur DonH8 (correspondant à 8 700 c/s and 880 c/s, respectivement). Le traitement des images ioniques a été effectué en utilisant les logiciels L'IMAGE (Nittler 2012) et ImageJ (Schneider et al. 2012) (voir Annexe 8.3).

Des effets de charge sont attendus durant le bombardement ionique sur ces matériaux isolants. Les échantillons ont été pré-implantés sur une aire de 200 × 200 μm^2, qui est bien plus grande que les aires d'analyse individuelles. Pour réduire les effets de charge, nous avons utilisé un faisceau primaire Cs^+ défocalisé avec une énergie d'impact de 8 keV, laissant le potentiel de l'échantillon à 0 kV (le potentiel de la source de césium étant maintenu égal à +8 kV). Le courant primaire de pré-implantation était de 300 pA. Pour une durée de pré-implantation de 40 minutes, la dose de pré-implantation totale résultante est ~ 1×10^{16} Cs^+/cm^2.

Après la phase de pré-implantation, nous avons effectué une phase d'implantation sur une aire limitée pour réduire le temps de transition nécessaire pour atteindre le régime d'équilibre de pulvérisation. Chaque aire d'analyse a été implantée avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ de 16 keV sur des aires de 35 × 35 μm^2 (avec 256 × 256 pixels) sur les échantillons de PS et de 60 × 60 μm^2 (avec 512 × 512 pixels) sur DonH8, en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1) comme dans les conditions d'analyse. Le courant primaire d'implantation était d'environ 30 pA. La dose d'implantation totale résultante allait de 3×10^{16} à 1×10^{17} Cs^+/cm^2.

L'implantation préliminaire globale favorise la création d'une sorte de conductivité du film isolant de PS. Dans les conditions du bombardement préliminaire, les charges positives apportées par les ions implantés fabriquent un champ électrostatique d'environ 2.4×10^7 volts/m en moins de 0.1 s, produisant probablement des décharges à travers le film isolant. De nombreux raccourcis à travers le film fin de PS sont susceptibles d'être créés sur l'aire implantée, laissant la possibilité aux charges de se déplacer sur le substrat pseudo-conducteur. Même si cette approche est empirique, elle nous a permis d'effectuer des analyses sur ces échantillons à-priori isolants, et bien qu'aucune compensation de charge (egun off) et qu'aucun revêtement n'ait été appliqué, les analyses n'ont pas été affectées par des effets de charges notables.

4.1.5. Réduction des données

Une acquisition est définie par un empilement de n trames et D_i par le nombre d'ions secondaires deutérés (CD^-, C_2D^-) comptés sur une ROI donnée du i^{ème} plan. Nous définissons D_T comme étant la somme des D_i sur les n trames qui est appelé le nombre total de coups en D. Les incertitudes sur D_T peuvent estimées en supposant que leur principale source vient de la statistique de comptage et peuvent être représentées par l'écart-type σ_{D_T} d'une loi de Poisson dont la moyenne serait D_T. D_T et σ_{D_T} sont donnés par,

$$D_T = \sum_{i=1}^{n} D_i \quad \text{et} \quad \sigma_{D_T} = \sqrt{D_T} \qquad \textbf{(E1)}$$

Il en va de même pour les signaux CH^- et C_2H^-. Chaque acquisition donne donc le rapport isotopique $R_T = D_T / H_T$ qui est appelé le rapport isotopique total. Les incertitudes sur R_T peuvent être estimées par l'écart-type σ_{R_T} tel que,

$$\sigma_{R_T} = R_T \times \sqrt{\frac{1}{D_T} + \frac{1}{H_T}} \qquad \textbf{(E2)}$$

L'erreur statistique relative totale σ_{R_T} / R_T est aussi appelée la précision statistique de comptage.

Cependant, les trames successives de l'empilement contiennent des informations détaillées sur l'évolution du rapport isotopique, résultant d'une combinaison de changements possibles dans les conditions expérimentales ainsi que des fluctuations liées à la statistique de comptage. Considérant un ensemble de rapports isotopiques $R_i = D_i / H_i$ comme un ensemble de mesures

indépendantes du rapport isotopique « vrai » $R = D/H$, on définit la moyenne $\overline{R}$ et l'écart-type expérimental s tels que,

$$\overline{R} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} R_i \quad \text{et} \quad s^2 = \frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}\left(R_i - \overline{R}\right)^2 \qquad \textbf{(E3)}$$

$\overline{R}$ représente une autre estimation du rapport isotopique « vrai » R et s donne une estimation des fluctuations autour de la moyenne $\overline{R}$ qui comprend à la fois la statistique de comptage dans chaque trame et des variations potentielles dans les conditions expérimentales d'une trame à l'autre. $s/\overline{R}$ est appelée la précision expérimentale.

Il est instructif de comparer s à σ_{R_i}, écart-type calculé pour R_i avec les mêmes hypothèses que σ_{R_T} pour R_T, tel que,

$$\sigma_{R_i} = R_i \times \sqrt{\frac{1}{D_i} + \frac{1}{H_i}} \qquad \textbf{(E4)}$$

Dans la suite, nous appelons σ_{R_i} l'erreur statistique par trame sur R_i. σ_{R_i}/R_i est appelée erreur statistique relative par trame. Si les σ_{R_i} sont plus petits que s, la précision de la mesure est limitée par des facteurs instrumentaux, alors que si s est plus petit que les σ_{R_i}, la précision de la mesure est limitée par la statistique de comptage. Pour un ensemble de n trames, l'écart-type de la moyenne $\overline{R}$ est donné par $\sigma_{\overline{R}} = s/\sqrt{n}$. Si le principal facteur limitant vient de la statistique de comptage, alors R_T et $\overline{R}$ devraient être proches ainsi que σ_{R_T} et $\sigma_{\overline{R}}$.

Bien que l'échantillon ait une composition isotopique intrinsèquement uniforme, les rapports isotopiques peuvent varier d'une aire analysée sur la surface de l'échantillon à une autre en raison de différences possibles dans les conditions générales d'acquisition de l'instrument.

Pour estimer ces incertitudes, soit k l'indice pour différentes aires d'analyse, m le nombre d'aires analysées et $\overline{R}_k$ les rapports isotopiques moyens, comme décrit ci-dessus pour $\overline{R}$. La valeur moyenne $\langle\overline{R}\rangle$ et l'écart-type $\sigma_{\langle\overline{R}\rangle}$ des rapports $\overline{R}_k$ pour les différentes aires sont donnés par,

$$\langle\overline{R}\rangle = \frac{1}{m}\sum_{k=1}^{m}\overline{R}_k \quad \text{et} \quad \sigma_{\langle\overline{R}\rangle}^{\,2} = \frac{1}{m(m-1)}\sum_{k=1}^{m}\left(\overline{R}_k - \langle\overline{R}\rangle\right)^2 \qquad \textbf{(E5)}$$

La meilleure estimation du rapport isotopique "vrai" R est donnée par $\langle\overline{R}\rangle$ avec une incertitude de $\pm\sigma_{\langle\overline{R}\rangle}$. Les erreurs relatives sur un ensemble d'acquisitions sur différentes aires d'analyse d'un échantillon sont souvent appelées précision externe P_{ext}, par contraste avec la précision interne P_{int} qui fait référence aux erreurs relatives sur une acquisition de plusieurs trames sur une même aire d'analyse d'un échantillon,

$$P_{ext} = \sigma_{\langle\overline{R}\rangle}/\langle\overline{R}\rangle \quad \text{et} \quad P_{int} = \sigma_{\overline{R}}/\overline{R} \qquad \textbf{(E6)}$$

Une autre source d'incertitudes dans les mesures isotopiques peut venir de la présence de faibles champs magnétiques parasites enveloppant l'instrument, produisant une légère dispersion en masse sur le faisceau d'ions secondaires avant qu'il entre dans le spectromètre. Nous avons utilisé, comme il est expliqué dans la Partie 4.1.7, les bobines correctrices qui équipent le NanoSIMS pour compenser une telle dispersion en masse au niveau de la fente d'entrée où les effets sont les plus sensibles (car la fente est étroite).

4.1.6. Discriminations isotopiques à l'entrée du spectromètre de masse

L'appareil baigne dans des champs magnétiques parasites ("stray fields") susceptibles de produire une légère dispersion en masse entre l'objet et les diaphragmes ES et AS qui définissent le faisceau à l'entrée du spectromètre de masse, ce qui induit un fractionnement dans la collecte. Les champs parasites comprennent le champ terrestre, toutes les pièces métalliques (e.g les pompes ioniques, les ressorts en acier présents pour tenir les pompes ioniques…) ainsi que les champs de fuite du prisme magnétique (PM). Dans un champ de 1 gauss, de tels champs parasites peuvent produire une déviation d'environ 10 µm après un parcours de 10 cm. Ainsi, les champs de fuite du prisme magnétique sont suffisants pour disperser le faisceau avant qu'il n'entre dans le spectromètre.

Soit ***C*** la courbe normalisée de Is(Cy). En présence de champ magnétique, les courbes ***C*** relatives à deux isotopes M1 et M2 peuvent se trouver décalées en ES. Par suite, si le centrage avec Cy se fait sur l'isotope M1, une discrimination apparaît sur l'isotope M2 (puisque ce dernier n'est pas exactement centré en ES). La discrimination produite par les champs parasites sera d'autant plus importante que la fente ES est étroite (ce qui est le cas dans la HMR). Cet effet de discrimination peut aussi être amplifié par un fractionnement isotopique à l'émission dû aux différences dans les distributions angulaire et énergétique entre les deux isotopes M1 et M2. De même, sur un échantillon hétérogène les formes de ***C*** pourraient varier d'une aire émissive à l'autre à cause des reliefs par exemple ou de l'implantation différente de Cs, il en résulterait une discrimination variable d'un point à l'autre de la surface.

Pour pallier à un éventuel décalage de ces courbes ***C***, il faut ramener le maximum des distributions à la même position X de Cy, on dispose pour cela d'un champ auxiliaire B_{AX} (correction avec les bobines auxiliaires qui se situent entre B3 et P1, voir chapitre 3). L'enregistrement simultané des courants secondaires relatifs aux différentes masses permet de suivre l'évolution du réglage.

En pratique, nous avons vérifié la compensation de ces champs magnétiques parasites avant l'acquisition des données présentées aux chapitres 4 et 5. Lors de réglages réalisés en Avril 2013, nous avons réglé le paramètre z pour obtenir le maximum de courant avec quelques retouches de Cy. Nous avons abouti à un maximum de courant de l'ordre de 106 000 c/s sur les ions CN^- pour z = 3750 avec Cy = 1467. Puis, nous avons effectué des relevés des courbes Is(Cy) (voir Figure 4-6) avec une fente d'énergie ouverte F_E = 15 eV, une fente d'entrée ES#5µ et une fente d'ouverture large AS#2, simultanément sur les signaux ^{12}C et $^{12}C^{14}N$ sur l'échantillon standard PAN. On rappelle que la commande de Cy a été divisée par 4. Ainsi, un digit de Cy déplace le faisceau en ES de 0.4 µm et un digit de Cy équivaut à 0.147 volts. Nous avons ensuite ajusté le champ externe vertical BEV en observant les courbes sur l'écran d'acquisition de la machine. La superposition de ces deux courbes a été obtenue pour BEV = 500. Enfin, nous avons effectué des traversées horizontale et verticale avec AS#5 en enregistrant les deux types d'ions C et CN pour voir si la compensation observée en ES était effective en AS.

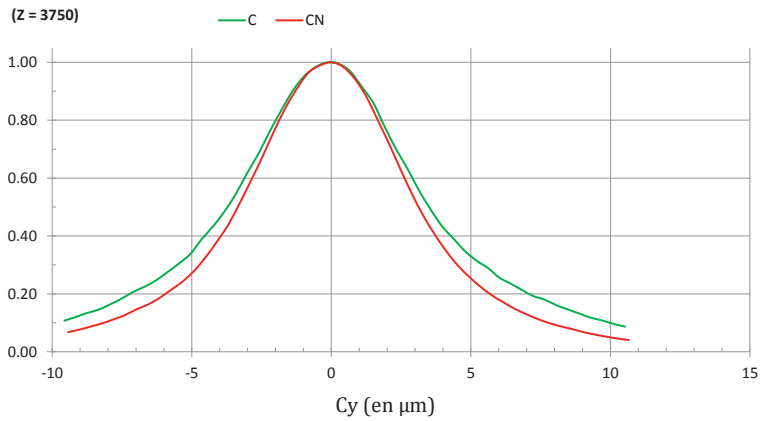


Figure 4-6. Les déplacements indiqués en µm viennent de la conversion des volts de Cy en µm le long de la direction horizontale dans le plan de ES. La coïncidence est obtenue pour BEV = 500. Les courbes ont été normalisées à l'intensité maximale de chaque espèce ionique.

4.1.7. Répétabilité des mesures

Stabilité des rapports isotopiques au cours d'une acquisition

Durant chaque acquisition, il est important de s'assurer de la stabilité des rapports isotopiques par rapport à l'évolution des courants ioniques secondaires. Cette vérification est dans le cadre de ce travail particulièrement cruciale étant donné que le spectromètre est réglé à très haute résolution en masse.

Sur la Figure 4-7, nous montrons un exemple de l'évolution des courants ioniques secondaires et des rapports isotopiques en fonction du numéro de la trame pris sur une acquisition sur l'échantillon PS-D. Les taux de comptage moyens étaient de ~ 45 000 c/s pour CH^- et ~ 550 000 c/s pour C_2H^-. Chaque point de données correspond aux signaux ioniques sommés sur la même ROI d'une aire d'analyse pour les trames successives.

Malgré la phase de pré-implantation, un régime de transition est toujours observé quand l'acquisition commence. Les comportements des courants secondaires CH et C_2H présentent, d'une analyse à l'autre, une assez grande diversité. Pour un courant primaire donné, l'intensité ionique secondaire absolue d'un élément dépend de nombreux facteurs difficilement quantifiables : état de surface, charge superficielle, concentration locale de l'élément… Le processus de formation des ions polyatomiques n'étant lui-même pas modélisable, il n'existe pas d'explication simple et non ambiguë à ces comportements.

Les conditions de bombardement étant différentes entre la phase de pré-implantation et la phase d'acquisition, la construction de la couche tampon pendant la pré-implantation est différente de celle se produisant durant les acquisitions, ce qui explique l'observation d'un régime de transition au début des analyses. Par ailleurs, des processus de relaxation, incluant la migration de Cs, peuvent aussi se produire pendant le temps qui s'écoule entre la fin de la phase de pré-implantation et le début des mesures. Un régime de transition est ainsi observé jusqu'à la construction d'une nouvelle couche tampon d'équilibre.

Durant les 40 premières trames (voir Figure 4-7), les évolutions de CH and C_2H sont différentes. Au début de l'analyse, le courant secondaire CH a une valeur plus grande que sa valeur d'équilibre, alors que le courant C_2H démarre avec une plus faible valeur. Cette différence de comportements peut être liée à l'évolution de la concentration en Cs de la couche tampon. Si la concentration de Cs dans la couche tampon est supérieure au début de l'acquisition, cela entraîne une concentration relative en carbone inférieure, qui pourrait produire des rendements d'ionisation supérieurs de CH (due à la forte concentration en Cs) mais pourrait également conduire à une production plus faible de C_2H en raison de l'abaissement de la concentration de carbone [C].

Les évolutions des courants CH^- et C_2H^- sur différentes aires d'analyse du même échantillon n'atteignent pas toujours un plateau. Certaines acquisitions présentent une dérive continue après la phase de transition pour les deux signaux (voir Figure 4-8). Dans de tels cas, nous avons observé qu'un recentrage du faisceau secondaire dans la fente d'entrée (ES) du spectromètre avec les plaques de déviation (Cy) peut rétablir simultanément les deux signaux CH et C_2H (voir Figure 4-9). Ceci suggère que la position du faisceau d'ions secondaires peut légèrement changer avant d'entrer dans le spectromètre. La sensibilité du signal à de petites dérives est liée à l'étroitesse de la fente d'entrée utilisée pour atteindre la haute résolution en masse. Cette dérive du faisceau secondaire est peut être induite par des effets de charges résiduels. Dans tous les cas, les rapports isotopiques semblent insensibles à de telles dérives. Les comportements différents observés sur des aires variées prises à l'intérieur de la même surface pré-implantée pourraient indiquer que la préparation de l'échantillon n'est pas parfaitement uniforme sur toute la surface.

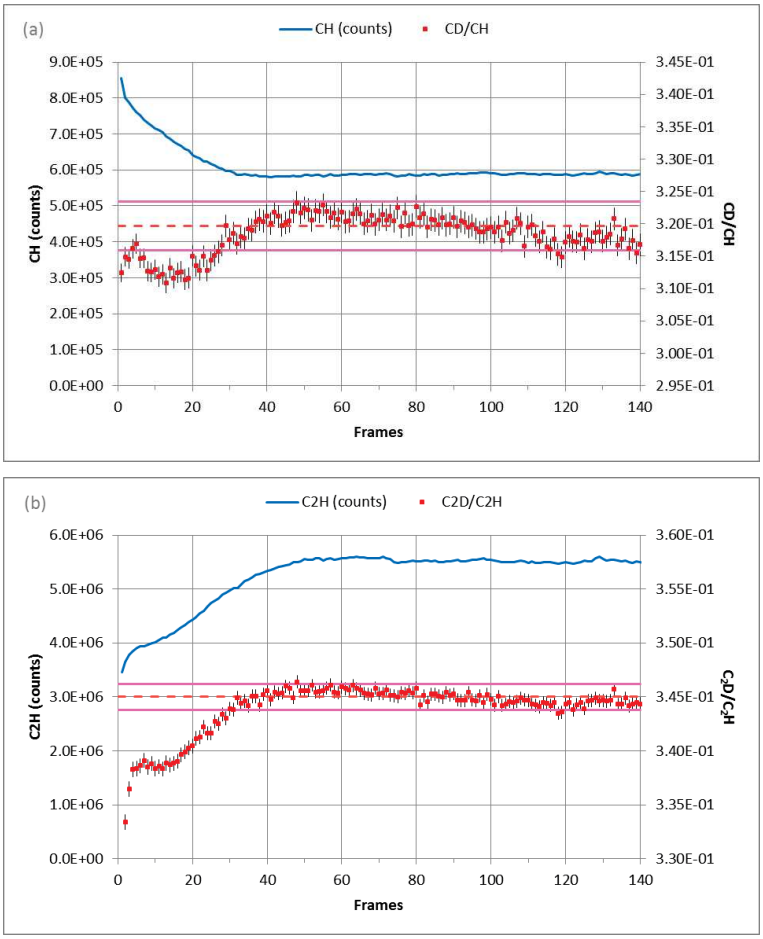


Figure 4-7. (a) Évolution au cours de l'acquisition (i.e. en fonction du numéro de la trame) du nombre de coups en CH (ligne en bleu) et du rapport CD/CH (points en rouge) sur l'échantillon PS-D. (b) Evolution du nombre de coups en C_2H (ligne en bleu) et du rapport C_2D/C_2H (points en rouge) sur le même échantillon PS-D. Les points en rouge correspondent aux rapports R_i associés aux barres d'erreur en noir σ_{R_i} en 2σ. Un plateau est atteint au bout d'environ 40 trames pour les signaux CH^- et C_2H^-. La valeur moyenne $\overline{R}$ est calculée sur le plateau et représentée en un trait orange en pointillés. Les traits en rose représentent l'écart-type expérimental $\pm s$ en 2σ.

En adoptant les notations définies dans la Partie 4.1.6, nous vérifions pour chaque acquisition sur chaque échantillon que σ_{R_i}/R_i et $s/\overline{R}$ sont du même ordre de grandeur, mais avec la tendance que σ_{R_i}/R_i est plus petit que $s/\overline{R}$. Dans le cas où l'erreur statistique par trame σ_{R_i} sur les rapports successifs R_i est suffisamment faible, il est possible de vérifier la stabilité de la

machine dans une acquisition donnée. Les valeurs les plus faibles sont obtenues pour l'échantillon PS-D, où les σ_{R_i} / R_i sont en moyenne de 0.5% pour CD/CH et 0.2% pour C_2D/C_2H et $s/\overline{R}$ est en moyenne égal à 0.8% pour CD/CH et 0.3% pour C_2D/C_2H, à 2σ. On peut aussi comparer σ_{R_T} / R_T avec $\sigma_{\overline{R}} / \overline{R}$. Nous vérifions que pour chaque acquisition, σ_{R_T} / R_T et $\sigma_{\overline{R}} / \overline{R}$ sont du même ordre de grandeur, mais avec la tendance que σ_{R_T} / R_T est plus petit que $\sigma_{\overline{R}} / \overline{R}$. Les plus faibles valeurs sont obtenues pour l'échantillon PS-D, où σ_{R_T} / R_T est en moyenne égal à 0.06% pour CD/CH et 0.02% pour C_2D/C_2H et $\sigma_{\overline{R}} / \overline{R}$ est en moyenne égal à 0.10% pour CD/CH et 0.03% pour C_2D/C_2H. On en déduit de toutes ces valeurs, résumées dans la Table 4-4, que les mesures sur une acquisition sont très reproductibles et donc que la machine est très stable sur une acquisition.

PS-D	σ_{R_i} / R_i	$s/\overline{R}$	σ_{R_T} / R_T	$\sigma_{\overline{R}} / \overline{R}$
CD/CH	0.5%	0.8%	0.06%	0.10%
C_2D/C_2H	0.2%	0.3%	0.02%	0.03%

Table 4-4. Tableau rappelant les différentes incertitudes relatives définies dans la Partie 4.1.6 en moyenne sur les 6 acquisitions sur l'échantillon PS-D.

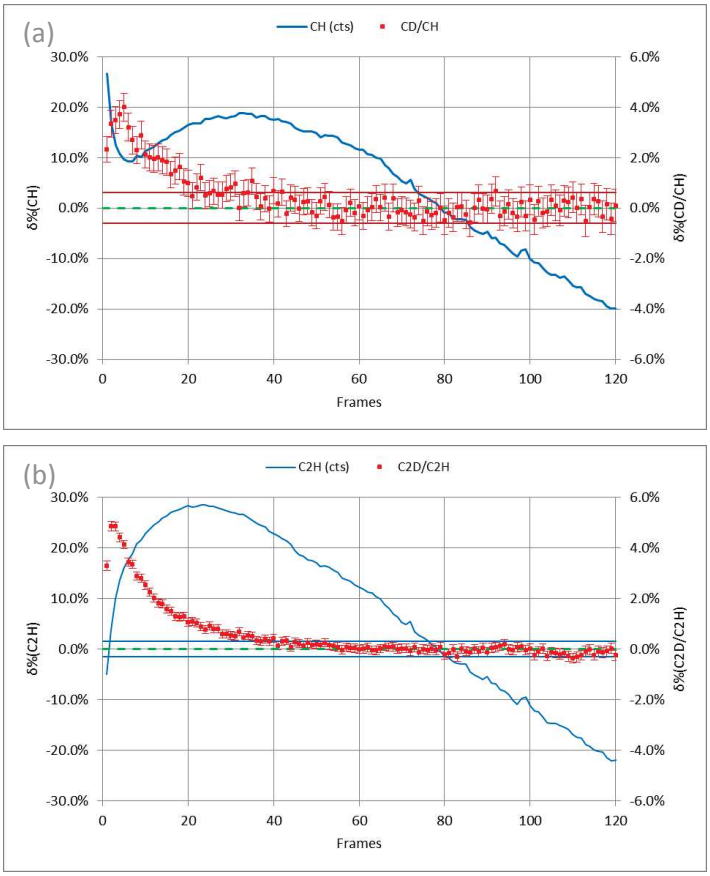


Figure 4-8. (a) Évolution au cours de l'acquisition du nombre de coups en CH (ligne en bleu) et du rapport CD/CH (points en rouge) sur l'échantillon PS-D. (b) Evolution du nombre de coups en C_2H (ligne en bleu) et du rapport C_2D/C_2H (points en rouge) sur le même échantillon PS-D. La notation $\delta_{\%}$ indique les différences relatives en % par rapport à la valeur du plateau pour chaque courant ou rapport. Les trames de 1 à 39 sont retirées de la table finale car les rapports isotopiques ne sont pas stabilisés.

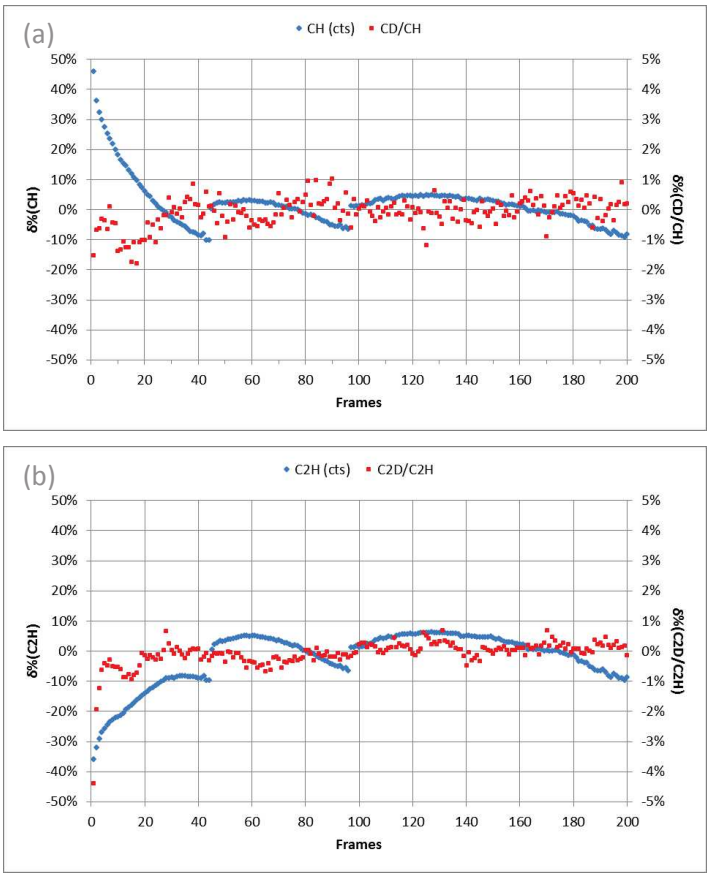


Figure 4-9. (a) Évolution au cours de l'acquisition du nombre de coups en CH (ligne en bleu) et du rapport CD/CH (points en rouge) sur l'échantillon PS-D. (b) Evolution du nombre de coups en C_2H (ligne en bleu) et du rapport C_2D/C_2H (points en rouge) sur le même échantillon PS-D. La notation $\delta_{\%}$ indique les différences relatives en % par rapport à la valeur du plateau pour chaque courant ou rapport. Les trames de 1 à 19 sont retirées de la table finale car les rapports isotopiques ne sont pas stables. Des retouches de Cy ont été faites à plusieurs reprises au cours de l'acquisition pour rétablir les signaux CH et C_2H : la première retouche a été faite au plan n°45 (4 digits sur Cy) et la deuxième au plan n°97 (5 digits sur Cy).

Le résultat marquant de cette étude est que les rapports isotopiques montrent, dans les incertitudes expérimentales, un plateau alors même que les courants CH^- et C_2H^- évoluent significativement (voir Figure 4-8). Cela montre que, à la précision des mesures effectuées, les rapports isotopiques ne sont pas sensibles aux dérives du faisceau secondaire.

Cependant, une légère évolution des rapports D/H est observée sur les premiers plans des acquisitions. Différents phénomènes peuvent être à l'origine de telles variations de faibles amplitudes. Il est possible que pendant le processus de pré-implantation, la composition de la couche tampon initiale se trouve légèrement enrichie en un isotope et/ou que des gaz résiduels du vide soient adsorbés entre les phases de préparations de l'échantillon et l'analyse. On constatera toutefois que ces évolutions des rapports isotopiques restent très limitées et se stabilisent au maximum au bout de quelques dizaines de plans.

Il convient également de noter qu'une dérive de la raie devant la fente de sortie (ExS) peut également entraîner de légères variations des rapports isotopiques. Cela est particulièrement vrai pour le rapport C_2D/C_2H puisqu'il exige le plus grand pouvoir séparateur en masse et la fente de sortie la plus fine. Le plateau du rapport C_2D/C_2H observé dans toutes les acquisitions montre qu'une telle dérive de la raie ne se produit généralement pas, probablement parce que la raie est une image de la fente d'entrée de telle sorte que des dérives du faisceau secondaire peuvent changer l'éclairement de la fente d'entrée sans changer la position de son image dans ExS, ce qui démontre la grande stabilité du spectromètre.

Le fait que le rapport isotopique C_2D/C_2H reste assez stable durant cette période de transition (la variation sur C_2H^- est de 40% pendant que celle sur C_2D^-/C_2H^- est de 5%) est une indication que la différence relative entre k_{C2H} et k_{C2D} (voir plus haut) reste petite comparée à la variation relative de chacun de ces coefficients. Il en va de même pour le rapport isotopique CD/CH.

D'un point de vue pratique, nous avons rejeté dans la suite les trames correspondant aux régimes de transition et sélectionné les trames appartenant au plateau isotopique pour réaliser les courbes de calibration isotopique.

Stabilité des rapports isotopiques le long d'une traversée sur un échantillon irrégulier

Une caractéristique clé souvent rencontrée dans les mesures SIMS est la sensibilité de l'émission ionique secondaire à la topographie de surface d'un échantillon générant des contrastes sur les images. Ainsi, les barres noires obliques observées sur la Figure 4-10 sont très probablement dues à des défauts induits soit pendant le processus de découpe du film, soit au moment du dépôt de la section de film sur la plaquette de silicium.

L'hétérogénéité topographique perturbe la collection des ions secondaires de sorte qu'une partie du faisceau provenant de ces zones est coupée par la fente d'entrée (ES) et/ou la fente d'ouverture (AS) du spectromètre. L'ombre en bas à gauche de l'image provient d'un léger effet de vignettage dû à un ajustement imparfait du transfert dynamique entraînant qu'une partie du faisceau est coupé par ces fentes.

L'image C_2H^- sur la Figure 4-10 a été sommée sur les trames de 40 à 139 (100 trames), i.e. quand le plateau de la Figure 4-7 est atteint, et un profil de ligne horizontale a été tracé en travers de cette image. La ligne a une largeur de 3 pixels et les points le long de la ligne sont séparés de 3 pixels de telle sorte que chaque point résulte de la sommation de 9 pixels.

Le profil en ligne montre que lorsque les régions de faible intensité sont traversées, le courant secondaire C_2H^- peut chuter jusqu'à 20% (2σ) de sa valeur moyenne, alors les variations sur le rapport isotopique C_2D^-/C_2H^- restent inférieures à 2% (2σ). L'écart-type expérimental relatif sur les rapports isotopiques le long du profil en ligne est d'environ 1% (2σ), ce qui est du même ordre de grandeur que l'erreur statistique relative sur chaque rapport qui est de 0.8% (2σ). Ceci indique que, à la précision de nos mesures, nous n'observons pas d'effets significatifs causés par l'hétérogénéité topographique de l'échantillon.

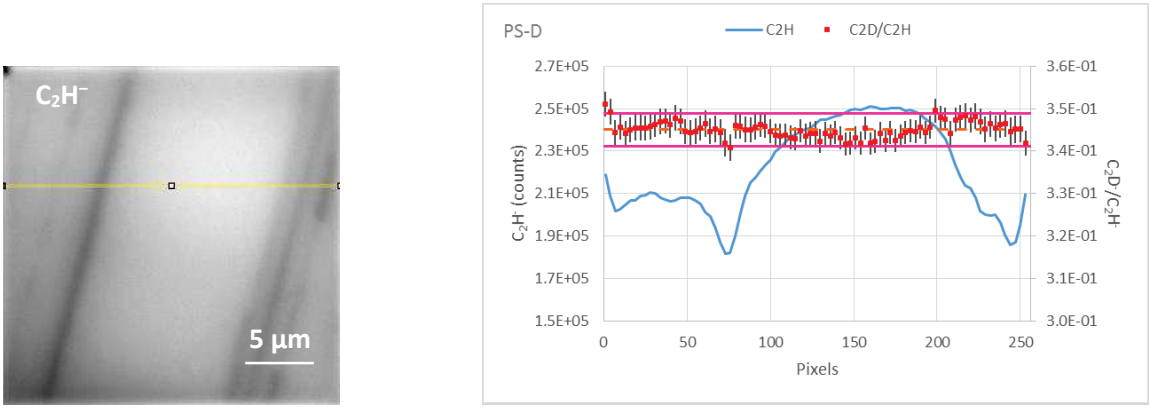


Figure 4-10. Sur la gauche, l'image balayée de C_2H^- (de taille 25 × 25 µm^2) sur PS-D sommée sur 100 trames (de 40 à 139) lorsque le plateau de la Figure 4-7 est atteint, avec un profil de ligne horizontale (ligne en jaune sur l'image) de 3 pixels de largeur. Sur la droite, les évolutions du nombre de coups en ions C_2H^- et du rapport C_2D^-/C_2H^-, le long du profil tous les 3 pixels. Les barres d'erreur (en noir) sont en 2σ. La valeur moyenne est calculée sur le plateau et représentée en une ligne orange en pointillés. Les lignes roses représentent l'écart-type expérimental en 2σ.

La caractéristique frappante ici est que les rapports isotopiques montrent, dans les incertitudes expérimentales, un plateau alors même que l'émission de C_2H^- varie de proche en proche (voir Figure 4-10). Puisque les variations de l'émission de C_2H^- sont principalement dues au fait que la fente d'entrée sélectionne differentes fractions du faisceau secondaire, à la précision des mesures effectuées, les rapports isotopiques ne semblent pas être sensibles à la sélection opérée par les diaphragmes (ES et AS) définissant le faisceau secondaire avant son entrée dans le spectromètre. Cette observation corrobore le fait déjà mentionné que les rapports isotopiques sont plutôt insensibles aux dérives du faisceau secondaire. De plus, cela donne une indication indirecte que les corrections appliquées pour contrer un possible fractionnement isotopique induit par la dispersion en masse due aux champs parasites a été effective.

Les mêmes résultats ont été obtenus pour le rapport CD^-/CH^- (voir Figure 4-11 ci-dessous). En résumé, dans la précision de nos mesures, les rapports isotopiques ne sont pas significativement sensibles aux régimes de transition et aux conditions de collecte des ions.

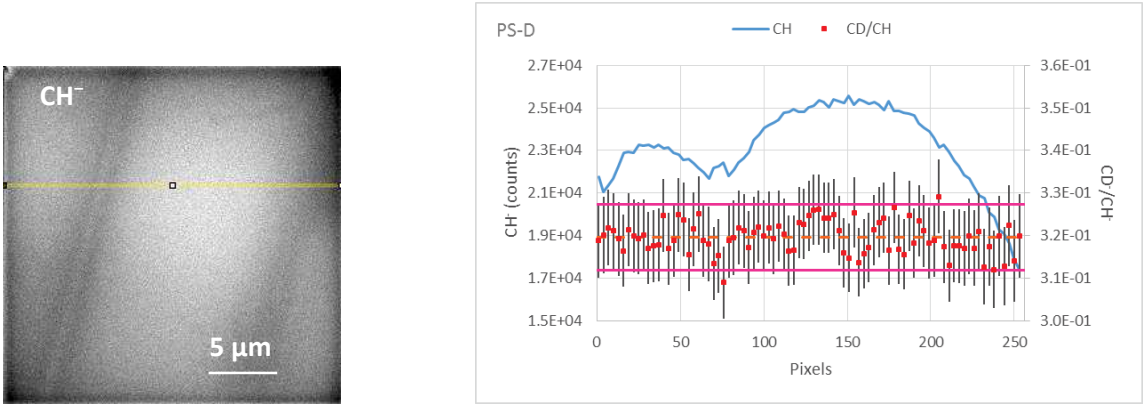


Figure 4-11. Sur la gauche, l'image balayée de CH^- (de taille 25 × 25 μm^2) sur PS-D sommée sur 100 trames (de 40 à 139) lorsque le plateau de la Figure 4-7 est atteint, avec un profil de ligne horizontale (ligne en jaune sur l'image) de 3 pixels de largeur. Sur la droite, les évolutions du nombre de coups en ions CH^- et du rapport CD^-/CH^-, le long du profil tous les 3 pixels. Les barres d'erreur (en noir) sont en 2σ. La valeur moyenne est calculée sur le plateau et représentée en une ligne orange en pointillés. Les lignes roses représentent l'écart-type expérimental en 2σ.

Les mêmes caractéristiques peuvent être vues sur l'analyse des échantillons naturels irréguliers. Comparé aux films de PS, DonH8 révèle de plus grandes variations des rendements ioniques secondaires, liées à la topographie de l'échantillon.

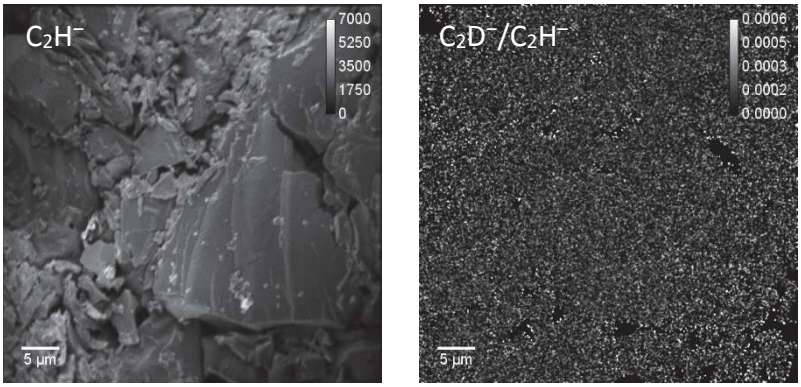


Figure 4-12. Image sommée sur 50 trames de l'espèce C_2H (en coups) à gauche et image du rapport C_2D/C_2H à droite, sur une zone de DonH8 (zone#1). Images de taille 50 × 50 μm^2, acquises en Juillet 2013 et traitées avec ImageJ. L'image du rapport est lissée et a été seuillée à 10% du maximum sur l'espèce C_2H.

Sur la Figure 4-12, nous montrons l'image de C_2H^- sur une zone de DonH8 ainsi que l'image du rapport C_2D^-/C_2H^- associée. On constate que l'image rapport est globalement homogène. Ces données montrent que même dans la situation où les effets topographiques affectent sensiblement les courants ioniques secondaires, ils ne semblent pas avoir un effet significatif sur les mesures isotopiques.

4.1.8. Détermination de l'IMF et répétabilité des mesures isotopiques

Sur chaque échantillon de référence, plusieurs mesures ont été effectuées sur une série de 4 à 6 acquisitions indépendantes (sur des zones différentes). La table complète avec les acquisitions obtenues sur les échantillons de PS et sur DonH8, incluant le nombre d'acquisitions m, le nombre de trames n pour chaque acquisition, ainsi que le nombre total de coups en CH^- et C_2H^-, noté H_T, le nombre total de coups en CD^- et C_2D^-, noté D_T, le rapport isotopique moyen $\overline{R}$ avec l'écart-type expérimental s, et la précision expérimentale $s/\overline{R}$ (1σ), est reportée en Table 4-5 ci-dessous.

acquisition nb	nb of frames	H_T	D_T	$\overline{R} \pm s$	$s/\overline{R}$	H_T	D_T	$\overline{R} \pm s$	$s/\overline{R}$
m	n	CH (counts)	CD (counts)	CD/CH	1σ	C_2H (counts)	C_2D (counts)	C_2D/C_2H	1σ
PS-1		$\times 10^7$	$\times 10^4$	$\times 10^{-4}$	%	$\times 10^8$	$\times 10^5$	$\times 10^{-4}$	%
1	100	2.0	0.3	1.62 ± 0.32	19.8	1.5	0.3	1.80 ± 0.12	6.9
2	100	5.8	1.0	1.68 ± 0.18	10.7	4.8	0.9	1.78 ± 0.06	3.2
3	130	9.1	1.5	1.63 ± 0.15	9.2	9.0	1.6	1.81 ± 0.05	2.7
4	90	6.0	1.0	1.72 ± 0.15	9.0	6.3	1.2	1.82 ± 0.05	2.9
PS-4		$\times 10^7$	$\times 10^4$	$\times 10^{-4}$	%	$\times 10^8$	$\times 10^5$	$\times 10^{-4}$	%
1	100	6.9	3.5	5.02 ± 0.27	5.3	3.9	2.1	5.49 ± 0.13	2.4
2	60	3.4	1.7	5.01 ± 0.27	5.3	3.3	1.8	5.41 ± 0.12	2.3
3	98	6.0	3.0	4.99 ± 0.32	6.4	6.5	3.6	5.52 ± 0.11	2.0
4	69	3.8	1.9	5.10 ± 0.32	6.2	4.4	2.4	5.50 ± 0.14	2.5
5	61	3.0	1.5	4.94 ± 0.36	7.3	3.4	1.8	5.24 ± 0.17	3.2
PS-8		$\times 10^7$	$\times 10^4$	$\times 10^{-3}$	%	$\times 10^8$	$\times 10^5$	$\times 10^{-3}$	%
1	47	3.2	4.0	1.24 ± 0.05	3.6	3.7	4.8	1.30 ± 0.02	1.4
2	39	2.6	3.2	1.22 ± 0.04	3.1	3.1	3.8	1.25 ± 0.01	1.1
3	53	3.1	3.9	1.23 ± 0.05	4.0	3.2	4.1	1.27 ± 0.01	1.1
4	55	3.0	3.7	1.24 ± 0.05	4.0	3.7	4.9	1.32 ± 0.02	1.3
5	46	2.3	2.9	1.25 ± 0.04	2.9	2.8	3.8	1.34 ± 0.02	1.1
6	51	2.5	3.1	1.24 ± 0.06	4.4	3.1	4.1	1.31 ± 0.02	1.4
PS-D		$\times 10^7$	$\times 10^7$	$\times 10^{-1}$	%	$\times 10^8$	$\times 10^8$	$\times 10^{-1}$	%
1	81	4.2	1.4	3.21 ± 0.01	0.3	4.0	1.4	3.42 ± 0.01	0.2
2	66	4.0	1.3	3.22 ± 0.01	0.4	4.0	1.4	3.42 ± 0.01	0.1
3	181	10.4	3.3	3.21 ± 0.01	0.4	9.9	3.4	3.45 ± 0.01	0.2
4	43	2.4	0.8	3.21 ± 0.02	0.5	2.3	0.8	3.48 ± 0.01	0.1
5	50	2.9	0.9	3.21 ± 0.01	0.4	2.7	0.9	3.47 ± 0.01	0.1
6	100	5.9	1.9	3.20 ± 0.02	0.6	5.5	1.9	3.45 ± 0.01	0.2
DonH8		$\times 10^7$	–	–	–	$\times 10^8$	$\times 10^4$	$\times 10^{-4}$	%
1	51	12.6	–	–	–	3.6	5.1	1.39 ± 0.05	3.5
2	58	14.6	–	–	–	5.6	8.0	1.43 ± 0.04	2.9
3	44	12.2	–	–	–	4.6	6.6	1.42 ± 0.04	3.1
4	60	16.9	–	–	–	6.2	8.6	1.39 ± 0.04	2.6

Table 4-5. Tableau récapitulatif des données acquises sur les échantillons de PS et sur DonH8. Dans ce tableau, sont reportés le nombre d'acquisitions m, le nombre de trames n pour chaque acquisition, ainsi que le nombre total de coups en (CH^-, C_2H^-) H_T, le nombre total de coups en (CD^-, C_2D^-) D_T, le rapport isotopique moyen $\overline{R}$ avec l'écart-type expérimental s, et la précision expérimentale $s/\overline{R}$ (1σ), pour les deux rapports CD^-/CH^- et C_2D^-/C_2H^-.

Dans la suite, pour chaque standard, nous calculons les rapports moyens $\overline{R}_k$ pour chaque acquisition (en considérant uniquement les données appartenant aux plateaux) et la moyenne $\langle \overline{R} \rangle$ et l'écart-type $\sigma_{\langle \overline{R} \rangle}$, comme définis dans la Partie 4.1.6. Dans la Table 4-6, sont reportées les valeurs finales $\langle \overline{R} \rangle \pm \sigma_{\langle \overline{R} \rangle}$ pour les deux rapports CD^-/CH^- et C_2D^-/C_2H^-. Les précisions externes sont aussi reportées dans cette table et sont strictement inférieures à 3% en 2σ.

Échantillons	(CD^- / CH^-)	$P_{ext}(CD/CH)$	(C_2D^- / C_2H^-)	$P_{ext}(C_2D/C_2H)$
PS-1	$(1.66 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	2.7%	$(1.80 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	0.9%
PS-4	$(5.01 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	1.0%	$(5.43 \pm 0.11) \times 10^{-4}$	1.9%
PS-8	$(1.24 \pm 0.01) \times 10^{-3}$	0.7%	$(1.30 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	2.1%
PS-D	$(3.21 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	0.2%	$(3.45 \pm 0.02) \times 10^{-1}$	0.6%
DonH8	–	–	$(1.41 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	1.3%

Table 4-6. Les rapports CD/CH et C_2D/C_2H mesurés sur chaque échantillon. Les rapports sont moyennés sur une série de m acquisitions sur des zones d'analyse différentes. Les incertitudes $\sigma_{\langle \overline{R} \rangle}$ ainsi que les précisions externes P_{ext} sur chaque échantillon sont reportées en 2σ.

La Figure 4-13 montre les courbes de l'IMF obtenues pour les deux rapports CD^-/CH^- et C_2D^-/C_2H^-. Sur cette figure, sont reportés les rapports D/H vrais, notés R_{TS} sur la figure, avec les incertitudes $\sigma_{(D/H)}$ en fonction de la moyenne $\langle \overline{R} \rangle$ pour chaque échantillon, notée R_{MS} sur la figure, avec les erreurs sur la moyenne associées $\sigma_{\langle \overline{R} \rangle}$.

Les données de la Figure 4-13 suivent une droite de régression linéaire dont l'équation a été calculée par la méthode de minimisation des moindres carrés, incluant des erreurs à 95% de confiance sur le rapport D/H vrai (voir Annexe 8.4). Son coefficient de détermination linéaire R^2 est très proche de l'unité (~ 0.999). En prenant $R_{TS} = a \times R_{MS} + b$, nous obtenons a = 1.001 ± 0.002 et b = $(4.90 \pm 0.33) \times 10^{-5}$ pour CD/CH, et a = 0.937 ± 0.005 et b = $(1.99 \pm 0.20) \times 10^{-5}$ pour C_2D/C_2H.

Le résultat principal de cette étude est que, dans les incertitudes expérimentales, les pentes des deux courbes sont proches de l'unité et leurs ordonnées à l'origine proches de zéro. Lorsque l'on force la droite de régression par zéro, nous obtenons des pentes de 0.997 ± 0.002 et 0.928 ± 0.006 pour les rapports CD/CH et C_2D/C_2H, respectivement. Ces pentes correspondent à des IMF ($\alpha = 1/a$) de α' = 1.003 ± 0.002 et α'' = 1.077 ± 0.006 pour les rapports CD/CH et C_2D/C_2H, respectivement.

La différence entre les IMF pour les rapports CD/CH et C_2D/C_2H est presque négligeable. Elle peut être liée à une très légère différence intrinsèque entre la production des ions CH^- and C_2H^-, mais elle peut aussi être due à une légère différence dans le processus de détection (e.g. dans l'efficacité des multiplicateurs d'électrons).

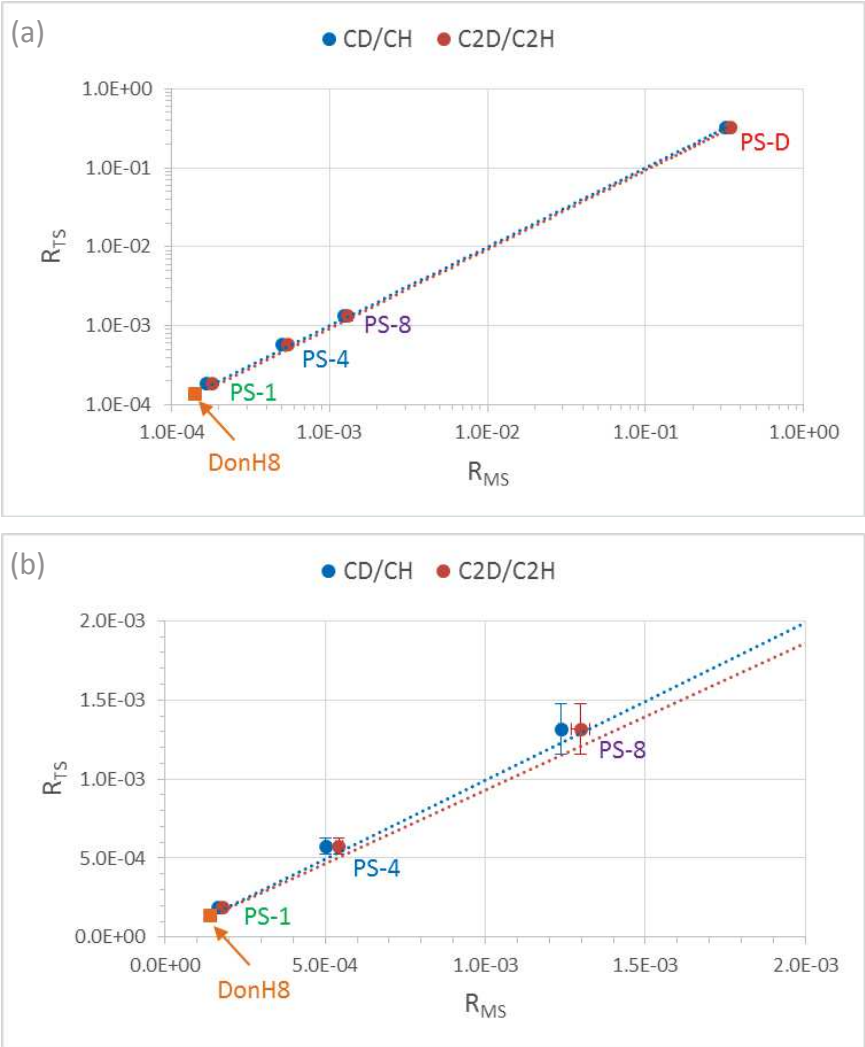


Figure 4-13. Les courbes de l'IMF du rapport CD^-/CH^- (ligne en pointillés bleue) et du rapport C_2D^-/C_2H^- (ligne en pointillés rouge) sur l'ensemble de la plage de variation du rapport D/H (a) et fermée sur une partie restreinte de cette plage (b). Les points bleus et rouges font respectivement référence aux rapports CD^-/CH^- et C_2D^-/C_2H^- moyens mesurés sur chacun des 4 échantillons. Pour la plupart des points, les incertitudes expérimentales (en 2σ) sont de l'ordre de la taille des points. Les mesures sur l'anthracite terrestre (DonH8) sont reportées en un carré orange.

Par conséquent, cette étude montre qu'en utilisant des ions polyatomiques, les rapports isotopiques D/H résultants de la mesure d'ions secondaires polyatomiques (rapports D/H mesurés) sont presque similaires aux rapports D/H vrais des échantillons sur plus de 3 ordres de grandeur. Cette situation est en contraste frappant avec de nombreuses autres situations en SIMS comme celles rencontrées lorsqu'on mesure le rapport D/H en utilisant des ions simples (D^- et H^-), où l'IMF peut différer fortement de l'unité ((Piani et al. 2012) et (Piani 2012)) (voir plus loin : Partie 4.1.10). De la même façon, (Williams et al. 1983) ont observé un fractionnement instrumental en masse supérieur en utilisant des ions atomiques (H^-, D^-) à basse énergie qu'en utilisant des ions polyatomiques (SiH^-, SiD^-).

Le faible IMF observé pour l'émission secondaire des ions polyatomiques est probablement lié à leurs forts rendements d'émission secondaire. En effet, les espèces polyatomiques telles que CH^-, C_2H^- ont une affinité électronique (EA, *Electron Affinity*) (1.24 eV et 3 eV, respectivement) bien plus élevée que celle de H^- et D^- (EA = 0.75 eV). Il est probable que de tels rendements d'émission entraînent un plus faible fractionnement de masse durant le processus d'émission. De plus, en raison de la faible différence de masse relative entre C_2D et C_2H, les rendements de conversion

ion/électron sur la première dynode au niveau du multiplicateur d'électrons sont plus proches qu'entre H et D, ce qui conduit à un fractionnement plus faible dans le processus de détection.

Comme déjà mentionné, s'ils ne sont pas corrigés, les champs magnétiques parasites peuvent produire une dispersion de masse au niveau de la fente d'entrée du spectromètre de masse. Cet effet devrait être beaucoup plus grand dans le cas d'ions atomiques H^- and D^- puisque leur rapport de masse est bien plus grand que ceux des espèces hydrogénées de masses plus élevées, telles que les ions (CH^-, CD^-) et (C_2H^-, C_2D^-). C'est un avantage supplémentaire de l'utilisation des espèces polyatomiques pour prévenir un fractionnement de masse additionnel.

L'anthracite naturelle DonH8 est un charbon contenant essentiellement de l'hydrogène et du carbone. Il est structurellement très différent des films de polystyrène utilisés ci-dessus. Nous avons réalisé des images ioniques avec les ions C_2H^- et C_2D^- sur cet échantillon afin de comparer son fractionnement instrumental avec celui obtenu pour les échantillons de PS. Les résultats obtenus sur DonH8 sont résumés à la fin de la Table 4-5 et de la Table 4-6. En moyenne sur les trois acquisitions faites sur DonH8, on obtient un coefficient a = 0.993 ± 0.001 (IMF = 1.007 ± 0.001) [15].

Il est frappant de constater que l'IMF sur cet échantillon naturel concorde très bien avec la régression linéaire réalisée sur la série des échantillons de PS (voir le carré orange sur la Figure 4-13), ce qui indique que l'IMF reste similaire allant d'un échantillon de polystyrène à un charbon.

L'ensemble de ces observations, incluant le fait que les rapports D/H dans la matière hydrocarbonée ne sont pas très sensibles à la composition de la couche tampon mince produite par pulvérisation, suggère que l'IMF est probablement stable pour différents types de matière organique.

4.1.9. Comparaison de l'IMF en utilisant les ions atomiques H^- et D^-

Nous comparons ici le fractionnement instrumental obtenu avec les ions polyatomiques CH^- et C_2H^- avec celui classiquement observé avec les ions monoatomiques H^- et D^-. Différentes expériences ont été menées au NanoSIMS du MNHN (Paris) en utilisant les ions monoatomiques H^- et D^-. J'ai participé aux expériences faites sur des échantillons naturels en Janvier et Avril 2012, mais les expériences menées en Janvier 2015 sur les standards de polystyrène développés dans le cadre de cette thèse ont été réalisées par L. Rémusat. Les conditions et les résultats de ces expériences sont résumés dans la Table 4-7 et la Table 4-8, respectivement.

sessions au MNHN	dimension image	taille image	dwell time	D1	ES	AS	EnS	Fco	Egun
Janvier 2012	50 x 50 µm²	256 x 256 px	1 ms/px	4	3	2	open	22 pA	on
Avril 2012	25 x 25 µm²	256 x 256 px	2 ms/px	3	1	1	open	9 pA	off
Janvier 2015	20 x 20 µm²	256 x 256 px	1 ms/px	4	2	1	open	11 pA	?

Table 4-7. Conditions d'acquisition des mesures réalisées au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN en Janvier et Avril 2012[16], puis en Janvier 2015.

La calibration obtenue en Janvier 2015 en utilisant les standards naturels (Kero III, IOM Orgueil et IOM GRO) et les échantillons de PS est présentée en Figure 4-14.

[15] Des données similaires ont été acquises au NanoSIMS à Curie sur DonH8 en Octobre 2012 (voir Annexe 8.5.1).
[16] Les conditions d'acquisition des mesures réalisées au NanoSIMS du MNHN (Paris) en Janvier et Avril 2012 sont détaillées au début du chapitre 5 (partie 5.1).

sessions au MNHN	Echantillon	(D/H)vrai	Er-(D/H)vrai	(D⁻/H⁻)mes	Er-(D⁻/H⁻)mes	IMF
Janvier 2012	GRO95502	6.69E-04	1.40E-06	2.90E-04	3.74E-07	0.43
	Kero III	1.41E-04	3.12E-07	1.11E-04	3.87E-06	0.78
	Orgueil	3.07E-04	3.12E-07	1.85E-04	3.51E-06	0.60
	DonH8	1.40E-04	1.00E-06	1.02E-04	1.33E-06	0.73
Avril 2012	GRO95502	6.69E-04	1.40E-06	2.05E-04	6.22E-05	0.31
	Kero III	1.41E-04	3.12E-07	1.16E-04	2.36E-06	0.82
	Orgueil	3.07E-04	3.12E-07	1.62E-04	9.29E-06	0.53
Janvier 2015	GRO95533	6.69E-04	1.40E-06	3.59E-04	6.56E-07	0.54
	Kero III	1.41E-04	3.12E-07	1.12E-04	8.56E-07	0.79
	Orgueil	3.07E-04	3.12E-07	2.12E-04	3.49E-07	0.69
	PS-1	1.88E-04	5.98E-06	1.26E-04	6.59E-06	0.67
	PS-4	5.76E-04	2.49E-05	3.79E-04	1.50E-05	0.66
	PS-8	1.32E-03	8.04E-05	9.07E-04	1.70E-06	0.69
	PS-D	3.20E-01	8.66E-03	2.39E-01	1.31E-03	0.75

Table 4-8. Résultats des différentes expériences menées au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012[17], Avril 2012 et Juillet 2015, en utilisant les ions monoatomiques H^- et D^-. Les valeurs (D^-/H^-)mes reportées correspondent aux valeurs moyennes sur les acquisitions conservées.

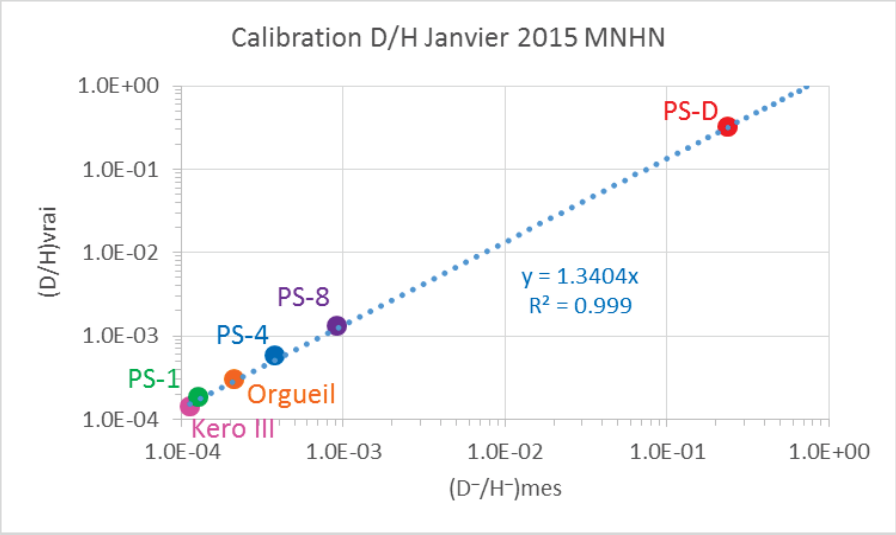


Figure 4-14. Courbes de l'IMF (échelles log) du rapport D^-/H^- mesuré sur 3 échantillons standards naturels : un kérogène de type III, de l'IOM d'Orgueil et de l'IOM de GRO[18] et sur les 4 PS développés plus haut. Ces mesures ont été effectuées au MNHN (Paris) par L. Rémusat en Janvier 2015. Les barres d'erreur sont de l'ordre de la taille des points.

À partir de la droite de calibration (en bleu sur la Figure 4-14), on obtient un coefficient a = 1.340 ± 0.002, soit un IMF = 0.746 ± 0.001). Ce coefficient est à comparer avec ceux obtenus dans la Partie 4.1.9, à savoir : a = 0.997 ± 0.002 et a = 0.928 ± 0.006 pour les rapports CD/CH et C_2D/C_2H, respectivement. Le fractionnement instrumental obtenu avec les ions monoatomiques H^- et D^- est donc plus élevé d'un facteur 1.3-1.4 par rapport au fractionnement instrumental obtenu avec les ions polyatomiques CH^- et C_2H^-.

[17] Le détail de la calibration faite en Janvier 2012 est donné en Annexe 8.5.2.

[18] L'IOM de GRO a finalement été retirée de la calibration car elle est contaminée.

4.2. Fractionnement isotopique $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$

Pour effectuer les calibrations des rapports isotopiques $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$, nous ne disposons malheureusement pas de standards synthétiques marqués isotopiquement en ^{15}N ou ^{13}C. Nous avons effectué les calibrations sur des échantillons naturels dont la composition isotopique globale en azote et carbone est connue. L'affinité électronique de l'azote étant quasi nulle, on mesure le rapport $^{15}N/^{14}N$ via le rapport d'ions polyatomiques $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$.

4.2.1. Calibration des mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$

Une première calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ a été réalisée au MNHN en Avril 2012 (voir Annexe 8.5.3). Nous avons ensuite réalisé ces mesures sur DonH8 à l'institut Curie à deux reprises (Octobre 2012 et Juillet 2013). Le rapport $^{15}N/^{14}N$ de DonH8 est égal à $(3.673 \pm 0.001) \times 10^{-3}$, soit $\delta^{15}N = -1$ ‰ (Piani 2012).

Des spectres en masse ont été enregistrés sur DonH8 pour chaque masse et moyennés sur 1 à 10 passages. Chaque passage correspond à une trame de 64 × 64 pixels (sur une surface de 20 × 20 μm^2) avec une sonde primaire défocalisée permettant un recouvrement de l'aire d'impact. Pour chaque point, le temps d'acquisition était de 0.54 s.

On constate sur la Figure 4-15 que la raie $^{12}C^{15}N$ est maintenant complètement isolée de l'interférence $^{11}B^{16}O$, permettant une mesure fiable de la molécule $^{12}C^{15}N$.

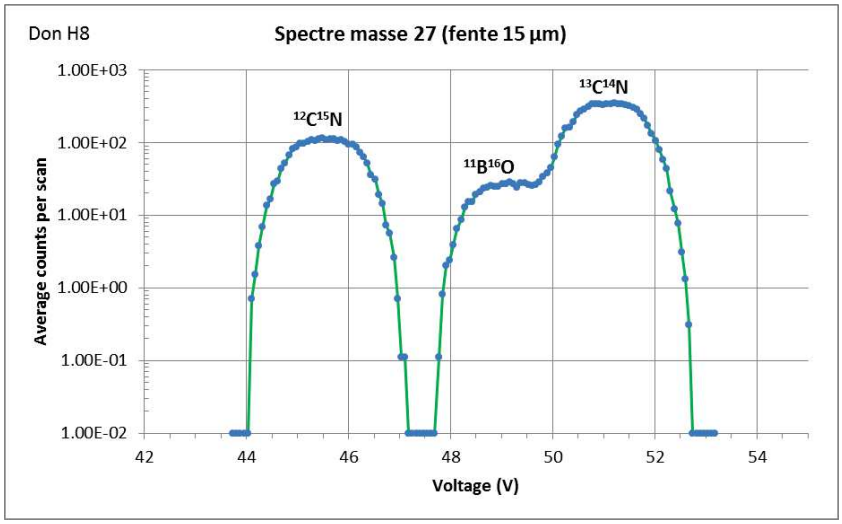


Figure 4-15. Spectres en masse enregistrés à Curie en Juillet 2013 aux masses A = 26 (sur 10 passages), à gauche, et A = 27 (sur 10 passages), à droite, sur DonH8. Voltage step : 0.15 V ; Counting time : 0.54 s.

Sur la Figure 4-16, sont représentées les images 50 × 50 μm^2 (avec 512 × 512 pixels ; dwell time = 0.5 ms/pixel) des ions $^{12}C^{14}N^-$ et du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur une zone de DonH8. Chaque ROI est définie par un carré de 400 pixels de côté au centre des images $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$. Lorsque nécessaire, les images ont été seuillées à 10% du maximum sur l'espèce $^{12}C^{14}N$. On voit sur la Figure 4-16 (à droite) que l'image du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ est homogène, c'est-à-dire qu'elle n'est pas affectée par la topographie de l'image de l'ion $^{12}C^{14}N^-$.

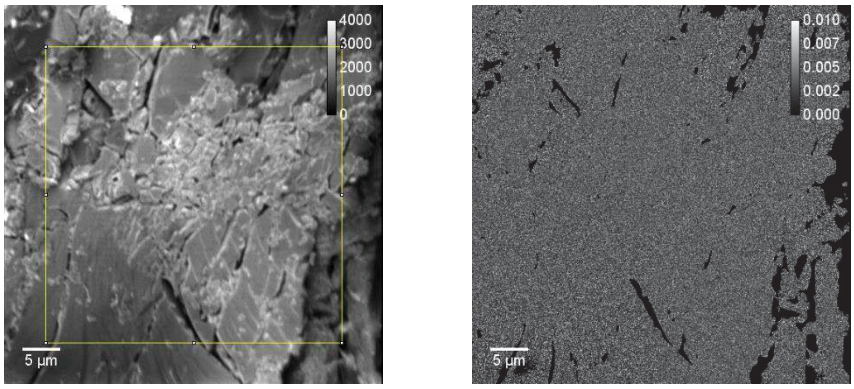


Figure 4-16. Image sommée sur 60 trames de l'espèce $^{12}C^{14}N$ (en coups, cp) à gauche et image du rapport $^{12}C^{15}N/^{12}C^{14}N$ à droite, sur une zone de DonH8 (zone#2). Les images ont été traitées avec ImageJ. Les images sont non smoothées. Le carré jaune sur l'image de gauche représente la ROI sélectionnée (un carré de 400 pixels de côté au centre de l'image). L'image du rapport a été seuillée à 10% du maximum sur l'espèce $^{12}C^{14}N$.

La Table 4-9 résume les données obtenues en Octobre 2012 et en Juillet 2013 sur DonH8. À partir de ces données, on obtient un IMF = 0.988 ± 0.001 en Octobre 2012 et un IMF = 0.996 ± 0.004 en Juillet 2013. On constate que, à plusieurs mois d'intervalle, nous obtenons sur le même standard (DonH8) des IMF dont l'écart relatif est inférieur à 1%. De la même façon que les fractionnements isotopiques des rapports C_2D^-/C_2H^- sont stables d'une session à l'autre, nous observons la même stabilité pour les rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$. Cette situation est particulièrement frappante alors que l'instrument est réglé à très haute résolution en masse, elle est particulièrement confortable pour effectuer des mesures isotopiques avec une grande précision.

session	échantillon	nbre de trames	$C^{14}N^-$ (c/s) ($\times 10^4$)	$C^{15}N^-$ (c/s) ($\times 10^2$)	$C^{15}N^-/C^{14}N^- \pm 1\sigma$ ($\times 10^{-3}$)	IMF
Oct.12	DonH8_1	5	5.2	1.9	3.63 ± 0.01	0.988
Oct.12	DonH8_2	5	4.8	1.7	3.63 ± 0.01	0.987
Juil.13	DonH8_1	60	6.0	2.2	3.65 ± 0.02	0.995
Juil.13	DonH8_2	60	6.2	2.3	3.65 ± 0.03	0.993
Juil.13	DonH8_3	120	6.2	2.3	3.68 ± 0.03	1.001

Table 4-9. Données obtenues en Octobre 2012 et en Juillet 2013 sur DonH8 : courants $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$ (en c/s), rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés et incertitude associée, et IMF.

4.2.2. Calibration des mesures du rapport $^{13}C/^{12}C$

En Juillet 2013, des analyses NanoSIMS à Curie ont permis d'acquérir des images 25 × 25 µm^2 (avec 256 × 256 pixels ; dwell time = 0.5 ms/pixel) des ions $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$ sur DonH8. Le rapport $^{13}C/^{12}C$ de DonH8 est égal à (1.097 ± 0.001) × 10^{-2}, soit $\delta^{13}C$ = −23.8 ‰ (Sangely 2004). La ROI est ici définie sur l'ensemble de l'image (carré de 256 pixels de côté). On constate sur la Figure 4-17 que l'image du rapport $^{13}C/^{12}C$ est homogène.

La Table 4-10 résume les données obtenues en Juillet 2013 sur DonH8. À partir de ces données, on obtient un coefficient IMF = 0.940 ± 0.001.

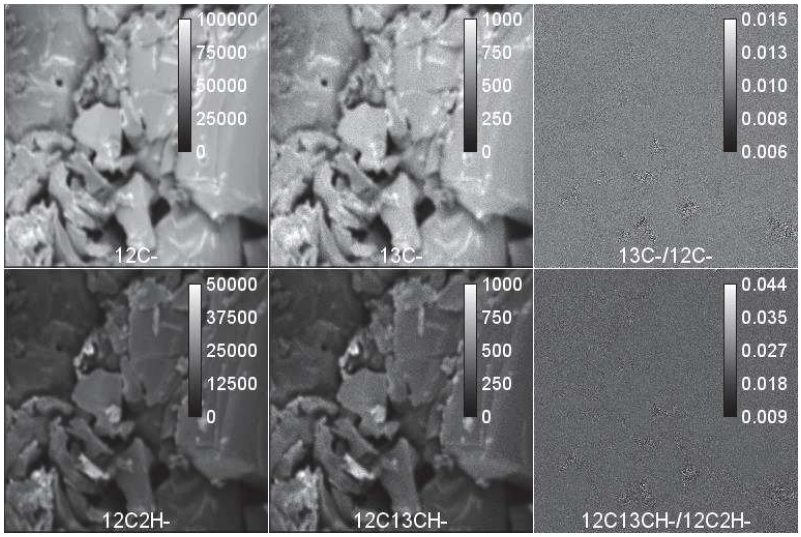


Figure 4-17. Images somme des espèces ^{12}C, ^{13}C, $^{12}C_2H$ et $^{12}C^{13}CH$ (en coups) et images des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{12}C_2H/^{12}C^{13}CH$, sur une zone de DonH8. La ROI est ici définie sur l'ensemble de l'image (carré de 256 pixels de côté). Traitement avec ImageJ.

échantillon	$^{12}C^-$ (cps) ($\times 10^7$)	$^{13}C^-$ (cps) ($\times 10^5$)	$^{12}C_2H^-$ (cps) ($\times 10^6$)	$^{12}C^{13}CH^-$ (cps) ($\times 10^4$)	$^{13}C^-/^{12}C^-$ ($\times 10^{-2}$)	$^{12}C^{13}CH^-/^{12}C_2H^-$ ($\times 10^{-2}$)
DonH8	1.58	1.62	3.58	8.00	1.03 ± 0.03	2.23 ± 0.09

Table 4-10. Données obtenues en Juillet 2013 sur DonH8 : rapports $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C^{13}CH^-/^{12}C_2CH^-$. Nombre de trames n=240.

Les évolutions des courants et des rapports isotopiques au cours de l'acquisition sont indiqués sur la Figure 4-18. On remarque que le temps d'établissement du régime permanent pour les ions $^{12}C^-$ et $^{13}C^-$ est assez long (100 trames), et qu'il n'est jamais atteint pour les ions $^{12}C^{12}CH^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$. Pourtant, malgré les variations observées sur l'intensité des courants directs, leurs rapports isotopiques restent remarquablement stables (voir Figure 4-18). Les variations des courants et des rapports isotopiques le long d'une traversée sont indiqués sur la Figure 4-19. La Figure 4-19 montre que l'amplitude des variations des rapports isotopiques, en fonction de la position du pixel analysé, est significativement plus faible que celle des courants. On confirme que la topographie n'a qu'une influence limitée (~ 2%) sur les rapports isotopiques mesurés.

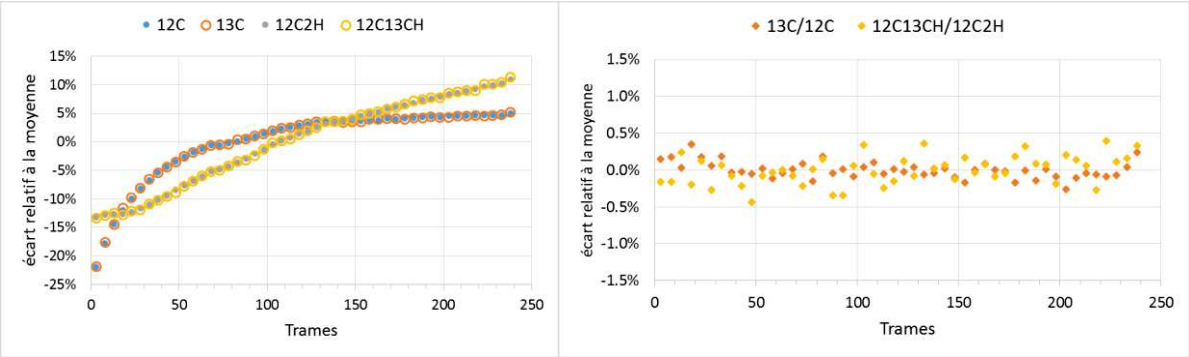


Figure 4-18. Evolution des courants ^{12}C, ^{13}C, $^{12}C_2H$ et $^{12}C^{13}CH$ en fonction des trames à gauche et évolution des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{12}C^{13}CH/^{12}C_2H$ en fonction des trames à droite, sur DonH8. Moyenne toutes les 5 trames.

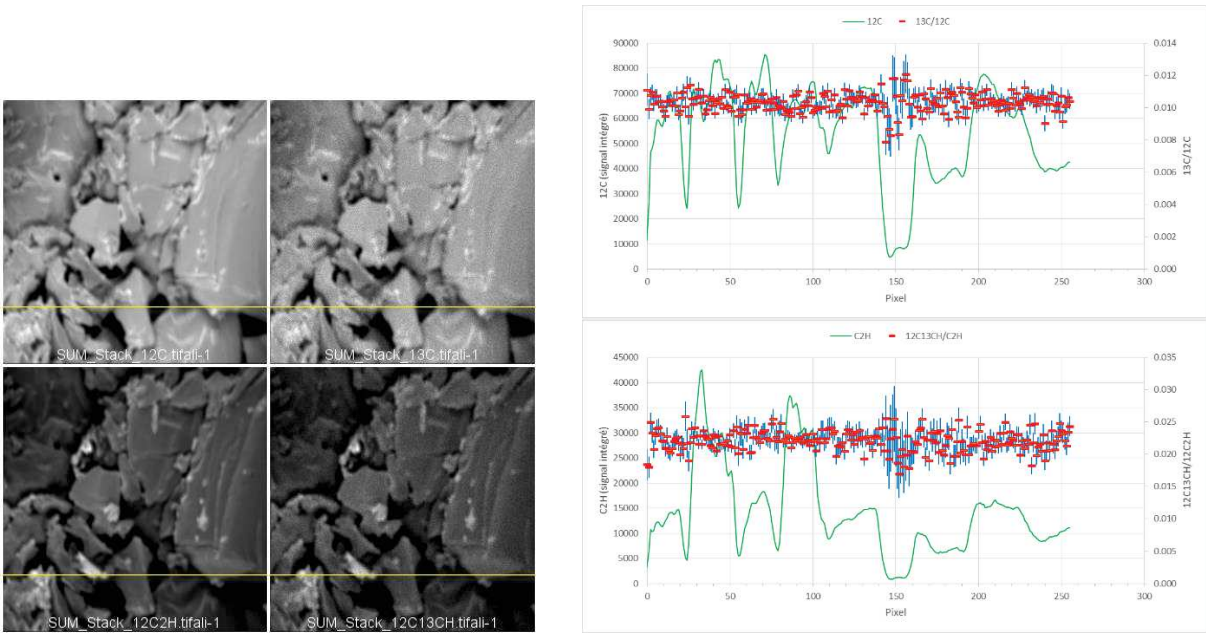


Figure 4-19. À gauche, images somme des courants $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}C^-$, avec une traversée horizontale (en jaune, de 1 pixel d'épaisseur). À droite, variations des courants $^{12}C^-$ et $^{12}C_2H^-$ associés respectivement aux rapports isotopiques $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{13}C^{12}CH^-/^{12}C_2H^-$.

4.3. Mesures des rapports élémentaires N/C et H/C

La mesure de rapport élémentaire par la technique SIMS présente de grandes difficultés liées aux fractionnements instrumentaux qui peuvent différer fortement d'une espèce ionique à l'autre. Les objectifs de cette partie sont la calibration du rapport N/C via la mesure du rapport ionique $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ et la calibration du rapport H/C via la mesure du rapport ionique $^{12}CH^-/^{12}C_2^-$. Comme pour les mesures isotopiques, nous avons effectué ces calibrations en utilisant les standards naturels et des échantillons synthétiques. Après avoir exposé les conditions de préparation des échantillons et les conditions d'analyses (parties 3.1 et 3.2), on exposera séparément ces deux calibrations.

4.3.1. Préparation des échantillons

Différents échantillons synthétiques sont envisageables pour réaliser la calibration des rapports élémentaires N/C, H/C et O/C (voir Figure 4-20 ci-dessous). Idéalement, nous aurions souhaité utiliser l'ensemble de ces échantillons mais cela n'a pu être réalisé. Les nylons ont été achetés sous forme de films de 0.015 mm, 0.025 mm et 0.5 mm d'épaisseur auprès des fournisseurs Goodfellow™ et Sigma-Aldrich™, mais nous n'avons pas réussi à les couper au microtome. Ils n'ont donc pas été utilisés pour les calibrations en N/C et H/C. Nous avons uniquement pu retenir les échantillons de Polyacrylonitrile (PAN) et Polyétherimide (PEI) dont les formules chimiques sont représentées sur la Figure 4-21.

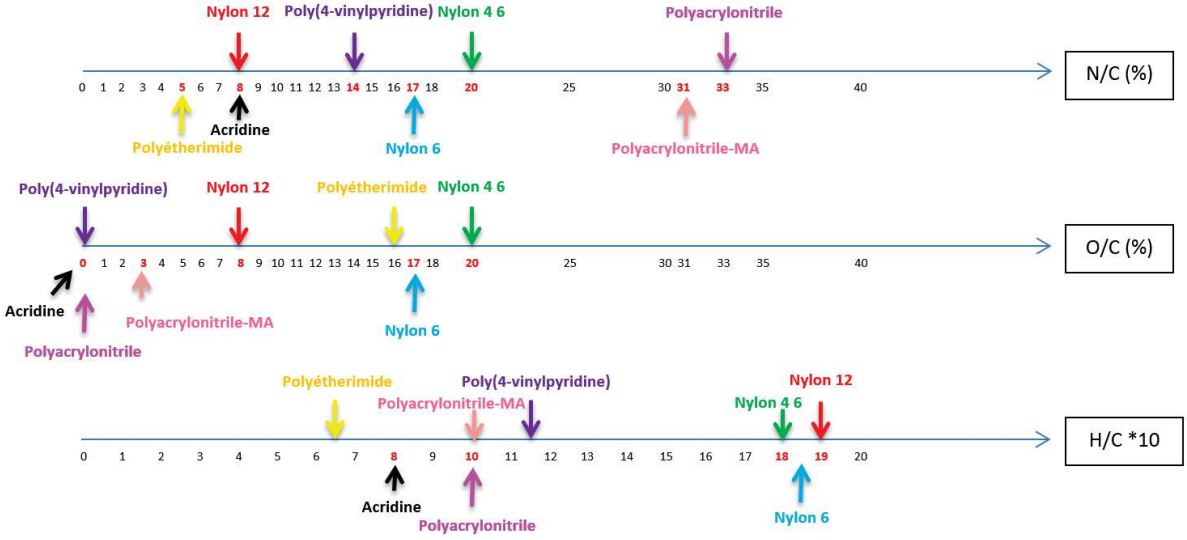
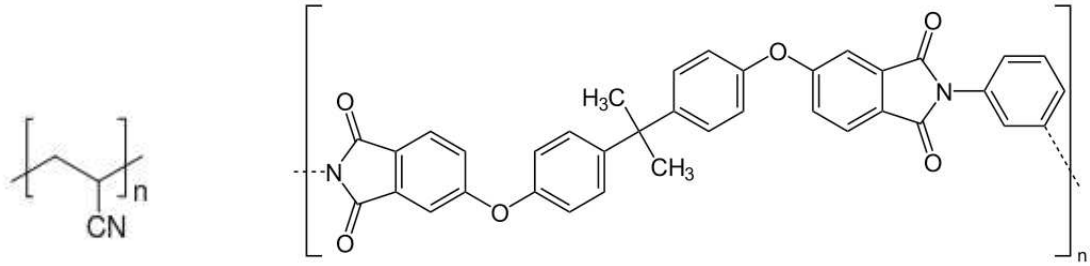


Figure 4-20. Schéma indiquant sur trois axes différents les valeurs des rapports N/C, H/C et O/C pour différents types d'échantillons synthétiques.



PAN PEI

Figure 4-21. Formules chimiques de PAN (à gauche) et de PEI (à droite).

L'échantillon de Polyacrylonitrile (PAN) a été préparé comme les échantillons de PS (voir Partie 4.1.3). Une faible quantité de poudre, achetée auprès du fournisseur Sigma-Aldrich™, a été dissoute dans du toluène. On dépose une goutte de solution sur un substrat propre et on laisse le toluène s'évaporer pour former un film fin (d'environ 2 µm d'épaisseur) qui est ensuite coupé à l'ultra-microtome (avec une épaisseur de 150-200 nm), puis déposé sur une plaquette de silicium. Le Polyétherimide (PEI) a été acheté directement sous forme de film de 25 µm d'épaisseur auprès du fournisseur Goodfellow™, et a été découpé au microtome pour obtenir une épaisseur de 150 nm. Le porte-échantillon utilisé pour les mesures sur ces standards est le même que celui présenté sur la Figure 4-2. Nous avons également utilisé les échantillons PS-D et PS-1 pour la calibration du rapport H/C. L'ensemble des échantillons utilisés sont reportés dans la Table 4-11.

standards	Formule brute	H/C	N/C
PEI	$(C_{37}H_{24}O_6N_2)_n$	0.65	0.054
PAN	$(C_3H_3N)_n$	1	0.33
PS-D	$(C_8H_6D_2)_n$	0.75	0
PS-1	$(C_8H_8)_n$	1	0

Table 4-11. Echantillons utilisés pour les calibrations : PEI, PAN, PS-D et PS-1, avec les valeurs H/C et N/C qui leur sont associées à partir de leur formule chimique.

4.3.2. Conditions d'analyses

Pour ces calibrations, nous avons procédé différemment que pour la calibration du rapport D/H. Tout d'abord, nous avons fait un dépôt d'or (couche d'or déposée d'environ 25 nm d'épaisseur) sur les préparations, pour permettre une meilleure évacuation des charges créées durant le bombardement ionique sur ces échantillons isolants. Nous avions en effet constaté lors de la calibration du rapport D/H (en Juin 2013) un déplacement du faisceau en partie lié à l'accumulation de charges à la surface des échantillons isolants.

Les mesures sur ces échantillons standards ont été réalisées au NanoSIMS de l'Institut Curie d'Orsay en Mars 2015. Les échantillons ont été pré-implantés (suivant la méthode décrite ci-après) sur une aire de 300 × 300 μm^2, surface bien plus grande que celle des aires d'analyse individuelles. De même que pour la calibration en D/H, pour réduire les effets de charge, nous avons utilisé un faisceau primaire Cs^+ défocalisé (sans diaphragme D1#) avec une énergie d'impact de 8 keV (c'est-à-dire en plaçant le potentiel de l'échantillon à la masse). Le courant primaire de pré-implantation était d'environ 300 pA.

Alors que la pré-implantation de la calibration du D/H consistait à balayer la sonde sur une grande surface (200 × 200 μm^2), nous avons ici défini un raster de 150 × 150 μm^2 (avec 0.5 ms/pixel sur 128 × 128 pixels) et réalisé un profil en ligne en déplaçant l'échantillon par pas de 50 µm. On répète cette opération sur environ 20 passages (voir Figure 4-22). Cette méthode permet de réaliser une pré-implantation plus homogène sur une grande surface (la surface finale étant de 300 × 300 μm^2). La durée totale de pré-implantation étant d'environ 60 minutes, la dose de pré-implantation totale résultante est de ~ 1 × 10^{16} Cs+/cm^2.

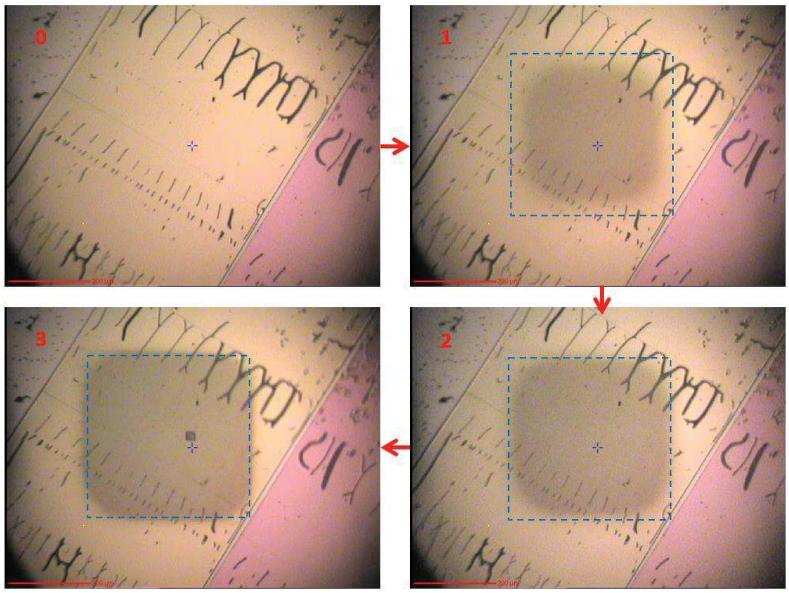


Figure 4-22. Pré-implantation sur PEI sur une surface de 300 µm × 300 µm après 8 passages (image 1), après 13 passages (image 2) et après 19 passages (image 3).

Après cette phase de pré-implantation et avant chaque analyse, on prolonge l'implantation pendant ~ 10 minutes sur une plus petite surface (de 20 × 20 μm^2) (10 µs/px sur 256 × 256 pixels) avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ de 16 keV et un courant primaire de ~ 30 pA, en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1) comme dans les conditions d'analyse. La dose d'implantation totale résultante est de ~ 4 × 10^{16} Cs^+/cm^2. On lance ensuite l'acquisition sur une surface d'analyse de 12,5 × 12,5 μm^2 (avec 128 × 128 pixels) au sein de la surface implantée. Les carrés d'implantation sont visibles sur les photos prises par la caméra CCD du NanoSIMS (voir Figure 4-23). Les conditions d'analyses en Mars 2015 sont rassemblées dans la Table 4-12.

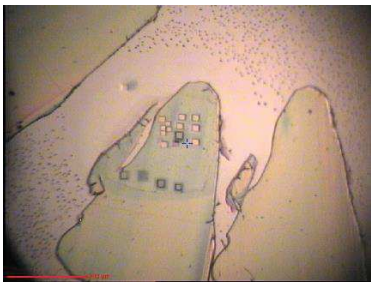


Figure 4-23. Coupe de PAN avec les aires imagées par la sonde (carrés d'implantation).

session	espèces mesurées	dimension image	taille image	dwell time	D1	ES	AS	EnS	Fco	Egun
Mars 2015	CH C_2 C_2H CN	12.5 x 12.5 μm^2	128 x 128 px	0.5 ms/px	1	5	3	15 eV	8.4 pA	off

Table 4-12. Conditions d'analyses pour la session NanoSIMS réalisée en Mars 2015.

4.3.3. Évolution des rapports élémentaires

Au cours d'une acquisition

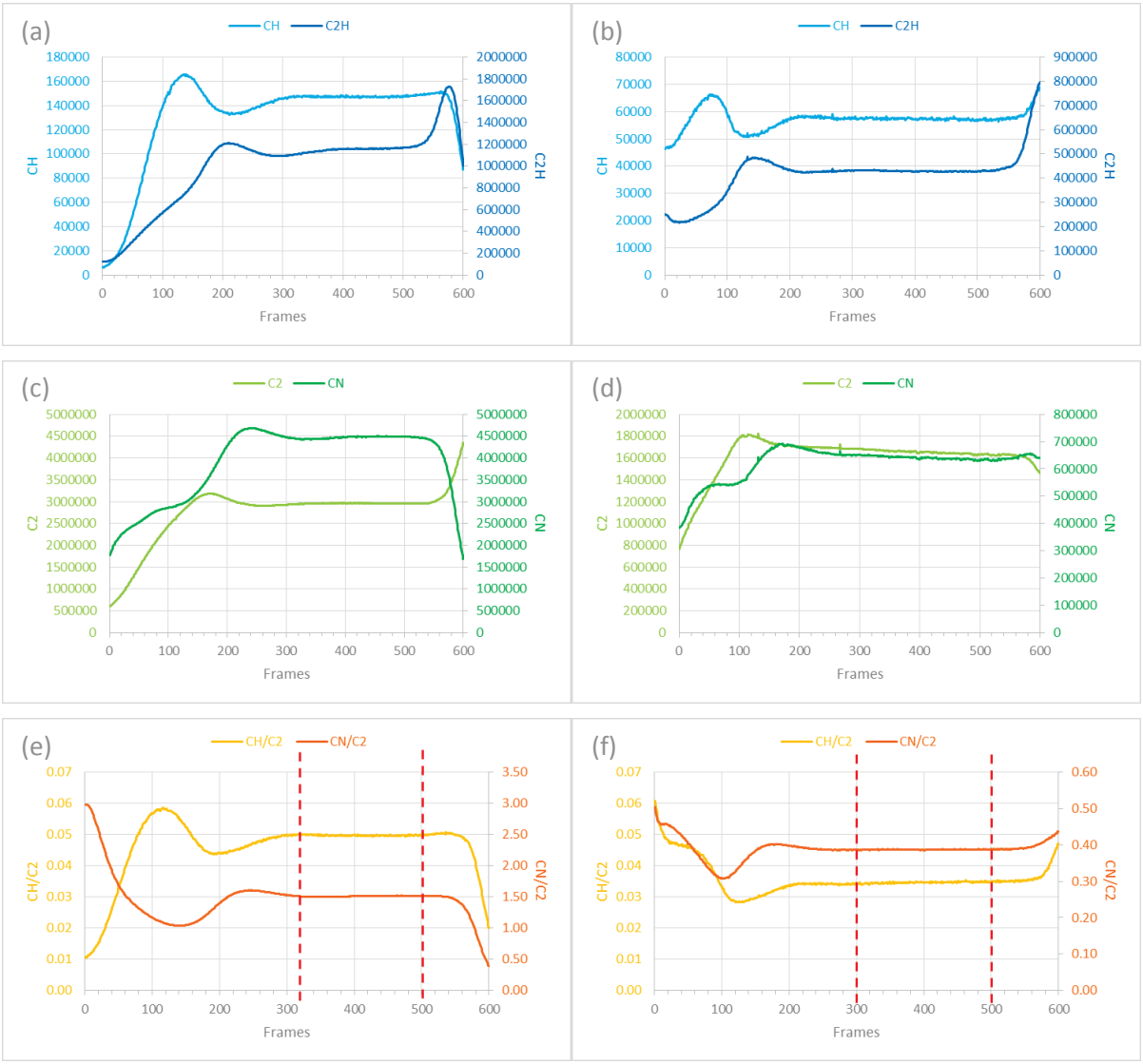
Les évolutions des courants et des rapports élémentaires au cours d'une acquisition sont présentées en Figure 4-24 (a, b, c et d). On constate que les profils des courants secondaires suivent une évolution similaire comprenant : une montée rapide, un maximum local, une redescente, puis une stabilisation. La durée de ces différentes phases dépend de l'ion secondaire mesuré ainsi que de l'échantillon. Sur l'exemple de la Figure 4-24, le maximum local ainsi que la stabilisation sont atteints plus rapidement sur l'échantillon PEI que sur PAN. Au sein d'un même échantillon, le maximum est atteint plus rapidement dans l'ordre suivant : CH^-, C_2^-, C_2H^- et CN^-.

On voit sur la Figure 4-7 et la Figure 4-8 (évolution des courants ioniques sur le PS-D) que les courbes associées aux espèces CH et C_2H ne montrent pas la phase initiale de montée rapide. Cette différence est probablement due à une implantation plus longue sur l'échantillon PS-D que sur les échantillons PEI et PAN.

Thomen et al. (2014) et (Thomen 2012) montrent des évolutions sur un polymère (appelé ABS) des ions $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^-$ similaires à celles que l'on observe ici respectivement pour les ions $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C_2^-$, mais à un stade moins avancé dans l'implantation de l'échantillon. L'évolution du rapport $^{12}C^{14}N^-/^{12}C^-$ est sensiblement la même que celle que l'on observe ici pour le rapport $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$.

On constate sur les courbes de la Figure 4-24 (e et f) qu'au cours de la phase transitoire, les rapports peuvent varier très fortement de 85% et 70% pour CH^-/C_2^- et CN^-/C_2^-, respectivement. Selon le rapport mesuré, l'équilibre n'est pas atteint au même moment. Il est donc important d'effectuer des mesures suffisamment longues pour pouvoir atteindre des valeurs représentatives de l'échantillon. Pour ces calibrations, nous avons retenu les valeurs obtenues durant le régime permanent indiqué entre les traits pointillés sur la Figure 4-24 (seules les trames de 300 à 500 sont conservées). Au-delà de la trame 500, l'évolution des courants est due au fait que l'on commence à percer complètement l'échantillon pour arriver à la plaquette de Silicium.

En pratique, il n'est pas toujours possible d'effectuer de si longues mesures sur des échantillons naturels tels que les UCAMMs dont la composition est hétérogène et peut évoluer au fur et à mesure que le faisceau de Cs^+ progresse dans l'échantillon. D'autre part, par principe, les mesures sur des échantillons naturels tels que les UCAMMs sont des moyennes sur un matériau complexe étant un mélange de différentes MO et minéraux mélangés à fine échelle. Les valeurs d'équilibre de ces différents constituants n'étant probablement pas atteintes au même moment, la valeur moyenne résultante est entachée d'incertitudes.



PAN PEI

Figure 4-24. Evolutions des courants secondaires CH^-, C_2H^-, C_2^- et CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^- au cours d'une acquisition sur PAN à gauche et sur PEI à droite. Données acquises en Mars 2015.

Le long d'une traversée

Afin d'évaluer l'amplitude de l'effet topographique sur les rapports élémentaires, nous avons étudié, comme dans la Partie 1.8.2, l'évolution des courants et des rapports élémentaires le long d'une traversée sur un échantillon qui nous est apparu comme irrégulier : PEI (voir Figure 4-25 et Figure 4-26).

Le long de ce profil de traversée, on constate que les variations des rapports élémentaires sont corrélées avec celles des courants secondaires. Les variations relatives des rapports CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^- sont d'environ 10% et 20%, respectivement. Cet exemple illustre la difficulté de mesurer des rapports H/C dans des échantillons naturels avec la technique SIMS. (Thomen et al. 2014) observent également de fortes variations des rapports élémentaires liées à la topographie de la surface de l'échantillon.

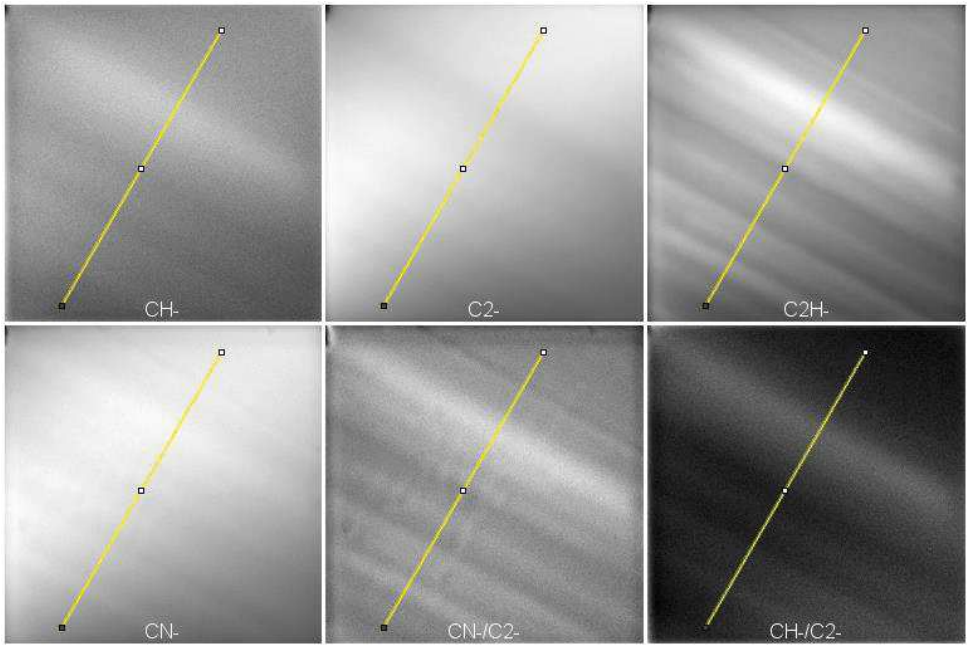


Figure 4-25. Images des ions secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^-, sur une zone de PEI. Toutes ces images ont été acquises en même temps et au même endroit. La taille des images est de 25 × 25 µm². Le profil de traversée est représenté par une ligne oblique en jaune sur toutes les images.

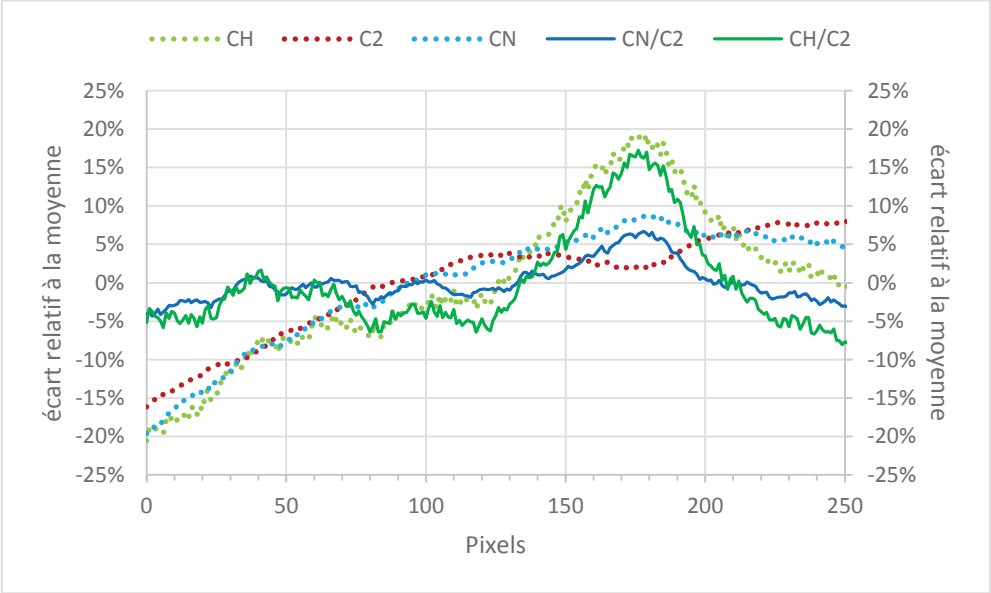


Figure 4-26. Ecarts à la moyenne des courants secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^- en fonction des pixels le long de la traversée en jaune sur les images de la Figure 4-25 précédente. Le profil à travers les plis montre la variation relative des rapports élémentaires avec celle des courants secondaires.

Afin d'évaluer autant que possible cet effet, nous avons considéré différentes ROIs sur PEI et PAN selon l'hétérogénéité observée. Les images des rapports élémentaires sur PEI étant hétérogènes, nous avons sélectionné deux ROIs correspondant à deux contrastes différents, notées 1 et 2 sur la Figure 4-27. Les images sur PAN étant globalement homogènes, une seule ROI a été sélectionnée : un carré de 86 pixels de côté au centre de chaque image (voir Figure 4-28). Les calibrations des rapports N/C et H/C obtenues sur ces ROIs sont détaillées dans les deux sections suivantes.

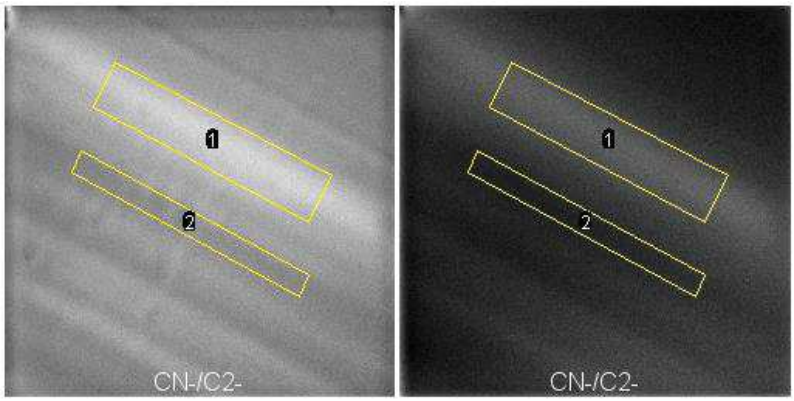


Figure 4-27. Images des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^-. La taille des images est de 25 x 25 µm². Les deux rectangles dessinés en jaune représentent les deux ROIs sélectionnées sur une zone de PEI.

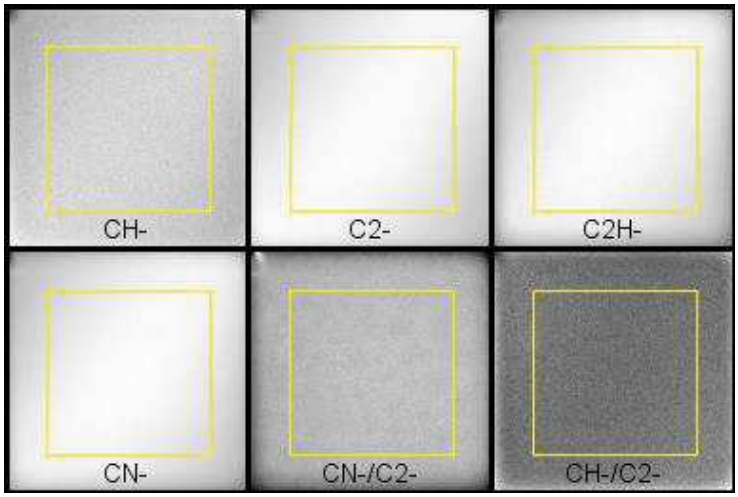


Figure 4-28. Images des ions secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^-, sur une zone de PAN. Toutes ces images ont été acquises en même temps et au même endroit. La taille des images est de 12.5 × 12.5 µm². Le carré dessiné en jaune au centre de chaque image représente la ROI sélectionnée sur une zone de PAN.

4.3.4. Calibration des mesures des rapports N/C

Les données obtenues à Curie en Mars 2015 sur PAN et PEI sont résumées dans la Table 4-13 et reportées sur la Figure 4-29. La première calibration du rapport N/C faite à partir d'échantillons naturels au MNHN en Avril 2012 est indiquée en Annexe 8.5.4.

Images sur les standards	ROI	nbre de plans n	ROI (pixels)	C_2^- (cp) ($\times 10^6$)	CN^- (cp) ($\times 10^6$)	$CN^-/C_2^- \pm 2\sigma$	IMF
PAN_1	ROI1	181	7396	3.0	4.5	1.51 ± 0.01	**4.5**
PAN_2	ROI1	181	7396	3.0	4.5	1.51 ± 0.02	**4.5**
PEI_1	ROI1	181	5181	2.8	1.2	0.414 ± 0.003	**7.7**
PEI_1	ROI2	201	2540	1.4	0.53	0.388 ± 0.002	**7.2**
PEI_2	ROI1	201	2021	1.2	0.48	0.394 ± 0.003	**7.3**
PEI_2	ROI2	201	2733	1.7	0.64	0.387 ± 0.001	**7.2**
PEI_3	ROI1	161	2438	1.4	0.60	0.429 ± 0.006	**7.9**
PEI_3	ROI2	161	2138	1.3	0.51	0.398 ± 0.002	**7.4**

Table 4-13. Données obtenues en Mars 2015 sur deux zones de PAN et trois zones de PEI : courants C_2^- et $C^{14}N^-$ (en coups, cp), rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ mesurés et IMF calculés.

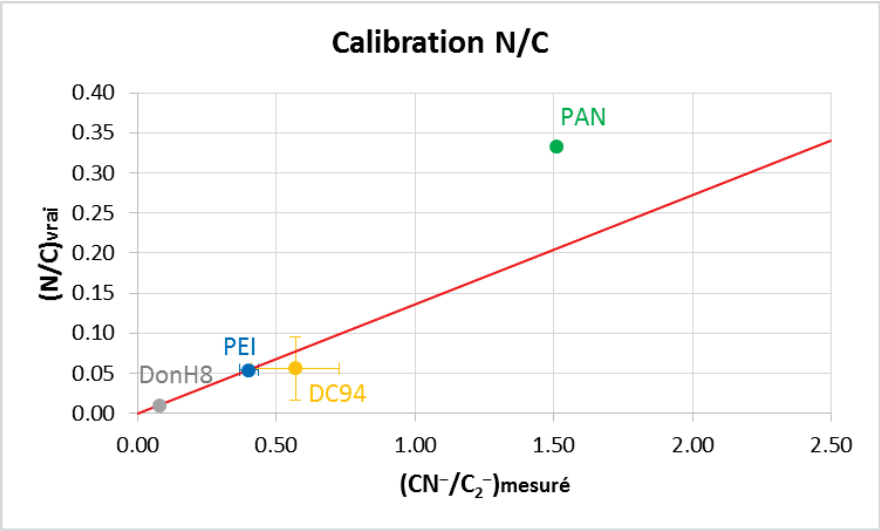


Figure 4-29. Rapports N/C en fonction des rapports CN^-/C_2^- mesurés en moyenne sur PAN et PEI. Les valeurs sur DonH8 et l'UCAMM94 reportées ici ont été mesurées en Juillet 2013 et les valeurs vraies associées ont été évaluées par des techniques indépendantes (voir Table 4-14 ci-dessous). Le rapport N/C de l'UCAMM94 est celui obtenu par microsonde électronique (voir chapitre 2).

Échantillon	(N/C)vrai ± 2σ	CN^-/C_2^- ± 1σ	IMF
DonH8	0.010 ± 0.001	0.080 ± 0.001	7.7
UCAMM94	0.056 ± 0.040	0.57 ± 0.16	10.2

Table 4-14. Données obtenues en moyenne sur DonH8 et en moyenne sur l'UCAMM94 : rapports N/C mesurés par une technique indépendante, rapports CN^-/C_2^- mesurés au NanoSIMS en Juillet 2013 et IMF calculés.

On constate que, au sein d'une série de mesures sur le même échantillon, on obtient des résultats reproductibles : l'erreur relative est de 4% (en 1σ) sur PEI. En revanche, nous observons un fractionnement instrumental significativement différent entre les deux échantillons de nature différente : PEI et PAN. Les IMF de PEI sont comparables, mais différents de celui de PAN (d'environ 40%).

L'origine de cette différence n'est pas évidente à comprendre. On part généralement de l'hypothèse qu'un ion comme CN provient d'atomes C et N qui sont voisins dans la couche tampon. Si l'on se fixe un atome N donné, la probabilité de trouver un atome C au voisinage est proportionnelle à [C] concentration atomique de C. Comme la probabilité de choisir l'atome d'azote est elle-même proportionnelle à [N] on arrive à la conclusion que la probabilité de former un groupement CN est proportionnelle au produit [C]·[N]. L'hypothèse implicite dans cette approche est que l'objet est constitué par un mélange aléatoire d'atomes C et N.

Dans un composé défini comme PAN ou PEI, les atomes ne sont pas distribués au hasard et il est possible que, même dans la couche tampon, une mémoire de l'organisation intrinsèque de l'échantillon perdure. La probabilité de trouver un atome C au voisinage d'un atome N donné dépend donc de la disposition particulière des atomes C autour de N et non pas de la concentration atomique moyenne [C].

Par exemple, on pourrait imaginer un (PAN)' constitué par une chaîne aliphatique plus longue, l'entourage de N resterait inchangé bien que la concentration moyenne de C soit plus élevée. En d'autres termes, le caractère local de l'émission fait que la formation de CN dépend du nombre d'atomes N susceptibles de former une telle association, nombre qui est proportionnel à [N], et du nombre d'atomes C proches voisins de N, qui lui ne dépend pas nécessairement de [C].

On aurait alors,

$$CN^- \propto [N] \cdot Pc$$

S'il s'agissait d'un mélange parfait on aurait Pc = [C]. Il est possible que Pc soit d'une certaine manière lié à [C]. Pc reflète la structure du composé bombardé et par suite, il est différent pour PAN et pour PEI.

On pourrait reprendre une analyse similaire pour la formation de C_2. Mais la différence est ici que les atomes C sont en général plus uniformément répartis puisqu'ils constituent l'ossature de la molécule.

On considère l'expression ci-dessous,

$$\frac{CN^-}{C_2^-} = \alpha \frac{[N]}{[C]}$$

Les UCAMMs sont des échantillons hétérogènes et complexes pour lesquels il n'existe pas *a priori* de standard organique parfaitement adapté. Pourtant, nous constatons sur la Figure 4-29 que la calibration obtenue sur la série de l'échantillon PEI présente un IMF comparable à celui mesuré dans l'échantillon naturel DonH8.

En utilisant la valeur moyenne du rapport N/C déduite des mesures en microsonde électronique (voir chapitre 2), il est possible de comparer l'IMF de l'UCAMM94 à ceux obtenus sur PEI et PAN (voir Figure 4-29). Nous constatons que l'IMF déduit de la série de mesures sur PEI est en bon accord avec celui obtenu sur l'UCAMM et sur DonH8.

En tenant compte de l'étendue de la variation de l'IMF, une estimation du rapport N/C peut être obtenue en considérant un IMF moyen $\alpha = 7.5 \pm 2.5$, avec une précision d'environ 35%.

4.3.5. Calibration des mesures des rapports H/C

Les données obtenues en Mars 2015 sur PAN, PEI, PS-D et PS-1 sont résumées dans la Table 4-15 et reportées sur la Figure 4-29.

Images sur les standards	ROI	nbre de plans n	ROI (pixels)	CH^- (cps) ($\times 10^5$)	C_2^- (cps) ($\times 10^6$)	$CH^-/C_2^- \pm 2\sigma$	IMF
PAN_1	ROI1	181	7396	1.5	3.0	0.0499 ± 0.0003	**0.050**
PAN_2	ROI1	181	7396	1.5	3.0	0.0497 ± 0.0003	**0.050**
PEI_1	ROI1	181	5181	1.2	2.8	0.042 ± 0.001	**0.064**
PEI_1	ROI2	201	2540	0.48	1.4	0.036 ± 0.001	**0.055**
PEI_2	ROI1	201	2021	0.45	1.2	0.037 ± 0.001	**0.057**
PEI_2	ROI2	201	2733	0.57	1.7	0.035 ± 0.001	**0.053**
PEI_3	ROI1	161	2438	0.61	1.4	0.044 ± 0.001	**0.067**
PEI_3	ROI2	161	2138	0.46	1.3	0.036 ± 0.001	**0.055**
PSd	ROI1	261	7396	1.7	4.8	0.036 ± 0.001	**0.048**
PSn_1	ROI1	298	7396	2.0	4.4	0.045 ± 0.001	**0.045**
PSn_2	ROI1	301	7396	1.6	3.6	0.044 ± 0.001	**0.044**

Table 4-15. Données obtenues en Mars 2015 sur deux zones de PAN, trois zones de PEI, une zone de PS-D et deux zones de PS-1 : courants CH^- et C_2^- (en coups), rapports CH^-/C_2^- mesurés et IMF calculées.

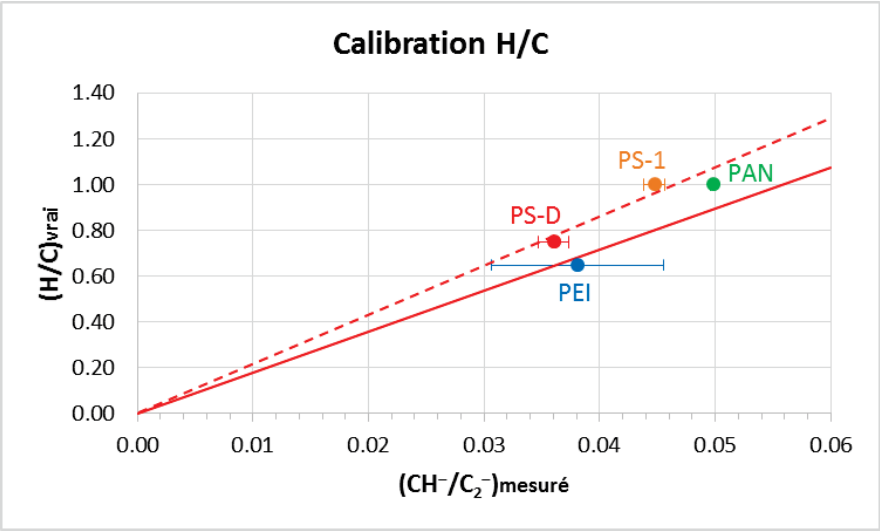


Figure 4-30. Rapports H/C en fonction des rapports CH^-/C_2^- mesurés en moyenne sur PAN, PEI, PS-D et PS-1.

Si l'on considère que C et H sont répartis au hasard, on a,

$$\frac{CH^-}{C_2^-} = \alpha \frac{[H]}{[C]}$$

La reproductibilité des mesures est de 10% (en 1σ) sur PEI. Les échantillons de PS, présentant des rapports D/H très différents, ils offrent l'opportunité de mesurer les rapports CH/C_2 sur des échantillons de même nature mais présentant des rapports H/C différents. Les deux échantillons de PS (PS-1 et PS-D) définissent une droite passant par l'origine (voir droite en pointillés sur la Figure 4-30). En tenant compte de l'étendue de la variation de l'IMF, une estimation du rapport H/C peut être obtenue en considérant un IMF moyen $\alpha = 0.056 \pm 0.011$, avec une précision d'environ 20%. On notera toutefois que le domaine de variation en H/C exploré ici est réduit et il n'est pas clair qu'une telle calibration reste valable pour des matériaux présentant des rapports H/C très différents.

4.4. Conclusion

Nous avons effectué une étude détaillée du fractionnement isotopique des ions polyatomiques à partir d'une série de standards obtenus à partir de polymères enrichis en Deutérium. Les mesures D/H effectuées en utilisant les ions polyatomiques CH^- et C_2H^- sont présentées et la répétabilité des mesures au cours d'une acquisition et dans des échantillons présentant des irrégularités de surface est évaluée. Les résultats obtenus montrent que le fractionnement instrumental obtenu en utilisant des ions polyatomiques est significativement inférieur à celui obtenu avec les ions H^- et D^-. Les calibrations effectuées pour les mesures des rapports $C^{15}N/C^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$ sont présentées. Les mesures des rapports CN/C_2 et CH/C_2 effectuées sur une série de standards confirment les difficultés rencontrées pour déduire les rapports élémentaires N/C et C/H avec la technique SIMS. Les résultats sur la mesure du fractionnement isotopique de l'hydrogène avec les ions polyatomiques ont fait l'objet d'une communication à une conférence internationale (Bardin et al. 2014) et d'une publication (Bardin et al. 2015).

Chapitre 5

5. Analyses NanoSIMS des UCAMMs.....146
5.1. Conditions d'analyses à l'IMPMC-MNHN (Paris).....146
5.2. Conditions d'analyses au LMI de l'Institut Curie (Orsay).....148
5.2.1. Première session de mesures.....148
5.2.2. Deuxième session de mesures.....150
5.2.3. Troisième session de mesures.....153
5.3. Images élémentaires.....153
5.3.1. Images élémentaires sur le fragment DC65.....153
5.3.2. Images élémentaires sur le fragment DC94.....154
5.4. Mesures des rapports D/H en ions monoatomiques.....157
5.5. Mesures des rapports D/H en ions polyatomiques.....159
5.6. Mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$.....163
5.6.1. Mesures faites à l'IMPMC-MNHN.....163
5.6.2. Mesures faites au LMI de l'Institut Curie (Orsay).....165
5.7. Mesures des rapports élémentaires N/C et H/C.....169
5.7.1. Mesures faites à l'IMPMC-MNHN (Paris).....169
5.7.2. Mesures faites au LMI-Institut Curie (Orsay).....170
5.8. Corrélations D/H, $^{15}N/^{14}N$, H/C et N/C sur le fragment DC94.....173
5.8.1. La composante principale.....174
5.8.2. Les composantes secondaires.....179
5.9. Mesure du rapport $^{13}C/^{12}C$ sur une zone du fragment DC94.....185
5.10. Conclusion.....186

5. Analyses NanoSIMS des UCAMMs

Les premières analyses NanoSIMS sur les UCAMMs ont été réalisées à l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie du Muséum National d'Histoire Naturelle (IMPMC-MNHN) de Paris et les analyses suivantes ont été réalisées au Laboratoire de Microscopie Ionique (LMI) de l'Institut Curie d'Orsay. Les sessions dont sont issus les résultats présentés dans ce chapitre sont résumées dans la Table 5-1 ci-dessous,

NanoSIMS	sessions	Fragment	Durée session	espèces mesurées
IMPMC-MNHN	Janvier 2012	DC94	4 jours	H D ^{13}C ^{18}O ^{30}Si
IMPMC-MNHN	Avril 2012	DC65	3 jours	H D
IMPMC-MNHN	Avril 2012	DC94 & DC65	2 jours	^{12}CH ^{16}O $^{12}C_2$ $^{12}C^{14}N$ $^{12}C^{15}N$
LMI-Institut Curie	Octobre 2012	DC94	2 jours	^{12}C ^{16}O $^{12}C_2H$ $^{12}C_2D$
LMI-Institut Curie	Octobre 2012	DC94	2 jours	^{12}C ^{16}O $^{12}C^{14}N$ $^{12}C^{15}N$
LMI-Institut Curie	Octobre 2012	DC94	1 jour	^{12}CH ^{16}O $^{12}C_2$ $^{12}C_2H$
LMI-Institut Curie	Juillet 2013	DC94	7 jours	^{12}CH $^{12}C_2$ $^{12}C_2H$ $^{12}C_2D$
LMI-Institut Curie	Juillet 2013	DC94	4 jours	^{12}CH $^{12}C_2$ $^{12}C^{14}N$ $^{12}C^{15}N$
LMI-Institut Curie	Juillet 2013	DC94	1 jour	^{12}C ^{13}C $^{12}C_2H$ $^{12}C^{13}CH$
LMI-Institut Curie	Juillet 2013	DC94	1 jour	^{12}CH $^{12}C_2$ $^{12}C_2H$ $^{12}C^{14}N$
LMI-Institut Curie	Mars 2015	DC94	2 jours	^{12}CH $^{12}C_2$ $^{12}C_2H$ $^{12}C^{14}N$

Table 5-1. Récapitulatif des différentes sessions de mesures NanoSIMS réalisées à l'IMPMC-MNHN (Paris) et au Laboratoire de Microscopie Ionique (LMI) de l'institut Curie (Orsay).

5.1. Conditions d'analyses à l'IMPMC-MNHN (Paris)

Les conditions analytiques des mesures réalisées au NanoSIMS de l'Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC) situé au MNHN (Paris) sur les deux fragments DC94 et DC65 sont détaillées ci-dessous.

Les analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN effectuées en Janvier 2012 ont permis d'acquérir dans la même session des images du rapport isotopique D^-/H^- (ions H^- et D^-) et de la distribution élémentaire (ions $^{13}C^-$, $^{18}O^-$, $^{30}Si^-$) sur le fragment DC94. Les images en ions H^-, D^-, $^{13}C^-$, $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$ ($Projet_{Jan12}$ D – D pour Deutérium) sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 150 µm (D1#4) et des paramètres de lentilles (L0, L1) permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 22 pA et une taille de faisceau de 400 nm environ. Deux champs magnétiques différents sont utilisés pour collecter H^- et D^- d'une part et $^{13}C^-$, $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$ d'autre part. La fente de 30 µm de large (ES#3) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 200 µm de large (AS#2). La fente en énergie est maintenue ouverte (open). Les centrages du faisceau secondaire (Cy, P2/P3) sont réalisés sur les ions H^- et $^{13}C^-$. Dans ces conditions, l'ion H^- est collecté à environ 320 000 c/s sur DC94. Les images ont été acquises sur des aires de 50 × 50 μm^2 avec 256 × 256 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 1 ms par pixel. Entre 35 et 150 trames ont été enregistrées sur le fragment DC94.

Les analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN effectuées en Avril 2012 ont permis d'acquérir des images du rapport isotopique D^-/H^- (ions H^- et D^-) sur le fragment DC65. Les images en ions H^- et D^- ($Projet_{Avr12}$ D – D pour Deutérium) sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 200 µm (D1#3) et des paramètres de lentilles (L0, L1) permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 9 pA et une taille de faisceau de 400 nm environ. Un champ unique permet de collecter H^- sur le détecteur 1 et D^- sur le détecteur 2. La fente de 50 µm de large (ES#1) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 250 µm de large (AS#1). La fente en énergie est maintenue ouverte (open). Les centrages du faisceau secondaire (Cy, P2/P3) sont réalisés sur l'ion H^-. Dans ces conditions, l'ion H^- est collecté à environ 120 000 c/s sur DC65. Les images ont été acquises sur des aires de 25 × 25 µm² avec 256 × 256 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 2 ms par pixel. Entre 25 et 55 trames ont été enregistrées sur le fragment DC94.

Les analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN effectuées en Avril 2012 ont également permis d'acquérir des images du rapport isotopique $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ et du rapport élémentaire $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ (ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$) sur les fragments DC94 et DC65. Les images en ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ ($Projet_{Avr12}$ ^{15}N – ^{15}N pour Azote 15) sont réalisées avec un diaphragme d'ouverture de 150 µm (D1#4) et des paramètres de lentilles (L0, L1) permettant d'obtenir un courant primaire sur l'échantillon de 2.5 pA et une taille de faisceau de 200 nm environ. Un champ unique permet de collecter ces ions. La fente de 10 µm de large (ES#5) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture rectangulaire de 200 µm de large (AS#2). La fente en énergie est maintenue ouverte (open). Les centrages du faisceau secondaire (Cy, P2/P3) sont réalisés sur l'ion $C^{14}N^-$. Dans ces conditions, l'ion $C^{14}N^-$ est collecté à environ 170 000 c/s sur DC94 et 510 000 c/s sur DC65. Les images ont été acquises sur des aires de 20 × 20 µm² avec 256 × 256 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 1 ms par pixel. Entre 25 et 60 trames ont été enregistrées sur le fragment DC94.

Les configurations instrumentales et les conditions d'acquisition des données pour les trois projets sont résumées respectivement dans la Table 5-2 et la Table 5-3 ci-dessous.

	$Projet_{Jan12}$ D				
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4	#5
Largeur ExS (µm)	60	40	60	40	50
Masse (amu)	1	2	13	18	30
Espèce enregistrée	H	D	^{13}C	^{18}O	^{30}Si
EA (eV)	0.75	0.75	1.26	1.46	1.39
	$Projet_{Avr12}$ D				
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4	#5
Largeur ExS (µm)	40	40	–	–	–
Masse (amu)	1	2	–	–	–
Espèce enregistrée	H	D	–	–	–
EA (eV)	0.75	0.75	–	–	–
	$Projet_{Avr12}$ ^{15}N				
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4	#5
Largeur ExS (µm)	60	40	60	40	50
Masse (amu)	13	16	24	26	27
Espèce enregistrée	^{12}CH	^{16}O	$^{12}C_2$	$^{12}C^{14}N$	$^{12}C^{15}N$
EA (eV)	1.24	1.46	3.39	3.82	3.82

Table 5-2. Configurations instrumentales pour les analyses sur les fragments DC65 et DC94, avec la multi-collection des ions (H^-, D^- ; $^{13}C^-$, $^{18}O^-$, $^{30}Si^-$: $Projet_{Jan2012}$ D), la multi-collection des ions (H^-, D^- : $Projet_{Avr2012}$ D et la multi-collection des ions (CH^-, $^{16}O^-$, C_2^-, $C^{14}N^-$, $C^{15}N^-$: $Projet_{Avr2012}$ ^{15}N). Champ magnétique utilisé pour le $Projet_{Avr2012}$ ^{15}N : B = 1247 G. (EA, pour *Electron Affinity*).

projet	espèces mesurées	taille image (μm^2)	résolution image (px)	temps de séjour (ms/px)	D1	ES	AS	Fco (pA)
$Projet_{Jan2012}$ D	H D ^{13}C ^{18}O ^{30}Si	50 x 50	256 x 256	1	4	3	2	22
$Projet_{Avr2012}$ D	H D	25 x 25	256 x 256	2	3	1	1	9
$Projet_{Avr2012}$ ^{15}N	CH ^{16}O C_2 $C^{14}N$ $C^{15}N$	20 x 20	256 x 256	1	4	5	2	2.5 pA

Table 5-3. Conditions d'acquisition des données pour les trois sessions réalisées à l'IMPMC-MNHN en 2012 sur le fragment DC94 (Janvier 2012 et Avril 2012) et le fragment DC65 (Avril 2012). En Janvier 2012, deux valeurs successives de champ magnétique sont utilisées pour chaque trame. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est ouverte et l'Egun est off.

Chaque zone analysée a été pré-implantée avant l'acquisition avec le diaphragme D1#1 (1nA ; 400pA) pendant 10 minutes.

Des spectres en masse ont été enregistrés pour les masses A = 26 et A= 27, chacun sur 1 passage (voir Figure 5-1). Un passage correspond à une trame de 64 × 64 pixels (sur une surface de 20 × 20 μm^2) avec une sonde ionique permettant un recouvrement de l'aire d'impact. Le pas de tension (*Voltage step*) est de 0.3 V. Pour chaque point, le temps d'acquisition (*Counting time*) est de 1 s. On remarque sur le spectre à la masse 27 que la présence de l'oxyde de bore ($^{11}B^{16}O$) dans cet échantillon peut interférer avec la raie associée à l'espèce $^{12}C^{15}N$.

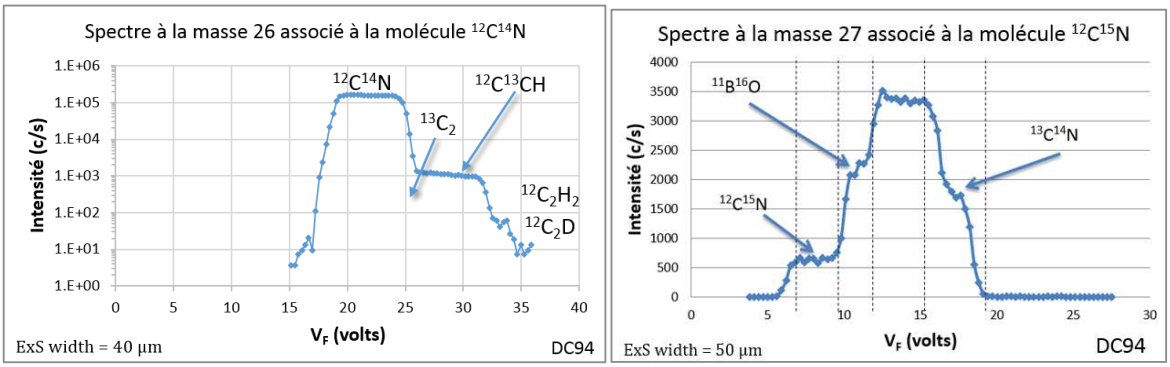


Figure 5-1. Spectres en masse enregistrés aux masses A = 26 (à gauche) et A = 27 (à droite) sur le fragment DC94, chacun sur 1 passage. Voltage step : 0.3 V ; Counting time : 1 s.

Les images acquises au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN ont été traitées avec le logiciel L'IMAGE. L'alignement plan par plan a été fait sur l'espèce $^{18}O^-$ pour les données de Janvier 2012 et H^- ou $^{16}O^-$ pour les données d'Avril 2012. Les images ont été lissées sur 5 × 5 pixels. La région d'intérêt globale (ROI globale) sélectionnée sur chaque zone correspond à 20% du maximum de l'espèce H (pour les mesures D/H) et à 10% du maximum de l'espèce CN (pour les mesures $^{15}N/^{14}N$). La calibration du rapport D/H (pour DC94) a été réalisée en Janvier 2012 et celle du rapport D/H (pour DC65) en Avril 2012 (voir Annexe D.2) ; la calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ (pour DC65 et DC94) a été réalisée en Avril 2012 (voir Annexe D.3) ; la calibration du rapport N/C (pour DC65 et DC94) a été réalisée en Avril 2012 (voir Annexe D.4).

5.2. Conditions d'analyses au LMI de l'Institut Curie (Orsay)

5.2.1. Première session de mesures

Les conditions analytiques des mesures réalisées au NanoSIMS du Laboratoire de Microscopie Ionique (LMI) de l'Institut Curie en Octobre 2012 sont détaillées ci-dessous.

Trois séries de données ont été réalisées successivement, mais avec le même champ magnétique. La première série de données constitue le $Projet_{Oct12}$ ^{15}N : les images NanoSIMS des

ions $^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$ ont été enregistrées simultanément. La deuxième série de données constitue le Projet$_{Oct12}$ D : les images NanoSIMS des ions $^{12}OH^-$, $^{12}OD^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C_2D^-$ ont été enregistrées simultanément. La troisième série de données constitue le Projet$_{Oct12}$ E (E, pour Elémentaire) : les images NanoSIMS des ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$ ont été enregistrées simultanément. Un courant primaire de 7.7 pA a été obtenu en réglant les lentilles de la colonne primaire (L0 = 0, L1 = 1350 (bits)) et en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1). Le diamètre de la sonde utilisée est de ~ 300 nm. La fente de 5 µm de large (ES#5) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture de 150 µm de large (AS#3). La largeur de la fente en énergie (F_E) est de 15 eV isolant une bande passante de 10 eV (avec 5 eV de marge côté basse énergie. Les conditions d'obtention de la haute résolution en masse sont similaires à celles décrites dans les chapitres 3 et 4. Pour les trois projets, les images ont été acquises sur des aires de 50 × 50 µm^2 avec 512 × 512 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 1 ms par pixel. Pour le Projet$_{Oct12}$ ^{15}N, 30 trames par acquisition ont été enregistrées sur le fragment DC94. Pour le Projet$_{Oct12}$ D, entre 20 et 80 trames par acquisition ont été enregistrées sur le fragment DC94. Pour le Projet$_{Oct12}$ E, 5 trames par acquisition ont été enregistrées sur le fragment DC94.

Les configurations instrumentales et les conditions d'acquisition des données des trois séries de données sont résumées respectivement dans la Table 5-4 et la Table 5-5 ci-dessous.

	Projet$_{Oct12}$ ^{15}N			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	40	80	15
Masse (amu)	12	16	26	27
Espèce enregistrée	^{12}C	^{16}O	$^{12}C^{14}N$	$^{12}C^{15}N$
EA (eV)	1.26	1.46	3.82	3.82
	Projet$_{Oct12}$ D			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	15	40	15
Masse (amu)	17	18	25	26
Espèce enregistrée	^{16}OH	^{16}OD	$^{12}C_2H$	$^{12}C_2D$
EA (eV)	1.83	1.83	3	3
	Projet$_{Oct12}$ E			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	15	40	15
Masse (amu)	13	16	24	25
Espèce enregistrée	^{12}CH	^{16}O	$^{12}C_2$	$^{12}C_2H$
EA (eV)	1.24	1.46	3.39	3

Table 5-4. Configurations instrumentales pour les analyses sur le fragment DC94, avec la multi-collection des ions ($^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$: Projet$_{Oct12}$ ^{15}N), la multi-collection des ions ($^{12}OH^-$, $^{12}OD^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C_2D^-$: Projet$_{Oct12}$ D) et la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$: Projet$_{Oct12}$ E). Le champ magnétique est le même pour les trois projets (B = 1354 G).

projet	espèces mesurées	taille image (µm^2)	résolution image (px)	temps de séjour (ms/px)	D1	ES	AS	Fco (pA)
Projet$_{Oct12}$ D	^{12}C ^{16}O C_2H C_2D	50 x 50	512 x 512	1	1	5	3	7.7
Projet$_{Oct12}$ ^{15}N	^{12}C ^{16}O $C^{14}N$ $C^{15}N$	50 x 50	512 x 512	1	1	5	3	7.7
Projet$_{Oct12}$ E	^{12}CH ^{16}O C_2 C_2H	50 x 50	512 x 512	1	1	5	3	7.7

Table 5-5. Conditions de mesures pour les trois projets réalisés au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est à 15 eV et l'Egun est off.

Chaque aire d'analyse a été pré-implantée avant chaque acquisition pendant 10 minutes sur une aire de 90 × 90 µm^2 autour de la zone d'analyse, en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1) comme dans les conditions d'analyse. On procède ensuite aux différents réglages

sur une surface de 55 × 55 µm² autour de la zone d'analyse de 50 × 50 µm² (pour enlever les effets de bords du balayage).

Des spectres en masse ont été enregistrés pour chaque masse et moyennés sur 1 à 8 passages (voir les spectres enregistrés aux masses A = 26 et A = 27 en Figure 5-2). Chaque passage correspond à une trame de 64 × 64 pixels (sur une surface de 20 × 20 µm²) avec une sonde ionique d'environ 300 nm de diamètre permettant un recouvrement de l'aire d'impact. Pour chaque point, le temps d'acquisition a été mis à 0.54 s. On remarque que la raie $^{12}C_2D$ est bien plus intense que la raie $^{12}C_2H_2$. On remarque que la contamination par l'oxyde de bore ($^{11}B^{16}O$) n'interfère pas avec la raie associée à l'espèce $^{12}C^{15}N$.

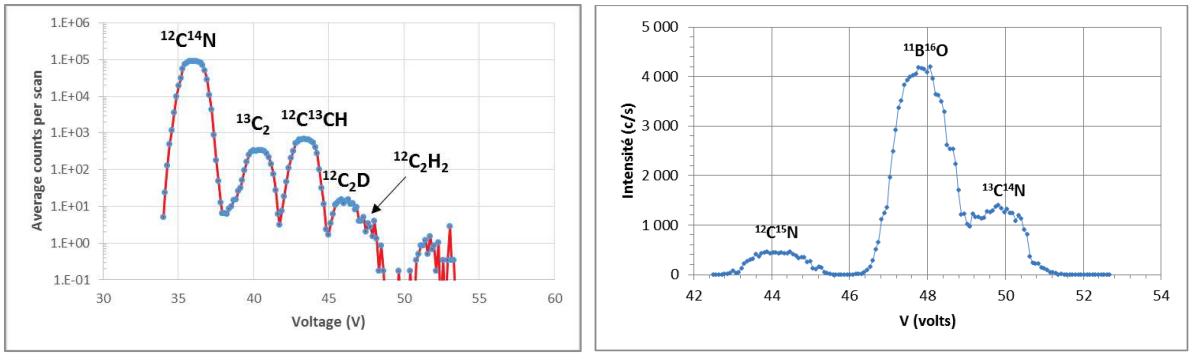


Figure 5-2. Spectres en masse enregistrés aux masses A = 26 (sur 6 passages) et A = 27 (sur 1 passage), sur le fragment DC94. Voltage step : 0.29 V pour A = 26, Voltage step : 0.15 V pour A = 27 ; Counting time : 0.54 s pour A = 26 et A = 27.

Les images acquises au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012 ont été traitées avec L'IMAGE. L'alignement plan par plan a été fait sur l'espèce C_2H pour le Projet$_{Oct12}$ D, sur l'espèce ^{12}C pour le Projet$_{Oct12}$ ^{15}N et sur l'espèce $^{12}C_2$ pour le Projet$_{Oct12}$ E. Les images ont été lissées sur 5 × 5 pixels. La ROI globale sélectionnée sur chaque zone correspond à un seuil à 10% du maximum sur l'espèce C_2H (pour le Projet$_{Oct12}$ D), à 10% du maximum sur l'espèce ^{12}C (pour le Projet$_{Oct12}$ ^{15}N) et à 10% du maximum sur l'espèce $^{12}C_2$ (pour le Projet$_{Oct12}$ E).

5.2.2. Deuxième session de mesures

Les conditions analytiques des mesures réalisées au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie en Juillet 2013 sont détaillées ci-dessous.

Quatre séries de données ont été réalisées successivement, mais avec le même champ magnétique. La première série de données constitue le constitue le Projet$_{Juil13}$ D : les images NanoSIMS des ions $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C_2D^-$ ont été enregistrées simultanément. La deuxième série de données constitue le constitue le Projet$_{Juil13}$ ^{15}N : les images NanoSIMS des ions $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ ont été enregistrées simultanément. La troisième série de données constitue le constitue le Projet$_{Juil13}$ ^{13}C : les images NanoSIMS des ions $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$ ont été enregistrées simultanément. La quatrième série de données constitue le constitue le Projet$_{Juil13}$ E : les images NanoSIMS des ions $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^{14}N^-$ ont été enregistrées simultanément. Un courant primaire de 10-11.5 pA a été obtenu en réglant les lentilles de la colonne primaire (L0, L1) et en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1). Le diamètre de la sonde utilisée est de ~ 300 nm. La fente de 5 µm de large (ES#5) a été utilisée à l'entrée du spectromètre de masse. La dispersion angulaire du faisceau secondaire est limitée par l'utilisation d'une fente d'ouverture de 150 µm de large (AS#3). La largeur de la fente en énergie (F_E) est de 15 eV isolant une bande passante de 10 eV (avec 5 eV de marge côté basse énergie). Les conditions d'obtention de la haute résolution en masse sont similaires à celles décrites dans les chapitres 3 et 4. Pour le Projet$_{Juil13}$ D, les images ont été acquises sur des aires de 50 × 50 µm² avec 512 × 512 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 0.5 ms par pixel. Entre 25 et 125 trames par acquisition ont été enregistrées sur le fragment DC94. Pour le Projet$_{Juil13}$ ^{15}N, les images ont été acquises sur

des aires de 50 × 50 µm² avec 512 × 512 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 0.5 ms par pixel. Entre 60 et 160 trames par acquisition ont été enregistrées sur le fragment DC94. Pour le Projet$_{Juil13}$ ^{13}C, les images ont été acquises sur des aires de 25 × 25 µm² avec 256 × 256 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 0.5 ms par pixel. 240 trames ont été enregistrées sur une zone du fragment DC94. Pour le Projet$_{Juil13}$ E, les images ont été acquises sur des aires de 25 × 25 µm² avec 256 × 256 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 0.5 ms par pixel. 300 trames ont été enregistrées sur une zone du fragment DC94.

Les configurations instrumentales et les conditions d'acquisition des données des trois séries de données sont résumées respectivement dans la Table 5-6 et la Table 5-7 ci-dessous.

	Projet$_{Juil13}$ D			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	40	40	10
Masse (amu)	13	24	25	26
Espèce enregistrée	^{12}CH	$^{12}C_2$	$^{12}C_2H$	$^{12}C_2D$
EA (eV)	1.24	3.39	3.0	3.0
	Projet$_{Juil13}$ ^{15}N			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	40	40	15
Masse (amu)	13	24	26	27
Espèce enregistrée	^{12}CH	$^{12}C_2$	$^{12}C^{14}N$	$^{12}C^{15}N$
EA (eV)	1.24	3.39	3.82	3.82
	Projet$_{Juil13}$ ^{13}C			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	40	40	15
Masse (amu)	12	13	25	26
Espèce enregistrée	^{12}C	^{13}C	$^{12}C_2H$	$^{12}C^{13}CH$
EA (eV)	1.26	1.26	3.0	3.0
	Projet$_{Juil13}$ E			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	40	40	15
Masse (amu)	13	24	25	26
Espèce enregistrée	^{12}CH	$^{12}C_2$	$^{12}C_2H$	$^{12}C^{14}N$
EA (eV)	1.24	3.39	3.0	3.82

Table 5-6. Configurations instrumentales pour les analyses sur l'échantillon DC94, avec la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C_2D^-$: Projet$_{Juil13}$ D), la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$: Projet$_{Juil13}$ ^{15}N), la multi-collection des ions ($^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$: Projet$_{Juil13}$ ^{13}C), et la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^{14}N^-$) : Projet$_{Juil13}$ E. Le champ magnétique est le même pour les quatre projets (B = 1359 G).

projet	espèces mesurées	taille image (µm²)	résolution image (px)	temps de séjour (ms/px)	D1	ES	AS	Fco (pA)
Projet$_{Juil13}$ D	CH C_2 C_2H C_2D	50 x 50	512 x 512	0.5	1	5	3	11.5
Projet$_{Juil13}$ ^{15}N	CH C_2 $C^{14}N$ $C^{15}N$	50 x 50	512 x 512	0.5	1	5	3	10
Projet$_{Juil13}$ ^{13}C	^{12}C ^{13}C $^{12}C_2H$ $^{12}C^{13}CH$	25 x 25	256 x 256	0.5	1	3	2	10
Projet$_{Juil13}$ E	CH C_2 C_2H $C^{14}N$	25 x 25	256 x 256	0.5	1	5	3	10

Table 5-7. Conditions de mesures pour les quatre projets réalisés à l'Institut Curie d'Orsay en Juillet 2013. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est à 15 eV et l'Egun est off.

La phase de pré-implantation des échantillons est identique à celle utilisée pour la calibration D/H (voir chapitre 4). Les échantillons ont été pré-implantés pendant 15 minutes sur une aire de 200 × 200 µm², avec un faisceau primaire Cs^+ de 300 pA défocalisé (sans diaphragme D1) avec une énergie d'impact de 8 keV. Une phase d'implantation de 30 minutes a été effectuée avec un faisceau d'ions primaires Cs^+ de 16 keV sur chaque aire de 60 × 60 µm² (avec 512 × 512 pixels) ou

sur une aire de 35 × 35 µm² (avec 256 × 256 pixels) autour de la zone d'analyse sur l'échantillon, en utilisant un diaphragme d'ouverture de 300 µm (D1#1) comme dans les conditions d'analyse. Le courant primaire d'implantation était d'environ 30 pA. On procède ensuite aux différents réglages sur une surface de 55 × 55 µm² autour de la zone d'analyse de 50 × 50 µm² (pour enlever les effets de bords du balayage).

Des spectres en masse ont été enregistrés pour chaque masse et moyennés sur 10 à 16 passages (voir les spectres enregistrés aux masses A = 26 et A = 27 en Figure 5-3). Chaque passage correspond à une trame de 64 × 64 pixels (sur une surface de 20 × 20 µm²) avec une sonde ionique d'environ 300 nm de diamètre permettant un recouvrement de l'aire d'impact. Pour chaque point, le temps d'acquisition a été mis à 0.54 s. Nous présentons ici les spectres aux masses 26 (espèce C_2D) et masse 27 (espèce $C^{15}N$) qui sont critiques à cause des interférences avec les raies voisines. À nouveau, nous vérifions que la raie associée à l'espèce $^{12}C^{15}N$ est totalement séparée de l'interférence $^{11}B^{16}O$.

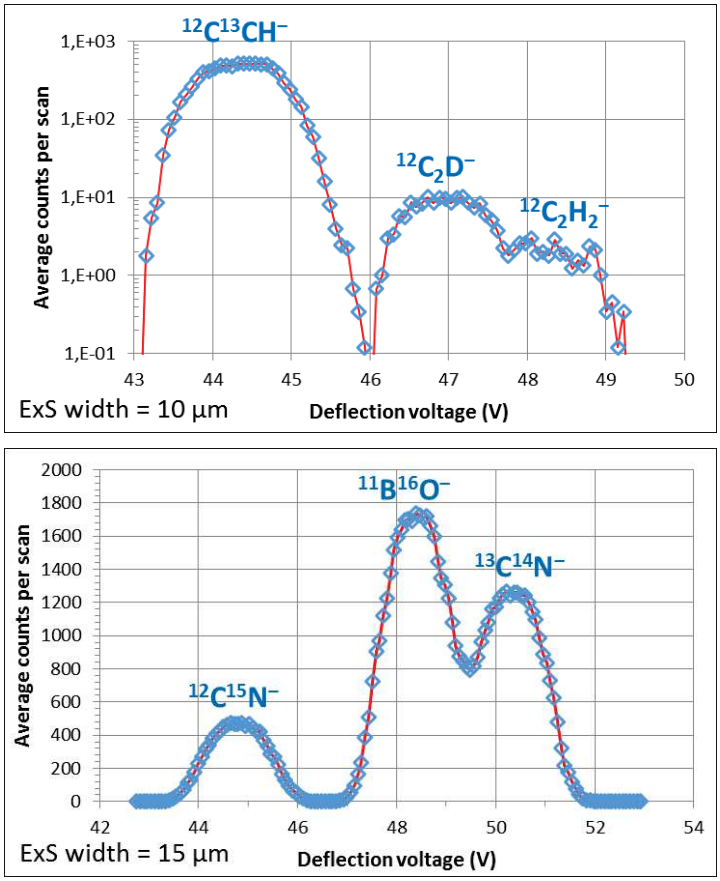


Figure 5-3. Spectre de gauche : spectre à la masse A = 26, moyenné sur 10 passages (Projet$_{Juil13}$ D). Spectre de droite : spectre à la masse A = 27, moyenné sur 10 passages (Projet$_{Juil13}$ ^{15}N). Voltage step : 0.15 V ; Counting time : 0.54 s. C_2D–C_2H_2 : ΔM/M = 1/16 800.

Les images acquises au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie en Juillet 2013 ont été traitées avec ImageJ. L'alignement plan par plan a été fait sur l'espèce majoritaire : C_2 pour les deux projets. Le décalage corrigé maximum durant une acquisition était de 1.5 µm dans les directions X et Y sur DC94. Lorsqu'indiqué, les images présentées sont lissées avec un noyau pondéré[19] de 3 par 3 pixels. Pour obtenir les images rapports, les images directes ont été seuillées à 3% du maximum sur l'espèce C_2H pour le Projet$_{Juil13}$ D et à 3% du maximum sur l'espèce $C^{14}N$ pour le Projet$_{Juil13}$ ^{15}N. La ROI sélectionnée correspond au contour géométrique du grain zone par zone.

[19] Les images lissées correspondent aux images moyennées par un kernel pondéré normalisé 3 par 3 pixels.

5.2.3. Troisième session de mesures

L'objectif ici est de normaliser les cartes élémentaires N/C et C/H acquises en Juillet 2013 sur l'échantillon DC94 avec celles-ci acquises sur DC94 et sur les séries de standards PEI et PAN en Mars 2015. Les images NanoSIMS des ions secondaires $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ ont été enregistrées simultanément. Ce set de données ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{14}N^-$) constitue le Projet$_{Mar15}$ E. Le courant primaire était de 8.4 pA et le diamètre de la sonde de ~ 300 nm. Les images élémentaires ont été acquises sur des aires de 25 × 25 µm^2 avec 256 × 256 pixels par trame et un temps de séjour de la sonde de 0.5 ms par pixel. Entre 150 et 400 trames ont été enregistrées sur le fragment DC94.

La configuration instrumentale et les conditions d'acquisition des données des trois séries de données sont résumées respectivement dans la Table 5-8 et la Table 5-9 ci-dessous.

	Projet$_{Mar15}$ E			
Détecteur	# 1	# 2	# 3	# 4
Largeur ExS (µm)	40	40	40	40
Masse (amu)	13	24	25	26
Espèce enregistrée	^{12}CH	$^{12}C_2$	$^{12}C_2H$	$^{12}C^{14}N$
EA (eV)	1.24	3.39	3.0	3.82

Table 5-8. Configuration instrumentale pour les analyses sur l'échantillon DC94, avec la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{14}N^-$: Projet$_{Mar15}$ E).

projet	espèces mesurées	taille image (µm^2)	résolution image (px)	temps de séjour (ms/px)	D1	ES	AS	Fco (pA)
Projet$_{Mar15}$ E	CH C_2 C_2H CN	25 x 25	256 x 256	0.5	1	5	3	8.4

Table 5-9. Conditions de mesures pour le Projet$_{Mar15}$ E réalisé au LMI de l'Institut Curie d'Orsay en Mars 2015. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est à 15 eV et l'Egun est off.

Pour préparer les échantillons, on procède à la phase de pré-implantation selon la nouvelle méthode (voir les calibrations des rapports élémentaires (N/C et H/C) au chapitre 4). Pour réduire le temps de transition nécessaire pour atteindre le régime d'équilibre de pulvérisation, on implante pendant 5 minutes une surface de 35 × 35 µm^2 autour de chaque zone d'analyse. On procède ensuite aux différents réglages sur une surface de 30 × 30 µm^2 autour de la zone d'analyse.

5.3. Images élémentaires

5.3.1. Images élémentaires sur le fragment DC65

Les images directes des ions H^- et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur trois zones du fragment DC65 sont présentées en Figure 5-4.

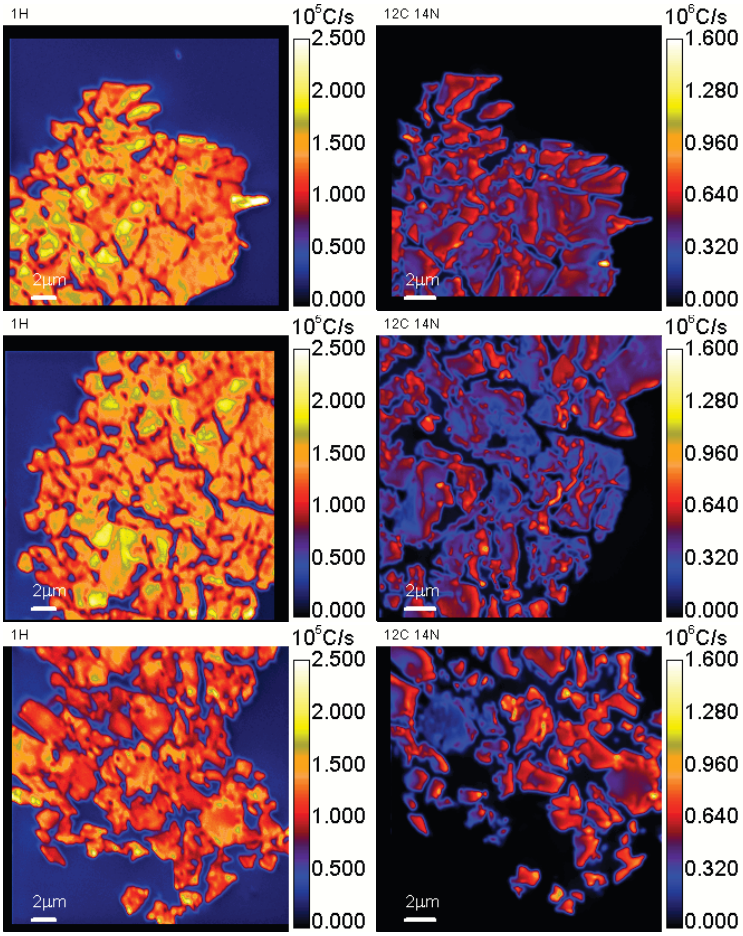


Figure 5-4. Images directes des ions H^- et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur trois zones du fragment DC65.

5.3.2. Images élémentaires sur le fragment DC94

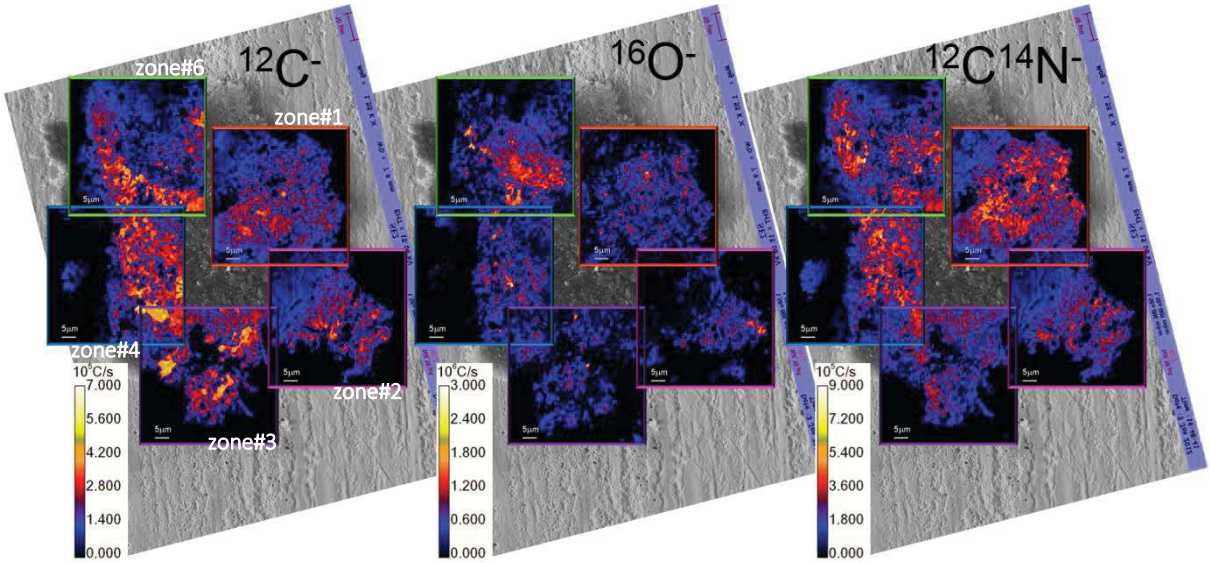


Figure 5-5. Images directes des ions $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012 sur cinq zones du fragment DC94, superposées à l'image électronique en électrons secondaires du grain DC94.

Afin de comparer les émissions secondaires dans différentes zones du grain DC94, les images directes des ions $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises au LMI de l'Institut Curie sur cinq zones du fragment DC94 sont présentées en Figure 5-5, superposées à l'image électronique en électrons secondaires du grain DC94 (voir chapitre 2). Les images directes des ions H^-, $^{13}C^-$, $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012 sur quatre zones du fragment DC94 sont présentées en Annexe 8.6. Les images directes des ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur onze zones du fragment DC94 sont présentées en Annexe 8.6. La Figure 5-6 et la Figure 5-7 montrent pour comparaison les images secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, C^-, O^- et CN^- sur la zone#1 et la zone#6 du grain, respectivement.

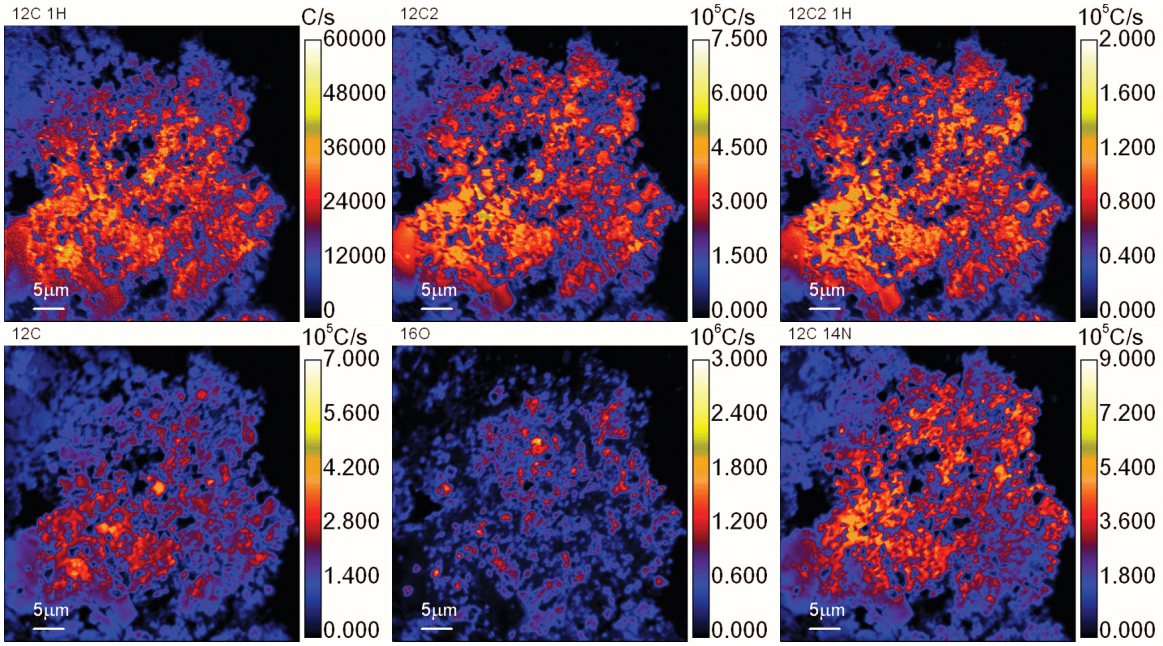


Figure 5-6. Images ioniques $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ sur la zone#1 du grain DC94. Images acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012.

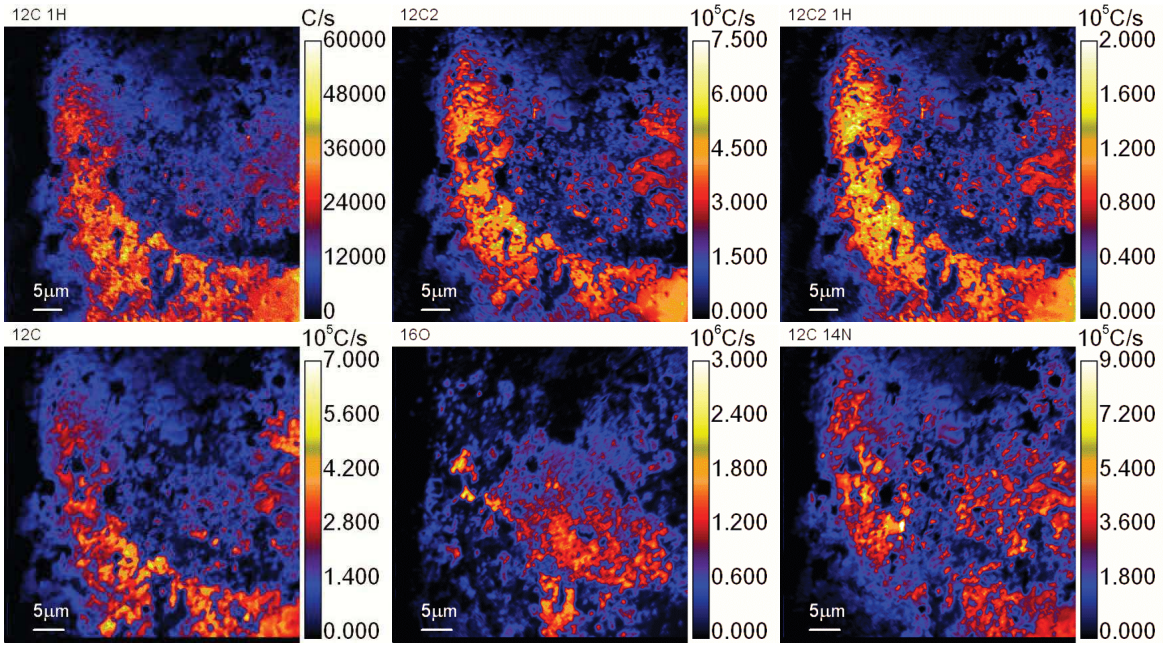


Figure 5-7. Images ioniques $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ sur la zone#6 du grain DC94. Images acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012.

La comparaison des images en $^{12}C^-$, $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$ et $^{12}C_2H^-$ montre que les émissions de ces 4 espèces sont reliées spatialement (voir Figure 5-6 et Figure 5-7). Cette correspondance est observée sur l'essentiel du grain. La répartition de l'émission de $^{12}C^{14}N^-$ est globalement compatible avec celle des images en $^{12}C^-$, $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$ et $^{12}C_2H^-$, mais il y a des variations locales. La matière organique (MO) est très bien représentée par exemple par les cartes en $^{12}C_2^-$. Les zones riches en minéraux sont mises en évidence par les fortes abondances en $^{16}O^-$. On constate ainsi qu'il y a plus de minéraux dans la zone #6 que dans la zone #1. La zone riche en minéraux au centre de l'image en $^{16}O^-$ de la zone #6 apparaît sombre sur les cartes en $^{12}CX^-$. Pourtant, on constate sur la carte en $^{12}C^{14}N^-$ que si le taux d'émission de cette espèce est élevé dans la zone riche en MO, il conserve une composante significative au sein de la zone riche en minéraux liée à l'émission de $^{12}C^{14}N$ de la MO qui entoure les minéraux. Nous reviendrons sur cette observation au chapitre 6 lorsque nous discuterons des caractéristiques isotopiques de la MO présente au centre de la zone #6.

Les images somme de l'ion $^{12}C_2^-$ (Projet$_{Juil13}$ ^{15}N et Projet$_{Juil13}$ D) sur cinq zones du fragment DC94, sont présentées en Figure 5-8.

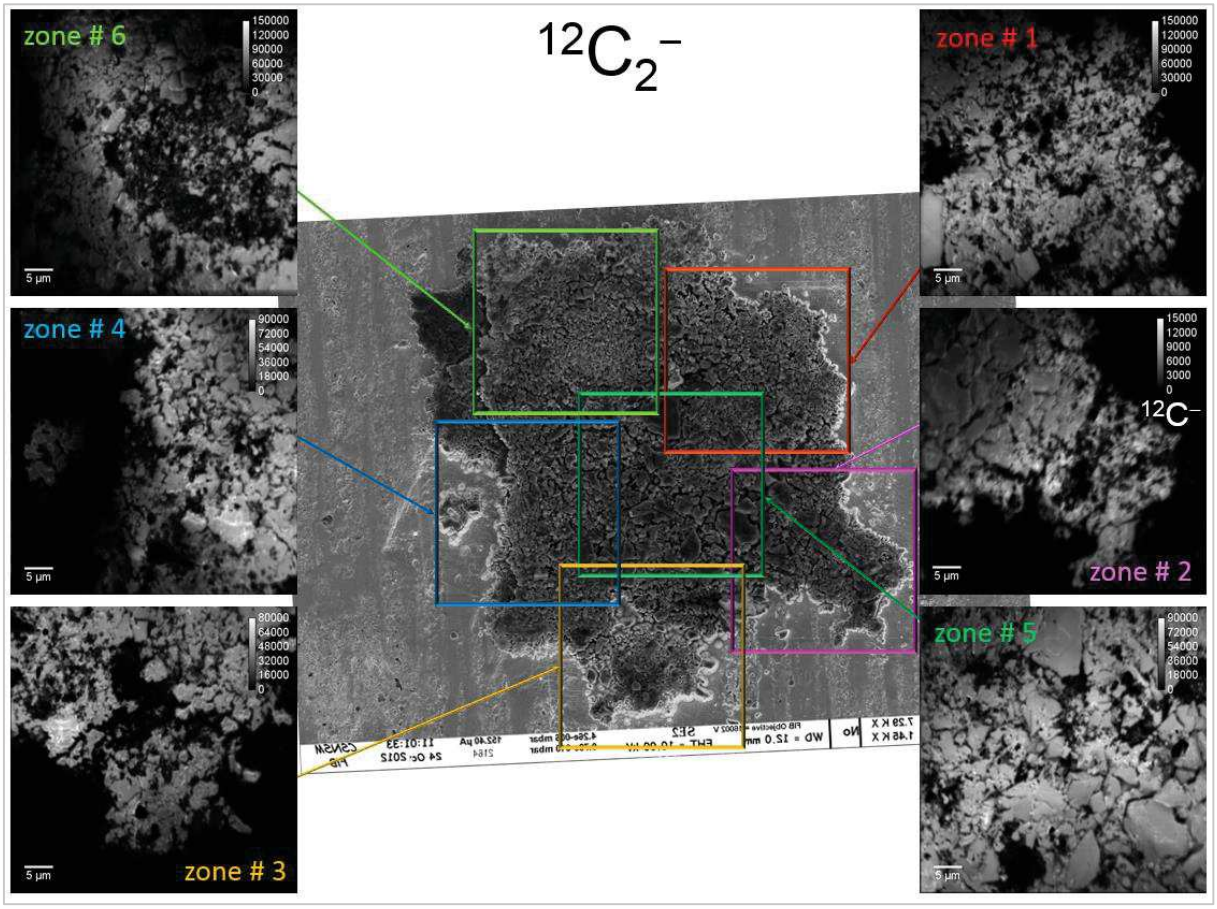


Figure 5-8. Images somme (sur un nombre de trames variant de 60 à 160) de l'ion $^{12}C_2^-$ (ou $^{12}C^-$) (Projet$_{Juil13}$ ^{15}N et Projet$_{Juil13}$ D) sur six zones du fragment DC94, acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012 ou en Juillet 2013. Ces images en noir et blanc ont été recalées avec les images MEB de ces six zones pour reconstituer l'ensemble du grain avec les images ioniques.

À partir des détails de ces images directes en noir et blanc et des images MEB des six zones du grain, il est possible de recaler l'ensemble de ces images pour obtenir des cartographies quasi-complètes de l'échantillon (voir Figure 5-9). On distingue clairement sur les figures en ions secondaires des détails très fins de la surface de l'échantillon. Ainsi la zone au centre de l'image révèle une structure en plaquettes qui est aussi visible sur l'image MEB. Les images les plus contrastées sont celles obtenues avec l'espèce C_2 ou C_2H.

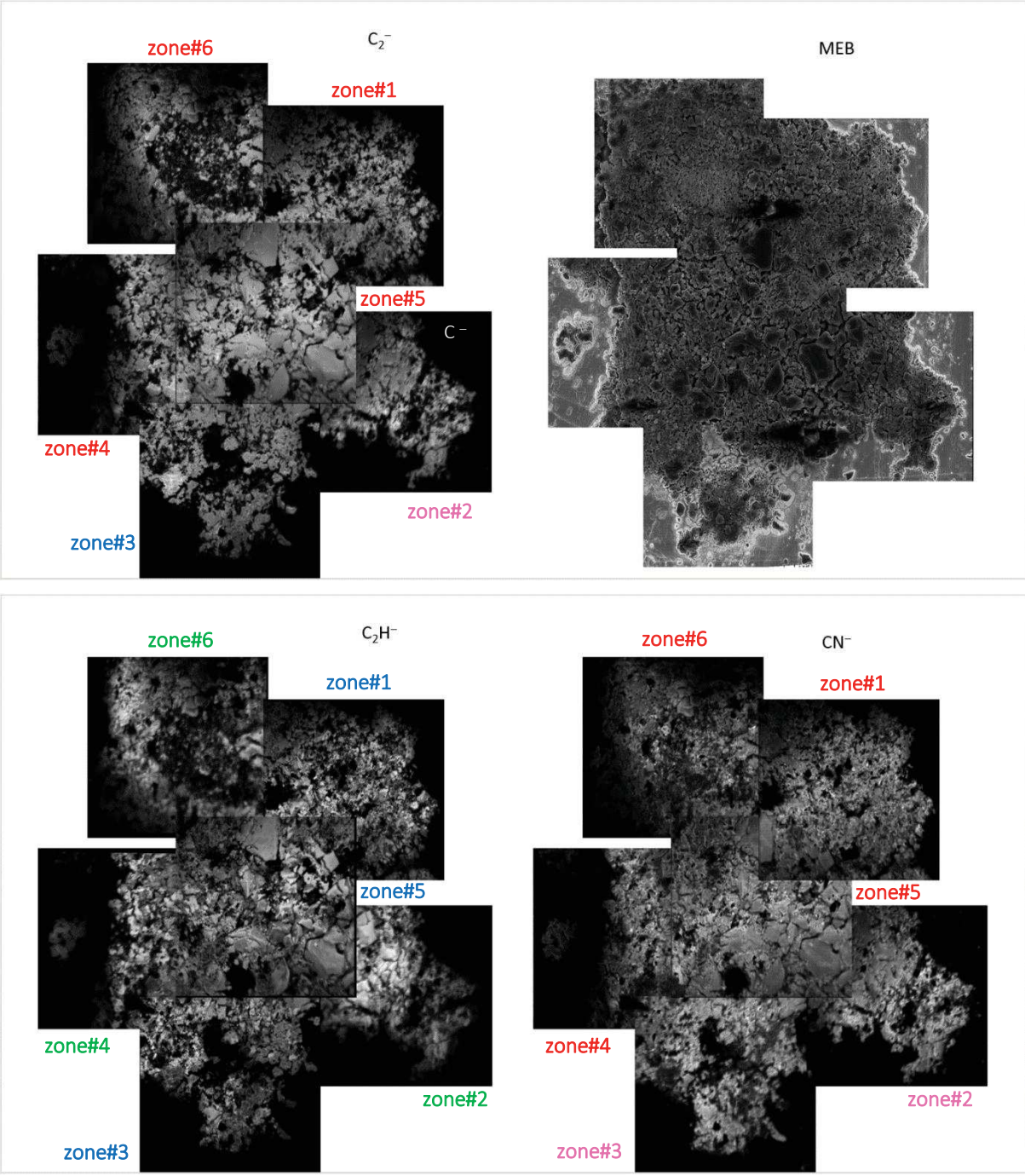


Figure 5-9. Reconstruction quasi-complète avec les cartographies des espèces ioniques C_2^- (C^- pour la zone#2, acquise en Octobre 2012), C_2H^- et CN^- sur les 6 zones du fragment DC94, et avec les images MEB associées aux 6 zones. Le numéro de chaque zone est indiqué sur la figure. La session d'analyse associée apparaît avec une couleur différente : $Projet_{Juil13}$ ^{15}N (en rouge), $Projet_{Juil13}$ D (en bleu), $Projet_{Oct12}$ ^{15}N (en rose) et $Projet_{Oct12}$ D (en vert).

5.4. Mesures des rapports D/H en ions monoatomiques

La Figure 5-10 et la Figure 5-11 rassemblent les images NanoSIMS (IMPMC-MNHN) des rapports isotopiques D^-/H^- obtenus avec les ions H^- et D^- sur les deux fragments DC65 et DC94, respectivement. La Table 5-10 rassemble les résultats obtenus sur les deux fragments, avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports D^-/H^- mesurés.

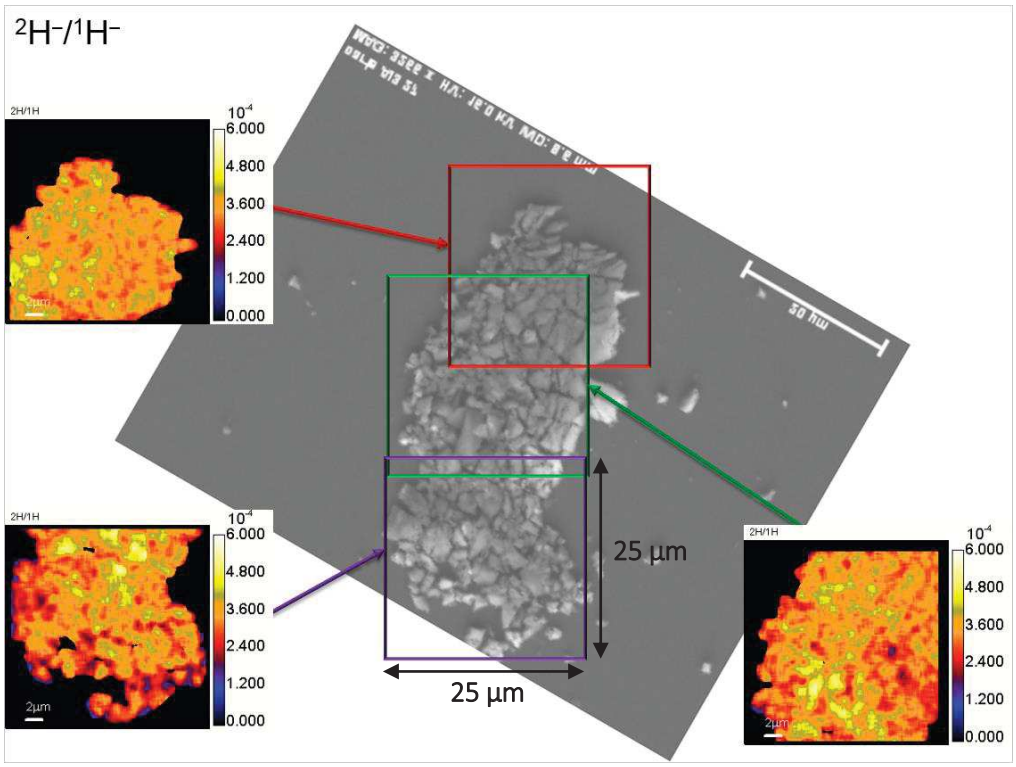


Figure 5-10. Cartographies NanoSIMS (IMPMC-MNHN) du rapport D^-/H^- obtenues sur le fragment DC65, recalées sur l'image MEB du fragment.

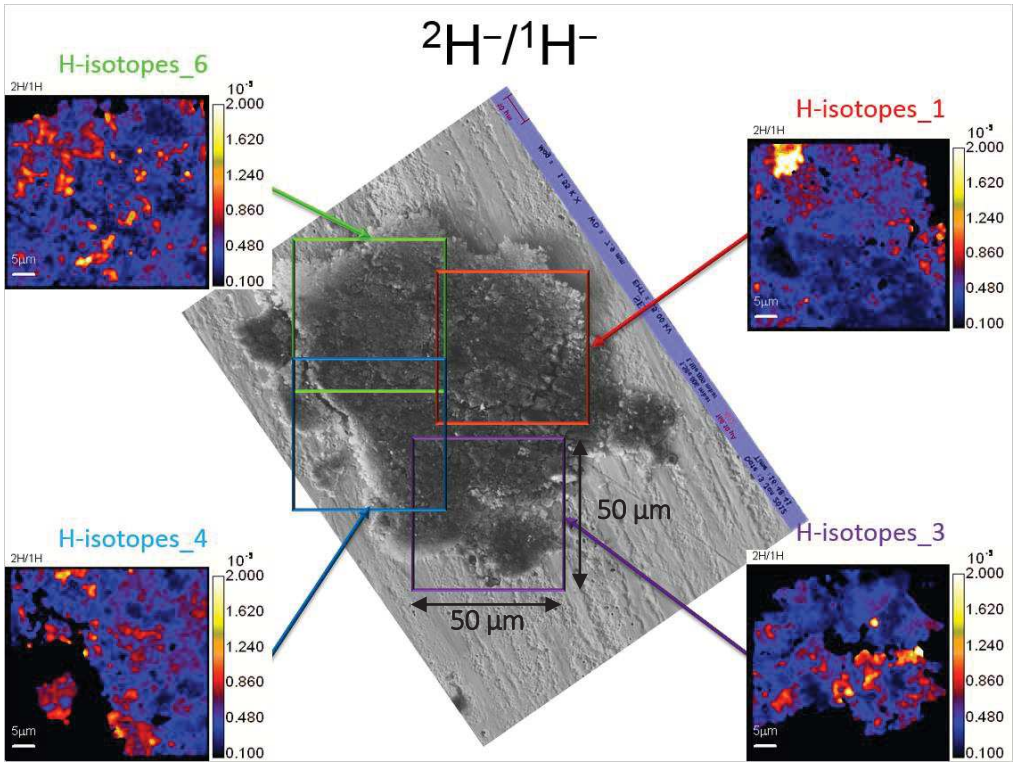


Figure 5-11. Cartographies NanoSIMS (IMPMC-MNHN) du rapport D^-/H^- obtenues sur le fragment DC94, recalées sur l'image MEB du fragment.

Images sur DC94	n	H^- (c/s) ($\times 10^5$)	D^- (c/s)	D^-/H^- ± 1σ/sqrt(n) ($\times 10^{-4}$)	D/H ± incertitude ($\times 10^{-3}$)	δD ± incertitude (‰)
H-isotopes_3	124	2.9	150	5.18 ± 0.01	0.99 ± 0.04	5320 ± 270
H-isotopes_6	41	2.6	140	5.38 ± 0.01	1.03 ± 0.04	5590 ± 290
H-isotopes_1	32	3.7	180	4.81 ± 0.01	0.91 ± 0.04	4850 ± 250
H-isotopes_4	129	3.5	200	5.61 ± 0.01	1.07 ± 0.05	5890 ± 300
Images sur DC65	n	H^- (c/s) ($\times 10^5$)	D^- (c/s)	D^-/H^- ± 1σ/sqrt(n) ($\times 10^{-4}$)	D/H ± incertitude ($\times 10^{-4}$)	δD ± incertitude (‰)
H-isotopes_20	22	1.3	45	3.50 ± 0.01	7.6 ± 0.3	3880 ± 200
H-isotopes_21	32	1.3	50	3.63 ± 0.01	7.9 ± 0.3	4070 ± 200
H-isotopes_22	26	1.1	35	3.36 ± 0.01	7.3 ± 0.3	3670 ± 200

Table 5-10. Résultats obtenus sur différentes zones des deux fragments DC94 et DC65 : nombre de trames n, courants H^- et D^- (en c/s) moyennés sur les ROIs sélectionnées, rapports D^-/H^- mesurés et incertitude associée, valeurs D/H corrigées du fractionnement instrumental et incertitude associée.

Les taux de comptage en H^- et D^- (en c/s) moyennés sur les ROIs sélectionnées sont égaux respectivement à 3.2×10^5 et 170 pour DC94 et à 1.2×10^5 et 43 pour DC65. En utilisant la calibration du rapport D/H faite en Janvier 2012 (voir chapitre 4), on obtient le rapport D/H moyen corrigé du fractionnement instrumental sur le fragment DC94 : D/H = $1.0 \pm 0.3 \times 10^{-3}$ (δD ~ 5400 ± 2200 ‰). En utilisant la calibration du rapport D/H faite en Avril 2012 (voir chapitre 4), on obtient le rapport D/H moyen corrigé du fractionnement instrumental sur le fragment DC65 : D/H = $7.2 \pm 3.2 \times 10^{-4}$ (δD ~ 3600 ± 2000 ‰). Les grandes barres d'erreur prennent en compte l'intervalle de confiance obtenu à partir de deux courbes de calibration différentes (une simple régression linéaire sur les valeurs D/H mesurées sur les standards et une en forçant la calibration à passer par l'origine). Ces valeurs sont celles publiées dans (Dartois et al. 2013). Ces deux fragments montrent de forts enrichissements en deutérium. On observe des enrichissements extrêmes en deutérium (δD > 20 000 ‰) dans des zones de taille micrométrique dans le grain DC94.

5.5. Mesures des rapports D/H en ions polyatomiques

La Figure 5-12 rassemble les images des rapports isotopiques $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ obtenues sur le fragment DC94 au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie. La Figure 5-13 montre l'évolution du courant C_2H^- (points bleus) et du rapport C_2D^-/C_2H^- (points rouges) sur la zone #1. On constate que les variations de ce rapport isotopique restent dans une fourchette de ± 4% tout au long de l'acquisition (sur les 90 trames). Nous vérifions ainsi que les rapports isotopiques restent peu sensibles à la mise à l'équilibre des courants secondaires (voir chapitre 4).

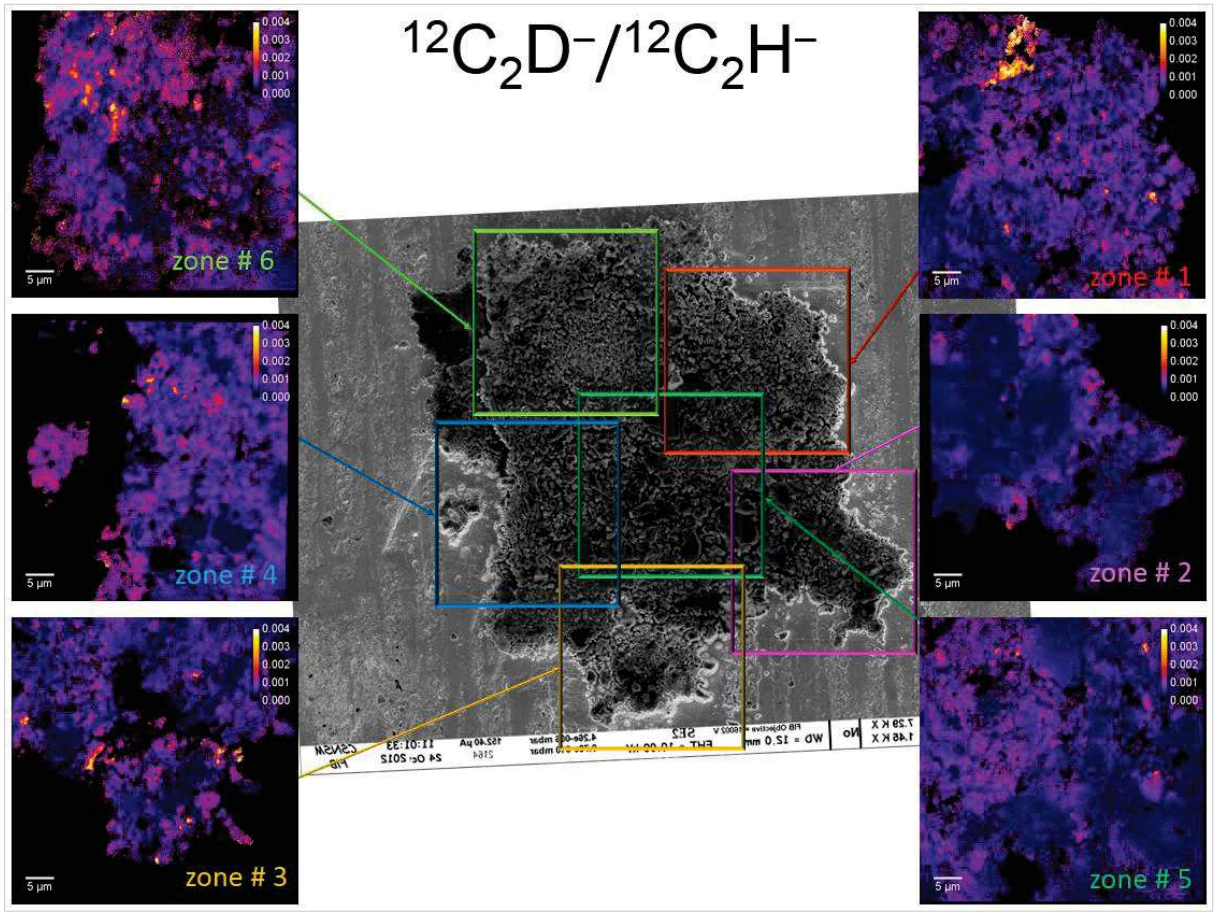


Figure 5-12. Cartographies du rapport $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ obtenues sur le fragment DC94 en Octobre 2012 et Juillet 2013 au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie, recalées sur l'image MEB du fragment. Ces données ont été traitées avec ImageJ.

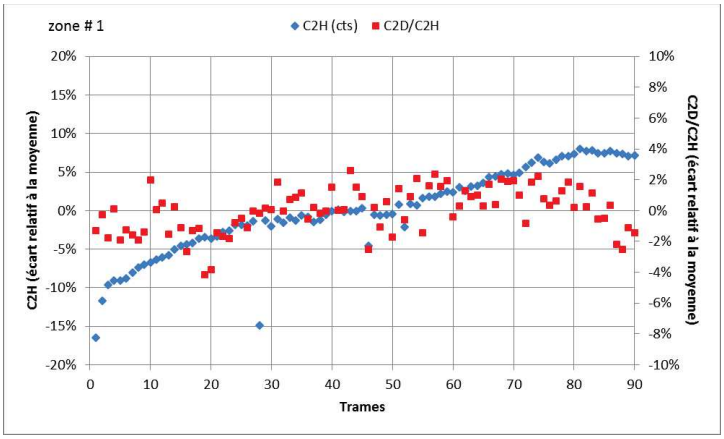


Figure 5-13. Evolutions du courant C_2H^- et du rapport isotopique C_2D^-/C_2H^- (en variations relatives) en fonction des trames. Cette acquisition a été faite en Juillet 2013 sur la zone#1 de DC94.

La Table 5-11 rassemble les résultats obtenus sur le fragment DC94, avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports C_2D^-/C_2H^-. Les rapports D/H corrigés du fractionnement instrumental avec leurs incertitudes associées (qui prennent en compte l'incertitude sur le rapport mesuré et l'incertitude sur l'IMF) pour les différentes zones du grain sont reportés dans cette table. La calibration du rapport C_2D^-/C_2H^- pour les données d'Octobre 2012 a été faite sur DonH8 (voir chapitre 4) et la calibration du rapport C_2D^-/C_2H^- pour les données de Juillet 2013 a été faite à partir de la calibration sur les standards de PS (voir chapitre

4). On constate sur la zone #1 (Table 5-11) le très bon accord entre ces deux sessions de mesures faites à plusieurs mois d'intervalle.

session	Images sur DC94	n	C_2H^- (c/s) ($\times 10^5$)	C_2D^- (c/s)	C_2D^-/C_2H^- ± 1σ/sqrt(n) ($\times 10^{-4}$)	D/H ± incertitude ($\times 10^{-4}$)	δD ± incertitude (‰)
Oct. 12	zone#1	10	1.5	95	6.38 ± 0.02	6.10 ± 0.04	2920 ± 30
Juil. 13	zone#1	90	1.2	75	6.26 ± 0.01	5.81 ± 0.05	2730 ± 80
Oct. 12	zone#2	65	1.5	60	3.86 ± 0.01	3.69 ± 0.02	1370 ± 10
Juil. 13	zone#3	80	1.2	65	5.43 ± 0.01	5.04 ± 0.04	2240 ± 90
Oct. 12	zone#4	48	1.9	130	6.70 ± 0.01	6.41 ± 0.04	3110 ± 20
Juil. 13	zone#5	80	1.6	80	4.93 ± 0.01	4.58 ± 0.04	1940 ± 20
Oct. 12	zone#6	11	1.6	115	7.49 ± 0.01	7.16 ± 0.05	3600 ± 30

Table 5-11. Résultats obtenus sur les six zones du fragment DC94 : nombre de trames n, courants C_2H^- et C_2D^- (en c/s) (moyenne sur les n trames), rapports C_2D^-/C_2H^- mesurés (moyenne sur les n trames) et incertitudes associées (écart-type/racine(n)), rapports D/H corrigés du fractionnement instrumental et incertitudes associées, et valeurs δD et incertitudes associées. Les données sur les zones #2, #4 et #6 ont été acquises en Octobre 2012 et les données sur les zones #1, #3 et #5 ont été acquises en Juillet 2013. L'acquisition en gris ne sera pas utilisée dans la suite.

À partir des résultats obtenus sur les zones #2, #4 et #6 ($Projet_{Oct12}$ D) et les zones #1, #3 et #5 ($Projet_{Juil13}$ D), on obtient le rapport D/H moyen, corrigé du fractionnement instrumental[20], sur le fragment DC94 :

$$(D/H)_{moyen} = (5.45 \pm 1.27) \times 10^{-4} \quad \rightarrow \quad (\delta D)_{moyen} \sim (2500 \pm 800)‰$$

On constate que la valeur obtenue avec les ions polyatomiques C_2D^-/C_2H^- est 2 fois plus faible que celle obtenue avec les ions D^-/H^- (δD ~ 5400 ± 2200 ‰). La valeur obtenue en ions monoatomiques était entachée d'une très grande incertitude liée à la calibration qui, lors de ces expériences, n'avait pu être faite précisément (voir chapitre 4). Grâce au travail effectué sur les standards, les rapports D/H déduits des mesures en ions polyatomiques sont significativement plus précis. Ce sont donc ces valeurs que nous conservons par la suite.

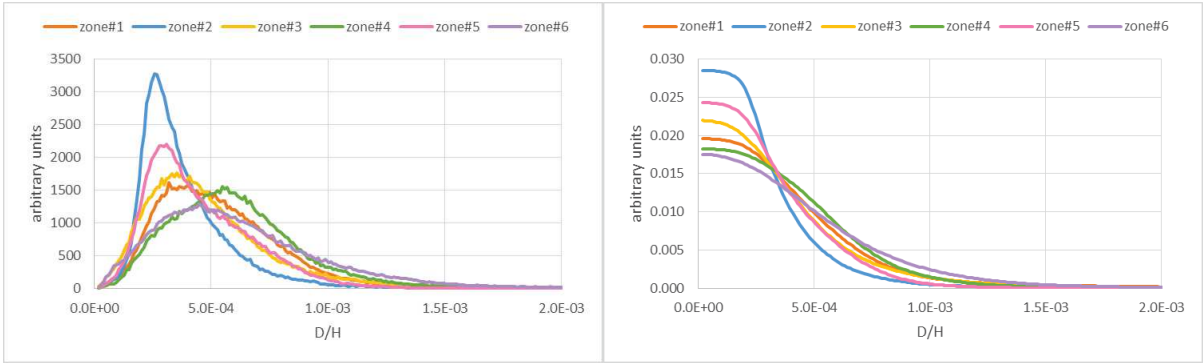


Figure 5-14. À gauche, distributions du rapport D/H sur toutes les zones du grain (sur les images lissées). À droite, distributions cumulatives du rapport D/H sur toutes les zones du grain (sur les mêmes images). Ces distributions sont normalisées telles que l'intégrale sous la distribution est égale à 1 et sont faites avec 256 pas (un pas de 1.08×10^{-5}).

[20] À partir de la calibration du rapport D/H faite en Octobre 2012 et en Juillet 2013 (voir chapitre 4).

Afin de caractériser l'hétérogénéité isotopique à l'intérieur d'une image (les variations locales), nous représentons sur la Figure 5-14 les distributions du rapport D/H sur les 6 zones du grain DC94. La valeur moyenne de chaque distribution pour chaque zone est indiquée dans la Table 5-12. Les valeurs indiquées en + et – sont déduites des valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de chaque distribution, elles caractérisent l'étendue de la distribution (les domaines de variation).

Images sur DC94	D/H ($\times 10^{-4}$)	δD (‰)
zone#1	$5.7^{+3.3}_{-3.2}$	2600^{+2100}_{-2100}
zone#2	$3.9^{+2.3}_{-1.9}$	1500^{+1500}_{-1200}
zone#3	$5.1^{+3.6}_{-3.1}$	2200^{+2300}_{-2000}
zone#4	$6.1^{+3.4}_{-3.4}$	2900^{+2200}_{-2200}
zone#5	$4.6^{+3.1}_{-2.6}$	1900^{+2000}_{-1600}
zone#6	$6.3^{+4.7}_{-4.1}$	3000^{+3000}_{-2600}

Table 5-12. Valeurs moyennes et valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de la distribution, obtenues à partir des distributions sur le rapport D/H pour chaque zone du grain.

Les distributions des rapports D/H sont différentes entre les 6 zones du grain. On notera par exemple que les zones #4 et #6 sont significativement plus riches en D que les autres. La distribution isotopique de l'hydrogène présente donc des hétérogénéités à grande échelle. Ce phénomène est visible si l'on compare les zones #1 et #5 de la Figure 5-12, la zone #1 présente une zone globalement enrichie en D alors que la zone #5 contient de vastes zones avec des rapports D/H nettement plus bas. Nous reviendrons sur cette observation en Partie 5.8 lorsque que nous distinguerons les composantes « Hot » et « Cold » de la MO principale de cette particule.

La distribution du rapport D/H sur l'ensemble du grain DC94 est représentée en Figure 5-15. La carte reconstituée[21] du rapport D/H du grain DC94 à partir des 6 images lissées est présentée en Figure 5-16.

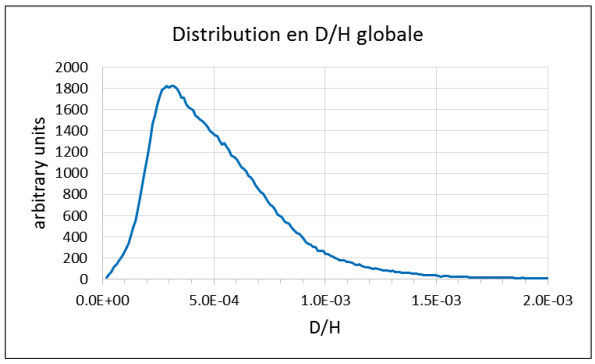


Figure 5-15. Distribution du rapport D/H sur l'ensemble du fragment DC94, obtenue en faisant la somme des distributions précédentes du rapport D/H sur toutes les zones du grain présentées en Figure 5-16. Le nombre de pas est de 256 (avec un pas de 1.08×10^{-5}).

[21] La carte reconstituée est obtenue en ajustant les 6 cartes de taille 50 × 50 μm^2 à l'aide du logiciel ImageJ.

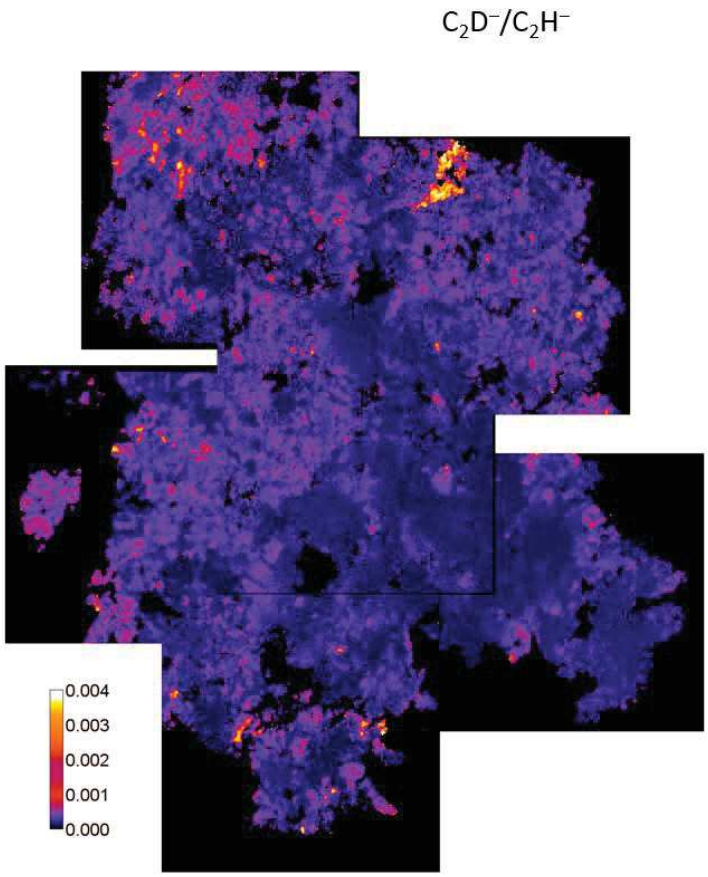


Figure 5-16. Reconstruction du rapport C_2D^-/C_2H^- sur le fragment DC94 avec les cartes des 6 zones lissées avec le kernel 3 par 3 pixels.

La valeur du rapport D/H global est obtenue comme la valeur moyenne de la distribution somme et les 10-90 sont obtenus comme les valeurs à 10% et 90% de la somme de la distribution somme. On obtient les résultats suivants :

$$(D/H)_{global} = (5.2^{+3.6}_{-3.1}) \times 10^{-4} \quad \rightarrow \quad (\delta D)_{global} \sim (2400^{+2300}_{-2000})‰$$

5.6. Mesures du rapport $^{15}N/^{14}N$

5.6.1. Mesures faites à l'IMPMC-MNHN

La Figure 5-17 et la Figure 5-18 rassemblent les images des rapports isotopiques $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ faites au NanoSIMS du MNHN en Avril 2012, sur les fragments DC65 et DC94, respectivement.

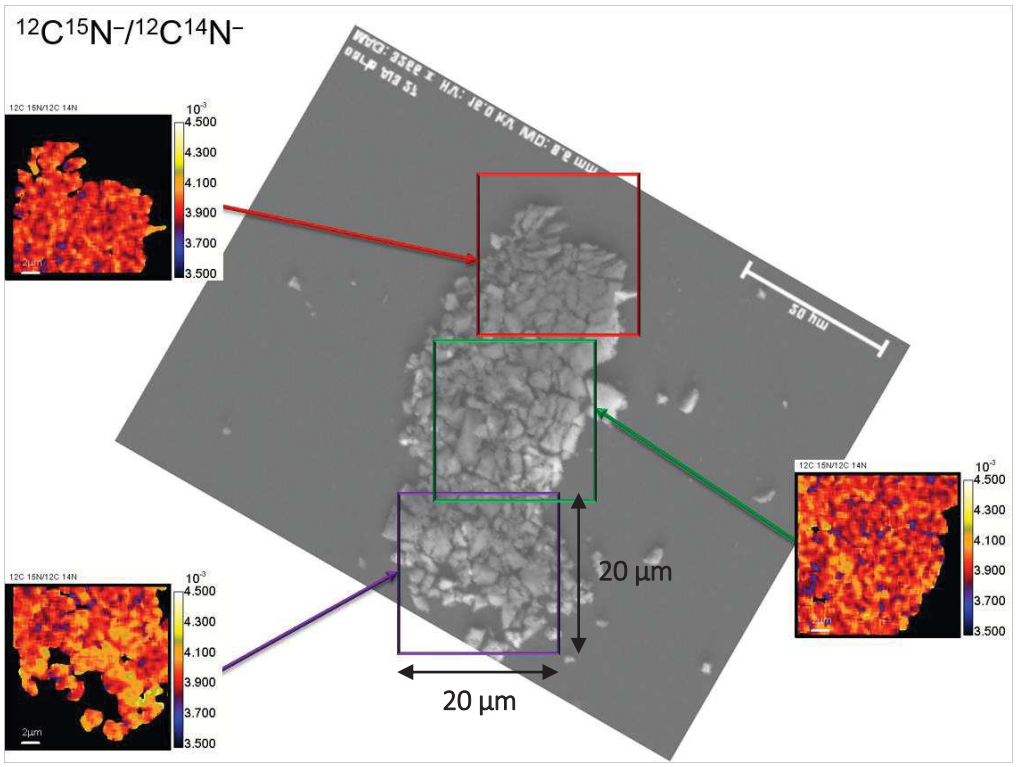


Figure 5-17. Cartographies NanoSIMS (IMPMC-MNHN) du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC65, recalées sur l'image MEB du fragment.

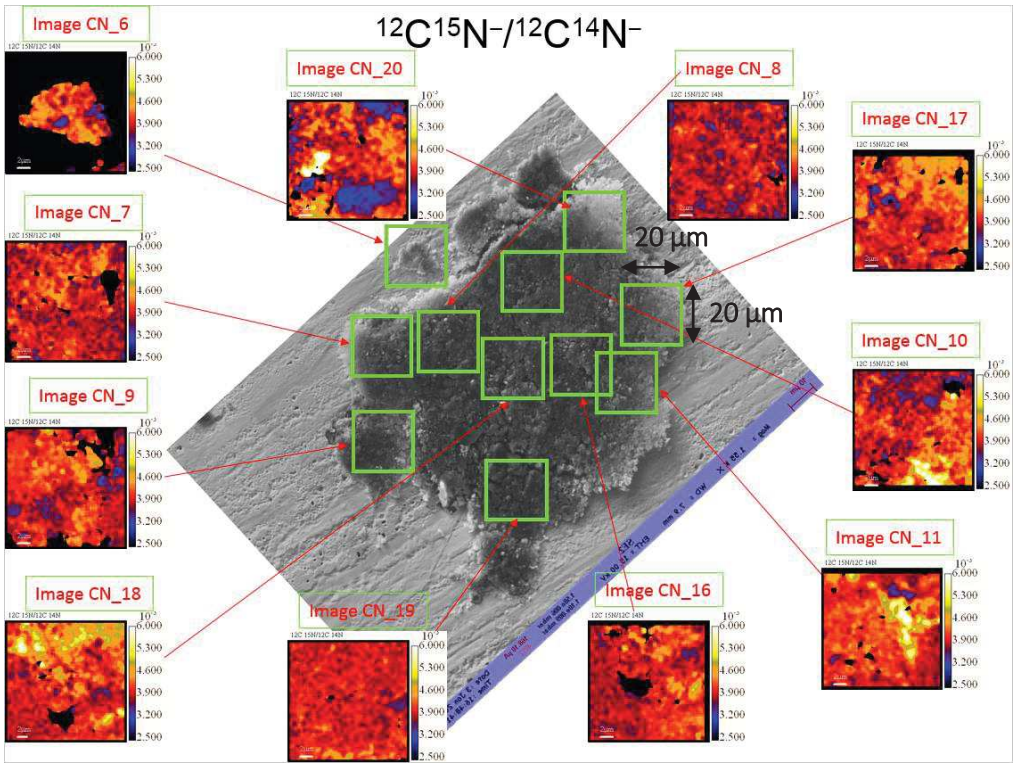


Figure 5-18. Cartographies NanoSIMS (MNHN) du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC65, recalées sur l'image MEB du fragment.

La Table 5-13 rassemble les résultats obtenus sur les deux fragments, avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ mesurés.

Images sur DC94	n	$^{12}C^{14}N^-$ (c/s) ($\times 10^5$)	$^{12}C^{15}N^-$ (c/s)	$C^{15}N^-/C^{14}N^-$ ± 1σ/sqrt(n) ($\times 10^{-3}$)	$^{15}N/^{14}N$ ± incertitude ($\times 10^{-3}$)	$\delta^{15}N$ ± incertitude (‰)
CN_6	25	1.5	610	4.125 ± 0.009	4.16 ± 0.05	130 ± 15
CN_7	25	1.6	610	3.964 ± 0.005	4.00 ± 0.04	85 ± 10
CN_8	25	1.6	610	3.864 ± 0.005	3.90 ± 0.04	60 ± 10
CN_9	40	1.9	770	4.060 ± 0.004	4.09 ± 0.04	115 ± 10
CN_10	25	1.4	580	4.097 ± 0.006	4.13 ± 0.05	125 ± 15
CN_11	60	1.7	700	4.204 ± 0.003	4.24 ± 0.05	155 ± 10
CN_16	35	1.8	730	4.000 ± 0.004	4.03 ± 0.04	95 ± 10
CN_17	35	1.8	740	4.163 ± 0.005	4.20 ± 0.05	140 ± 15
CN_18	31	1.9	800	4.144 ± 0.005	4.18 ± 0.05	135 ± 15
CN_19	30	1.9	750	3.978 ± 0.004	4.01 ± 0.04	90 ± 10
CN_20	30	1.8	710	3.883 ± 0.005	3.92 ± 0.04	65 ± 10
Images sur DC65	n	$^{12}C^{14}N^-$ (c/s) ($\times 10^5$)	$^{12}C^{15}N^-$ (c/s)	$C^{15}N^-/C^{14}N^-$ ± 1σ/sqrt(n) ($\times 10^{-3}$)	$^{15}N/^{14}N$ ± incertitude ($\times 10^{-3}$)	$\delta^{15}N$ ± incertitude (‰)
CN_13	33	5.2	2000	3.948 ± 0.003	3.98 ± 0.04	85 ± 10
CN_14	35	4.5	1800	3.959 ± 0.003	3.99 ± 0.04	85 ± 10
CN_15	35	5.5	2200	4.006 ± 0.003	4.04 ± 0.04	100 ± 10

Table 5-13. Résultats obtenus sur différentes zones des deux fragments DC94 et DC65 : nombre de trames n, courants H^- et D^- (en cps/s), rapports D^-/H^- mesurés et Er-D^-/H^-. Données traitées avec L'IMAGE.

Les taux de comptage en $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$ (en c/s) moyennés sur les ROIs sélectionnées sont égaux respectivement à 1.7×10^5 et 690 pour DC94 et à 5.1×10^5 et 2000 pour DC65. En utilisant la calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ correspondante faite en Avril 2012 (voir chapitre 4), on obtient le rapport $^{15}N/^{14}N$ moyen corrigé du fractionnement instrumental sur les deux fragments DC94 et DC65 : $^{15}N/^{14}N = 4.08 \pm 0.12 \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}N \sim 110 \pm 30$ ‰) et $^{15}N/^{14}N = 3.96 \pm 0.07 \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}N \sim 90 \pm 10$ ‰), respectivement. Les compositions isotopiques moyennes de l'azote sont légèrement supérieures à la valeur terrestre. Nous observons dans le grain DC94 de forts excès en ^{15}N (jusqu'à 960 ‰) sur des zones de quelques microns (« hotspots »). Nous n'observons pas de tels « hotspots » dans le grain DC65.

5.6.2. Mesures faites au LMI de l'Institut Curie (Orsay)

La Figure 5-19 rassemble les images des rapports isotopiques $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC94 au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012 et Juillet 2013. La Figure 5-20 montre l'évolution du courant CN^- (points bleus) et du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ (points rouges) sur la zone #1. On constate que les variations de ce rapport isotopique restent dans une fourchette de ± 1% tout au long de l'acquisition (sur les 160 trames).

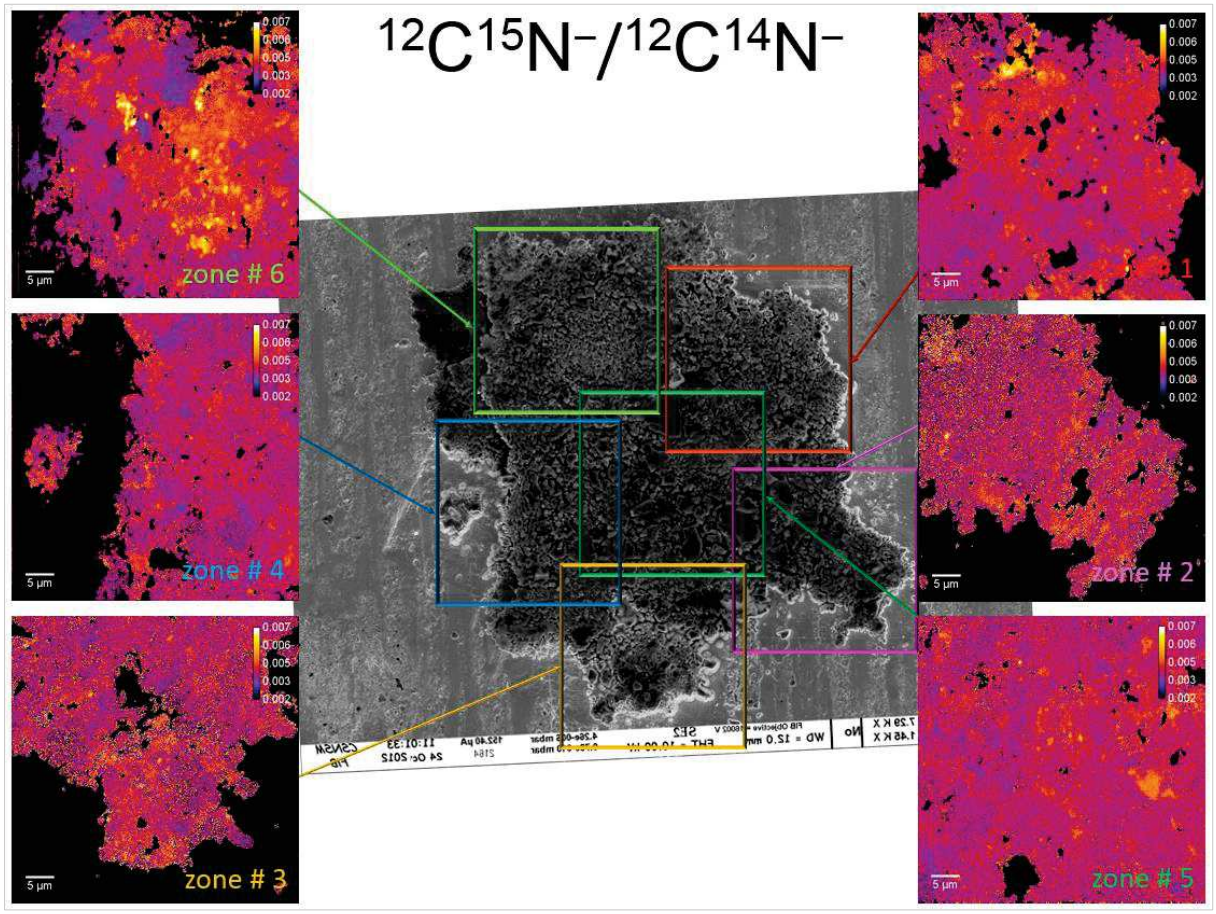


Figure 5-19. Cartographies du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC94 en Octobre 2012 et Juillet 2013 au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie, recalées sur l'image MEB du fragment. Ces données ont été traitées avec ImageJ.

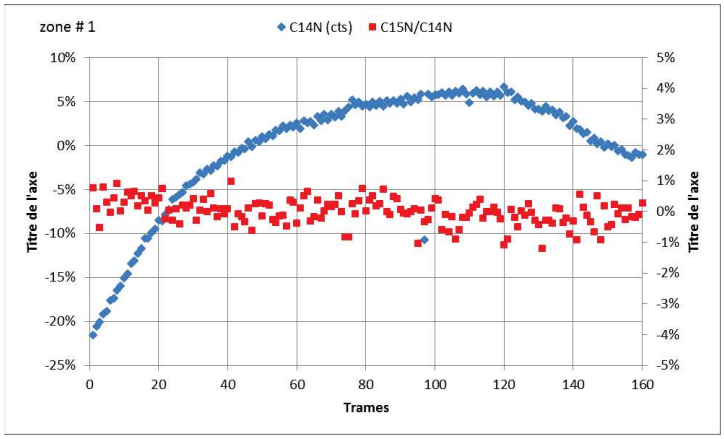


Figure 5-20. Evolutions du courant CN^- et du rapport isotopique $C^{15}N/C^{14}N$ (en variations relatives) en fonction des trames. Cette acquisition a été faite en Juillet 2013 sur la zone#1 de DC94.

La Table 5-14 rassemble les résultats obtenus sur le fragment DC94, avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés. Les rapports $^{15}N/^{14}N$ corrigés du fractionnement instrumental avec leurs erreurs associées pour les différentes zones du grain sont reportés dans cette table. On constate sur les zones #4 et #6 le bon accord entre ces deux sessions de mesures faites à plusieurs mois d'intervalle.

session	Images sur DC94	n	$C^{14}N^-$ (c/s) ($\times 10^5$)	$C^{15}N^-$ (c/s) ($\times 10^3$)	$C^{15}N^-/C^{14}N^-$ ± 1σ/sqrt(n) ($\times 10^{-3}$)	$^{15}N/^{14}N$ ± incertitude ($\times 10^{-3}$)	$\delta^{15}N$ ± incertitude (‰)
Juil. 13	zone#1	160	2.7	1070	3.946 ± 0.001	3.96 ± 0.02	77 ± 1
Oct. 12	zone#2	30	1.5	610	3.950 ± 0.005	4.00 ± 0.01	89 ± 2
Oct. 12	zone#3	30	1.8	705	3.883 ± 0.003	3.93 ± 0.01	71 ± 2
Oct. 12	zone#4	22	2.5	960	3.766 ± 0.002	3.81 ± 0.01	37 ± 2
Juil. 13	zone#4	120	2.7	1030	3.815 ± 0.001	3.83 ± 0.02	41 ± 1
Juil. 13	zone#5	120	2.7	1060	3.881 ± 0.001	3.89 ± 0.02	59 ± 1
Oct. 12	zone#6	30	2.7	1055	3.941 ± 0.002	3.99 ± 0.01	85 ± 2
Juil. 13	zone#6	160	2.3	945	4.051 ± 0.001	4.07 ± 0.02	106 ± 1

Table 5-14. Résultats obtenus sur les six zones du fragment DC94 : nombre de trames n, courants $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$ (en c/s) (moyenne sur les n trames), rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés (moyenne sur les n trames) et incertitudes associées (écart-type/racine(n)), rapports $^{15}N/^{14}N$ corrigés du fractionnement instrumental et incertitudes associées, et valeurs $\delta^{15}N$ et incertitudes associées. Les données sur les zones #2 et #3 ont été acquises en Octobre 2012 et les données sur les zones #1, #4, #5 et #6 ont été acquises en Juillet 2013. Les acquisitions en gris ne seront pas utilisées dans la suite.

À partir des résultats obtenus sur les zones #2 et #3 ($Projet_{Oct12}$ ^{15}N) et les zones #1, #4, #5 et #6 ($Projet_{Juil13}$ ^{15}N), on obtient le rapport $^{15}N/^{14}N$ moyen, corrigé du fractionnement instrumental[22], sur le fragment DC94 :

$$(^{15}N/^{14}N)_{moyen} = (3.95 \pm 0.08) \times 10^{-3} \quad \rightarrow \quad (\delta^{15}N)_{moyen} \sim (75 \pm 20)‰$$

Les UCAMMs DC65 et DC94 ont donc des compositions isotopiques en azote similaires. Nous représentons sur la Figure 5-21 les distributions du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur les 6 zones du grain DC94. Ces distributions caractérisent la variation du rapport $^{15}N/^{14}N$ dans chaque image. La valeur moyenne de chaque distribution pour chaque zone est indiquée dans la Table 5-15. Les valeurs indiquées en + et – sont déduites des valeurs à 10% et 90% de la somme de chaque distribution, elles caractérisent l'étendue de la distribution.

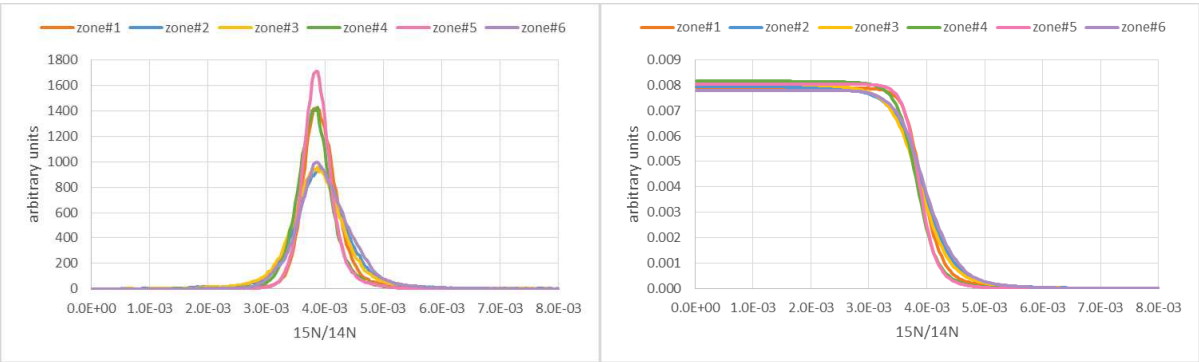


Figure 5-21. À gauche, distributions du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur toutes les zones du grain (sur les images lissées). À droite, distributions cumulatives du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur toutes les zones du grain (sur les mêmes images). Ces distributions sont normalisées telles que l'intégrale sous la distribution est égale à 1 et sont faites avec 256 pas (un pas de 3.13×10^{-5}).

[22] À partir de la calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ faite en Octobre 2012 et en Juillet 2013 (voir chapitre 4).

Images DC94	$^{15}N/^{14}N$ ($\times 10^{-3}$)	$\delta^{15}N$ (‰)
zone#1	$3.97^{+0.37}_{-0.41}$	80^{+100}_{-110}
zone#2	$3.95^{+0.58}_{-0.64}$	80^{+160}_{-170}
zone#3	$3.90^{+0.57}_{-0.62}$	60^{+155}_{-170}
zone#4	$3.85^{+0.37}_{-0.45}$	50^{+100}_{-120}
zone#5	$3.90^{+0.32}_{-0.37}$	60^{+90}_{-100}
zone#6	$4.02^{+0.57}_{-0.62}$	100^{+160}_{-170}

Table 5-15. Valeurs moyennes et valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de la distribution, obtenues à partir des distributions sur le rapport $^{15}N/^{14}N$ pour chaque zone du grain.

On remarque que les distributions sont semblables entre les 6 zones du grain. Certaines zones présentent pourtant une distribution plus large. Cet effet est visible sur les zones 2, 3 et 6 (voir Figure 5-21 à gauche) et sur les valeurs à 10% et 90% de la Table 5-15. Cet élargissement est très probablement associé à une plus faible statistique de comptage sur ces trois zones. À la précision des mesures, la distribution isotopique de l'azote est homogène lorsqu'elle se trouve moyennée sur des zones de plusieurs dizaines de microns.

La distribution du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur l'ensemble du grain DC94 est représentée en Figure 5-22. La carte reconstituée du rapport $^{15}N/^{14}N$ du grain DC94 à partir des 6 images lissées est présentée en Figure 5-23.

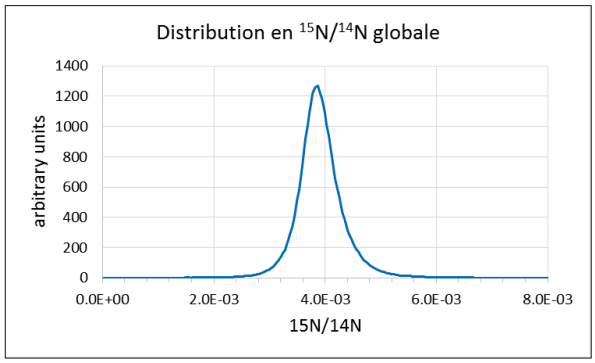


Figure 5-22. Distribution du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur l'ensemble du fragment DC94, obtenue en faisant la somme des distributions précédentes du rapport D/H sur toutes les zones du grain présentées en Figure 5-23. Le nombre de pas est de 256 (avec un pas de 3.13×10^{-5}).

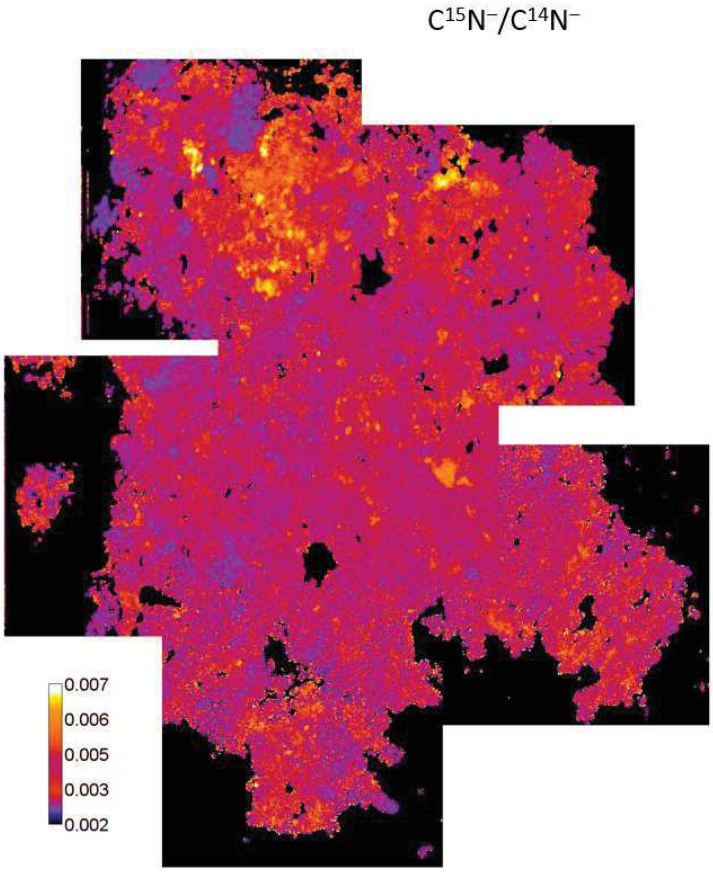


Figure 5-23. Reconstruction du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ sur le fragment DC94 avec les cartes des 6 zones lissées (avec le kernel 3 × 3 pixels).

La valeur du rapport $^{15}N/^{14}N$ et ses valeurs à 10% et 90% sur l'ensemble de la particule sont :

$$(^{15}\mathrm{N}/^{14}\mathrm{N})_{\mathrm{global}} = (3.9^{+0.49}_{-0.48}) \times 10^{-3} \quad \rightarrow \quad (\delta^{15}\mathrm{N})_{\mathrm{global}} = (67^{+134}_{-131})‰$$

5.7. Mesures des rapports élémentaires N/C et H/C

5.7.1. Mesures faites à l'IMPMC-MNHN (Paris)

La Table 5-16 rassemble les résultats obtenus sur les deux fragments, avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ mesurés. À partir de la calibration du rapport N/C indiquée au chapitre 4 (IMF = 9.6 ± 0.9), on obtient le rapport N/C moyen, corrigé du fractionnement instrumental, sur les deux fragments DC94 et DC65 : N/C = 0.05 ± 0.01 et N/C = 0.12 ± 0.02, respectivement. Les barres d'erreur prennent en compte l'intervalle de confiance obtenu à partir des deux courbes de calibration : une simple régression linéaire sur les valeurs CN/C_2 mesurées sur les standards et une en forçant la calibration à passer par l'origine).

Images sur DC94	n	C_2^- (c/s) ($\times 10^5$)	$C^{14}N^-$ (c/s) ($\times 10^5$)	$C^{14}N^-/C_2^-$	Er- $C^{14}N^-/C_2^-$ ($\times 10^{-5}$)	N/C ± incertitude
CN_6	25	3.5	1.5	0.430	7.7	0.045 ± 0.004
CN_7	25	3.4	1.6	0.454	4.6	0.047 ± 0.005
CN_8	25	3.9	1.6	0.404	3.6	0.042 ± 0.004
CN_9	40	3.8	1.9	0.493	4.0	0.051 ± 0.005
CN_10	25	3.6	1.4	0.390	4.6	0.041 ± 0.004
CN_11	60	3.5	1.7	0.476	2.7	0.050 ± 0.005
CN_16	35	4.0	1.8	0.463	3.6	0.048 ± 0.005
CN_17	35	3.9	1.8	0.455	3.9	0.047 ± 0.005
CN_18	31	3.7	1.9	0.525	4.6	0.055 ± 0.005
CN_19	30	4.4	1.9	0.434	3.1	0.045 ± 0.004
CN_20	30	3.7	1.8	0.495	4.5	0.052 ± 0.005
Images sur DC65	n	C_2^- (c/s) ($\times 10^5$)	$C^{14}N^-$ (c/s) ($\times 10^5$)	$C^{14}N^-/C_2^-$	Er- $C^{14}N^-/C_2^-$ ($\times 10^{-5}$)	N/C ± incertitude
CN_13	33	4.6	5.2	1.13	7.3	0.12 ± 0.01
CN_14	35	4.7	4.5	0.97	5.5	0.10 ± 0.01
CN_15	35	5.1	5.5	1.07	6.2	0.11 ± 0.01

Table 5-16. Résultats obtenus sur différentes zones des deux fragments DC94 et DC65 : nombre de trames n, courants C_2^- et $C^{14}N^-$ (en c/s), rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ mesurés, incertitude sur les rapports mesurés (Er-$C^{14}N^-/C_2^-$), et rapports N/C corrigés du fractionnement isotopique et incertitudes associées. Données traitées avec L'IMAGE.

5.7.2. Mesures faites au LMI-Institut Curie (Orsay)

Les mesures sur les standards présentant des N/C et C/H variables n'ont pu voir lieu qu'en Mars 2015. Mais les cartes acquises en Mars 2015 sur les zones #5, #3 et #6 permettent de normaliser les données réalisées en Juillet 2013 avec celles-ci calibrées en Mars 2015. En effet, on peut identifier plusieurs régions homogènes sur les cartes et déterminer le coefficient correspondant au rapport $(CH/C_2)_{2015}/(CH/C_2)_{2013}$. On procède de même pour le rapport CN/C_2.

La Figure 5-24 montre les images élémentaires des ions CH^-, C_2^-, C_2H^- et CN^- sur une zone du fragment DC94, acquises en Mars 2015, à partir desquelles les coefficients de normalisation sont calculés. La Figure 5-25 montre la comparaison entre l'image C_2 (25 × 25 µm^2) acquise en Mars 2015 et l'image C_2 (50 × 50 µm^2) acquise en Juillet 2013. En comparant les zones moyennes et les 2 grains homogènes sur la zone#5 faite en Juillet 2013 celle faite en Mars 2015, on obtient des rapports CH/C_2 et CN/C_2 similaires pour ces deux séries de mesures à 30%. Les coefficients de normalisation ainsi obtenus sont les suivants : pour le rapport H/C, f = 0.70 ± 0.04 (2σ) (précision 5%) et pour le rapport N/C, f = 1.39 ± 0.21 (2σ) (précision 15%). Les barres d'erreur associées tiennent compte de la variabilité selon les phases mesurées.

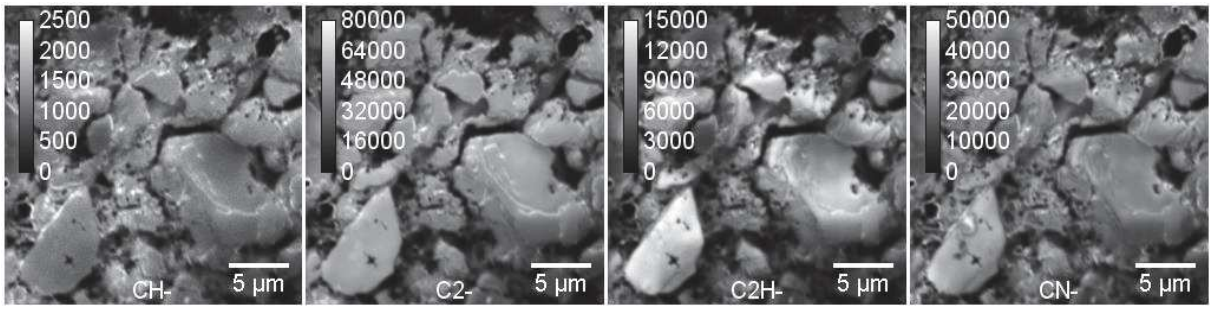


Figure 5-24. Images ioniques des ions CH^-, C_2^-, C_2H^- et CN^- sur une zone du fragment DC94, acquises en Mars 2015.

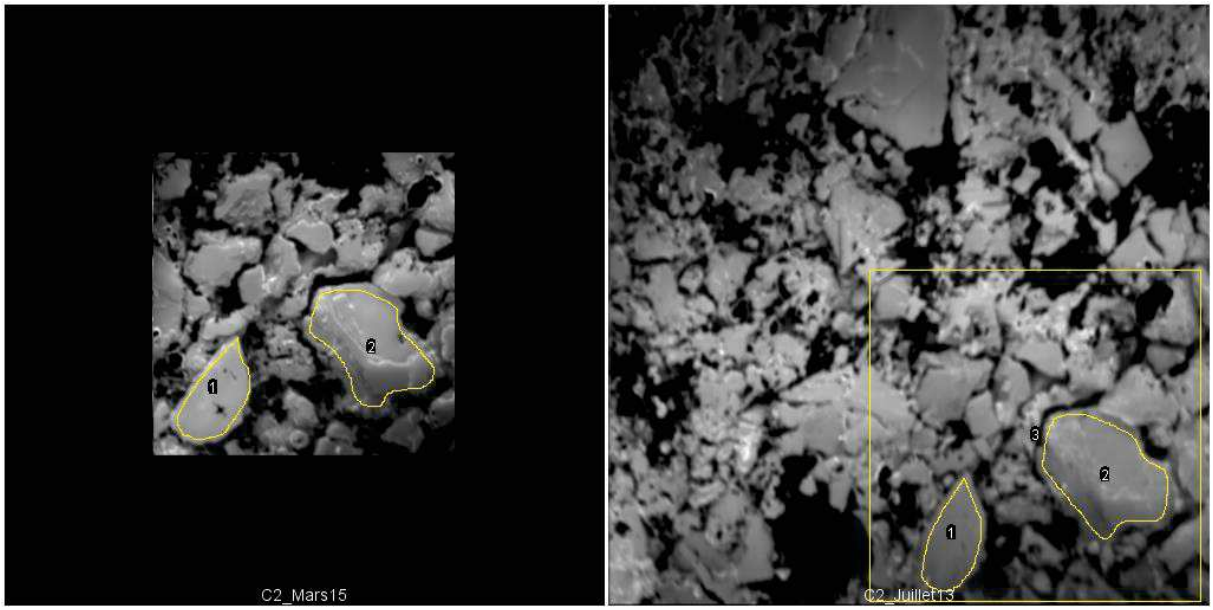


Figure 5-25. Comparaison de deux sessions : à gauche, image C_2^- (25 × 25 µm²) acquise en Mars 2015, à gauche ; à droite, Image C_2^- (50 × 50 µm²) sur la zone#5 acquise en Juillet 2013, à droite.

Nous avons vu précédemment (voir chapitre 4) que la mesure des rapports élémentaires était particulièrement sensible à la mise à l'équilibre des courants secondaires. La Figure 5-26 montre l'évolution des rapports élémentaires C_2^-/CH^- et CN^-/C_2^- sur une zone imagée de taille 25 × 25 µm² (avec une résolution de 256 × 256 pixels). On constate qu'après une phase transitoire de 50 trames, les rapports élémentaires restent stables (à quelques % près).

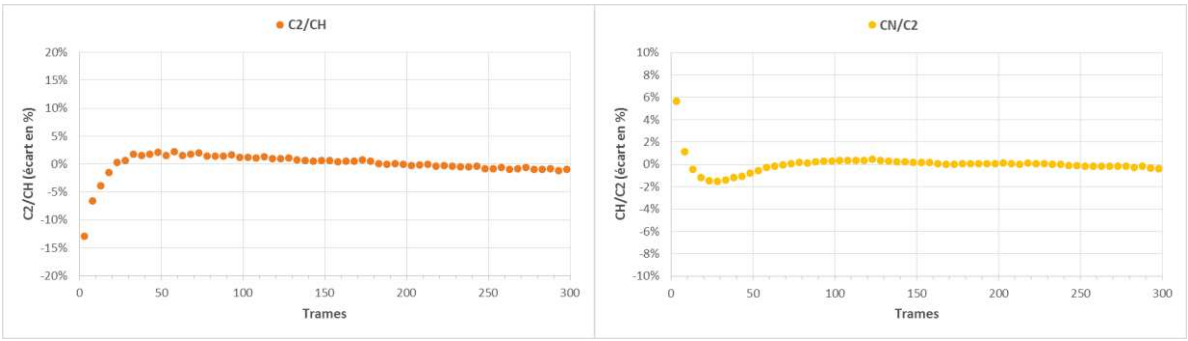


Figure 5-26. Evolution des rapports élémentaires CH^-/C_2^- (à gauche) et CN^-/C_2^- (à droite) des analyses faites sur une zone imagée (25 × 25 µm² ; 256 × 256 pixels). Moyenne toutes les 5 trames.

La Figure 5-27 et la Figure 5-28 rassemblent les images NanoSIMS (LMI-Institut Curie) des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et C_2^-/CH^- sur quatre zones du fragment DC94.

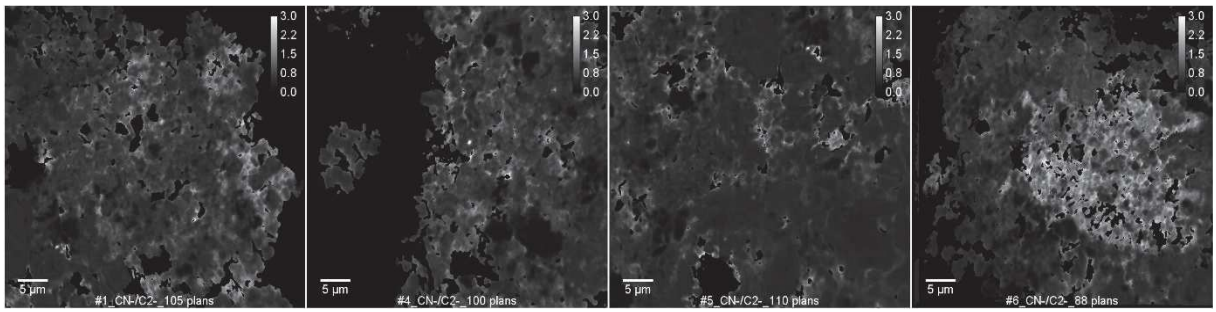


Figure 5-27. Images rapports CN^-/C_2^- sur 4 zones (#1, #4, #5 et #6) du fragment DC94. Masque sur l'espèce C_2.

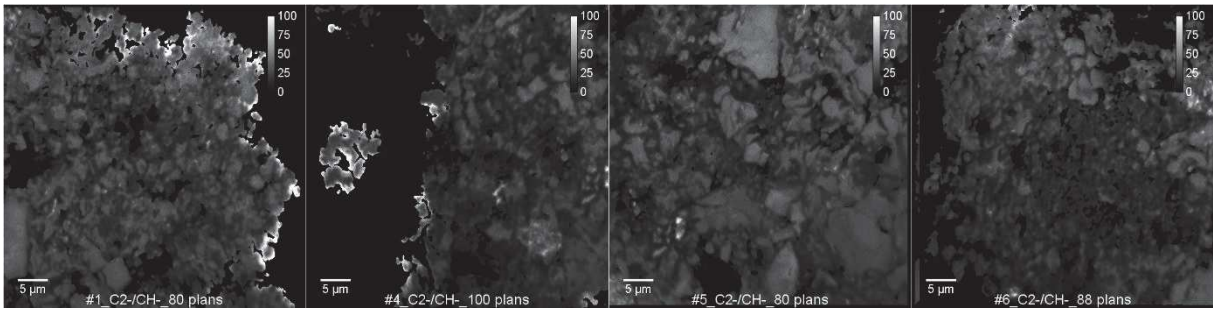


Figure 5-28. Images rapports C_2^-/CH^- sur 4 zones (#1, #4, #5 et #6) du fragment DC94. Masque sur l'espèce C_2.

La Table 5-17 rassemble les résultats obtenus sur le fragment DC94 en Juillet 2013 ($Projet_{Juil13}$ D et $Projet_{Juil13}$ ^{15}N), avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ et C_2^-/CH^- mesurés. Les rapports CN/C_2 et C_2/CH corrigés du fractionnement instrumental avec leurs erreurs associées pour les différentes zones du grain sont également reportés dans cette table.

Projet utilisé	Images sur DC94	n	CH^- (c/s) ($\times 10^4$)	C_2^- (c/s) ($\times 10^5$)	$C_2^-/CH^- \pm 1\sigma/sqrt(n)$	C/H ± incertitude
$Projet_{Juil13}$ D	zone#1	80	2.2	5.2	22.80 ± 0.01	1.83 ± 0.45
$Projet_{Juil13}$ D	zone#3	80	2.2	5.5	24.45 ± 0.01	1.96 ± 0.48
$Projet_{Juil13}$ ^{15}N	zone#4	100	2.9	5.1	17.71 ± 0.03	1.42 ± 0.35
$Projet_{Juil13}$ D	zone#5	80	2.9	6.4	21.75 ± 0.01	1.74 ± 0.43
$Projet_{Juil13}$ ^{15}N	zone#6	88	1.8	3.5	19.32 ± 0.02	1.55 ± 0.38
Projet utilisé	**Images sur DC94**	**n**	**C_2^- (c/s) ($\times 10^5$)**	**CN^- (c/s) ($\times 10^5$)**	**$CN^-/C_2^- \pm 1\sigma/sqrt(n)$ ($\times 10^{-2}$)**	**N/C ± incertitude**
$Projet_{Juil13}$ ^{15}N	zone#1	105	4.8	2.8	58.6 ± 0.04	0.10 ± 0.04
$Projet_{Juil13}$ ^{15}N	zone#4	100	5.1	2.8	54.3 ± 0.05	0.09 ± 0.03
$Projet_{Juil13}$ ^{15}N	zone#5	110	5.8	2.8	47.9 ± 0.03	0.08 ± 0.03
$Projet_{Juil13}$ ^{15}N	zone#6	88	3.5	2.3	66.8 ± 0.03	0.12 ± 0.04

Table 5-17. Résultats obtenus sur différentes zones du fragment DC94 : nombre de trames n, courants CH^-, C_2^- et CN^- (en c/s) (moyenne sur les n trames), rapports C_2^-/CH^- et CN^-/C_2^- mesurés (moyenne sur les n trames) et incertitudes associées (écart-type/racine(n)), rapports C/H et N/C corrigés du fractionnement instrumental et incertitudes associées. Données acquises en Juillet 2013. Données traitées avec ImageJ. ROI = contour géométrique du grain zone par zone.

À partir des résultats obtenus sur les zones #1, #3, #4, #5 et #6 du fragment DC94, on obtient le rapport C/H moyen corrigé du fractionnement instrumental et du coefficient de normalisation : C/H = 1.7 ± 0.4 (2 σ), soit une incertitude relative d'environ 25%. À partir des résultats obtenus sur les zones #1, #4, #5 et #6 du fragment DC94, on obtient le rapport N/C moyen corrigé du fractionnement instrumental et du coefficient de normalisation : N/C = 0.10 ± 0.03 (2σ), soit une incertitude relative d'environ 35%.

Sur la Figure 5-29 sont représentées les distributions globales des rapports C/H et N/C sur le fragment DC94.

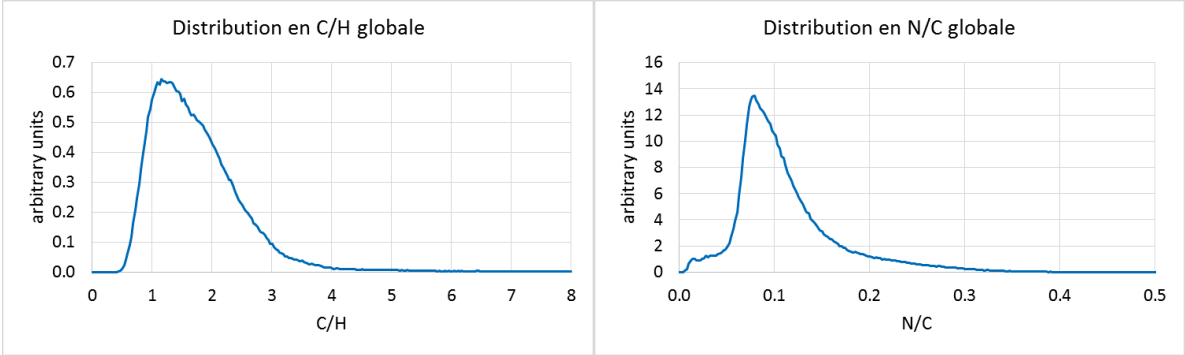


Figure 5-29. Distributions globales des rapports C/H et N/C sur le fragment DC94.

On obtient sur l'ensemble de la particule les valeurs des rapports C/H et N/C ainsi que les valeurs à 10% et 90% associées :

$$(C/H)_{global} = 1.77^{+0.93}_{-0.83} \quad \text{et} \quad (N/C)_{global} = 0.11^{+0.07}_{-0.05}$$

En tenant compte des données de la Table 5-17, on en déduit un C/H moyen de 1.7 ± 0.4 (2σ) et un N/C moyen de 0.10 ± 0.03 (2σ). La valeur moyenne du rapport N/C est compatible avec la mesure réalisée à la microsonde électronique (voir chapitre 2). La valeur moyenne du rapport C/H est significativement plus faible que celles obtenues sur deux autres UCAMMs (DC19 et DC119). Dans (Duprat et al. 2010), les valeurs de C/H sont comprises entre 2 et 6.

Les mesures en IR indiquent que la MO des UCAMMs présente une très faible proportion d'aliphatiques (voir chapitre 2 et (Dartois et al. 2013)). Cette observation est en accord avec des rapports C/H élevés. Si les rapports C/H sont effectivement en moyenne de l'ordre de 1.7, cela placerait une contrainte assez forte sur la structure de la MO, qui ne devrait alors être constituée que de groupements comprenant un nombre limité de cycles aromatiques. À titre d'exemple, le coronène, constitué de 7 noyaux benzéniques accolés, a un C/H de 2. Il serait intéressant de mener une étude comparative SIMS avec des matériaux standards de C/H élevé incluant des phases minérales afin de mieux contraindre les mesures des rapports C/H par cette technique (voir section perspectives).

5.8. Corrélations D/H, $^{15}N/^{14}N$, H/C et N/C sur le fragment DC94

L'objectif de cette partie est de rechercher les corrélations spatiales entre les compositions élémentaires et isotopiques sur le fragment DC94. La composition « global » désigne la composition globale de l'échantillon et sa composition « main » désigne la composition principale de l'échantillon obtenue en analysant les images isotopiques. La Figure 5-30 présente en parallèle les cartographies des rapports C_2D^-/C_2H^- et $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ sur le fragment DC94.

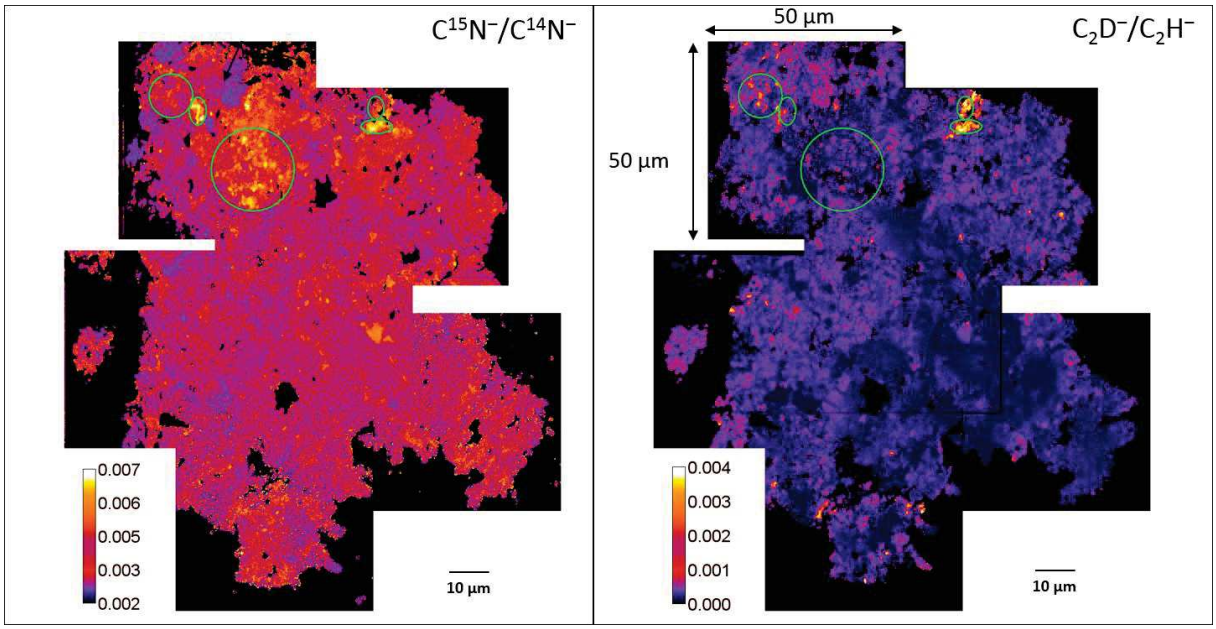


Figure 5-30. Cartographies des rapports C_2D^-/C_2H^- et $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ sur le fragment DC94. Entourées en vert, sont quelques régions caractéristiques pour identifier les différentes phases de matière organique (MO) présentes dans le grain (voir plus loin).

5.8.1. La composante principale

À partir de la cartographie des images isotopiques présentées en Figure 5-30, nous avons recherché des corrélations spatiales entre les rapports isotopiques D/H et $^{15}N/^{14}N$. Le plot en Figure 5-31 montre les valeurs $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs δD (en pour mille). Cette figure de corrélation a été obtenue en définissant une grille de 4096 ROIs de taille 8 × 8 pixels (soit 0.78 × 0.78 µm²) sur les images directes pour les 6 zones analysées sur le grain. On a ainsi reporté sur cette figure les valeurs δD et $\delta^{15}N$ pour chaque ROI.

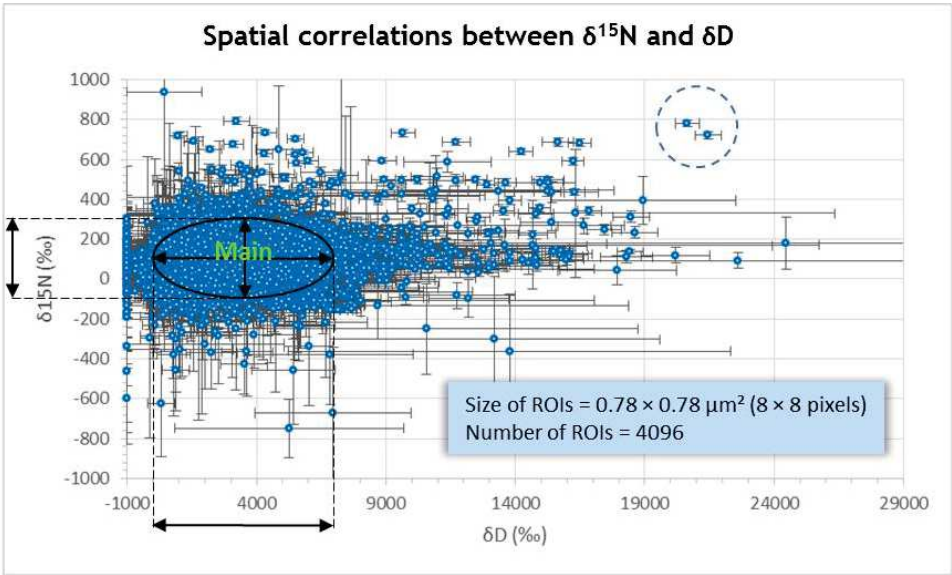


Figure 5-31. Diagramme de corrélation $\delta^{15}N$ en fonction de δD (en pour mille). Chaque point correspond à une ROI de taille 8 × 8 pixels sur le grain. Le nombre total de ROIs définies sur l'ensemble du grain est de 4096.

La Figure 5-31 montre un résultat marquant : la composante principale de la MO de cette UCAMM ne présente pas de corrélation claire entre les excès en D et ceux en ^{15}N. Cette composante principale représente environ 90% de la surface du grain. Dans cette composante principale, les rapports D/H (ou les valeurs δD) présentent de fortes variations (jusqu'à environ 8 fois la valeur SMOW), alors que les rapports $^{15}N/^{14}N$ (ou les valeurs $\delta^{15}N$) présentent des variations modérées comprises entre −40‰ et 160‰. Une ROI représentative de la composante principale (« Main ») sur la zone#1 est illustrée sur la Figure 5-32. Les distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C associées à cette ROI sont présentées en Figure 5-33 et les moyennes et 10%-90% de ces distributions sont rassemblées dans la Table 5-18.

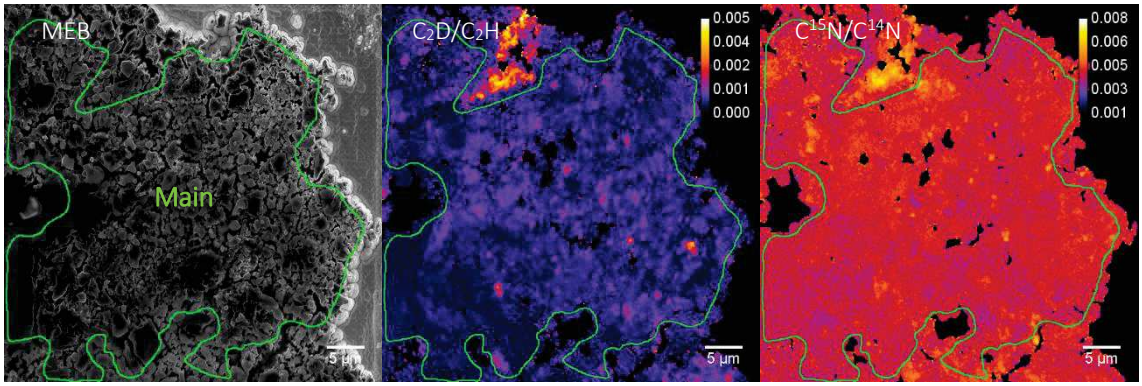


Figure 5-32. De gauche à droite : image MEB, image du rapport C_2D^-/C_2H^- et image du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, de la zone #1. ROI choisie arbitrairement choisie sur la zone#1 pour représenter la composante principale (ou Main) du grain.

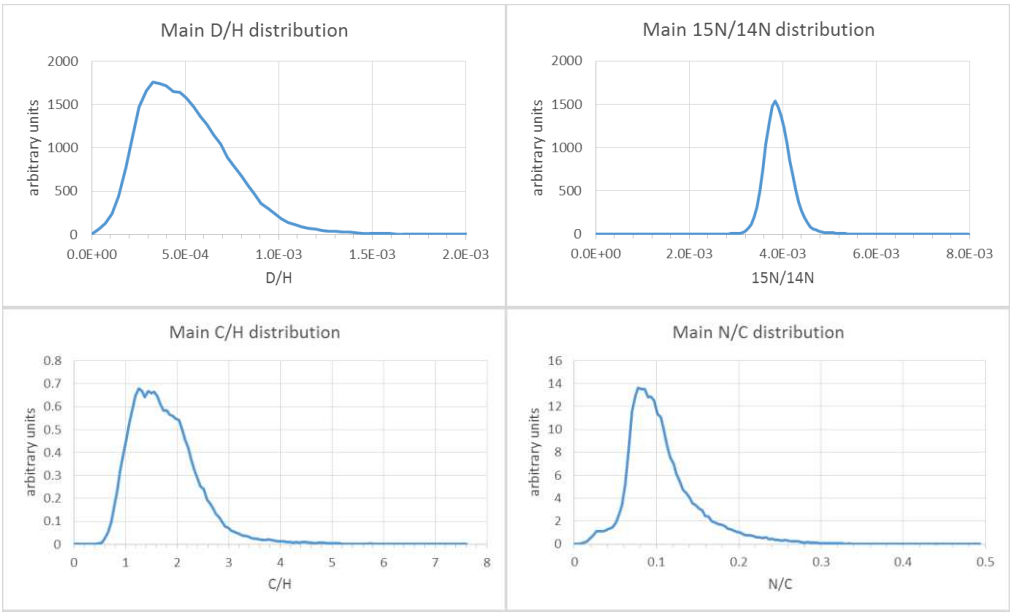


Figure 5-33. Distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C sur une ROI de la composante principale (« main »). Ces distributions sont faites avec 128 pas : pas (D/H) : 3.62×10^{-5} ; pas ($^{15}N/^{14}N$) : 6.28×10^{-5} ; pas (C/H) : 5.99×10^{-2} ; pas (N/C) : 3.89×10^{-3}.

Main	D/H	δD (‰)	$^{15}N/^{14}N$	$\delta^{15}N$ (‰)	C/H	N/C
Moyenne	5.3E-04	2 400	3.9E-03	73	1.8	0.11
10%	2.2E-04	400	3.5E-03	-42	1.0	0.06
90%	8.0E-04	4 100	4.3E-03	164	2.5	0.16

Table 5-18. Valeurs moyennes et 10%-90% associées aux distributions présentées en Figure 5-33.

Les composants « Hot Main » et « Cold Main » de la composante principale :

En analysant plus finement cette composante principale (« Main »), il est possible de distinguer sur les images MEB deux phases : l'une a une texture granulaire avec des tailles typiques entre 2 et 3 µm et l'autre a une texture avec des tailles typiques plus grandes (entre 5 et 10 µm) qui peuvent s'apparenter à des plaquettes. Ces structures en plaquettes sont visibles sur l'image MEB à gauche de la Figure 5-34 (voir aussi Figure 2.20 au chapitre 2). On peut voir sur la Figure 5-34 que la composante « Cold Main » est globalement associée à un rapport D/H plus faible et un rapport $^{15}N/^{14}N$ légèrement plus faible que la composante « Hot Main ». La composante « Hot Main » représente environ 50% de la surface du grain. La composante « Cold Main » représente environ 30-40% de la surface du grain. Le reste étant occupé par les composantes secondaires décrites plus loin. Les deux ROIs en vert sur la Figure 5-35 représentent ces deux composantes.

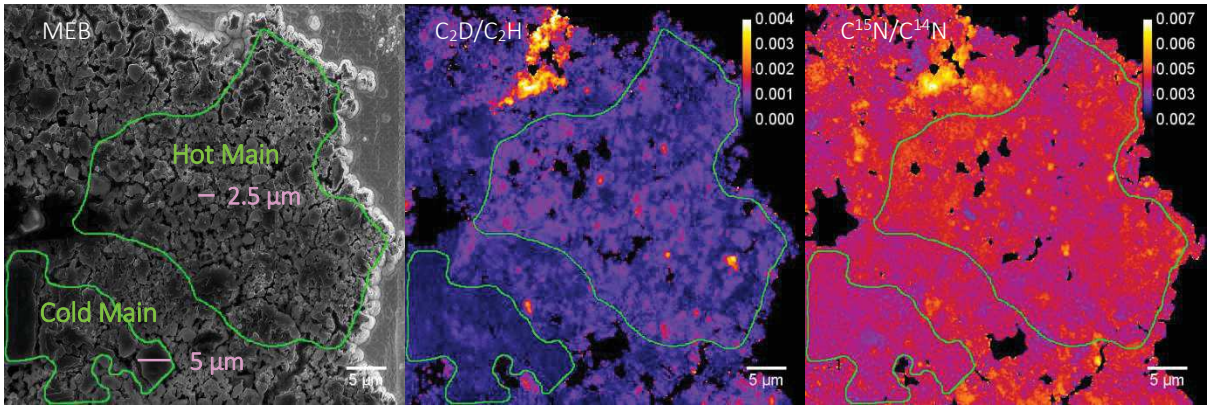


Figure 5-34. De gauche à droite : image MEB, image du rapport C_2D^-/C_2H^- et image du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, de la zone #1. On peut identifier les deux composantes « Hot Main » et « Cold Main » (les régions significatives de chaque composante sont représentées en vert).

Les distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C associées aux composantes « Hot Main » et « Cold Main » sont présentées en Figure 5-35 et Figure 5-36. Les valeurs moyennes et les valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de ces distributions sont rassemblées dans la Table 5-19. Ces distributions confirment que la première composante (« Hot Main ») a une valeur δD moyenne plus élevée et une valeur $\delta^{15}N$ moyenne légèrement plus élevée que la seconde (« Cold Main »). Les distributions des rapports D/H sont plus étalées dans la composante « Hot Main » que dans la composante « Cold Main ». Les rapports $^{15}N/^{14}N$ suivent la même tendance que les rapports D/H, mais avec une plage variation plus faible. Le rapport H/C est sensiblement le même entre le « Hot Main » et le « Cold Main ». Le rapport N/C du « Hot Main » est, en moyenne, légèrement supérieur à celui du « Cold Main » et possède une gamme de variation plus large. Il est possible que la composante « Hot Main » résulte d'un mélange à fine échelle entre la composante « Cold Main » et un composant de rapport D/H très élevé. Les zones les plus riches en D de la composante « Hot Main » peuvent nous renseigner sur l'identité de ce composant (voir la discussion sur OM1 dans le chapitre 6). Globalement, la MO de cette UCAMM semble résulter d'un mélange des deux composantes « Hot Main » et « Cold Main ».

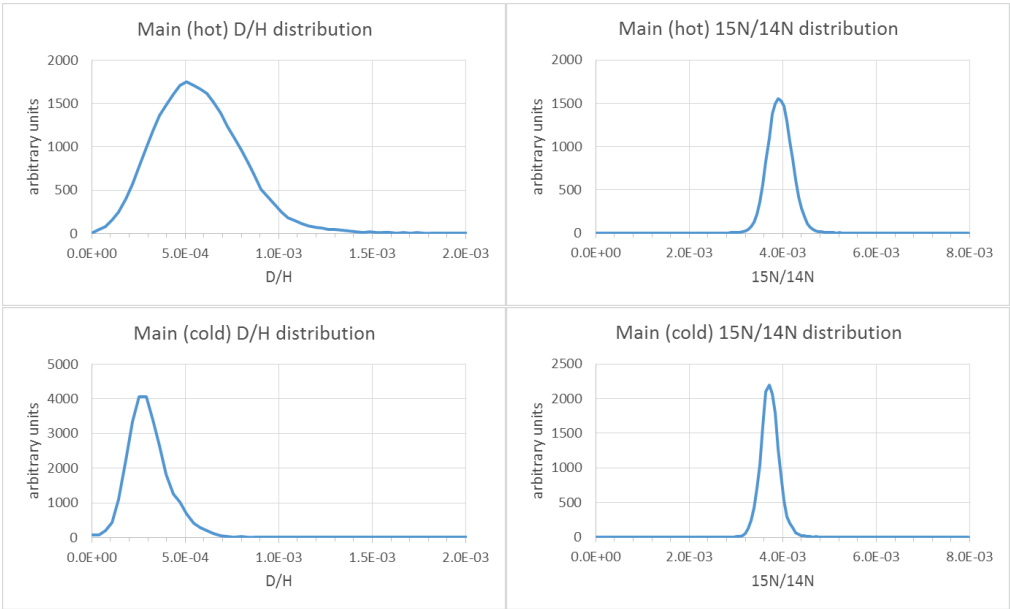


Figure 5-35. Distributions D/H et $^{15}N/^{14}N$ pour les deux composantes « Hot Main » et « Cold Main ».

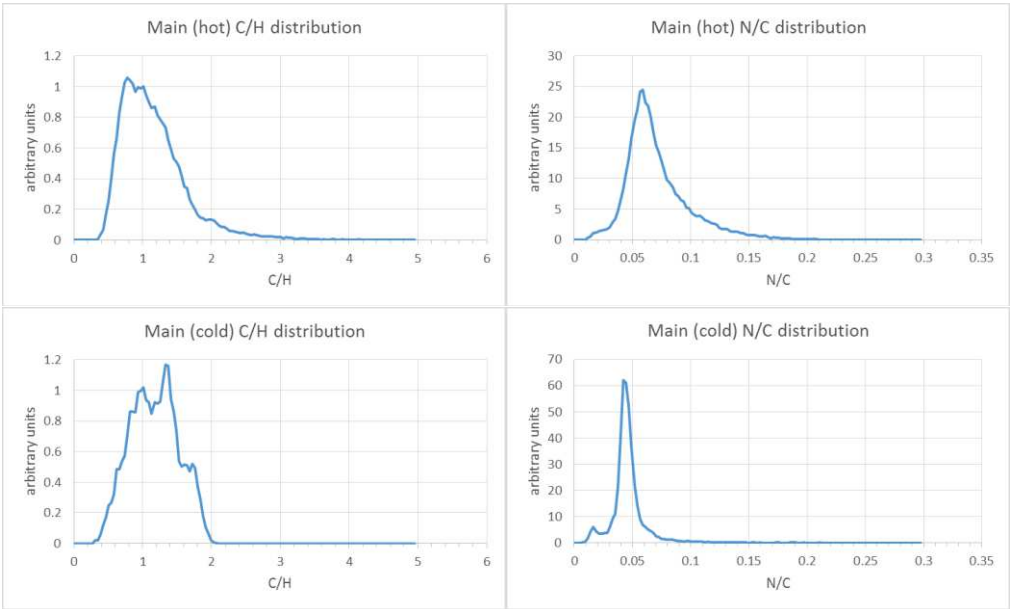


Figure 5-36. Distributions C/H et N/C pour les deux composantes « Hot Main » et « Cold Main ».

Hot Main	D/H	δD (‰)	$^{15}N/^{14}N$	$\delta^{15}N$ (‰)	C/H	N/C
Moyenne	6.0E-04	2 800	4.0E-03	80	1.8	0.12
10%	2.5E-04	600	3.6E-03	-25	1.0	0.07
90%	8.7E-04	4 600	4.2E-03	150	2.6	0.18
Cold Main	**D/H**	**δD (‰)**	**$^{15}N/^{14}N$**	**$\delta^{15}N$ (‰)**	**C/H**	**N/C**
Moyenne	3.2E-04	1 100	3.8E-03	25	1.8	0.08
10%	1.5E-04	-70	3.5E-03	-60	1.1	0.05
90%	4.4E-04	1 800	4.0E-03	80	2.5	0.10

Table 5-19. Valeurs moyennes corrigées et valeurs à 10% et 90% calculées à partir des distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C obtenues sur une ROI représentative du « Hot Main » et une ROI représentative du « Cold Main ».

La composante « Cold Main » présente des structures en plaquettes (OM-Plate), comme on peut le voir sur une autre zone du grain (la zone#5) présentée en Figure 5-37. Ces structures en plaquettes apparaissent clairement sur les cartes isotopiques où elles sont associées à des rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ plus homogènes que ceux de la composante « Hot Main » qui est morcelée (voir Figure 5-37). Ces plaquettes de matière organique sont caractérisées par des D/H significativement inférieurs à ceux de la composante principale et des rapports $^{15}N/^{14}N$ quasiment identiques à celui de l'atmosphère terrestre. Leurs rapports N/C sont similaires à ceux de la composante principale, mais leurs rapports C/H sont légèrement supérieurs.

Il est possible que ces plaquettes soient le résultat du chauffage de la particule, soit sur le corps parent soit lors de son entrée atmosphérique. En effet, lors du chauffage de la particule on peut s'attendre à ce que la MO se transforme et échange isotopiquement avec l'atmosphère terrestre. Lors d'un tel processus, les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ doivent se rapprocher des valeurs terrestres et il est possible que la MO de ces plaquettes se soit de-hydrogénée.

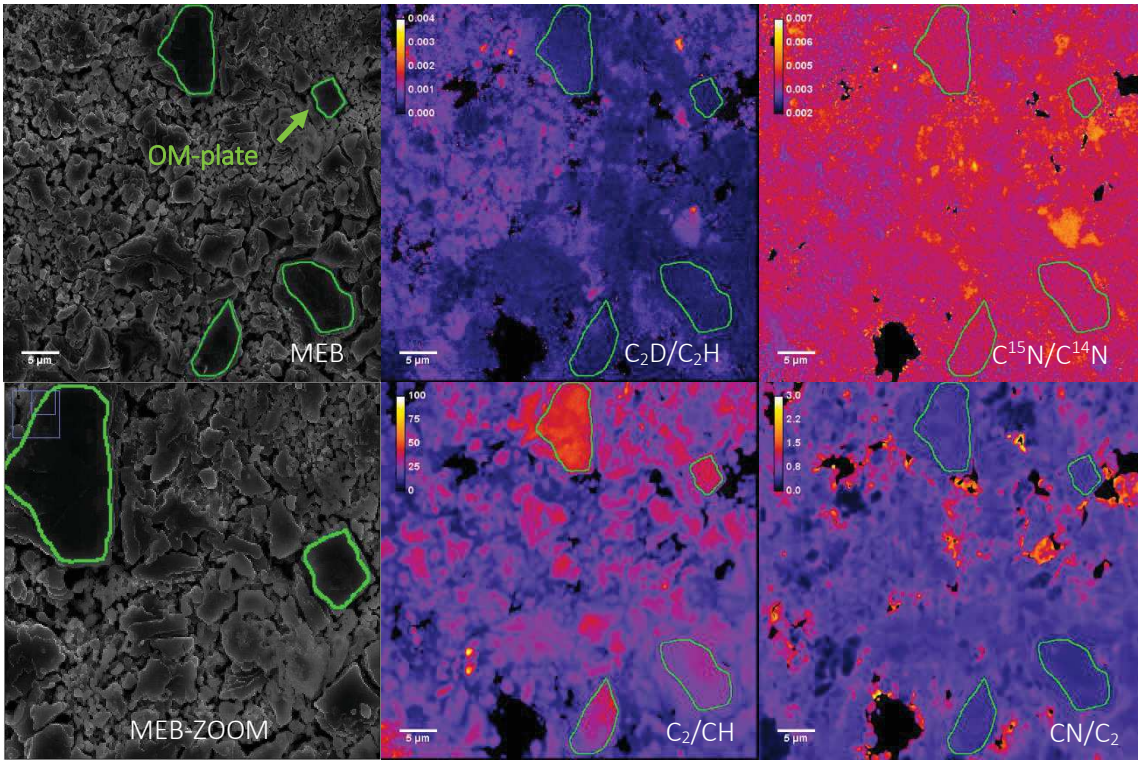


Figure 5-37. OM-plate identifiée sur l'image de la zone#5. Images C_2D^-/C_2H^-, $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^- et MEB (et zoom *200 en bas à gauche).

Les valeurs moyennes et les valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de ces distributions, calculées à partir des distributions isotopiques et élémentaires obtenues sur une ROI représentative de l'OM-plate (indiquée par la flèche verte sur l'image MEB de la Figure 5-37 sont rassemblées dans la Table 5-20 ci-dessous.

OM-Plate	D/H	δD (‰)	$^{15}N/^{14}N$	$\delta^{15}N$ (‰)	C/H	N/C
Moyenne	3.0E-04	900	3.9E-03	70	2.8	0.07
10%	1.8E-04	160	3.6E-03	-8	2.6	0.06
90%	3.3E-04	1 100	4.1E-03	110	3.0	0.07

Table 5-20. Moyennes corrigées et valeurs 10%-90% calculées à partir des distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C obtenues sur une ROI représentative de l'OM-plate.

5.8.2. Les composantes secondaires

Mélangées avec le composant principal décrit ci-dessus, il est possible d'identifier d'autres phases. On remarque ainsi sur la Figure 5-30 qu'une région montre à la fois des enrichissements en D et en ^{15}N ; deux zones montrent uniquement des enrichissements en ^{15}N élevés ; deux zones montrent uniquement des enrichissements en D extrêmes. Ces régions sont entourées en vert sur la Figure 5-30.

La Figure 5-38 représente les valeurs $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs δD obtenues sur des ROIs spécifiques définies sur les images des rapports $^{15}N/^{14}N$ et D/H pour en extraire des valeurs extrêmes (« hotspots » et « coldspots »). Les ROIs ont été sélectionnées en identifiant sur les images des rapports isotopiques (soit D/H, soit $^{15}N/^{14}N$) des « hotspots » ou des « coldspots ».

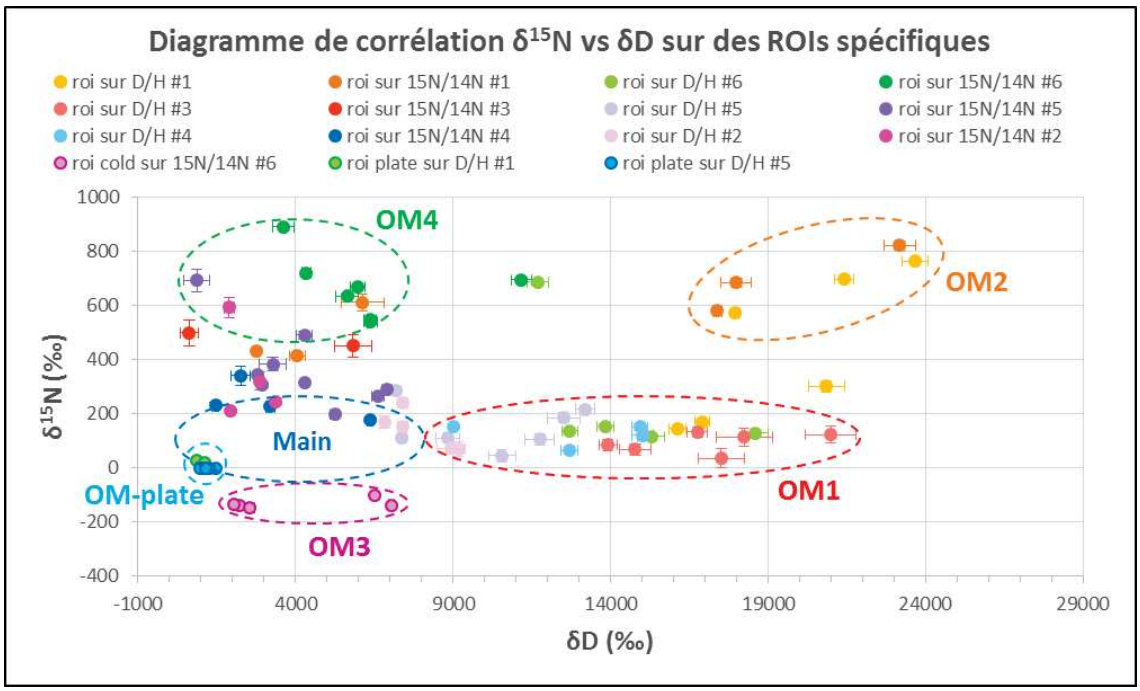


Figure 5-38. Valeurs $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs δD obtenues sur des ROIs spécifiques définies sur les images des rapports $^{15}N/^{14}N$ et D/H. On peut identifier 4 composantes particulières de matière organique qui seront décrites dans la suite.

Les OMs secondaires observées ne représentent qu'une fraction réduite de l'ensemble de la particule analysée. Elles diffèrent de la composante principale, par leurs rapports isotopiques (voir Figure 5-38) ainsi que par leur texture et composition observées en imagerie MEB.

La Figure 5-39 montre les distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C dans les différentes OMs identifiées à partir de la Figure 5-38. Les distributions du Main et de l'OM-plate sont mises pour comparaison. La Table 5-21 rassemble les valeurs moyennes et les valeurs à 10% et 90% associées à ces distributions.

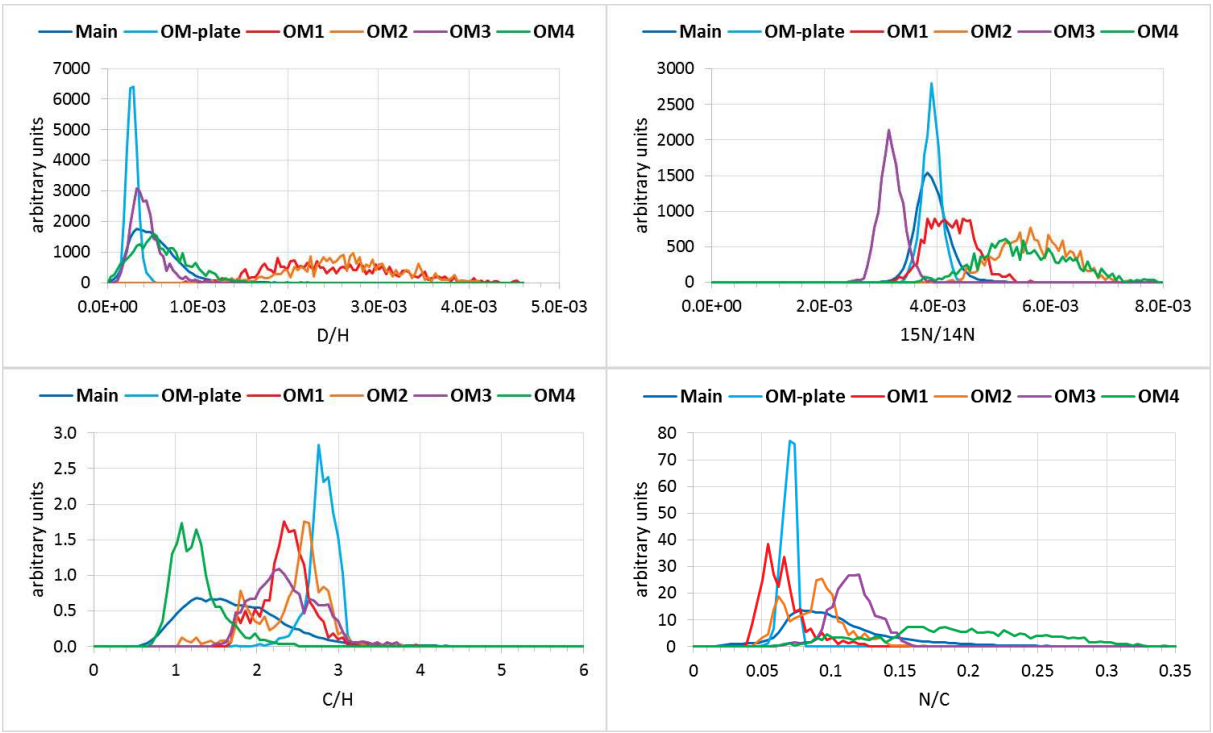


Figure 5-39. Distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C dans les différentes OMs identifiées.

		D/H	δD (‰)	$^{15}N/^{14}N$	$\delta^{15}N$ (‰)	C/H	N/C
OM1	**Moyenne**	2.5E-03	15 200	4.3E-03	165	2.4	0.07
	10%	1.7E-03	9 700	3.7E-03	10	1.9	0.05
	90%	3.4E-03	20 900	4.8E-03	300	2.7	0.09
OM2	**Moyenne**	2.7E-03	16 100	5.7E-03	560	2.5	0.09
	10%	1.9E-03	11 300	4.9E-03	335	1.8	0.06
	90%	3.4E-03	20 900	6.5E-03	765	2.9	0.11
OM3	**Moyenne**	4.4E-04	1 900	3.2E-03	-125	2.4	0.12
	10%	2.2E-04	400	2.9E-03	-215	1.9	0.10
	90%	6.2E-04	3 000	3.4E-03	-75	2.9	0.14
OM4	**Moyenne**	6.1E-04	2 900	5.6E-03	525	1.3	0.19
	10%	2.2E-04	400	4.6E-03	250	0.9	0.10
	90%	9.8E-04	5 300	6.6E-03	795	1.6	0.27

Table 5-21. Moyennes corrigées et valeurs 10%-90% calculées à partir des distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C obtenues pour chaque OM : OM1, OM2, OM3 et OM4.

Les composantes OM1 et OM2, des prolongations extrêmes du composant principal.

Les composantes OM1 et OM2 ont été identifiées dans la zone#1 du grain, leurs ROIs associées sont représentées en vert sur la Figure 5-40.

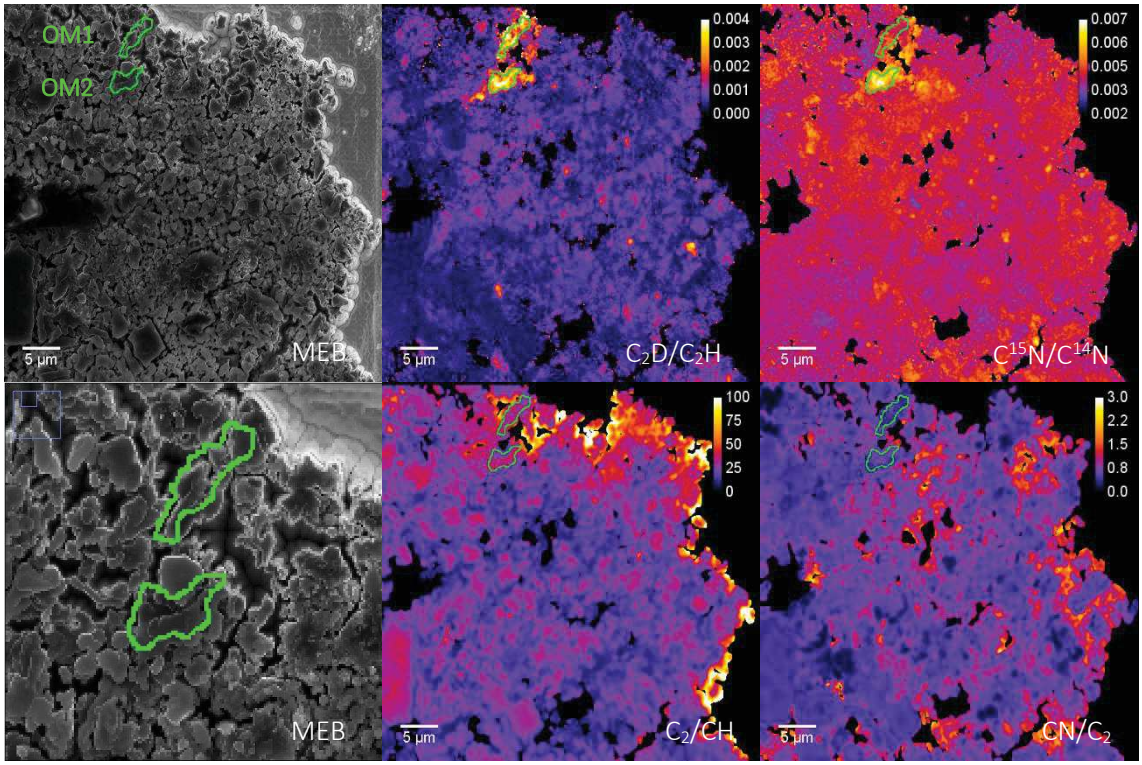


Figure 5-40. OM1 et OM2 identifiées sur l'image de la zone#1. Images MEB (et zoom ×300), C_2D^-/C_2H^-, $^{15}N^-/^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^-. ROI1 et ROI2 sont respectivement associées à OM1 et OM2, elles sont dessinées en vert sur les images.

La composante OM1 est caractérisée par des D/H extrêmes, mais une composition en $^{15}N/^{14}N$ similaire à celle de la composante principale (voir Figure 5-38 et Figure 5-39). De même, les rapports élémentaires C/H et N/C de cette OM présentent des plages de variations identiques à celles de la composante principale et sa structure visible sur l'image MEB (Figure 5-40) est comparable au reste de la surface de la particule. Ces observations suggèrent que OM1 puisse être un prolongement de l'OM principale à très forts D/H, c'est-à-dire l'un des pôles riches en D de la composante « Hot Main ». Les zones présentant des rapports D/H compris entre ceux de la composante « Cold Main » et ceux de OM1 peuvent s'expliquer en termes de mélange. Dans une telle hypothèse, OM1 aurait pu se former de la même façon que l'OM principale, mais à partir d'un précurseur très riche en D (voir chapitre 6).

La ROI de la composante OM2 est la seule région de toute la surface analysée où il existe une corrélation claire entre les excès en D et ceux en ^{15}N. L'image MEB ne fait pourtant pas apparaître de différence significative entre cette zone et celles situées à sa périphérie directe. Les rapports élémentaires C/H et N/C de OM2 sont similaires à ceux observés dans le reste de la particule (voir Figure 5-39). Ces observations suggèrent que cette OM est semblable à celle de la composante principale (mais avec un excès de ^{15}N). Nous proposons au Chapitre 6 une hypothèse liée au gradient en profondeur du corps parent.

Si, comme nous l'avons vu plus haut, la composante principale du grain résulte d'un mélange entre un pôle « Hot » et un pôle « Cold », les composantes OM1 et OM2 représentent les zones de la particule les plus représentatives du pôle « Hot » et OM-plate les zones les plus représentatives du pôle « Cold ».

La composante OM3 : une OM pauvre en ^{15}N

La composante OM3 est identifiée dans la zone#6 du grain. Les ROIs associées sont représentées en vert sur la Figure 5-41.

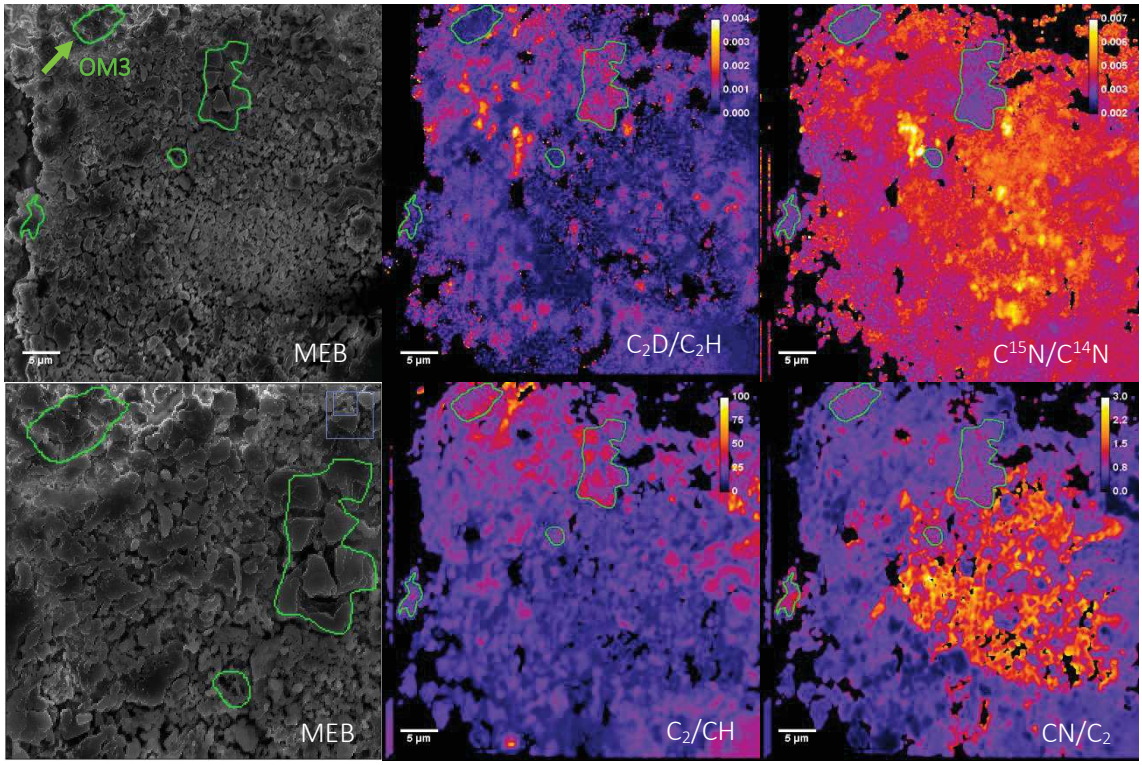


Figure 5-41. OM3 identifiée sur l'image de la zone#6. Images MEB (et zoom ×200), C_2D^-/C_2H^-, $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^-.

Cette composante présente des rapports $^{15}N/^{14}N$ nettement inférieurs à ceux de la composante principale. Les valeurs les plus faibles observées sont de – 150 ‰. De telles zones froides en ^{15}N sont observées à divers endroits de la particule associées à des grains de tailles supérieures à celles observées dans la composante principale. Sur l'image MEB en Figure 5-41, on voit que cette composante est parfois associée à de petites plaquettes. Les rapports D/H de ces zones sont variables mais semblables à ceux de la partie froide de la composante principale (« Cold Main »)). Ces deux dernières observations soulignent la ressemblance entre OM3 et la composante OM-Platy mentionnée plus haut. Les rapports élémentaires C_2/CH de OM3 sont semblables à ceux de la composante principale et les rapports CN/C_2 sont légèrement supérieurs. Nous verrons au chapitre 6 qu'il est possible que les précurseurs de cette OM proviennent des zones profondes du corps parent de la comète (voir chapitre 6).

OM4 : Une phase exogène ?

Comme nous l'avons mentionné plus haut (voir chapitre 2 et Figure 5-5 et 5-7), la zone#6 du grain présente une composante de matière organique particulière, OM4. Les ROIs associées à OM4 sont représentées en vert sur la Figure 5-42. Cette OM a des caractéristiques élémentaires différentes des autres OMs. L'image MEB révèle une texture à grains fins associée à la présence d'une composante minérale plus abondante (voir chapitre 2 et Figure 5-43). Les cartes en ^{16}O confirment la forte teneur en minéraux de cette partie du grain. Il n'y a pas une corrélation spatiale rigoureusement exacte entre l'intensité de l'émission en ^{16}O et les enrichissements en ^{15}N, mais globalement la zone de OM4 est caractérisée par une plus forte teneur en ^{16}O et des rapports $^{15}N/^{14}N$ largement supérieurs au reste du grain. En moyenne, cette OM présente les mêmes enrichissements en ^{15}N que OM2 mais associés à des rapports D/H très significativement plus faibles (voir Figure 5-38 et Figure 5-39).

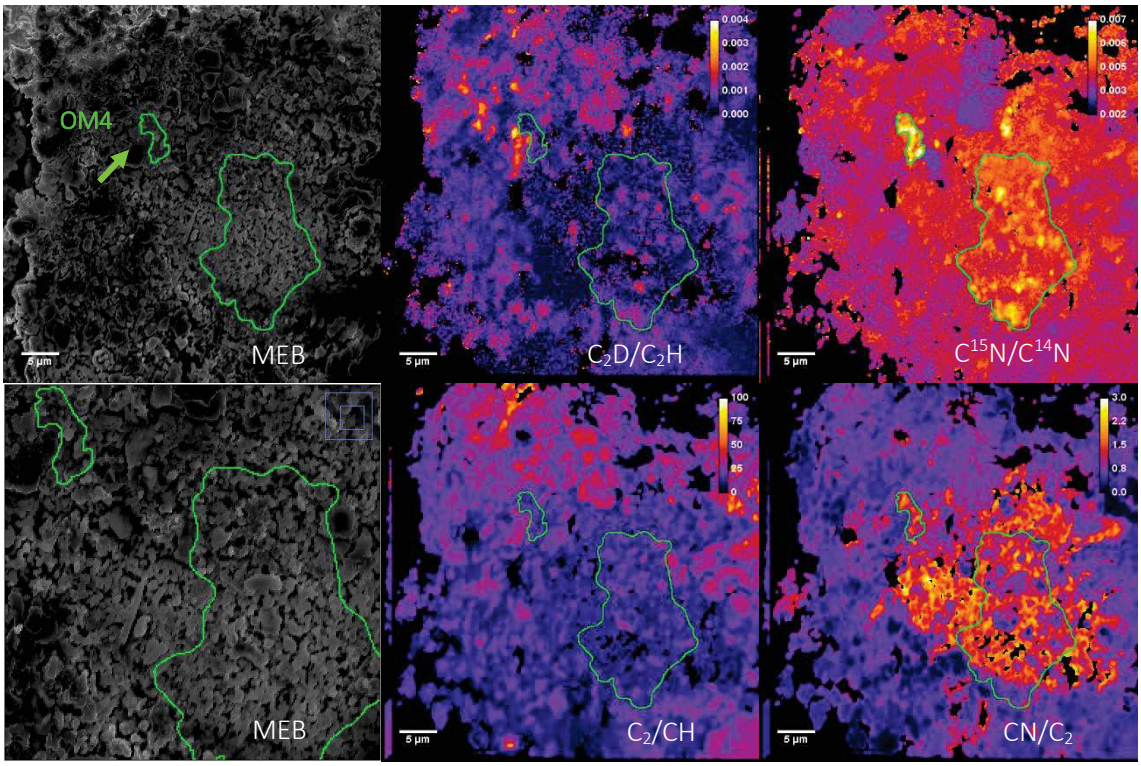


Figure 5-42. OM4 identifiée sur l'image de la zone#6 (zones entourées en vert). Images MEB (et zoom ×300), C_2D^-/C_2H^-, $^{15}N^-/^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^-.

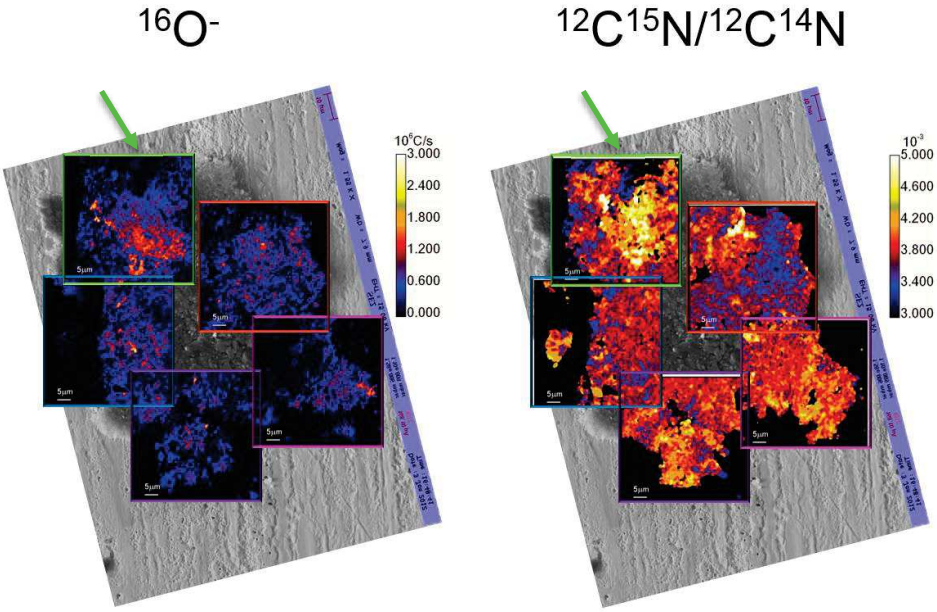


Figure 5-43. Comparaison entre les images en $^{16}O^-$ et en $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$, en particulier sur la zone#6 indiquée par une flèche verte.

Les rapports C_2/CH et CN/C_2 de cette zone diffèrent eux-aussi significativement de ceux des autres OMs. La composante OM4 est associée à de forts rapports CN/C_2 et de faibles rapports C_2/CH. Toutefois, la comparaison de leurs rapports avec ceux observés dans les autres composantes doit être prise avec prudence car il est possible que les taux d'émission des espèces secondaires CN, C_2 et CH soient fortement affectés par la présence d'une fraction importante de minéraux. La Figure 5-44 montre que, à très fine échelle, le taux d'émission de la molécule CN n'est pas relié à la présence de minéraux.

Dans cette partie du grain, les minéraux, entourés par la matière organique, sont caractérisés par une texture à grains fins avec des tailles caractéristiques de ~ 1 µm (voir sur la Figure 5-44). La région indiquée en jaune sur cette figure matérialise la région riche en minéraux (carte en ^{16}O) et la texture à grains fins (image MEB). C'est dans cette même région que l'on observe les rapports CN/C_2 les plus élevés (voir Figure 5-42). Il est possible que les différences observées sur les rapports C_2/CH et CN/C_2 soient simplement liés au fait que cette région est moins riche en C et que cela ait un effet marqué sur le taux d'émission de l'espèce C_2.

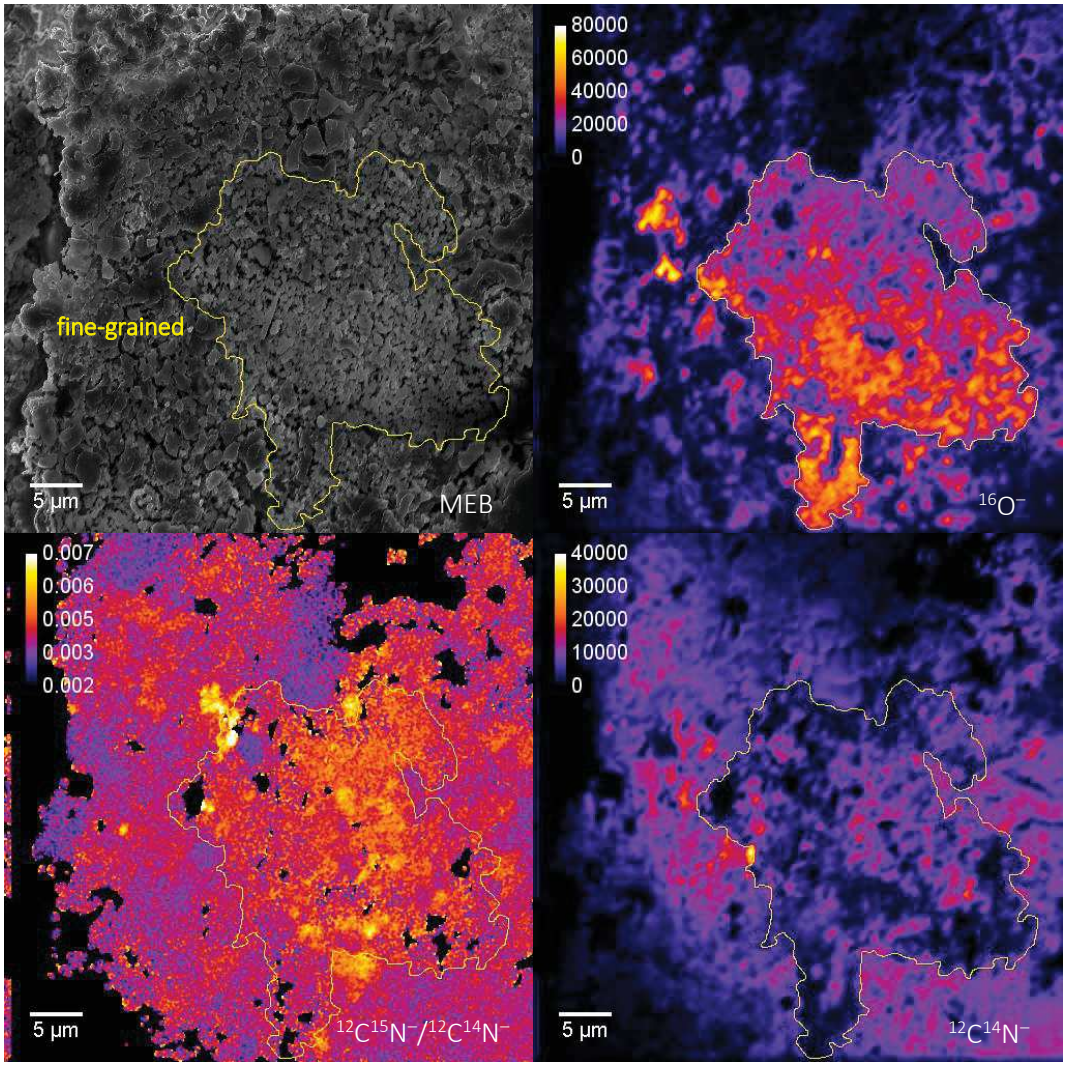


Figure 5-44. Image MEB et images en ^{16}O et $^{12}C^{14}N$ et $^{12}C^{15}N/^{12}C^{14}N$ de la zone#6 montrant que les minéraux, entourés par la matière organique, sont caractérisés par une texture à grains fins.

Nous verrons au chapitre 6 qu'il est envisageable que cette composante résulte de l'incorporation d'une matière organique exogène formée ailleurs que dans le corps parent de l'UCAMM. Cette incorporation a pu avoir lieu dès la formation du corps parent ou bien à la surface de ce dernier plus tardivement alors qu'elle était recouverte de la couche de matériau réfractaire. Dans ce dernier cas, cette phase exogène se serait ensuite intimement mêlée à la MO de la surface.

La nomenclature retenue pour ces composantes secondaires (OM1, OM2, OM3 et OM4) est indépendante de celle indiquée dans (Aleon et al. 2001). Nous reviendrons brièvement sur ce point lors de la comparaison des OMs identifiées dans ce travail avec celles des IDPs (voir section 6.2.2, page 194).

5.9. Mesure du rapport $^{13}C/^{12}C$ sur une zone du fragment DC94

La Figure 5-45 rassemble les images acquises sur la zone#5 des espèces ^{12}C, ^{13}C, $^{12}C_2H$ et $^{12}C^{13}CH$ et des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{12}C_2H/^{12}C^{13}CH$.

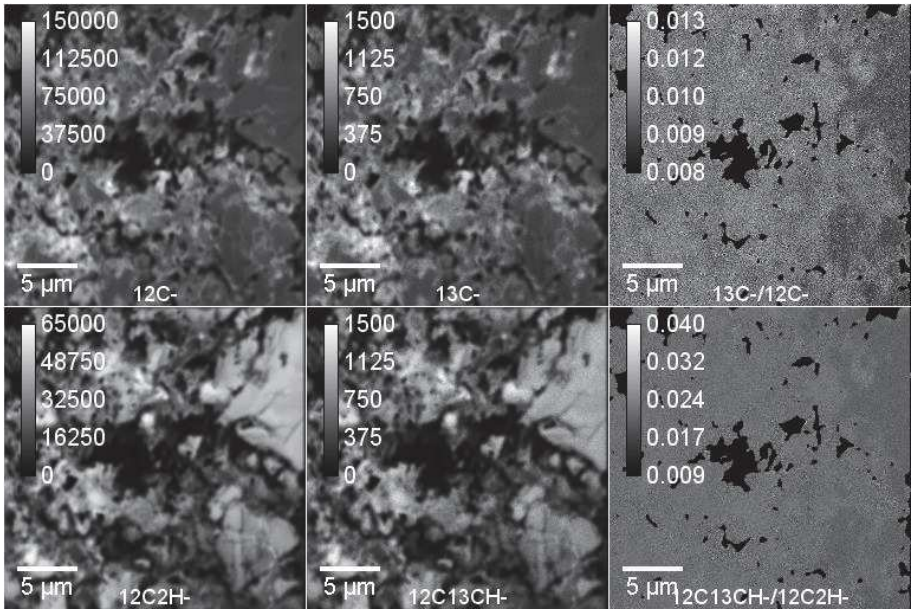


Figure 5-45. Images somme des espèces $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$ (en coups) et images des rapports isotopiques $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C_2H^-/^{12}C^{13}CH^-$, sur une zone de DC94. Traitement avec ImageJ. Seuil à 10% sur $^{12}C^-$.

La Table 5-22 rassemble les résultats obtenus sur le fragment DC94, avec le nombre de trames conservées pour la détermination des rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ et C_2^-/CH^- mesurés. Les rapports CN/C_2 et C_2/CH corrigés du fractionnement instrumental avec leurs erreurs associées pour les différentes zones du grain sont reportés dans cette table.

La valeur de $\delta^{13}C$ obtenue sur la zone#5, après correction du fractionnement instrumental obtenu avec le standard DonH8 (voir chapitre 4) est égale à −53 ± 6 ‰ ; soit $^{13}C/^{12}C = 1.06\times10^{-2} \pm 6.30\times10^{-5}$ (2σ).

Images sur DC94	$^{12}C^-$ (coups) ($\times 10^7$)	$^{13}C^-$ (coups) ($\times 10^5$)	$^{13}C^-/^{12}C^-$ ($\times 10^{-2}$)	Er- $^{13}C^-/^{12}C^-$ ($\times 10^{-6}$)
zone#5	1.30	1.30	1.00	1.9
Images sur DC94	$^{12}C_2H^-$ (coups) ($\times 10^6$)	$^{12}C^{13}CH^-$ (coups) ($\times 10^5$)	$^{12}C^{13}CH^-/^{12}C_2H^-$ ($\times 10^{-2}$)	Er- $^{12}C^{13}CH^-/^{12}C_2H^-$ ($\times 10^{-6}$)
zone#5	6.14	1.33	2.16	4.1

Table 5-22. Résultats obtenus sur la zone #5 du fragment DC94 : nombre de pixels dans la ROI sélectionnées N, nombre de trames n, courants $^{12}C^-$ et $^{13}C^-$ (en coups), rapport $^{13}C^-/^{12}C^-$ mesuré et Er- $^{13}C^-/^{12}C^-$, rapport $^{13}C/^{12}C$ corrigés et $\delta^{13}C$ associé. Le nombre de trames est 240. Ces données ont été traitées avec ImageJ.

5.10. Conclusion

Ce chapitre 5 présente les analyses NanoSIMS effectuées sur deux UCAMMs (DC65 et DC94). Deux premières séries de mesures à basse résolution en masse ont été effectuées à l'IMPMC du MNHN, puis trois séries de mesures à haute résolution en masse au LMI de l'Institut Curie. Après avoir détaillé les conditions expérimentales de toutes ces sessions de mesures, les images SIMS directes ainsi que les images des rapports isotopiques D^-/H^- ou C_2D^-/C_2H^- et $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ des deux particules sont présentées. Grâce au travail de calibration présenté au chapitre précédent, les rapports isotopiques D/H obtenus en ions polyatomiques s'avèrent significativement plus précis. Grâce au protocole décrit au chapitre 3, des images des rapports isotopiques C_2D^-/C_2H^- et $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ ainsi que celles des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et C_2^-/CH^-, sont obtenues sur l'ensemble d'un fragment de la particule DC94 de taille 125 × 135 μm^2. Les corrélations spatiales entre les rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'azote font apparaître différentes composantes de matière organique. La composante principale montre une distribution très hétérogène du deutérium avec des valeurs extrêmes allant jusqu'à 20 fois la valeur des océans terrestres alors que les rapports $^{15}N/^{14}N$ restent globalement proches (à 20% près) de la valeur de l'atmosphère terrestre. Les mesures des rapports N/C confirment les valeurs mesurées par microsonde électronique et montrent que la matière organique des UCAMMs est riche en azote. La composante principale ne montre pas de corrélation claire entre les excès en D et ceux en ^{15}N, et peut être séparée en deux composantes « Hot » et « Cold ». La composante « Cold » contient un grand nombre de structures de matière organique en plaquettes avec des rapports D/H inférieurs (δD = 900‰) à la valeur moyenne du grain (δD = 2400‰). Certaines plaquettes ont des rapports $^{15}N/^{14}N$ significativement inférieurs à la valeur de l'atmosphère terrestre ($\delta^{15}N$ = −125‰). La composante « Hot » résulte d'un mélange à fine échelle de différentes composantes dont deux pôles extrêmes (OM1 et OM2) présentent de très forts excès en D et ^{15}N. OM2 est la seule composante où une corrélation claire est établie entre les excès en D et ^{15}N mais elle ne représente qu'une fraction faible de la surface analysée (< 1%). Enfin, une composante de matière organique riche en minéraux et présentant de forts excès en ^{15}N est mise en évidence (OM4). Une valeur moyenne du rapport $^{13}C/^{12}C$ ($\delta^{13}C$ = −53‰) est obtenue sur une fraction de la surface analysée de la particule DC94.

Chapitre 6

6. L'origine des UCAMMs 187
6.1. Synthèse des caractéristiques des UCAMMs étudiées 187
6.2. Comparaison des UCAMMs avec d'autres matériaux interplanétaires 188
6.2.1. Comparaison avec les météorites 188
6.2.2. Comparaison avec les IDPs et les micrométéorites (AMMs) 192
6.2.3. Comparaison avec les grains CHON 195
6.2.4. Comparaison avec les données STARDUST 196
6.2.5. Comparaison avec les comètes 197
6.3. Irradiation de glaces à grande distance héliocentrique 200
6.4. Origine des fractionnements isotopiques 203
6.4.1. Origine des excès en D 203
6.4.2. Origine du fractionnement en ^{15}N 205
6.5. Formation et évolution du corps parent des UCAMMs 208
6.6. Conclusion 211

6. L'origine des UCAMMs

6.1. Synthèse des caractéristiques des UCAMMs étudiées

Nous résumons dans les Tables 6-1, 6-2 et 6-3 les caractéristiques des quatre UCAMMs étudiées : DC65, DC94, DC18 et DC41 (voir chapitre 2).

Élémentaires	wt%	at%
C	50-95	60-85
N	3-12	4-12
O	10-25	7-25
Si	0.2-5	0.1-3

Table 6-1. Teneurs en C, N, O et Si des quatre UCAMMs étudiées (DC65, DC94, DC18 et DC41), en pourcentage massique (wt%) et en pourcentage atomique (at%), obtenues à la microsonde électronique.

Technique	Élémentaires	at
Microsonde	N/C	0.06-0.17
NanoSIMS	N/C	0.05-0.12
NanoSIMS	C/H	1.5-6
Microsonde	O/C*	0.08-0.47
Microsonde	Si/C	0.001-0.07
IR	Si/C	<0.01-0.02

Table 6-2. Rapports élémentaires N/C, O/C et Si/C des UCAMMs étudiées (en at). Les rapports obtenus à la microsonde électronique tiennent compte des mesures effectuées sur les quatre UCAMMs (DC65, DC94, DC18 et DC41). Le rapport N/C obtenu au NanoSIMS et le rapport Si/C obtenu en IR tiennent compte des mesures effectuées sur les deux UCAMMs (DC65 et DC94). Le rapport C/H obtenu au NanoSIMS tient compte des mesures effectuées sur une UCAMM (DC94). Le rapport O/C* comprend l'oxygène provenant des minéraux inclus dans la matière organique, et l'oxygène potentiellement présent dans la matière organique.

Isotopiques	Rapport moyen	Delta moyen (‰)
D/H	$(5.45 \pm 1.27) \times 10^{-4}$	2400 ± 800
$^{15}N/^{14}N$	$(3.95 \pm 0.08) \times 10^{-3}$	75 ± 20
$^{13}C/^{12}C$	$(1.06 \pm 0.01) \times 10^{-2}$	-53 ± 6

Table 6-3. Rapports isotopiques moyens en D/H, $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$ et valeurs en delta associées obtenus au NanoSIMS du LMI-Institut Curie (Orsay) sur l'UCAMM DC94 (voir chapitre 5).

La teneur en Carbone des UCAMMs :

Les UCAMMs ont été initialement identifiées par leur teneur élevée en Matière Organique (MO). Les estimations effectuées à partir des analyses des images MEB indiquent que la surface carbonée représente plus de 50% de la surface des UCAMMs. Pourtant, ce type d'analyse reste peu précis (voir chapitre 2). Les analyses IR indiquent que le rapport Si/C (at) est d'environ 1-2% dans DC94 et inférieur à 1% dans DC65 (voir chapitre 2 et (Dartois et al. 2013)). En supposant une valeur moyenne de Si de 2 wt%, la teneur en carbone des UCAMMs analysées à ce jour est comprise entre 50 et 95 wt%. Cela correspond à des rapports Minéraux/MO de 2-4 wt%.

Les teneurs en Azote (rapports N/C) :

Le rapport N/C (at) déterminé par la microsonde électronique sur la particule DC65 est 0.15 ± 0.08 (2σ) et celui déterminé sur la particule DC94 est 0.06 ± 0.04 (2σ). Les analyses NanoSIMS effectuées à l'IMPMC-MNHN sur DC65 donnent une valeur moyenne de N/C (at) = 0.12 ± 0.02 et sur DC94 de N/C (at) = 0.05 ± 0.01. Les analyses effectuées au LMI-Institut Curie sur DC94 donnent

une valeur moyenne de N/C (at) = 0.10 ± 0.03 (2σ). Ces rapports sont détaillés dans les chapitres 2 et 5). Les rapports N/C (at) déterminés par la microsonde électronique sur les particules DC18 et DC41 sont respectivement : N/C (at) = 0.17 ± 0.07 (2σ) et 0.06 ± 0.04 (2σ). Les teneurs en azote des UCAMMs mesurées varient donc entre 3 et 12 wt%.

Les teneurs en Oxygène (rapports O/C) :

Il faut distinguer l'oxygène de la MO et l'oxygène des silicates (SiO). Dans les UCAMMs, l'essentiel de l'oxygène est porté par les silicates (voir chapitre 2 et chapitre 5, carte en $^{16}O^-$). La distribution en oxygène est très hétérogène sur les cartes en $^{16}O^-$. Les rapports O/C (at) déterminés par la microsonde électronique sur les particules DC65, DC94, DC18 et DC41 sont respectivement : O/C (at%) = 0.15 ± 0.09 (2σ), 0.47 ± 0.68 (2σ), 0.19 ± 0.14 (2σ) et 0.08 ± 0.05 (2σ). Une estimation pour la teneur en O totale est de 10-25 wt%. La spectroscopie IR permet d'estimer un rapport O/C (at) dans la MO de quelques pourcents (voir chapitre 2 et (Dartois et al. 2013)).

Les rapports D/H :

L'ensemble des analyses menées à ce jour sur les UCAMMs de la collection CONCORDIA font apparaître des rapports D/H très supérieurs à la valeur des océans terrestres (SMOW). Les rapports D/H moyens obtenus au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN sont sur DC19 (1.0 ± 0.5) × 10^{-3} ; δD ~ (5400 ± 3200) ‰ (Duprat et al. 2010), DC119 (2.0 ± 1.0) × 10^{-3} ; δD ~ (11800 ± 6400) ‰ (Duprat et al. 2010), DC65 (D/H) = (1.0 ± 0.3) × 10^{-3} ; δD ~ (3600 ± 2000) ‰ (chapitre 5 et (Dartois et al. 2013)) et DC94 (D/H) = (7.2 ± 3.2) × 10^{-4} ; δD ~ (5400 ± 2200) ‰ (chapitre 5 et (Dartois et al. 2013)). Le rapport D/H obtenu au NanoSIMS du LMI-Institut Curie sur DC94 est (5.4 ± 1.3) × 10^{-4} ; δD ~ (2500 ± 800) ‰ (chapitre 5). Il est à noter que si la plupart des caractéristiques des UCAMMs de la collection CONCORDIA sont retrouvées dans celles de la collection japonaise, en revanche Yabuta et al. (2012a) n'observent pas de forts D/H. Ce peut-être dû à une limitation dans l'analyse, liée à la préparation de leurs échantillons enrobés dans une résine, riche en H terrestre.

Les rapports $^{15}N/^{14}N$:

Les données en $^{15}N/^{14}N$ obtenues au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN donnent sur DC65 : $^{15}N/^{14}N$ = (4.01 ± 0.03) × 10^{-3} ; $\delta^{15}N$ ~ (90 ± 10) ‰, et sur DC94 : $^{15}N/^{14}N$ = (4.08 ± 0.12) × 10^{-3} ; $\delta^{15}N$ ~ (110 ± 30) ‰ (voir chapitre 5). Le rapport $^{15}N/^{14}N$ obtenu au NanoSIMS du LMI-Institut Curie sur DC94 est $^{15}N/^{14}N$ = (3.95 ± 0.08) × 10^{-3} ; $\delta^{15}N$ ~ (75 ± 20) ‰ (chapitre 5).

6.2. Comparaison des UCAMMs avec d'autres matériaux interplanétaires

Dans cette partie, la MO des UCAMMs est comparée avec d'autres MO interplanétaires : les météorites, les IDPs et les micrométéorites, les grains CHON de la comète de Halley, les données Stardust de la comète Wild 2 et les observations des comètes.

6.2.1. Comparaison avec les météorites

La teneur en MO des UCAMMs est exceptionnellement élevée et très largement supérieure à celle observée dans les météorites. La Figure 6-1 d'après (Kerridge 1985) indique les teneurs en C et N dans différents types de chondrites. On constate que les teneurs en carbone des UCAMMs sont, de plus d'un ordre de grandeur, supérieures à celles des météorites. De la même façon, les teneurs en azote des UCAMMs sont très largement supérieures à celle observées dans les météorites. La richesse en MO des UCAMMs les différencie de façon très claire aux météorites et indique qu'elles ne peuvent être reliées à aucune classe de météorites connues à ce jour.

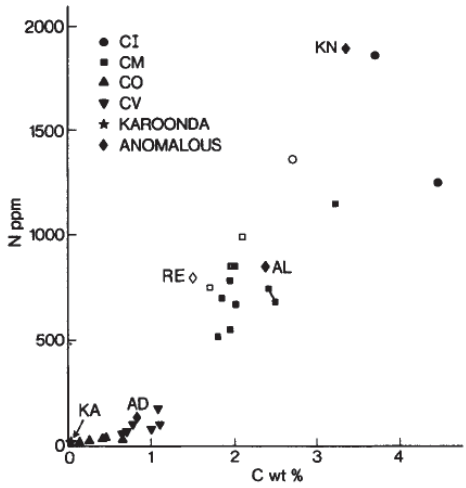


Figure 6-1. Teneurs en azote en fonction des teneurs en carbone dans le bulk des chondrites carbonées, mesurés par (Kerridge 1985).

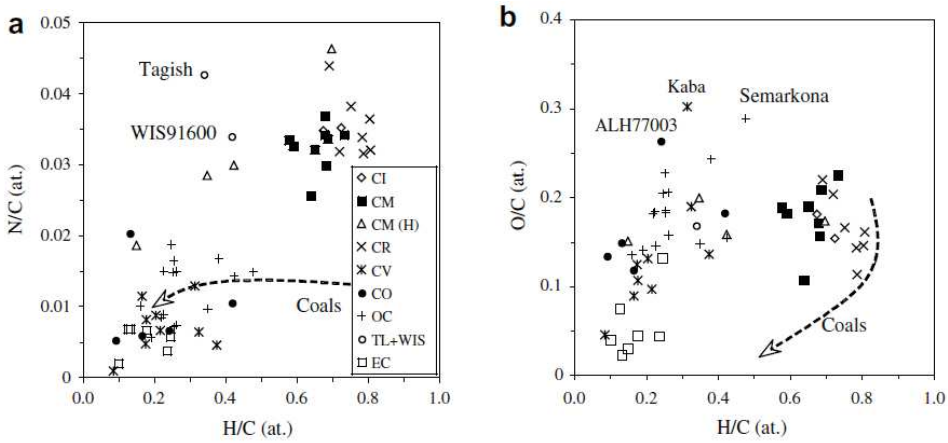


Figure 6-2. Compositions élémentaires dans l'IOM de différentes classes de météorites. a) Rapports N/C (at) versus H/C (at) ; b) Rapports O/C (at) versus H/C (at). Figure extraite de (Alexander et al. 2007).

La comparaison de la MO des UCAMMs avec celle des météorites fait elle aussi apparaître de profondes différences. Sur la Figure 6-2 sont reportés les résultats d'une étude systématique des compositions élémentaires dans l'IOM de différentes classes de météorites. On constate que les rapports N/C de l'IOM des météorites présentent deux groupes : un situé autour de 0.5-2% et un autre autour de 3% (Alexander et al. 2007). Les valeurs des rapports N/C des UCAMMs sont supérieures à celles observées dans les météorites (voir Figure 6-3). On constate en particulier que l'UCAMM DC65 présente des rapports N/C allant jusqu'à des valeurs extrêmes de 17%.

Une autre différence marquante concerne les rapports O/C. Sur la Figure 6-2, on constate que les rapports O/C observés dans l'IOM des météorites varient entre quelques % pour les EC et 10%-30% pour la majorité des autres groupes. La forte teneur relative en Oxygène de l'IOM des météorites est confirmée par l'étude effectuée par Gardinier et al. (2000) sur les météorites Orgueil et Murchison (O/C = 18% et 22%, respectivement). La teneur en oxygène de la MO des UCAMMs ne peut être déduite à partir des données NanoSIMS en $^{16}O^-$ car l'émission secondaire de cet ion est dominée par la fraction minérale. Nous proposons en perspective un développement pour d'évaluer une possible contribution de la fraction organique (voir 6.6). En revanche, les analyses infrarouge indiquent que le rapport O/C de la MO des UCAMMs est significativement plus faible que celui observé dans l'IOM des météorites, le rapport O=C/C=C étant inférieur à quelques %, voir chapitre 2 et (Dartois et al. 2013). Ce rapport souligne, à nouveau, la profonde différence entre la MO des UCAMMs et celle des météorites. Nous exposons plus loin un scénario en mesure d'expliquer la faible teneur en O de cette MO.

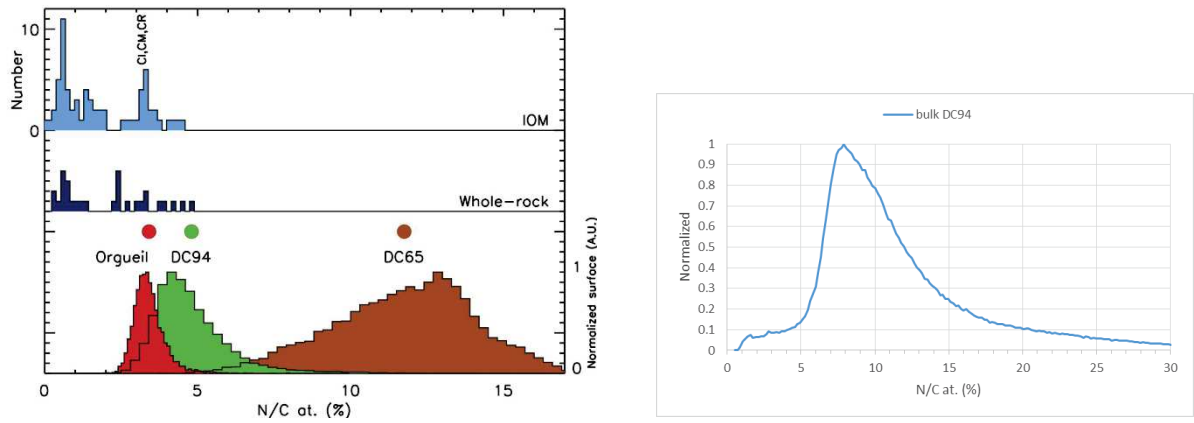


Figure 6-3. Rapports N/C at. (%) (Dartois et al. 2013) et (Bardin et al. 2015).

Rapport Aliphatiques/Aromatiques :

Les spectres IR des UCAMMs montrent une dernière caractéristique différenciant fortement la MO des UCAMMs de l'IOM des météorites. On constate sur le spectre IR de l'IOM de météorites la présence de bandes caractéristiques des liaisons aliphatiques (autour de 2900 cm^{-1}, liaisons C-H). C'est une caractéristique générale de l'IOM des météorites (Orthous-Daunay et al. 2013). En revanche, les liaisons aliphatiques (CH_2-CH_3) sont faibles (voire inexistantes) des spectres de l'OM des UCAMMs étudiées dans ce travail (voir chapitre 2). Une bande intense associée aux groupements C=C et C=N indiquent un caractère polyaromatique de la MO des UCAMMs.

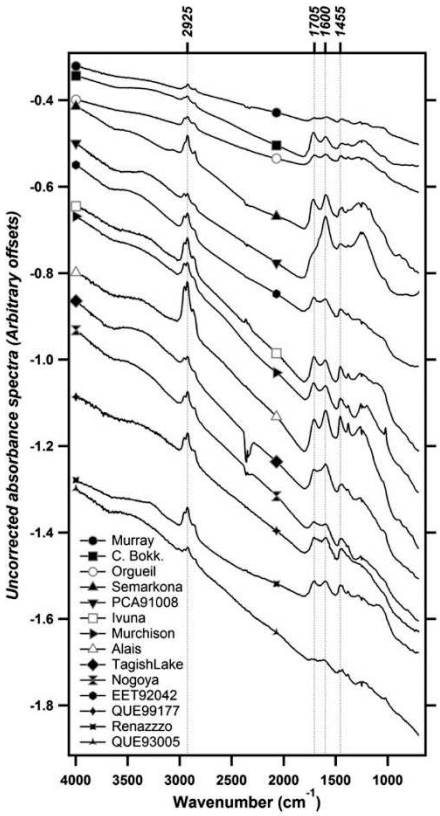


Figure 6-4. Spectres IR de l'IOM de météorites. Figure extraite de (Orthous-Daunay et al. 2013).

Les rapports $^{15}N/^{14}N$ et D/H :

La Figure 6-5 résume les valeurs de $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs de δD obtenues dans les météorites d'après Aléon et al. (2010).

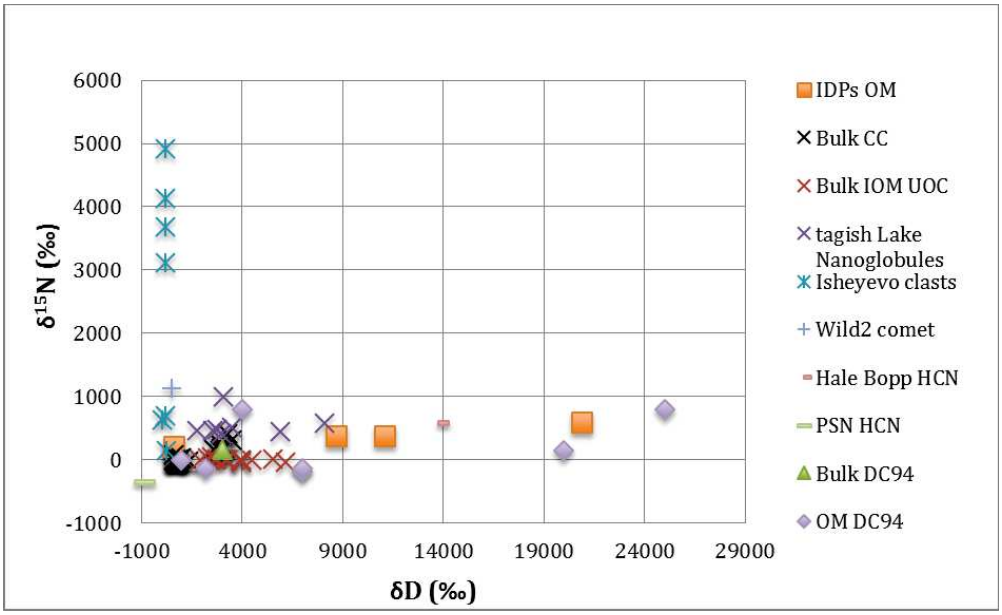


Figure 6-5. Graphique résumant les valeurs de $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs de δD pour un ensemble de météorites d'après (Aléon 2010). La valeur moyenne de DC94 a été ajoutée sur cette figure, ainsi que les valeurs des OMs discutées dans le chapitre 5 (section 5.8).

Le rapport D/H moyen de la MO des UCAMMs est compatible avec les valeurs moyennes observées dans le bulk de nombreuses CCs et dans l'IOM des UOCs. La différence entre la MO des UCAMMs et celle observée dans les CCs ne vient pas de sa valeur moyenne mais de ses variations à l'échelle du micron. De fortes hétérogénéités en D/H (« hotspots ») sont observées dans l'IOM des CCs (voir Figure 6-6 (Remusat et al. 2009)) pourtant elles présentent deux différences notables avec celles observées dans les UCAMMs. Elles ont des tailles caractéristiques beaucoup plus petites (de l'ordre du micron), alors que les zones très riches en D (typiquement > 5000 ‰) observées dans les UCAMMs couvrent des surfaces de plusieurs dizaines voire centaines de μm^2 (voir chapitre 5). L'autre différence concerne l'amplitude des variations observées. Dans les UCAMMs, on observe des zones présentant des rapports D/H extrêmes (δD ~ 20 000 ‰) qui sont très largement supérieurs à ceux observées dans l'IOM des CCs.

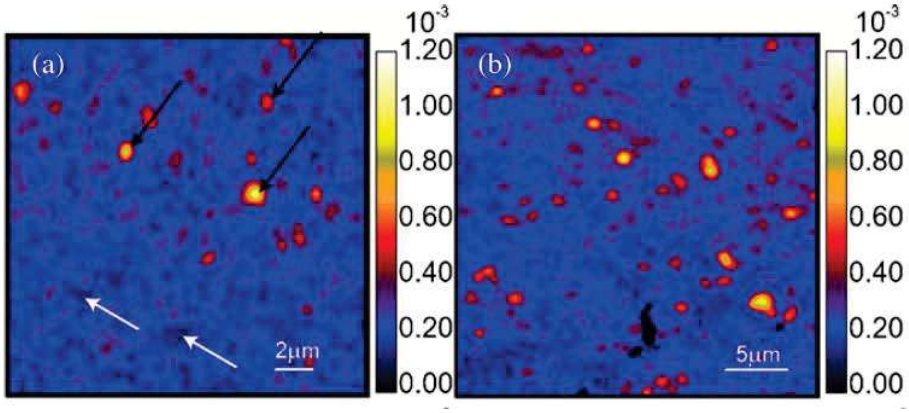


Figure 6-6. Images NanoSIMS du rapport isotopique D/H d'Orgueil (a) et de Murchison (b). Figure extraite de (Remusat et al. 2009).

Les valeurs en $^{15}N/^{14}N$ des UCAMMs sont compatibles avec les valeurs moyennes observées dans les CCs, mais ont une plage de variation inférieure. En particulier, les valeurs les plus élevées observées dans l'OM des UCAMMs (~ 1000 ‰) restent très inférieures aux valeurs extrêmes observées dans les clasts de la météorite Isheyevo (Briani et al. 2009), (Bonal et al. 2010).

On notera que le diagramme de corrélation entre les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ (Figure 5-31) de la MO de l'UCAMM DC94 montre un plateau à $\delta^{15}N$ = 75 ‰ avec une plage de variation en δD allant de 400 à 4000 ‰ (voir Table 5-18). Ce même type de plateau existe dans l'IOM des chondrites ordinaires non-équilibrées (UOC, pour U*nequilibrated Ordinary Chondrites*) (Aléon 2010), (Rémusat & Piani 2013). Cette tendance est interprétée par ces auteurs comme une incorporation d'une fraction de matière organique d'origine interstellaire. Pourtant, la différence de composition élémentaire entre les UCAMMs et les UOC est telle qu'il est difficilement envisageable qu'elles proviennent d'un même corps parent.

L'ensemble de ces observations montre la MO des UCAMMs est différente de celle de l'ensemble des météorites. Ceci indique que le corps parent des UCAMMs doit être différent de celui des météorites. L'ensemble de ces observations suggère très fortement que l'origine des UCAMMs ne doit pas être recherchée dans la ceinture d'astéroïdes mais plutôt dans les réservoirs de petits corps plus riches en volatiles.

6.2.2. Comparaison avec les IDPs et les micrométéorites (AMMs)

Il existe différentes classes d'IDPs et de micrométéorites (voir chapitre 1). Les teneurs en C typiquement observées dans les IDPs sont comprises entre 0.5 et 4 wt%, ce qui est comparable à celles observées dans les CCs et dans la majorité des micrométéorites chondritiques (non UCAMMs) (voir Figure 6-7 (Matrajt et al. 2003)). Ceci indique que, pour l'essentiel de la population des IDPs et des micrométéorites, leurs concentrations en MO sont beaucoup plus faibles que celles observées dans les UCAMMs. Les IDPs et les micrométéorites étudiées par Matrajt et al. (2003) présentent des rapports N/C compris entre 0.01 et 0.05 et qui sont donc comparables à ceux des chondrites à l'exception de la particule 99-11 qui présente un rapport N/C plus élevé (10%).

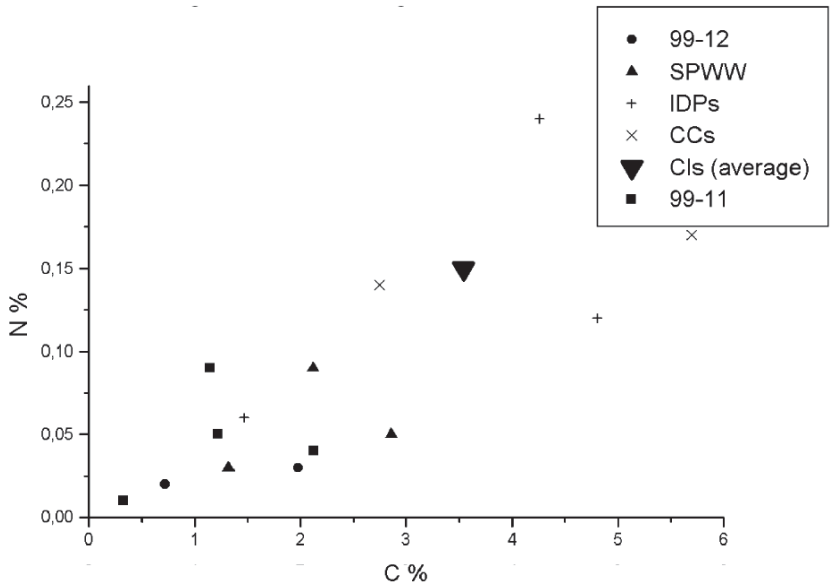


Figure 6-7. Relation entre les concentrations en carbone et en azote dans les MMs, IDPs et CCs. Figure extraite de Matrajt et al. (2003).

Les teneurs absolues en azote mesurées dans les IDPs et les micrométéorites présentent une gamme de variation assez grande. (Marty et al. 2002) trouvent dans des AMMs des concentrations

en N de 53 ppm à 165 ppm (avec une moyenne de 80 ppm), ce qui est un ordre de grandeur plus faible que la concentration en N dans les CCs. Pourtant, ces AMMs étaient de grandes tailles et présentaient des signes de chauffage intense à l'entrée atmosphérique (voir chapitre 1), il est donc probable que leurs teneurs originelles en gaz étaient supérieures.

De même, les rapports N/C des IDPs de (Floss et al. 2006) sont compris entre 1 et 6 wt%, mais ces chiffres sont à considérer avec prudence dans la mesure où la calibration à partir de laquelle ces rapports ont été estimés est celle d'un autre travail (Aleon et al. 2003). Les fortes teneurs en azote semblent être une caractéristique générique des UCAMMs, elles sont aussi observées dans la particule D05IB80 provenant de la collection japonaise de (Yabuta et al. 2012a), (Yabuta et al. 2012b). Il existe donc des différences marquées entre la population principale des IDPs et des micrométéorites et les UCAMMs. Il est probable que les UCAMMs proviennent d'un type de corps parent différent de celui à l'origine de la population principale des IDPs et des micrométéorites.

Les C-rich IDPs :

Si les UCAMMs ne sont pas semblables à la majorité des IDPs et des micrométéorites, en revanche, elles présentent des similarités marquantes avec une population d'IDPs très riches en MO : les C-rich IDPs (voir Figure 6-8 d'après (Thomas et al. 1993)).

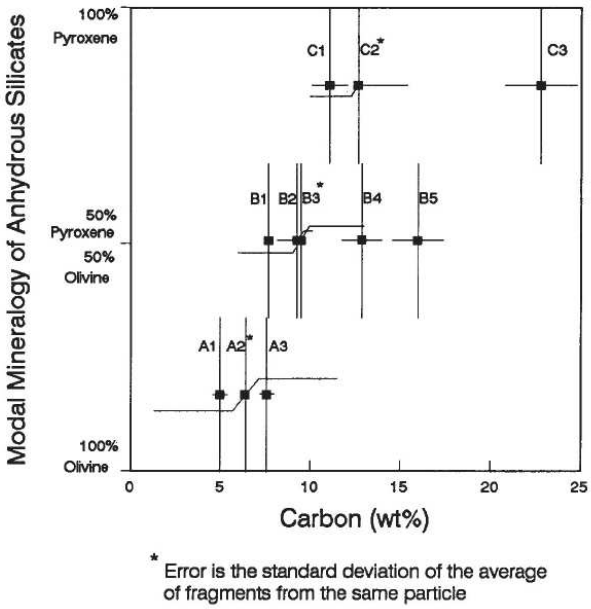


Figure 6-8. Teneurs en C dans les C-rich IDPs. Figure extraite de (Thomas et al. 1993).

Les C-rich IDPs présentent en moyenne une teneur en C de 12 wt% (voir chapitre 1). La valeur moyenne du rapport C/Si (at) est de 2, mais peut varier considérablement d'un échantillon à l'autre (de 0.7 à 4.9) (voir Table 3 dans (Thomas et al. 1993)). Tout comme les UCAMMs, la composante carbonée des C-rich IDPs apparaît à grains fins (*fine-grained*). Des analyses sur les C-rich IDPs montrent que le Carbone y est réparti de façon inhomogène avec des teneurs variant localement entre 0 et 17 wt% (Thomas et al. 1993). Cette caractéristique est similaire à celle observée dans les UCAMMs (voir chapitre 2). La teneur moyenne de la composante carbonée des C-rich IDPs est estimée à 40 wt% (Thomas et al. 1993), ce qui est comparable à celle des UCAMMs.

Comme dans les UCAMMs, l'analyse MET de la fraction minérale des C-rich IDPs fait apparaître des pyroxènes, des olivines et des inclusions vitreuses avec des tailles caractéristiques allant de quelques nanomètres au micron. Les minéraux associés aux IDPs les plus riches en C sont dominés par les pyroxènes, ce qui à nouveau plaide en faveur d'une origine cométaire (Dobrică et al. 2009).

Les rapports D/H observés dans la population principale des micrométéorites chondritiques sont proches de la valeur SMOW (Engrand et al. 1999). Les données isotopiques sur les IDPs indiquent qu'une sous classe d'entre elles (les CPA-IDPs (*Chondritic Porous Anhydrous IDPs*), dont la minéralogie est dominée par les pyroxènes, présente des rapports D/H très élevés (Messenger 2000).

Enfin, on notera le cas IDPs particulières. Dans (Aleon et al. 2003), la particule K1 a des concentrations en N comprises entre 10 et 20 wt%, ce qui est d'un ordre de grandeur plus élevé que dans l'IOM des CCs. Dans (Floss et al. 2006), quelques hotspots ont des concentrations en N de 10-30 wt% et un IDP a une valeur > 30 wt% (IDP Hamsun). De telles valeurs sont tout à fait compatibles avec les UCAMMs.

Plus récemment, l'analyse de poussières collectées lors du passage de la Terre dans les tores de poussières de la comète 26P/Grigg–Skjellerup a montré la présence de particules présentant des rapports D/H élevés (voir Figure 6-9, (Busemann et al. 2009). Matrajt et al. 2013 ont identifié des IDP ultracarbonées mais leur analyse IR montre un rapport aliphatique/aromatique nettement plus élevé que celui des UCAMMs et pas de liaison CN. Très récemment, Starkey, et al. 2015 ont identifié une IDP (« Midford4 ») dont plus de 60% de la surface est constituée de MO. Ces rapports D/H varient entre 200 et 8000 pm.

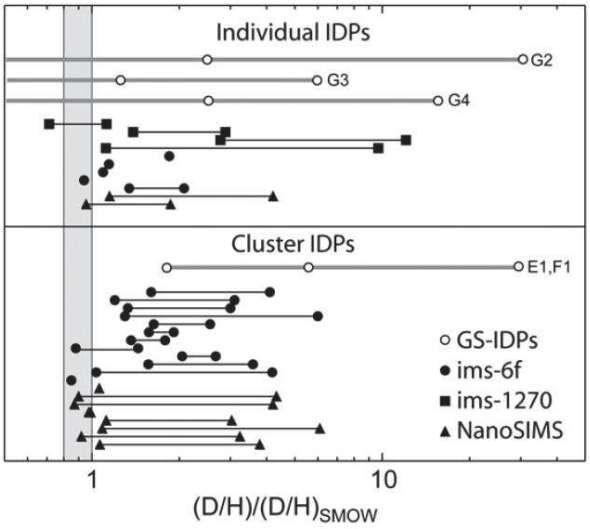


Figure 6-9. Rapports D/H par rapport au $(D/H)_{SMOW}$ dans les IDPs. Figure extraite de (Busemann et al. 2009).

L'ensemble de ces observations indique que les UCAMMs présentent des similitudes frappantes avec les C-rich IDPs et les particules associées aux tores de poussières de la comète 26P/Grigg–Skjellerup. Il est donc très probable qu'il s'agisse là d'une même famille de grains riches en MO associée à un même type de corps parent.

L'analyse à fine échelle des rapports D/H dans différentes IDPs montre la présence de matières organiques (MO) distinctes (Aleon et al. 2001). Les D/H de ces MO restent, en moyenne, très inférieurs à ceux observés dans les UCAMMs. Il est à noter que les plages de variations des rapports C/H des MO riches en D observées dans les IDPs K1 et E22 (Aleon et al. 2001) sont comparables à celles observées dans DC94. On remarquera aussi que les caractéristiques de OM4, définie dans le chapitre 5 (section 5.8.2, page 182), (C/H voisin de l'unité et D/H modérément élevé) rappellent celles de la composante OM2 définie sur l'IDP K1 par (Aleon et al. 2001). Il est toutefois difficile de pousser plus loin la comparaison entre les MO identifiées dans ce travail et celles définies dans (Aleon et al. 2001) dans la mesure où la précision de la mesure des rapports C/H ne permet pas de différencier sans ambiguïté ces différentes MO.

6.2.3. Comparaison avec les grains CHON

Les grains CHON, observés dans la comète de Halley (voir chapitre 1), se divisent en plusieurs familles dont certaines présentent des teneurs en C très élevées (voir groupe A Table 6-4 et Table 6-5) (Jessberger et al. 1988). Il est intéressant de remarquer que dans les grains CHON, l'essentiel des particules observées présente un mélange de matière organique et minérale. Les données sur les grains CHON montrent des rapports O/C nettement supérieurs à ceux des UCAMMs. Pourtant, ces rapports doivent être considérés avec prudence dans la mesure où ils contiennent la contribution de l'oxygène des silicates (i.e. aux minéraux) mais peuvent potentiellement aussi contenir des contributions de glaces (H_2O…) La comparaison directe entre les UCAMMs et les grains CHON est donc difficile dans la mesure où nous ne disposons pour ces derniers que d'analyses élémentaires assez imprécises.

Les grains CHON ont des teneurs en N globalement inférieures à 10 wt% (Fomenkova et al. 1994). Parmi les *N-containing clusters*, trois grains V-11, 12 et 13 sont relativement riches en N avec des rapports N/C de ~ 30%, comparables à la valeur solaire (C/N = 3). Un grain (cluster III 5) a un rapport N/C extrême (> 1) (Fomenkova et al. 1994). Mais la majorité des grains ont cependant des N/C de 2,5-5% (Fomenkova et al. 1994), ce qui à nouveau est compatible avec les valeurs des UCAMMs et des météorites.

Table 2 Geometric mean elemental compositions (atom%) of the four groups of Halley's dust particles identified by cluster analyses

Element	Empirical dust group *A*	*B*	*C*	*D*
C	54.4 ± 8.7	9.7 ± 4.0	1.8 ± 0.9	7.9 ± 4.6
N	3.1 ± 1.1	2.3 ± 1.0	<1	2.1 ± 0.7
O	11.6 ± 5.8	53.9 ± 7.1	1.8 ± 0.9	4.1 ± 2.3
Mg	4.1 ± 2.0	6.7 ± 3.4	41.5 ± 6.9	8.6 ± 5.3
Al	<1	<1	2.4 ± 0.8	1.5 ± 0.4
Si	3.1 ± 1.2	6.2 ± 2.6	28.6 ± 6.4	5.4 ± 2.2
S	2.4 ± 0.9	1.9 ± 0.7	<1	3.4 ± 1.7
Ca	<1	<1	3.3 ± 1.5	<1
Fe	2.6 ± 1.3	2.2 ± 1.0	5.1 ± 2.7	32.7 ± 11.1
Number of grains	37	18	10	11

Uncertainties reflect variation of element concentration within groups.

Table 6-4. Compositions élémentaires (en at%) des quatre groupes (A, B, C et D) des particules de la poussière de Halley identifiés. Table 2 extraite de (Jessberger et al. 1988).

	A	B	C	D
O/C	0.21 ± 0.11	5.56 ± 2.41	1.00 ± 0.71	0.52 ± 0.42
N/C	0.06 ± 0.02	0.24 ± 0.14	-	0.27 ± 0.18
Si/C	0.06 ± 0.02	0.64 ± 0.38	15.89 ± 8.70	0.68 ± 0.49
Si/O	0.27 ± 0.17	0.12 ± 0.05	15.89 ± 8.70	1.32 ± 0.91

Table 6-5. Rapports O/C, N/C, Si/C et Si/O calculés à partir de la Table 6-4 pour les quatre groupes A, B, C et D.

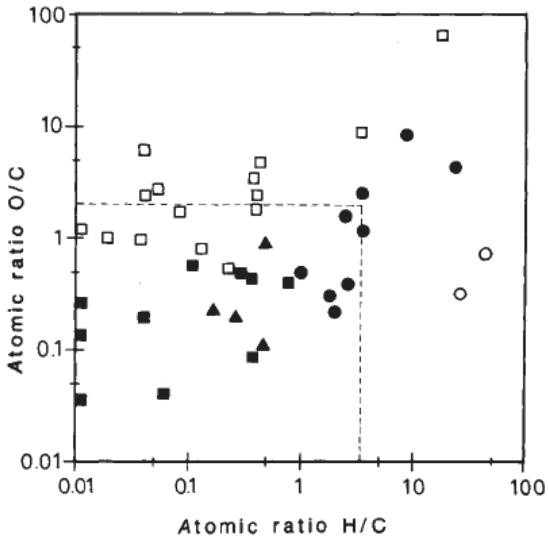


Figure 6-10. Figure 2 extraite de (Jessberger et al. 1988). Rapports atomiques O/C versus H/C dans les grains CHON.

6.2.4. Comparaison avec les données STARDUST

L'un des buts principaux de retour d 'échantillon de la mission Stardust était l'étude de la composante organique de la matière solide d'une comète (voir chapitre 1). Si cette mission a délivré des résultats marquants concernant les phases les plus réfractaires, l'analyse de la phase organique de ces échantillons s'est avérée particulièrement délicate à cause de l'effet du ralentissement des particules dans l'aérogel (chauffage, sublimation, puis possible recondensation) donc de leur mélange avec celui-ci (voir chapitre 1). Pourtant, quelques observations de MO montrent la présence de phases riches en Azote. Ainsi des rapports N/C très élevés (10-20%) sont observés (Sandford et al. 2006, De Gregorio et al. 2011) (voir Figure 6-11 et Figure 6-12). Les rapports O/C des particules de la comète Wild2 sont très largement supérieurs à ceux observés dans les UCAMMs (voir Figure 6-11). Sur la Figure 15 du chapitre 1, on remarque la présence d'aliphatiques, ce qui est différent de ce qui est observé dans les UCAMMs.

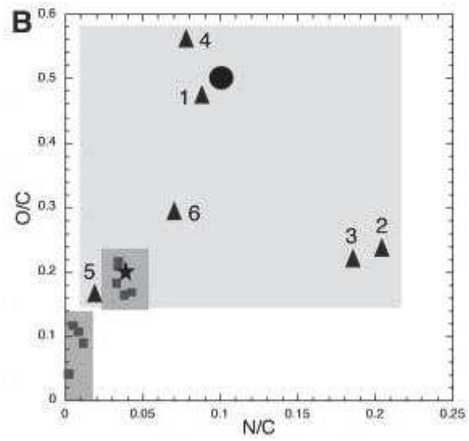


Figure 6-11. Relation entre les rapports O/C et N/C mesurés dans des particules de la comète Wild 2. Figure extraite de (Sandford et al. 2006).

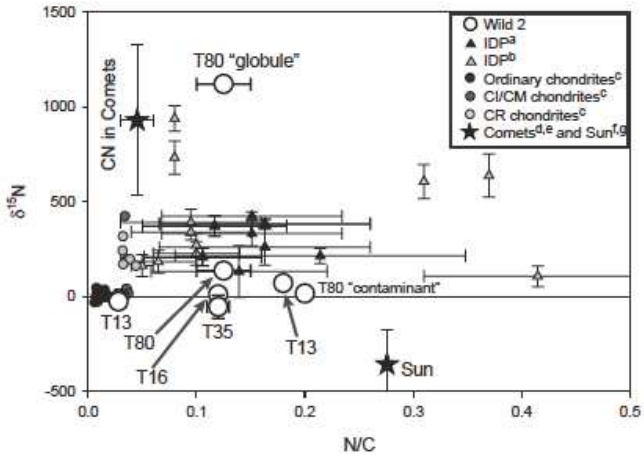


Figure 6-12. Compositions atomiques moyennes N/C et isotopiques $\delta^{15}N$ des échantillons de Wild 2, incluant un globule organique cométaire, comparées à celles de la MO des météorites primitives et des IDPs. Figure 10 extraite de (De Gregorio et al. 2011).

Les mesures des rapports D/H dans les phases ayant survécu au chauffage montrent des valeurs marginalement enrichies en D (jusqu'à 200 ‰) très probablement portées par la phase carbonée (McKeegan et al. 2006) (voir chapitre 1). La majorité des rapports $^{15}N/^{14}N$ restent très proches de la valeur de l'atmosphère terrestre (voir Figure 6-13 (McKeegan et al. 2006) et chapitre 1). Les valeurs en $\delta^{13}C$ sont compatibles avec celle observées dans les UCAMMs (voir Figure 6-13 et chapitre 5).

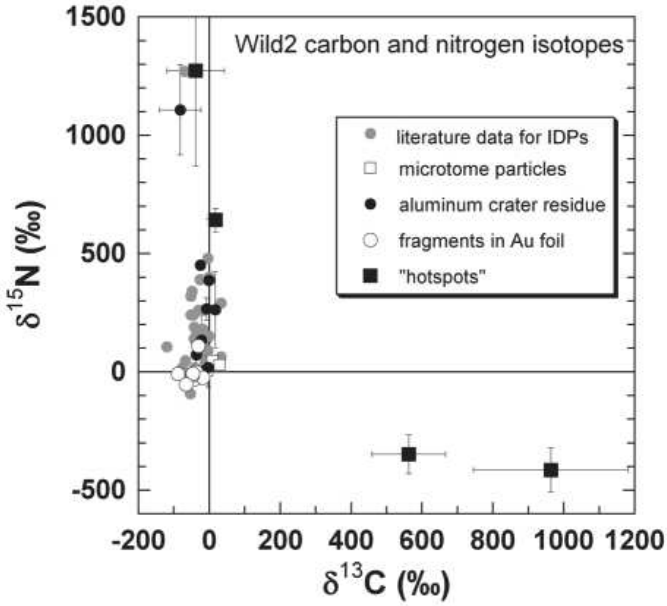


Figure 6-13. Figure 2 de (McKeegan et al. 2006). Isotopes du carbone et de l'azote dans les échantillons de Wild2.

6.2.5. Comparaison avec les comètes

Les observations astronomiques des rapports D/H dans les comètes sont principalement réalisées dans la vapeur d'eau (molécule HDO). Les rapports D/H des UCAMMs sont mesurés dans la phase carbonée. Nos analyses sont donc à comparer avec les mesures du rapport D/H dans la molécule DCN de la comète C/1995 O1 (Hale-Bopp), qui donnent une valeur de $(2.3 \pm 0.4) \times 10^{-3}$ (Meier et al. 1998b) ; (Crovisier et al. 2004). Cette valeur est en accord avec la phase la plus riche en D dans les UCAMMs (voir Figure 6-14).

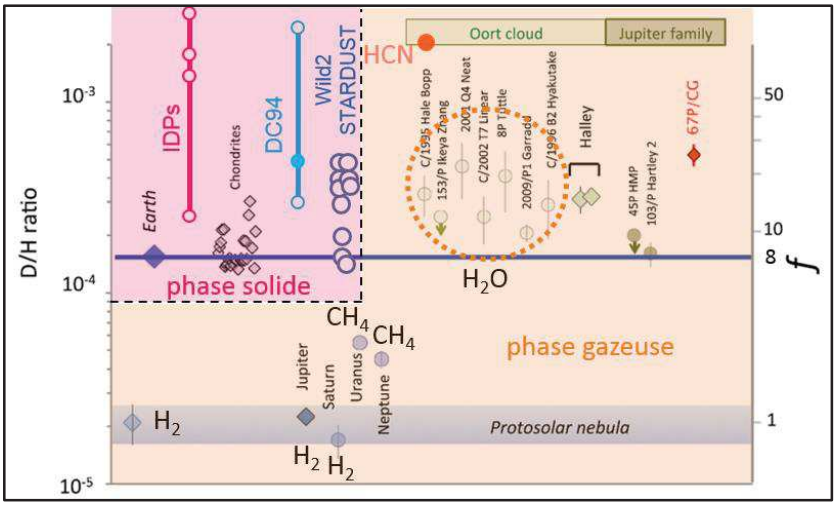


Figure 6-14. Rapports D/H mesurés en phase gazeuse d'une part : dans la molécule H_2O dans les comètes Hale-Bopp, Ikeya Zhang, Neat, Linear, Tuttle, Garradd, Hyakutake, Halley, HMP, Hartley 2 et Churyumov-Gerasimenko et dans la molécule HCN dans la comète Hale-Bopp. Rapports D/H mesurés en phase solide d'autre part : dans les grains cométaires (grains de Wild2 et IDPs), dans les chondrites et dans le fragment DC94. La barre en bleu clair associée au fragment DC94 tient compte de la variation des rapports D/H obtenus sur les différentes OMs identifiées au chapitre 5. Le point plein sur cette barre correspond à la valeur obtenue sur la composante principale. D'après (Altwegg et al. 2015).

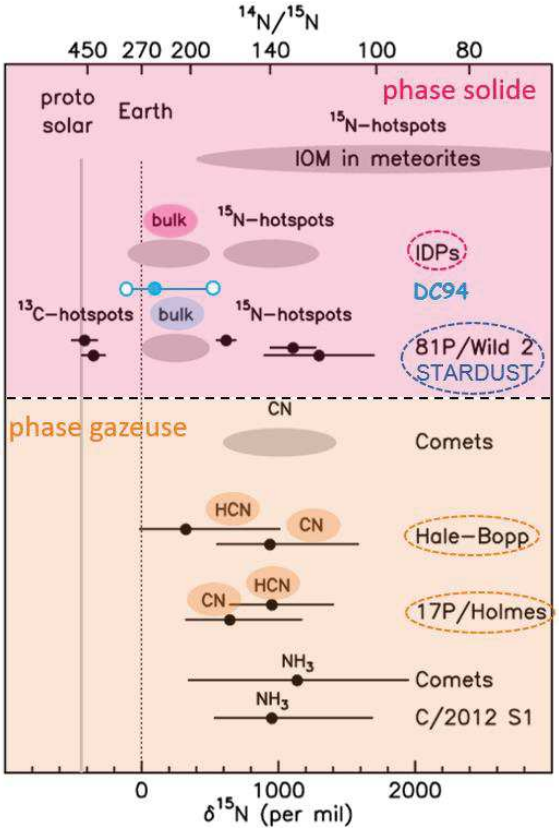


Figure 6-15. Mesures de la composition isotopique de l'azote (rapports $^{14}N/^{15}N$ et $\delta^{15}N$ associés) dans les molécules HCN, CN et NH_3 dans les comètes (phase gazeuse), dans les grains cométaires (grains de Wild2 et IDPs), dans l'IOM des chondrites et dans le fragment DC94 (phase solide) La barre en bleu clair associée au fragment DC94 tient compte de la variation des rapports $^{15}N/^{14}N$ obtenus sur les différentes OMs identifiées au chapitre 5. Le point plein sur cette barre correspond à la valeur obtenue sur la composante principale. D'après (Bockelée-Morvan et al. 2015).

Le rapport D/H global des UCAMMs est compatible avec les mesures HCN dans Hale-Bopp (voir page 188 et Figure 6-14). La MO riche en ^{15}N est compatible avec les données sur l'ensemble des molécules HCN, CN et NH_3 (voir page 188 et Figure 6-15).

Pour résumer, les UCAMMs présentent des similitudes avec :

- Une sous classe particulière d'IDPs riches en MO (les C-rich IDPs) pour laquelle une origine cométaire est proposée (Thomas et al. 1993)
- Les IDPs associées à la comète 26P/Grigg–Skjellerup
- Les grains CHON de la comète de Halley
- Leurs rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$ sont compatibles avec les observations de la molécule HCN dans les comètes.

6.3. Irradiation de glaces à grande distance héliocentrique

Dans l'essentiel de la littérature consacrée à la MO observée dans les IDPs ou les météorites (IOM), le ou les précurseurs de la mo sont recherchés dans les phases très primitives du système solaire (e.g. (Aléon 2010), (Alexander et al. 2007)). C'est-à-dire que l'on considère que les petits corps du système solaire conservent une mémoire d'une (ou plusieurs) phases carbonées présentes dans le disque protoplanétaire durant les premiers millions d'années du système solaire (voir chapitre 1). Les différences entre la MO des UCAMMs et celles rencontrées dans les autres objets interplanétaires, suggèrent qu'elle a pu se former par un processus particulier. C'est l'objectif du scénario exposé ci-dessous et qui a été proposé par (Dartois et al. 2013).

Les teneurs en azote très élevées de la MO des UCAMMs montrent qu'elle s'est formée (ou a évolué) dans un milieu riche en azote susceptible de transférer cet élément dans sa structure. Les observations résumées dans la section précédente montrent que les UCAMMs proviennent très probablement d'un corps parent cométaire. Une contrainte très forte est de trouver un (ou plusieurs) processus capable d'incorporer dans de la MO primitive une quantité significative d'azote sans y incorporer simultanément de grandes quantités d'oxygène. L'incorporation d'hétéroatomes dans une matière carbonée réfractaire peut être réalisée efficacement par irradiation de glaces riches en carbone et azote. Dans le cadre d'un scénario pour expliquer les surfaces de Pluton et Triton, (Moore & Hudson 2003), montrent que l'irradiation de glaces riches en azote, contenant du CH_4 permet de produire efficacement des composés azotés. Le fait que la MO des UCAMMs soit plus pauvre en oxygène que l'IOM implique que cette irradiation ait lieu dans un mélange de glaces appauvries en oxygène, c'est à dire pauvre en glace d'eau.

Il est très probable que les premiers solides présents dans le disque protoplanétaire à grandes distances héliocentriques présentaient des manteaux de glaces d'eau et d'azote contenant potentiellement des composés tels que CH_3OH, CO_2, CH_4, NH_3. La matière organique résultant de l'irradiation de glaces de cette composition devrait contenir une fraction conséquente d'oxygène provenant de la glace H_2O. Par ailleurs, nous avons vu plus haut que les UCAMMs contiennent des proportions variables mais faibles en minéraux. L'irradiation de glaces formant des manteaux minces sur des grains réfractaires de petite taille ne peuvent produire de grandes quantités de MO sans qu'elle soit associée à une fraction significative de minéraux. Il est possible que les composantes de MO riches en minéraux des UCAMMs proviennent de ce type d'environnement, c'est par exemple le cas de OM4 dans DC94, ou de la zone riche en minéraux de DC18 (voir plus loin). En revanche, il est plus difficile de concevoir que les MO très pauvres en minéraux, telles que celles de DC65, DC119 (chapitre 2) ou la composante principale de DC94, soient issues l'irradiation de manteaux glacés de poussières de petites tailles. Leur déplétion en minéraux exige une formation dans un environnement particulier.

Pour résumer, le site astrophysique de formation de la MO appauvrie en minéraux doit être :

- isolé de la composante minérale
- riche en azote
- relativement isolé de la glace d'eau
- un environnement favorisant des enrichissements forts en D

La surface d'objets massifs orbitant à des distances héliocentriques supérieures à celle de Neptune est un milieu réunissant simultanément l'ensemble de ces contraintes. En effet, si le cœur de tels objets est probablement constitué d'un mélange de glace d'eau et de minéraux, en revanche ils peuvent présenter en surface des couches de glaces issues de la condensation secondaire de la phase gazeuse.

Les molécules H_2O, N_2 et CH_4 présentent de très fortes différences de température de condensation (voir chapitre 1) et de mobilité aux températures associées aux surfaces de ces objets. Il en résulte un gradient chimique radial où la glace d'eau se trouve emprisonnée en profondeur et peut être surmontée par une surface présentant majoritairement des glaces de N_2 et CH_4 pour les objets lointains. La Figure 6-16 (extraite de (Brown et al. 2011)) montre les

courbes de rétention de différentes molécules volatiles à la surface d'un corps en fonction de sa masse et de sa distance héliocentrique (donc de sa température). Les objets situés à la droite des courbes sont suffisamment froids et massifs pour retenir les espèces moléculaires considérées.

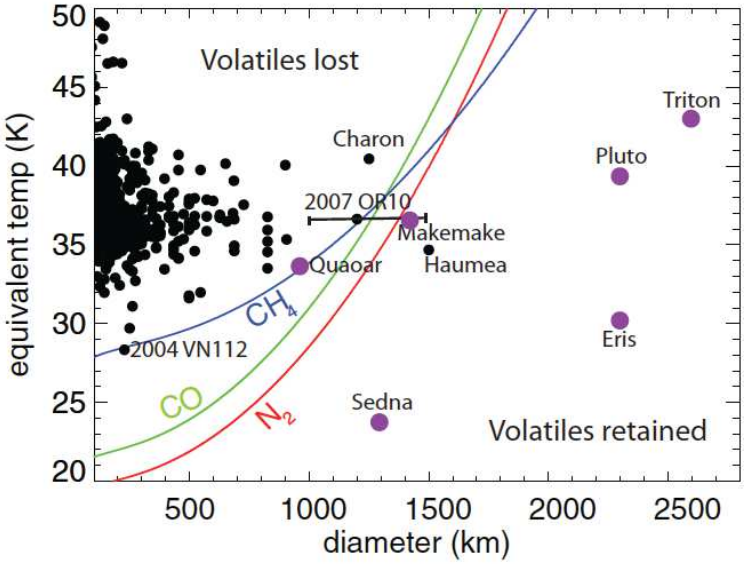


Figure 6-16. Diagramme montrant les courbes de rétention des espèces volatiles CH_4, CO et N_2 à la surface d'un corps dans la ceinture de Kuiper en fonction de sa masse et de sa distance héliocentrique (de sa température). Les objets situés à la gauche des lignes de rétention de CH_4, CO et N_2 sont trop petits et trop chauds pour retenir ces espèces volatiles à leur surface, alors que les objets à la droite de ces lignes peuvent retenir ces espèces volatiles. Pour tous les objets représentés par un point violet, l'espèce CH_4 a été mesurée à leur surface et pour certains les espèces N_2 ou CO ont été détectées. Aucune espèce volatile n'a été détectée pour les objets à la gauche de ces lignes. Figure extraite de (Brown et al. 2011).

Ces calculs permettent d'expliquer l'observation de glaces azotées à la surface d'objets massifs reportés sur la Figure 6-16 (dont Pluton, Eris, Makemake et Triton). Les objets indiqués en violet sont ceux pour lesquels la présence de glace de CH_4 a été détectée à leur surface. On remarque que, pour des températures typiques d'objets de la ceinture de Kuiper (30-50 K), seuls les objets les plus massifs sont capables de retenir à leur surface des glaces de N_2 et de CH_4. Makemake et Quaoar, Pluton et Triton sont assez massifs pour remplir ces conditions. Si l'on considère des distances astéroïdales plus élevées (au-delà de 100 UA), les températures peuvent descendre en dessous de 20 K, on s'attend à ce que des objets de plus petite taille soient en mesure de stabiliser des glaces de N_2 et CH_4 à leur surface. Ainsi, dans le nuage de Oort on peut s'attendre à ce que les objets présentent des surfaces contenant une forte composante en N_2 et CH_4.

La surface d'objets glacés orbitant à grande distance héliocentrique est un environnement qui présente une forte teneur en glace azotée (N_2) et de fortes teneurs en CH_4 pour des corps suffisamment massifs, propices à la formation de la matière organique observée dans les UCAMMs. Afin de former une matière organique riche en azote à partir de ces glaces, il est nécessaire d'apporter de l'énergie. Ceci peut être fait par irradiation UV ou avec des ions du vent solaire ou galactique. Les photons UV ou les ions de basse énergie du vent solaire ne sont susceptibles de modifier que la couche de surface de l'objet, car ils sont arrêtés sur une profondeur de quelques microns. Seuls les rayonnements cosmiques galactiques de forte énergie sont susceptibles de pénétrer suffisamment profondément pour affecter un volume significatif. La profondeur de pénétration d'un proton du GCR dans une glace d'eau et d'azote calculée à partir du code SRIM (Ziegler) (voir Figure 6-17) montre qu'avec des protons primaires, il est possible d'affecter les premiers mètres d'un corps glacé.

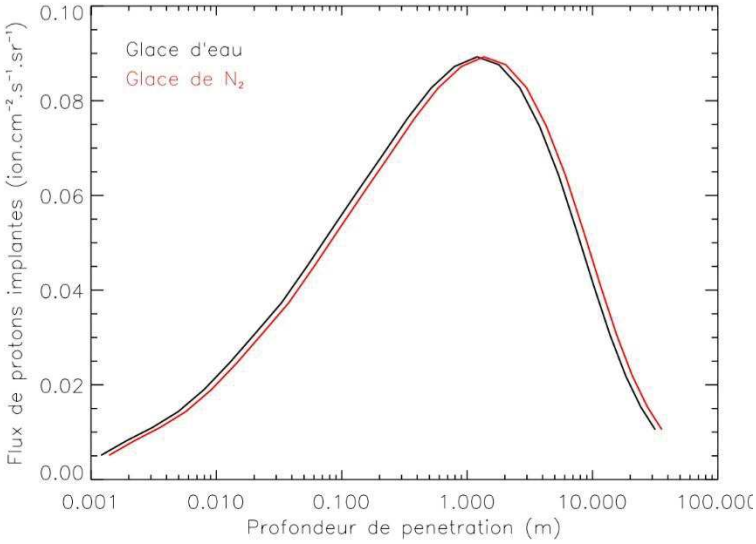


Figure 6-17. Profondeur de pénétration d'un proton du GCR dans une glace d'eau ou de N_2 (Simulation numérique faite avec le code SRIM).

L'hypothèse que les UCAMMs soient originaires d'un corps parent provenant de grandes distances héliocentriques est aussi particulièrement favorable dans la mesure où, plus on s'éloigne du soleil, moins le flux de GCR est modulé par le champ magnétique solaire. On constate qu'à des énergies comprises entre 100 MeV et 1 GeV, le flux de protons est de l'ordre de 10^{-3} / (cm^2.s.sr.MeV) (voir chapitre 1). Le dépôt d'énergie nécessaire pour produire efficacement un composé organique réfractaire est de l'ordre de 10 eV/mol (Cooper et al. 2003), soit une ou plusieurs fois l'énergie de liaison dans les molécules constituant la glace. Intégré sur plusieurs centaines de millions d'années, le flux du GCR est suffisant pour déposer des doses très supérieures à celles nécessaires pour modifier la sub-surface de l'objet. Ainsi, il est possible d'obtenir dans la sub-surface d'objets glacés orbitant à grande distance héliocentrique un composé réfractaire présentant (i) de fortes teneurs en N_2, (ii) un rapport O/C faible, et (iii) une faible proportion de minéraux, et pouvant constituer un précurseur de la MO des UCAMMs (Dartois et al. 2013).

Si une partie de la MO des UCAMMs s'est effectivement formée dans la sub-surface de corps glacés riches en N_2-CH_4, elle n'était, dans un premier temps, pas en contact direct avec la glace d'eau. L'essentiel de son squelette organique peut provenir du précurseur carboné présent dans ces couches de glaces. Il est possible que le squelette organique des UCAMMs provienne directement de l'irradiation des molécules carbonées simples (par exemple CH_4) condensées sous forme de glace.

Après irradiation, lorsqu'un tel corps rentre dans le système solaire interne, les glaces présentes à la surface de ces objets se subliment et les matériaux réfractaires contenus dans ces glaces se concentrent à la surface de l'objet. Ceci est compatible avec les récentes observations de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la sonde Rosetta (voir chapitre 1, les données de VIRTIS (Capaccioni et al. 2015), (Quirico et al. 2015), (De Sanctis et al. 2015)). Ainsi, le faible albédo observé sur des comètes peut être lié à la présence de cette couche de matériaux organiques en surface, et peut-être aussi à une forte abondance de sulfures de fer. Par la suite, cette MO réfractaire a pu évoluer sous le bombardement par le vent solaire (voir perspectives 6.6). À l'approche du Soleil, une partie de cette surface est éjectée et relâche des poussières riches en MO tels que ceux observés par les sondes Vega et Giotto (Kissel et al. 1986), (Kissel et al. 1986).

6.4. Origine des fractionnements isotopiques

Nous avons vu en Partie 5.8 du Chapitre 5 que la MO des UCAMMs présentait différentes phases. Dans le scénario exposé précédemment (Partie 6.3), les UCAMMs résultent, après la sublimation des glaces, du mélange des composants réfractaires (matière organique et minéraux) présents dans les différentes couches de la sub-surface du corps parent. Si la MO s'est formée dans la sub-surface d'un corps glacé puis a évolué à sa surface, les données isotopiques suggèrent que les glaces de sub-surface de ce corps y étaient très enrichies en D et marginalement en ^{15}N.

6.4.1. Origine des excès en D

Nous avons vu au chapitre 1 que les réactions ions-molécules à basse température peuvent produire des réservoirs moléculaires (H_2O, NH_3…) avec des rapports D/H très élevés. (Aikawa et al. 2012) ont calculé l'évolution d'un disque durant sa phase pré-stellaire (environ 10^3 ans avant l'effondrement du cœur proto-stellaire) et durant les 10^5 ans suivant cet effondrement (phase proto-stellaire). Sur la Figure 6-18, on constate que dans la phase qui précède la formation du proto-soleil ($t = -5.6\times10^2$ ans) et dans la phase qui suit l'effondrement du cœur ($t = 4{,}3\times10^2$ ans) il existe une large fraction du disque d'accrétion où les températures sont suffisamment basses (< 30 K) et les densités suffisamment élevées (> 10^6 cm^{-3}) pour que la molécule CO soit sous forme condensée, c'est-à-dire fortement appauvrie dans la phase gazeuse. C'est le cas pour des distances supérieures à 20-30 AU, 5.6×10^2 ans avant la formation du cœur proto-solaire et pour des distances de quelques centaines d'UA, quelques centaines d'années après la formation de celui-ci. On constate alors une brutale augmentation du rapport D/H dans les molécules d'eau et d'ammoniac autour de 20 UA (voir Figure 6-19 panel A). Cet enrichissement est, au départ, totalement gouverné par la réaction du réservoir HD avec l'ion H_3^+ en phase gazeuse et la condensation de la molécule CO sur les manteaux des grains (voir chapitre 1). Le transfert du deutérium à des espèces moléculaires plus complexes est gouverné, soit par des réactions gaz-grain dans les manteaux glacés, soit par des réactions en phase gazeuse (lorsque les espèces condensées retournent en phase gazeuse). Dans un premier temps, les espèces deutérées condensent sur les grains, puis lorsque la température augmente, une partie de ces molécules est relâchée en phase gazeuse.

On constate sur la Figure 6-19 (panel A) que dans la phase la plus tardive (environ 10^5 ans après la formation de la proto-étoile), la molécule H_2O présente des D/H extrêmes (proches de 1) en phase gazeuse (trait gras plein) et des D/H d'environ 10^{-2} en phase solide (trait gras pointillés). La Figure 6-19 (panel B) montre les enrichissements en D observés dans d'autres molécules (C_3H_2 et HC_3N). Les rapports D/H des molécules obtenues sont globalement supérieurs à 10^{-2} soit près d'un ordre de grandeur supérieur aux rapports les plus élevés observés dans les UCAMMs. (Aikawa et al. 2012) indique que, dans la zone de déplétion du CO, les molécules de NH_3 et CH_4 multiplement deutérées sont très efficacement formées en phase gazeuse. Il est ici intéressant de noter que les valeurs observées dans les UCAMMs sont compatibles avec les valeurs supérieures du rapport CH_3D/CH_4 observées dans les comètes 153P/2002 C1 (Kawakita et al. 2003), C/2001 Q4 (NEAT) (Kawakita et al. 2005) et C/2004 Q2 (Machholz) (Bonev et al. 2009), (Kawakita & Kobayashi 2009) : voir (Bockelée-Morvan et al. 2015).

Le transfert de ces espèces moléculaires riches en D vers la surface du corps parent des UCAMMs a pu se faire, soit par accrétion directe de ces petits grains avec leurs manteaux de glaces riches en D, soit par condensation de la phase gazeuse relâchée par ces derniers. Dans ce dernier cas (condensation d'une phase gazeuse relâchée par les grains), il est possible que le passage en phase gazeuse de ces molécules se soit initialement à une plus grande distance héliocentrique que celle de formation du corps parent des UCAMMs. On constate sur la Figure 6-19 qu'une telle phase gazeuse très riche en D est attendue en phase tardive à près de 1000 UA. Dans l'hypothèse de l'incorporation directe de grains avec des manteaux de glaces très riches en D, le fait que les UCAMMs ne soient pas très riches en minéraux pourrait alors s'expliquer par le mélange de cette

composante glacée très riche en D accompagnée par des minéraux avec la condensation d'une phase gazeuse locale ne présentant peu, voire pas, d'excès en D.

Les calculs effectués par (Aikawa et al. 2012) montrent que de très forts degrés de deutération persistent dans de nombreux réservoirs moléculaires gazeux et solides jusqu'à 10^6 ans après la formation du cœur proto-stellaire (voir Figure 5 de (Aikawa et al. 2012)). Globalement, les rapports D/H prévus dans la phase gazeuse sont d'un ordre de grandeur plus élevés que ceux dans la phase solide (voir Figure 6-19). Ainsi la condensation à la surface d'un corps de taille suffisante (voir section 6.3) d'une fraction de ces réservoirs gazeux tardifs (NH_3, CH_4, …) pourrait expliquer la composition isotopique de l'hydrogène des UCAMMs. On constate enfin sur la Figure 6-19 que les différents réservoirs moléculaires calculés présentent des rapports D/H très différents. Leur condensation séquentielle pourrait expliquer la plage de variation des rapports D/H observée dans les UCAMMs.

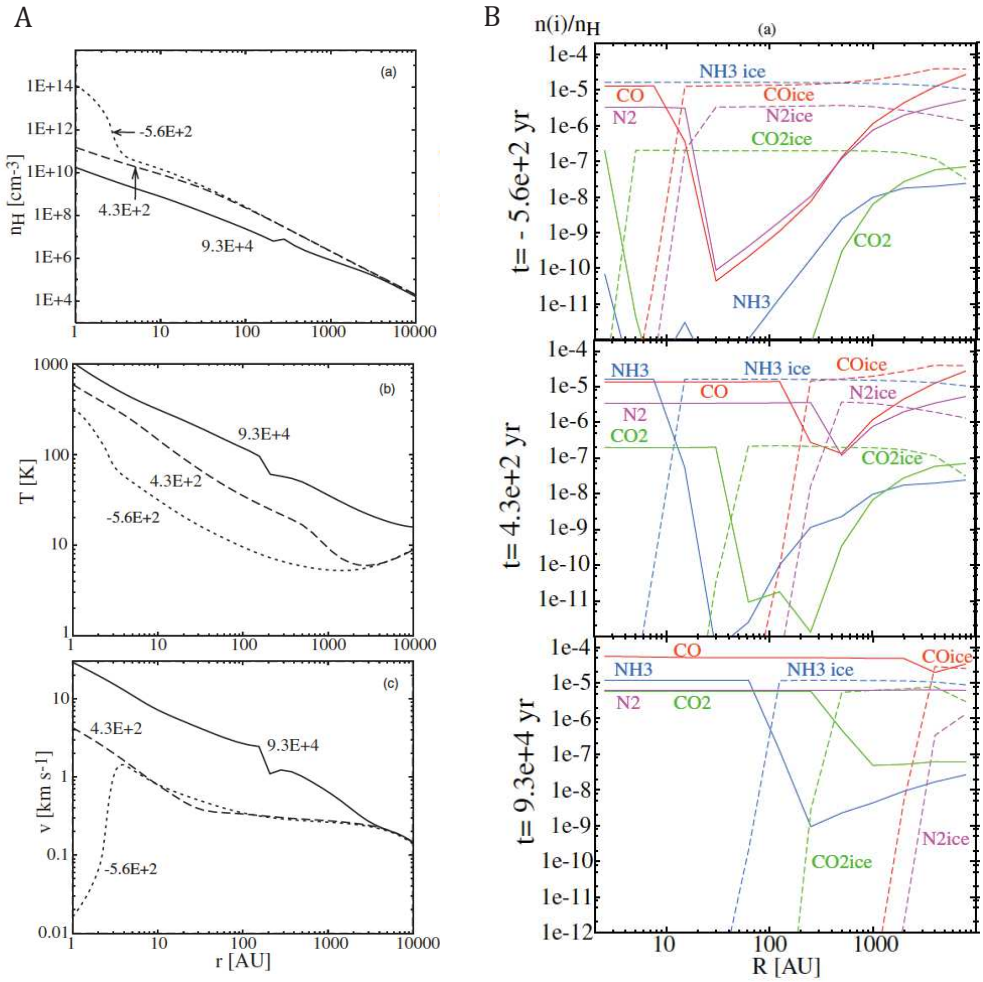


Figure 6-18. Panel A : Distribution radiale de la densité (n_H), température et vitesse radiale aux temps t = –5.6×10^2 ans (ligne en pointillés), t = 4.3×10^2 ans (ligne en tirets) et t = 9.3×10^4 ans (ligne en traits plein), où t = 0 est défini par la naissance du coeur proto-stellaire. Panel B : Distribution radiale de molécules simples (CO, NH_3, N_2, CO_2) aux temps t = –5.6×10^2 ans, t = 4.3×10^2 ans et t = 9.3×10^4 ans. Les lignes en traits plein et les lignes en tirets représentent respectivement les espèces dans la phase gazeuse et dans la phase solide. Figure extraite de (Aikawa et al. 2012).

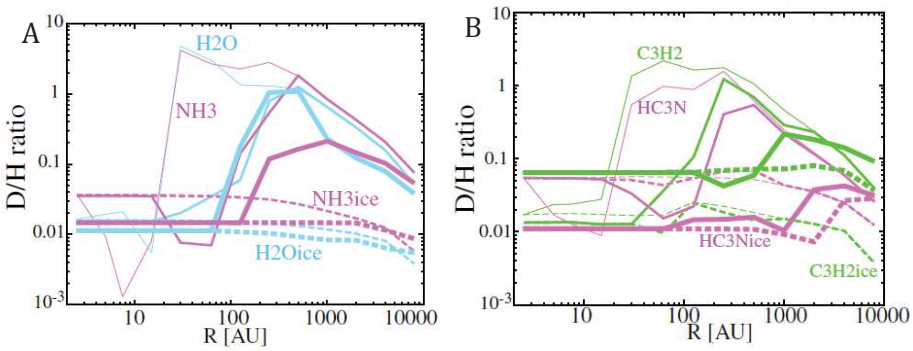


Figure 6-19. Distribution radiale du rapport D/H pour les molécules H_2O et NH_3 (panel A) et C_3H_2 et HC_3N (panel B) en phase gazeuse (traits pleins) et en phase solide (traits en pointillés). Les lignes en traits minces, épais et gras représentent les rapports D/H aux temps t = $-5{,}6\times10^2$ ans, t = $4{,}3\times10^2$ ans et t = $9{,}3\times10^4$ ans (phase tardive), respectivement. Figure extraite de (Aikawa et al. 2012).

Effet de l'irradiation sur la MO :

Récemment, il a été montré que l'irradiation de MO sous le faisceau de MEB ou MET pouvait engendrer des fractionnements en D/H (De Gregorio et al. 2010), (Le Guillou et al. 2014). D'une part, les fractionnements observés varient de quelques 100‰ à 1000‰, ce qui ne peut rendre compte des plages de variations observées dans les UCAMMs. D'autre part, les densités d'énergie considérées dans ces expériences sont très élevées, typiquement de l'ordre de 10^{25} eV/cm^3 (Laurent et al. 2015). Ceci correspond à une dizaine d'eV par Å^3, ce qui est supérieur à l'énergie de dissociation des liaisons C–H (4.25 eV), il est donc probable que, sous une telle fluence, le matériau évolue de façon très significative et ne puisse conserver sa structure initiale.

Une contrainte forte aux modèles d'irradiation concerne l'énergie totale disponible dans les conditions astrophysiques de formation stellaire (Ryter et al. 1970), (Duprat & Tatischeff 2007). Avant la séquence principale, l'énergie stellaire est quasi-exclusivement d'origine gravitationnelle, soit une énergie totale de ($3/5\ GM^2/R = 10^{48}$ erg). La moitié de cette énergie est potentiellement disponible sous forme de rayonnement mais dont l'essentiel est sous forme thermique, c'est-à-dire à des énergies très inférieures à celles considérées dans les scénarios d'irradiation. Seule une très faible fraction de l'énergie totale de la proto-étoile peut être transmise dans des particules (électrons ou ions) non-thermiques. Il n'est pas trivial de calculer cette fraction mais, pour fixer une limite supérieure, on peut considérer qu'il n'est pas envisageable que plus de 10^{-4} de l'énergie totale de l'étoile puisse être transmise dans des électrons d'énergie supérieure à quelques keV. Cette fraction ne doit bien sûr pas être considérée comme une valeur réaliste de l'énergie effectivement présente dans des électrons non-thermiques, il s'agit juste d'une limite supérieure indépendante de tout modèle d'accélération. Ainsi, sur l'ensemble du temps de vie du disque protoplanétaire, le volume pouvant recevoir les doses considérées est sans doute très faible (probablement inférieur à quelques 10^{-8} UA^3).

Pour l'ensemble de ces raisons, nous n'avons pas considéré l'hypothèse d'une modification significative du rapport D/H de la MO par irradiation.

6.4.2. Origine du fractionnement en ^{15}N

Les observations de molécules azotées cométaires montrent des rapports $^{15}N/^{14}N$ généralement supérieurs à ceux observés dans la composante principale des UCAMMs. Le fait qu'il n'y ait pas une corrélation forte entre les excès en D et en ^{15}N dans la composante principale de la MO peut être expliqué suivant deux hypothèses distinctes :

- Soit le fractionnement en azote n'est pas lié au même processus que celui en hydrogène. Ce serait par exemple le cas d'un apport par des grains pré-solaires ou de l'implantation d'une composante du GCR.

- Soit le fractionnement en azote est lui aussi obtenu par les réactions ions-molécules, à basse température mais n'ayant pas eu lieu au même endroit ou même moment.

Une composante apportée par des grains présolaires ?

Il a été suggéré par de nombreux auteurs que certaines phases riches en ^{15}N puissent être portés par des grains pré-solaires (voir par exemple (Aleon et al. 2003)). Les données présentées dans cette thèse ne vont pas dans ce sens puisque les enrichissements en ^{15}N sont clairement portés par la MO y compris dans les zones présentant une composante minérale plus importante (voir OM4 chapitre 5 section 5.8.2). De très forts enrichissements en ^{15}N sont aussi observés dans des zones pauvres en minéraux (voir OM4). Les observations de (Floss et al. 2006), (Busemann et al. 2009) et (McKeegan et al. 2006) vont dans la même direction : la présence au sein des grains de différentes composantes de MO avec des rapports $^{15}N/^{14}N$ différents. L'hypothèse d'un apport par des grains pré-solaires ne paraît donc pas envisageable.

Implantation par le GCR :

L'implantation de ^{15}N provenant du GCR est une autre source potentielle d'enrichissements évoquée par certains auteurs (Aléon 2010). En effet, les rapports isotopiques $^{15}N/^{14}N$ du GCR sont très élevés. Le code numérique GALPROP (Strong & Moskalenko 1999) et (Moskalenko & Strong 2000) permet de calculer, en fonction de l'énergie, la composition isotopique des éléments contenus dans le GCR. Les rapports $^{15}N/^{14}N$ du GCR varient entre 0.4 et 1.1, ils sont largement supérieurs à ceux observés dans les pôles OM2 et OM4.

Pourtant cette hypothèse ne peut être retenue car, à partir de ces mêmes calculs, il est possible d'estimer le nombre maximum[23] d'atomes implantés dans 1 cm^3 de glace et la valeur obtenue est de l'ordre de 10^{14}, ce qui est négligeable par rapport au nombre d'atomes d'azote qui est un constituant majeur du milieu d'implantation. D'autre part, les rapports $^{13}C/^{12}C$ du GCR sont eux aussi très supérieurs[24] à ceux observés dans les UCAMMs ($^{12}C/^{13}C$ = 0.01-0.1). Si la composition de l'azote était affectée par cette source la composition isotopique du carbone et de l'oxygène devrait l'être aussi ce qui n'est pas le cas (voir chapitre 5 et (Duprat et al. 2010)).

Les réactions à basse température :

Comme il ne paraît pas envisageable qu'un processus secondaire ait pu affecter la composition isotopique de l'azote en conservant des rapports D/H extrêmes, il est très probable que la MO des UCAMMs ait enregistré des fractionnements isotopiques de l'azote et de l'hydrogène liés à des réactions ayant eu lieu à différents endroits et/ou à différentes périodes.

La première possibilité est que ces fractionnements ont eu lieu dans le nuage parent du proto-soleil. Des observations astronomiques menées par Hily-Blant et al. (2013) sur des cœurs denses (*starless dense cores*, L1544 et L183) montrent que les compositions isotopiques des espèces HCN et N_2H^+ sont différentes (voir Figure 6-20). Ces résultats montrent qu'il peut exister, dès ce stade très primitif, un fractionnement isotopique entre les espèces amine (-NH) et nitrile (-CN). Ce fractionnement est expliqué par ces auteurs comme un héritage de la composition isotopique des précurseurs, N_2 pour les amines (tels que NH_3) et N pour les nitriles (tels que HCN) (Hily-Blant et al. 2013), (Bonal et al. 2012). Si la composition isotopique de la MO des UCAMMs est directement héritée de la phase pré-stellaire, elle doit provenir du réservoir nitrile (HCN) plutôt que du réservoir amine. Seule la composante OM3 est compatible avec les compositions isotopiques du réservoir contenant les fonctions amines. Dans un tel scenario, il est nécessaire de préserver les compositions isotopiques de ces réservoirs jusqu'à leur incorporation dans le corps parent des UCAMMs, ce qui pourrait être réalisé par une condensation séquentielle à la surface du corps parent.

[23] Sur la totalité de l'âge du système solaire.
[24] C'est aussi le cas pour la composition isotopique de l'oxygène.

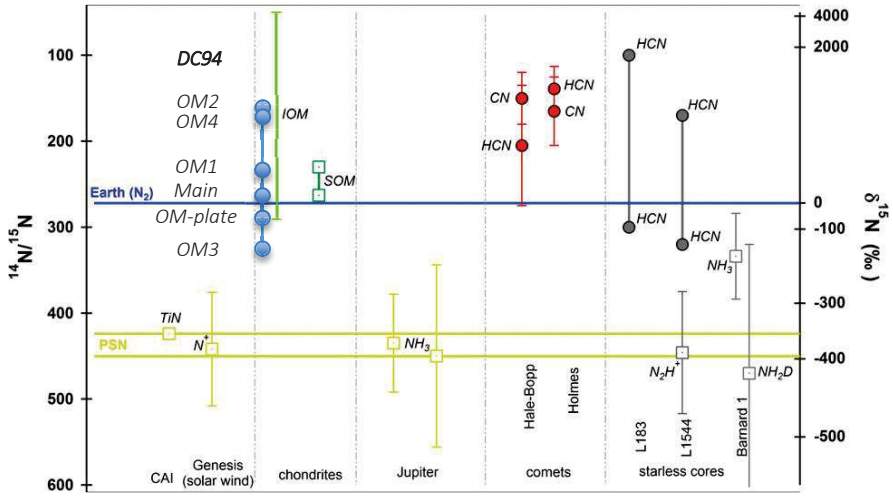


Figure 6-20. Composition isotopique de l'azote dans différents réservoirs. Figure 1 de (Hily-Blant et al. 2013). Les valeurs obtenues sur les différentes OM de l'UCAMM DC94 ont été rajoutées.

Rodgers & Charnley (2008) ont calculé l'évolution du fractionnement isotopique dans différentes molécules au sein d'un cœur dense moléculaire ($n(H_2) = 10^6$ cm^{-3}, T = 10 K) irradié par le GCR pendant 10^6 ans. Le rôle du GCR est ici important uniquement pour sa capacité à dissocier et ioniser les molécules (au départ N_2). Ce calcul repose sur un modèle complexe de chimie gaz-grain dans des milieux froids de densité élevée (voir (Brown & Millar 1989, Charnley, 1995 #298 et Charnley, 1997 #299)). Ce modèle rend compte des processus de fractionnements isotopiques dans le contexte de cœur pré-solaire ainsi que dans des phases denses plus tardives, c'est-à-dire dans les régions externes du disque protoplanétaire.

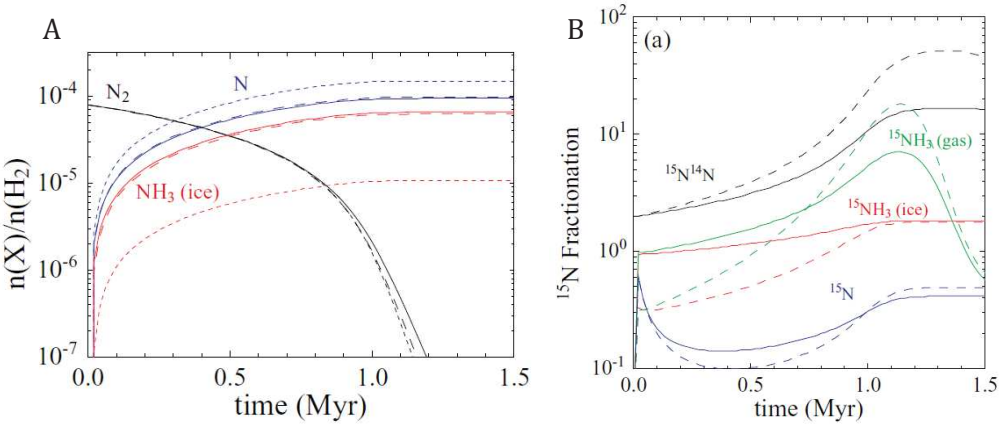


Figure 6-21. A : Évolution dans le temps des principaux porteurs d'azote (N, N_2 et NH_3) lorsque tout le N est initialement moléculaire. Les traits pleins, tirets et pointillés correspondent à T = 10, 7 et 5 K, respectivement. B : Évolution dans le temps du rapport $^{15}N/^{14}N$ dans les espèces ^{15}N, $^{15}N^{14}N$ et $^{15}NH_3$ à T = 10 K (traits pleins) et T = 7 K (tirets). La fraction initiale de l'azote dans la forme moléculaire est 100% dans le panel (a). Figure extraite de (Rodgers & Charnley 2008).

Schématiquement, l'azote, au départ présent sous forme N_2, est dissocié et de grandes quantités d'ammoniac sont formées et condensent sur les grains (voir Figure 6-21). L'exothermicité des réactions ions-molécules engendre un fractionnement où le ^{15}N est préférentiellement incorporé dans les réservoirs moléculaires (principalement NH_3) alors que se développe un réservoir complémentaire N^+ isotopiquement léger (pauvre en ^{15}N). L'une des conséquences principales du modèle est de prévoir la formation de glaces, principalement NH_3, fortement enrichies en ^{15}N (Rodgers & Charnley 2008). Ces calculs théoriques montrent que la valeur moyenne de l'enrichissement global en ^{15}N des glaces d'ammoniac est située entre 1.5 et 1.8 fois la valeur de la PSN ($(^{14}N/^{15}N)_{PSN} = 400$ ou $(^{15}N/^{14}N)_{PSN} = 0.0025$) (Rodgers & Charnley 2008). Cet enrichissement correspond à un rapport $^{15}N/^{14}N$ moyen compris entre 3.3×10^{-3} et

4.5×10^{-3} ($20 < \delta^{15}N < 225$), compatible avec les valeurs mesurées dans la composante principale des UCAMMs étudiées dans ce travail. Les fractionnements isotopiques en azote prévus par ces modèles sont capables de reproduire ceux observés dans les UCAMMs sans pour autant qu'il soit possible de contraindre fortement ces modèles dans la mesure où les fractionnements des différents réservoirs moléculaires varient sur de très larges plages.

Comme pour l'apport des molécules riches en D, il est possible que ces glaces aient été condensées à la surface de petits grains tôt dans l'histoire du système solaire puis se soient agrégées à la surface du corps parent des UCAMMs. Le fait que les composantes « Hot » et « Cold » de la composante principale de la MO des UCAMMs aient une composition isotopique en azote identique mais présentent des rapports D/H très différents suggère que le fractionnement initial en ^{15}N a été homogénéisé (à une valeur moyenne de 50-100 pm) et que son apport sur le corps parent n'était pas lié aux mêmes molécules que celles portants les forts excès en D. Dans cette hypothèse, la composante azotée des glaces a pu se former au cours d'un premier processus, conservée sur les manteaux de grains alors que les composés hydrogénés proviendraient de multiples sources (éventuellement plus tardives) ayant enregistré des fractionnements en D différents les unes des autres. Il serait ainsi possible d'obtenir un gradient isotopique distinct en hydrogène et en azote lié à la séquence de condensation des glaces de la sub-surface. Une telle dé-corrélation serait par exemple obtenue si de forts excès en D étaient portés par la condensation du réservoir CH_4 alors que les excès en ^{15}N seraient portés par les glaces de N_2 et/ou NH_3.

6.5. Formation et évolution du corps parent des UCAMMs

À partir des observations mentionnées plus haut, il est possible de proposer une synthèse chronologique schématique de la formation et de l'évolution du corps parent des UCAMMs.

Phase 1 : Formation du cœur du corps parent des UCAMMs

Le cœur du corps parent des UCAMMs est constitué d'un mélange de glace d'eau et de minéraux. Comme montré par les résultats de Stardust (voir chapitre 1), ces minéraux peuvent provenir des régions internes et externes du disque et comporter un mélange de phases cristallines et amorphes. Il n'est pas clair que les UCAMMs échantillonnent du matériau de ce cœur, si c'était le cas on s'attendrait à ce que leur composition soit riche en minéraux et qu'une fraction significative d'Oxygène entre dans la composition de leur matière organique. Il est probable que la composition isotopique de la glace d'eau du cœur soit significativement enrichie en D (voir Figure 6-19), mais nous n'avons pas d'indication que la composition isotopique de cette glace ait pu être transmise aux UCAMMs. Nous indiquons dans la section perspective comment il est possible de sonder une possible contribution du cœur cométaire aux UCAMMs.

Phase 2 : Accrétion du manteau de glaces azotées

Cette phase succède à la formation du cœur. Elle a lieu à un moment où l'essentiel des réservoirs H_2O et CO gazeux sont condensés à la surface des grains ou au sein d'objets plus volumineux. Des molécules azotées ont été apportées soit directement par accrétion de grains avec des manteaux de glaces riches en azote provenant de plus grandes distances héliocentriques, soit par condensation de molécules gazeuses (pouvant provenir de la sublimation des manteaux de glaces précédents). Les manteaux étaient constitués d'un mélange de glaces azotées (N_2, NH_3,…) et d'autres molécules (CH_4, CO…). De tels épisodes de passage en phase gazeuse de molécules azotées complexes sont, par exemple, illustrés sur les séquences chronologiques de la Figure 3 de (Aikawa et al. 2012) et dans (Rodgers & Charnley 2008).

(Aikawa et al. 2012) indiquent que les manteaux de glaces des grains formés dans les premières phases du disque proto-planétaire avaient probablement une structure en oignons : les glaces avec les D/H les plus élevés étant en surface parce que condensées le plus tardivement. Il est possible que l'accrétion et/ou condensation de la phase gazeuse à la surface du corps parent

ait eu lieu sur une échelle de temps suffisante pour avoir enregistré l'apport d'espèces hydrogénées (CH_4, NH_3, …) présentant des D/H différents.

La composante principale des glaces azotées suit le même processus où les glaces de N_2 et NH_3 condensées le plus tardivement sont les plus enrichies en ^{15}N (Rodgers & Charnley 2008). En revanche, comme nous l'avons vu plus haut, les calculs montrent que le réservoir N^+ est très rapidement appauvri en ^{15}N (dès la dissociation de N_2) et il est à l'origine de glaces pauvres en ^{15}N. Ainsi, Rodgers et al. (2008) indiquent la possibilité d'avoir un gradient isotopique dans les glaces azotées, les glaces pauvres en ^{15}N en profondeur et les glaces riches en ^{15}N en surface. Ce gradient est illustré sur la Figure 6-22, où les glaces en profondeur sont issues du réservoir initial pauvre en ^{15}N (Rodgers & Charnley 2008).

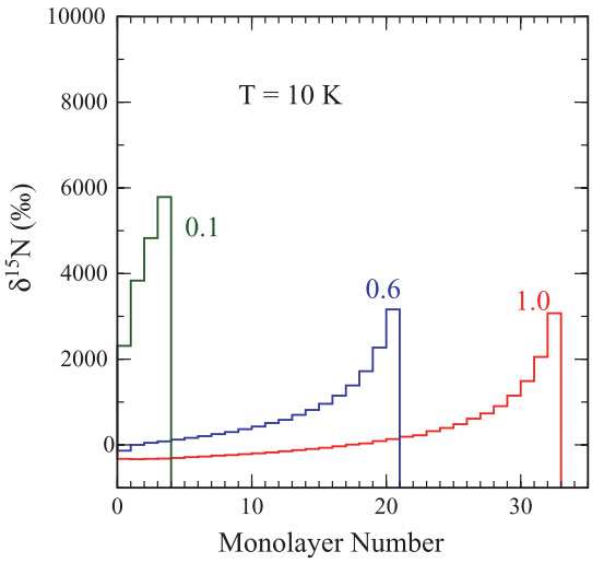


Figure 6-22. Valeurs $\delta^{15}N$ dans différentes monocouches pour T = 10 K. Les étiquettes font référence à la fraction d'azote initialement moléculaire. Figure extraite de (Rodgers & Charnley 2008).

Phase 3 : Irradiation du manteau azoté

L'irradiation du mélange de glaces du manteau peut produire un précurseur azoté présentant les caractéristiques de la composante principale des UCAMMs. Nous avons vu au chapitre 5 que celle-ci résulte très probablement d'un mélange entre un pôle extrême en D et un pôle « Cold ». Les composantes OM1 et OM2 sont celles qui se rapprochent le plus de ce pôle extrême en D. Les calculs prédisent que les D/H maximum atteints dans les réservoirs NH_3 glacés sont de l'ordre de 10^{-2} (Figure 3a de (Aikawa et al. 2012)), c'est-à-dire compatibles avec les rapports D/H maximum observés dans OM1 et OM2. Il est possible que la très grande plage de variation en D/H provienne du fort gradient entre les rapports D/H des glaces situées à la base du manteau (peu voire pas fractionnées) et celles situées en surface (D/H environ 10^{-2}) condensées plus tardivement.

Concernant l'azote, le gradient isotopique est moins important. Alors qu'en hydrogène il est possible d'obtenir des enrichissements de plusieurs ordres de grandeur, en azote les valeurs les plus élevées ne dépassent pas un facteur 5 (environ 2000-3000 ‰). De plus, les enrichissements extrêmes en ^{15}N ne concernent probablement qu'un réservoir très réduit. On constate que sur les grains précurseurs, ces enrichissements extrêmes en ^{15}N ne sont présents qu'à la surface (sur les dernières couches atomiques) (voir Figure 6-22). Le fait que la composante principale de la MO des UCAMMs ne montre pas de corrélation forte entre les enrichissements en D et en ^{15}N indique que soit l'essentiel de l'azote du manteau a été apporté par un seul réservoir moléculaire relativement homogène (peut être porté par une seule espèce moléculaire) soit que les différents enrichissements en ^{15}N (apportés par différentes molécules) ont été au moins partiellement homogénéisés avant leur condensation et la phase d'irradiation par le GCR.

Enfin, on remarque sur la Figure 6-22 que les couches de glaces profondes (celles qui ont condensé en premier) ont des rapports $^{15}N/^{14}N$ proches de la valeur de la PSN, voire même inférieurs à celle-ci. Il est possible que les glaces du manteau du corps parent des UCAMMs suivent un gradient isotopique similaire dans la mesure où il doit contenir en profondeur des grains ayant été formés tôt et/ou des molécules ayant une composition proche de celle de la PSN ($\delta^{15}N = -320$ ‰). Ainsi, une matière organique formée à partir d'une couche profonde du manteau pourrait avoir une composition isotopique pauvre en ^{15}N et modérément enrichie en D. Il est possible que OM3 soit issue de précurseurs ayant été formés par irradiation à partir de glaces à plus grande profondeur que celle de la composante principale.

L'irradiation par le GCR est un processus qui décroit très rapidement avec la profondeur. Le maximum du flux étant aux énergies les plus basses (quelques 10-100 MeV/A), la synthèse de MO est plus efficace dans les glaces de faibles profondeurs (quelques centimètres). Les abondances relatives mesurées des composantes « Hot » et « Cold » et des différentes OM ne sont donc pas forcement représentatifs du volume de leurs glaces précurseurs dans le corps parent des UCAMMs. Il est possible qu'une fraction de son manteau glacé n'ait pas (ou très peu) été affecté par l'irradiation par le GCR.

Phase 4 : Sublimation des glaces et formation des UCAMMs

La stabilisation d'un manteau de glaces azotées à la surface d'un corps réclame des conditions particulières (voir Figure 6-16). Lors de son évolution temporelle et/ou orbitale, lorsque ces conditions ne sont plus réunies, il est probable que le corps parent des UCAMMs perde tout (ou en partie) son manteau de glace azoté. Cette étape est cruciale car elle a pour effet de concentrer à sa surface l'ensemble des résidus réfractaires issus de l'irradiation. Dans l'hypothèse que nous proposons ici, c'est à cette étape que se concentrent et se mélangent les différentes MO synthétisées à l'étape précédente (OM1, OM2 et OM3 et OM-Plate). Le mélange des MO issues des couches les plus profondes forment la composante principale « Cold », alors que le mélange de cette composante avec les pôles extrêmes issus de surface (OM1 et OM2) forme la composante « Hot ».

Par la suite, cette croûte a pu subir de nombreux processus physico-chimiques, liés par exemple à l'irradiation par le vent solaire, qui l'on fait évoluer pour finalement former un mélange de minéraux et de composés organiques dont certaines phases ont conservé la mémoire du manteau de glaces où elles s'étaient formées. Dans le cadre de cette hypothèse, c'est à ce stade que le matériau de type UCAMM est formé.

Le cas de OM4 :

Dans le cadre du scénario proposé, le cas de OM4 est singulier. Nous avons vu au chapitre 5 qu'il est possible qu'elle soit une composante exogène. Nous ne disposons pas de données permettant de contraindre la séquence où cette phase a pu être incorporée au corps parent. Cette incorporation a pu avoir lieu pendant la phase de condensation du manteau (phase 2) mais elle a aussi pu être apportée dans une phase plus tardive alors que celui-ci avait déjà disparu (phase 4). Dans ce dernier cas la synthèse de OM4 aurait lieu par irradiation du manteau de glaces azotées des grains de poussières. Nous proposons dans la section suivante un test de cette hypothèse.

6.6. Conclusion

Ce chapitre est consacré à l'interprétation des données présentées au chapitre précédent. La comparaison des compositions élémentaires et isotopiques des UCAMMs aux données de la littérature montre que la matière organique des UCAMMs diffère significativement de celle observée dans les météorites et dans les familles principales de poussières interplanétaires et micrométéorites. En revanche, la composition des UCAMMs présente des similitudes frappantes avec les grains CHON observés sur la comète de Halley, certaines phases organiques des grains de la comète Wild2 (mission Stardust) et les données observationnelles des comètes. L'ensemble de ces comparaisons renforce très fortement l'hypothèse d'une origine cométaire des UCAMMs. Les compositions élémentaires des UCAMMs indiquent que la matière organique de ces particules s'est formée dans un milieu riche en azote, et pauvre en oxygène et en minéraux. De telles conditions sont celles attendues, et observées, dans des objets glacés transneptuniens. L'hypothèse de formation de la MO des UCAMMs par irradiation de la surface de tels objets par le rayonnement cosmique galactique (GCR) proposée par (Dartois et al. 2013) est présentée et discutée. Les enrichissements en D observés dans les UCAMMs sont comparés aux prévisions des fractionnements isotopiques à basse température. L'hypothèse d'un apport de différentes glaces riches en D (H_2O, HCN, CH_4, NH_3…) initialement condensées sur des grains formés plus tôt que le corps parent des UCAMMs (et/ou plus loin) est discutée. Différentes hypothèses pour expliquer les fractionnements isotopiques observés en azote sont exposées. La comparaison avec des calculs de la littérature montre qu'il est possible que ces enrichissements soient hérités de manteaux de glaces azotées ayant condensé à la surface de grains dans le disque protoplanétaire ou hérités de la phase pré-stellaire (cœur dense moléculaire). Une séquence temporelle de formation des UCAMMs est proposée. Les résultats obtenus et leur interprétation ont fait l'objet d'une présentation à une conférence internationale (Bardin et al. 2015).

Perspectives

7. Perspectives 212

7.1. Caractérisation MET et XANES des différentes MO des UCAMMs, un test pour les hypothèses proposées 212

7.2. Les associations minéraux - matière organique 214

7.3. Synthèse du précurseur de la MO des UCAMMs par irradiation de glaces N_2-CH_4 à haute énergie 215

7.4. Evolution de la MO à la surface de corps glacés 216

7.5. Les grains pré-solaires dans les UCAMMs 217

7.6. L'Oxygène dans la MO des UCAMMs 217

7.7. Le D/H dans les minéraux hydratés des micrométéorites 218

7. Perspectives

7.1. Caractérisation MET et XANES des différentes MO des UCAMMs, un test pour les hypothèses proposées

Les données obtenues dans le cadre de cette thèse montrent une situation étonnante où coexistent au sein d'une même particule différentes phases de matière organique présentant de très fortes hétérogénéités isotopiques n'étant pas reliées à des différences significatives de compositions élémentaires ou de signature infrarouge (voir chapitres 2 et 5). Mis à part le cas particulier d'OM4, les composantes de matière organique identifiées dans DC94 ne diffèrent que par leurs signatures isotopiques. Cette situation est intrigante dans la mesure où, pour conserver de telles différences isotopiques, on s'attendrait à ce que ces matières organiques soient issues de précurseurs différents. Pour progresser dans la compréhension de l'origine de ces précurseurs et mieux contraindre les hypothèses proposées pour leur formation, il est indispensable de vérifier leur validité sur d'autres UCAMMs et d'obtenir des contraintes par des techniques d'analyses complémentaires.

Certains fragments d'UCAMMs sont plus homogènes que celui de DC94 décrit en détail dans ce travail. C'est par exemple le cas de DC65 (voir chapitre 5). Seule une étude sur un nombre plus conséquent de fragments d'UCAMMs peut nous aider à préciser et éventuellement valider les hypothèses proposées dans la section précédente. Il est donc indispensable de collecter et d'identifier plus d'UCAMMs. Dans les années à venir, deux nouvelles campagnes de collectes vont avoir lieu à la station CONCORDIA durant les saisons 2015-2016 et 2017-2018. Ces collectes permettront de rassembler plusieurs milliers de nouvelles micrométéorites et donc, potentiellement, plusieurs dizaines de nouvelles UCAMMs. À partir d'un échantillonnage de ce type, il sera possible de réunir suffisamment de données pour contraindre les hypothèses proposées plus haut.

À plus court terme, il est possible de progresser dans notre compréhension de l'origine des UCAMMs en menant des expériences complémentaires sur les fragments décrits dans le chapitre 2. Ainsi, les analyses STXM-XANES aux seuils du carbone, de l'oxygène et de l'azote peuvent apporter de précieuses informations sur la structure de la phase carbonée et les analyses en microscopie électronique en transmission (MET) permettent de relier les données XANES aux images de microscopie électronique à une échelle sub-micrométrique.

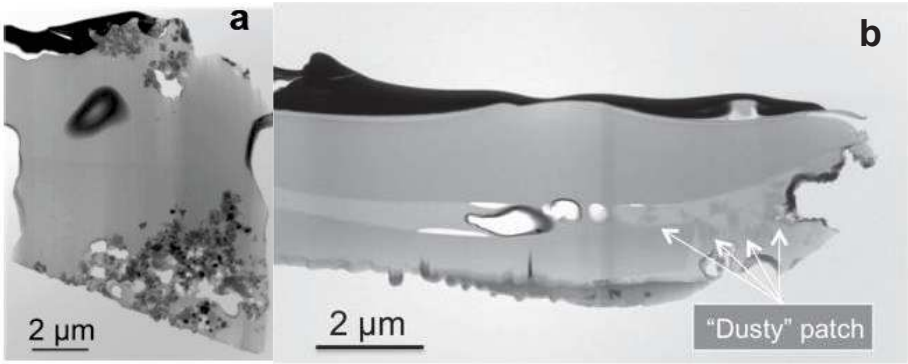


Figure 7-1. (a) Image MET d'une coupe mince de l'UCAMM DC18. (b) Image MET d'une coupe mince de l'UCAMM DC65. (Engrand et al. 2015).

De premières expériences sur deux coupes ultraminces usinées par focused-ion-beam (FIB) d'UCAMMs (DC18 et DC65) ont été menées récemment par K. Benzerara (IMPMC, CNRS Paris-Jussieu) sur la ligne de faisceau synchrotron 11.0.2 de l'Advanced Light Source (ALS) de Berkeley et des analyses MET sur ces même coupes ont été réalisées par H. Leroux (Univ. Lille). La Figure 7-1a montre une image MET d'une coupe mince de l'UCAMM DC18 (voir chapitre 2) où l'on

distingue une zone lisse constituée de MO au centre et deux zones granulaires (en haut et en bas de l'image) où apparaissent des agrégats de minéraux (Engrand et al. 2015). L'image MET de la coupe FIB de l'UCAMM DC65 (voir Figure 7-1b) montre que la particule contient très peu de minéraux. Il y a au moins deux zones de matière organique ayant des contrastes différents. L'essentiel de la coupe mince est constituée d'une MO lisse enserrant une couche de MO contenant de petites poches enrichies en soufre (noté dusty patch). Les analyses détaillées de ces fragments sont en cours à l'Université de Lille I (collaboration avec H. Leroux).

Les Figure 7-2 et Figure 7-3 montrent les images en fausse couleur résultant de la déconvolution des images hyperspectrales XANES aux seuils du carbone et de l'azote des fragments de DC18 et DC65 (Engrand et al. 2015). Deux composantes distinctes ont été identifiées pour DC18, et 2 ou 3 composantes sont présentes pour DC65. Sur les spectres XANES il est possible d'identifier les groupements carbone aromatique (C=C) à 285eV, nitrile (C≡N) à 286.6 et 399.8eV, cétone (C=O) à 286.6eV, carboxyl (O=C–O) à 288.5eV, imine (C=N) à 399.8eV, et amide (O=C–NHx) à 401.5eV.

Les spectres XANES démontrent la présence d'au moins deux types de MO distinctes :

- une zone de MO lisse très pauvre en minéraux (en bleu sur DC18 et DC65). Cette composante est riche en azote avec une signature forte des groupes fonctionnels imines, nitrile et amide,
- une zone plus granuleuse contenant les agrégats de minéraux (en rouge sur DC18, rouge et vert sur DC65). Cette composante contient moins de groupes fonctionnels azotés mais plus de groupes fonctionnels oxygénés (cétone et carboxyl). Cette zone est pauvre en azote et le spectre N-XANES n'a pas pu être obtenu pour DC18.

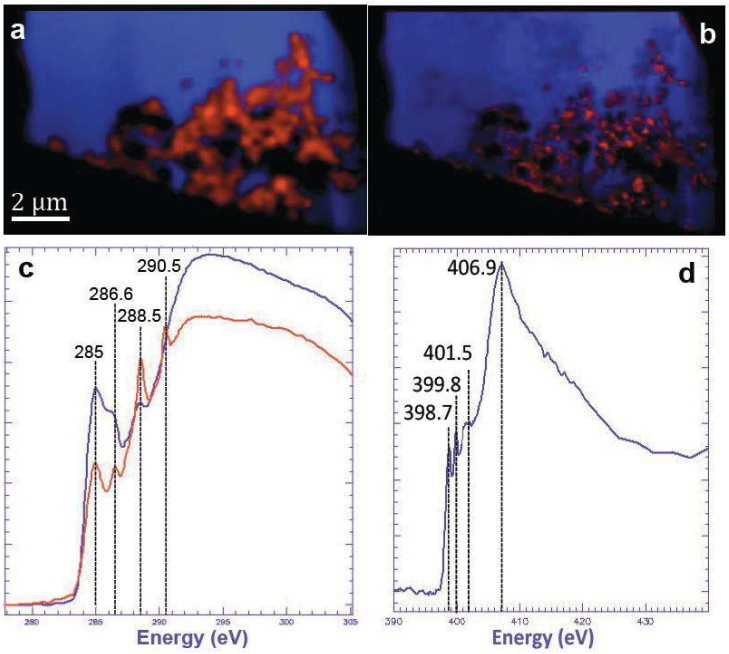


Figure 7-2. XANES-DC18 : Gauche, image et spectre C-XANES au seuil du C (a & c), le spectre en bleu correspond à la zone appauvrie en minéraux et le rouge à celle riche en minéraux. Droite, image et spectre N-XANES au seuil du N (b & d), seul le spectre correspondant à la zone appauvrie en minéraux est représenté (rapport signal/bruit trop faible du spectre N-XANES dans la phase rouge). (Engrand et al. 2015).

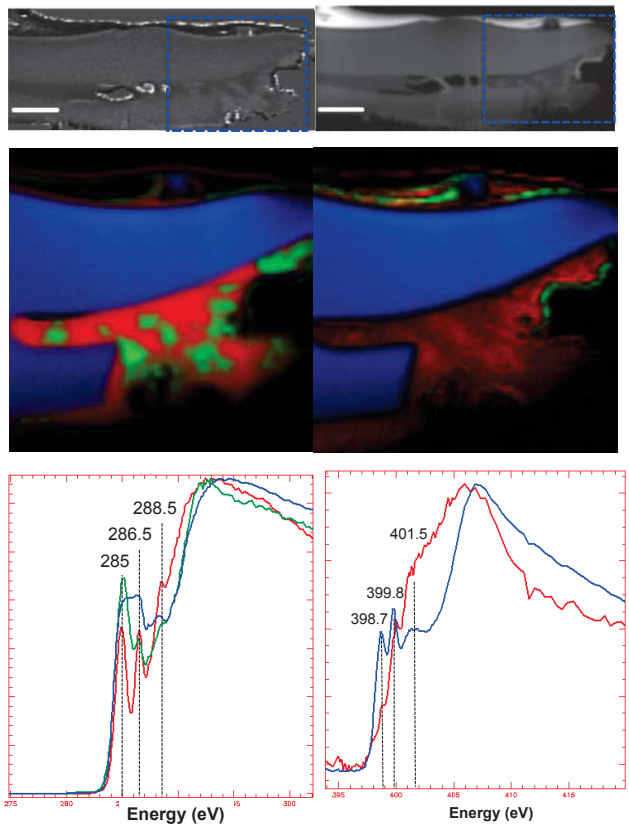


Figure 7-3. XANES-DC65 : Gauche, image et spectres XANES au seuil du C pour les 3 composantes identifiées. Le spectre en bleu correspond à la zone lisse, le bleu et le vert à celles contenant des agrégats de soufre. Droite, images et spectre XANES au seuil de l'azote. (Engrand et al. 2015).

Ces analyses confirment les données MEB, IR et SIMS sur le fragment de DC65 présentées dans les chapitres 2 et 5. Cette UCAMM est constituée d'une MO homogène très pauvre en minéraux et riche en azote. Les données IR du fragment de cette particule écrasé sur une cellule diamant (voir chapitre 2) ne font apparaitre que la phase lisse identifiée ici en XANES. Ceci peut être dû à la très petite taille des zones granuleuses contenant les « dusty patchs » qui ne sont pas visibles en IR.

Il serait extrêmement intéressant de réaliser des cartographies isotopiques de l'hydrogène et de l'azote avec le NanoSIMS sur ces mêmes coupes, dont l'épaisseur est d'environ 200 nm. De telles mesures permettraient de rechercher de potentielles variations des rapports $^{15}N/^{14}N$ entre les phases riches et pauvres en minéraux et de relier celles-ci à celles exposées au chapitre 5.

7.2. Les associations minéraux - matière organique

Afin de vérifier l'hypothèse de l'origine « exogène » de la composante OM4 de DC94, il serait très intéressant de comparer la nature des minéraux contenus dans OM4 par rapport à ceux présents dans le composant principal de la MO. Si les hypothèses proposées dans la section précédente sont valides, il est possible que les minéraux contenus dans la phase OM4 soient différents de ceux des autres phases.

Nous ne disposons malheureusement pas de données MET sur le fragment de DC94 analysé dans cette thèse. En revanche, la phase riche en minéraux identifiée dans DC18 ressemble à OM4. L'analyse des minéraux de la coupe ultra-mince DC18 par MET montre qu'il s'agit d'olivines et de pyroxènes riches en Mg, de pyroxènes riches en Ca, de Fe-Ni métal, de sulfures de fer et de phases amorphes (GEMS) (voir Figure 7-4 et (Engrand et al. 2015)). Il serait intéressant de tenter de

prélever une fraction du fragment de DC94 contenant OM4 pour en faire une coupe ultra mince analysable par MET. DC94 est actuellement inclue dans la lame d'or (voir chapitre 2) et cela nécessite donc de faire des tests pour extraire cette composante et en réaliser une coupe ultramince, probablement par FIB.

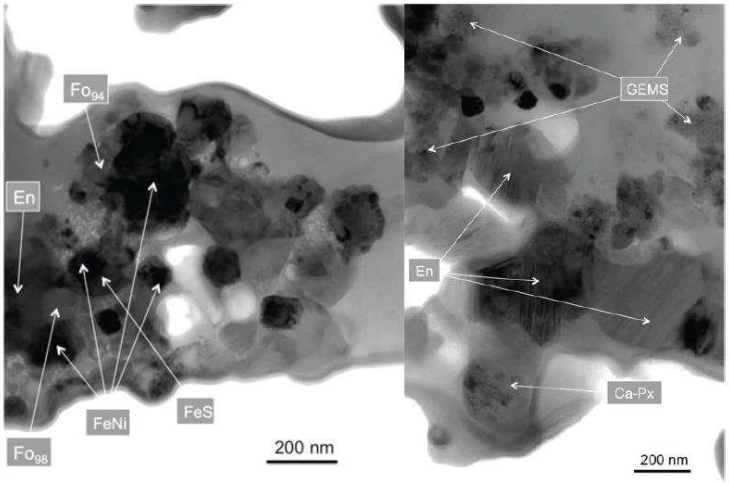


Figure 7-4. Image MET de la phase riche en minéraux dans l'UCAMM DC18 (Engrand et al. 2015).

De la même façon, il serait intéressant de réaliser une comparaison MET détaillée des minéraux associées aux parties « Hot » et « Cold » du composant principal de la matière organique, afin de vérifier si leurs minéraux sont similaires (en particulier pour les phases vitreuses GEMS). Si les hypothèses avancées précédemment sont correctes, la phase « Cold » étant issue de précurseurs formés à plus grande profondeur dans le corps parent, il est possible qu'elle contienne une composante minérale plus représentative du cœur du corps parent. Si cela était vérifié, cela plaiderait fortement en faveur de l'hypothèse de formation en phase 2 d'un manteau de glaces azotée quasiment déplété en minéraux. Dans un tel scénario, on s'attendrait à ce que la composante « Hot » (et ses pôles extrêmes OM1 et OM2) soit plus pauvres en minéraux.

7.3. Synthèse du précurseur de la MO des UCAMMs par irradiation de glaces N_2-CH_4 à haute énergie

Afin de tester la validité du scénario de synthèse de précurseurs riches en azote par irradiation ionique de glaces, E. Dartois (IAS) a initié un programme d'expériences avec des faisceaux ioniques permettant de simuler un dépôt énergétique du rayonnement cosmique galactique (GCR) dans les couches de surface d'un corps glacé. Les premières expériences auprès de l'accélérateur GANIL dans cette direction ont eu lieu en Juillet 2014 dans le cadre du stage M2R de Basile Augé (Univ. Lyon) sous la direction de E. Dartois (IAS) et H. Rothard (GANIL). Basile Augé poursuit actuellement ce travail dans le cadre d'une thèse de doctorat au sein de l'équipe du Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique du GANIL (CIMAP).

Les résultats obtenus à ce jour sont prometteurs. Différents mélanges de glaces N_2-CH_4 ont été irradiés à basse température (14 K) avec des ions lourds de haute énergie sur la ligne IRRSUD (GANIL) et leur évolution IR a été suivie à l'aide du dispositif CASIMIR (Chambre d'Analyse par Spectroscopie Infrarouge des Molécules IRadiées). La glace est produite in situ dans la chambre, et irradiée. La cible irradiée a ensuite été réchauffée par paliers jusqu'à température ambiante, puis chauffée ex-situ à 300°C pour simuler l'entrée atmosphérique. Le spectre IR du résidu ainsi obtenu, après volatilisation des glaces et chauffage à 300°C, présente des similitudes frappantes avec ceux des UCAMMs (voir Figure 7-5). Ce travail valide la possibilité de produire un polymère de type poly-HCN par irradiation de glaces azotées (Augé et al. 2015). Les résultats de ces expériences vont très prochainement être soumis à la revue A&A (Augé et al. en préparation). Ces expériences montrent qu'il est effectivement possible de produire dans les premières couches de

surface d'objets glacés un résidu réfractaire pouvant être le précurseur de la MO des UCAMMs. Ces études seront poursuivies dans le cadre de la collaboration IAS-CIMAP-CSNSM par la mesure de la composition isotopique des précurseurs ainsi formés, pour contraindre le rôle éventuel de l'irradiation sur le fractionnement isotopique de H et N.

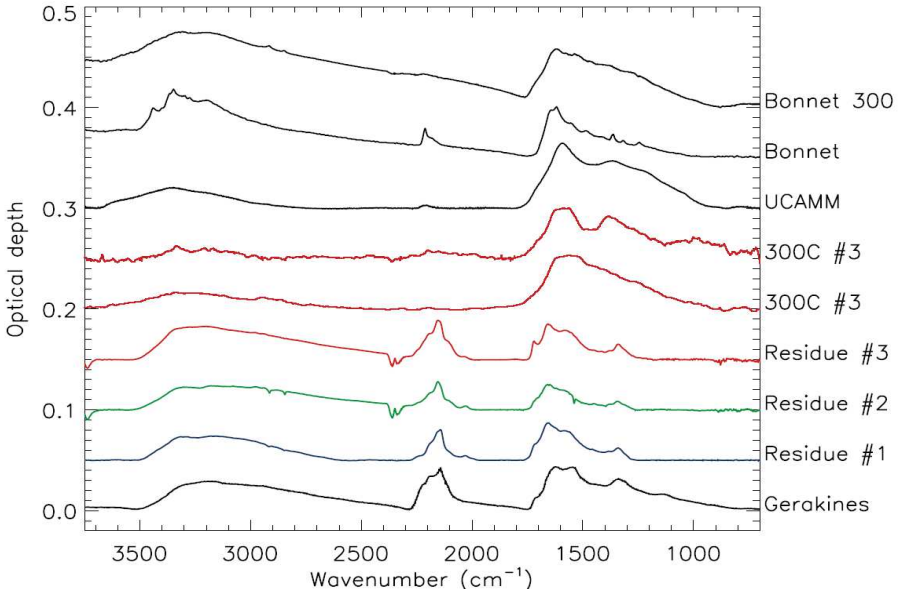


Figure 7-5. Spectres Infra-Rouge de résidus obtenus par irradiation de glaces de N_2-CH_4 auprès de l'accélérateur GANIL. Le spectre en rouge est obtenu après volatilisation des glaces et chauffage à 300°C. B. Augé stage de M2R, (Augé et al. 2015) et (Augé et al. 2016, A&A, en révision).

7.4. Évolution de la MO à la surface de corps glacés

Une perspective à plus long terme de ce travail concerne l'évolution de la MO des UCAMMs à la surface du corps parent. En effet, une fois produite par irradiation et condensée à la surface d'un objet glacé, cette MO est soumise pendant de très longues échelles de temps (potentiellement plusieurs Ga) à l'irradiation par le GCR. Puis, lorsque son orbite évolue vers de plus faibles distances héliocentriques, la surface est soumise à l'irradiation par le vent solaire et les particules énergétiques solaires qui sont de plus faible énergie que le GCR (<quelques MeV) mais dont le flux est bien plus élevé. Il existe de nombreuses études sur l'effet de l'irradiation des composés organiques à la surface des comètes. Pourtant, grâce aux UCAMMs, il est peut-être possible d'apporter de nouvelles contraintes pour comprendre comment il est possible de passer de précurseurs semblables à ceux produits par irradiation de glaces azotées à la MO complexe décrite dans ce travail.

Pour progresser dans cette direction, il serait intéressant d'irradier à différentes énergies les précurseurs produits au GANIL afin d'étudier leurs modifications structurales, chimiques et isotopiques en fonction des doses implantées. La plateforme JANNuS – Orsay est composée d'un MET couplé aux deux accélérateurs d'ions de la plateforme du CSNSM : ARAMIS et IRMA. L'accélérateur ARAMIS (tandem 2MV) a une gamme en énergie permettant de simuler l'irradiation par les particules énergétiques solaires (> MeV) et IRMA (implanteur d'ions 190kV) permet d'accéder à une gamme de plus basse énergie (de 10-100 keV) permettant de simuler le vent solaire. L'installation JANNuS est unique en Europe et permettra d'observer en MET in situ la MO irradiée et donc de suivre son évolution en fonction de la dose afin d'y identifier ses modifications structurales et/ou chimiques et les défauts engendrés dans les minéraux associées.

7.5. Les grains pré-solaires dans les UCAMMs

La concentration en grains pré-solaires dans les UCAMMs est une donnée importante car elle permet de contraindre l'histoire de leur corps parent. Plus un matériau interplanétaire est riche en grains pré-solaires plus il est à priori proche d'un héritage direct de la phase pré-stellaire (voir chapitre 1). La teneur en grains pré-solaires peut être obtenue en analysant des cartographies isotopiques en oxygène et carbone à très fine échelle avec le NanoSIMS. Durant son post-doc au sein de l'équipe d'Astrophysique du Solide du CSNSM, Yuki Kakazu a effectué une recherche systématique des anomalies isotopiques en oxygène et carbone dans la particule DC94. Cette étude a été menée sur la même préparation de DC94 que celle décrite dans cette thèse. De nombreux grains présolaires ont ainsi pu être identifiés (Kakazu et al. en préparation) et il serait très intéressant, si la statistique le permet, de comparer la teneur en grains présolaires des phases « Hot » et « Cold » de la composante principale et de celle de OM4. À nouveau, ces données pourraient nous apporter de précieuses informations sur les hypothèses proposées plus haut.

7.6. L'Oxygène dans la MO des UCAMMs

La faible teneur en oxygène de la MO des UCAMMs est une contrainte forte sur son scénario de formation. L'essentiel de cette contrainte vient de l'identification de la bande associée aux carbonyles C=O (1710 cm^{-1} en IR, voir chapitre 2) et 286.6 eV en C-XANES. Il serait très intéressant de tenter de mesurer les rapports O/C de la MO par des méthodes complémentaires. La mesure précise de l'abondance et de la composition isotopique de l'oxygène dans la MO des UCAMMs n'est pas triviale. Nous avons vu au chapitre 4 les difficultés associées à la mesure de rapports élémentaires avec la technique SIMS. Pourtant, il est possible de produire des séries de standards avec des rapports O/C différents et marqués isotopiquement. Ceci peut être fait soit en synthétisant ces standards avec des précurseurs marqués isotopiquement (voir chapitre 4), soit par implantation de doses contrôlées en ^{17}O et ^{18}O à l'aide de l'implanteur SIDONIE (CSNSM).

La très haute résolution en masse du NanoSIMS permet de travailler sur des espèces poly-atomiques oxygénées tels que ^{17}OH-^{16}OD. Sur la Figure 7-6 nous montrons un spectre obtenu au LMI-Institut Curie sur l'UCAMM DC94 à la masse 18.

Il est clair sur le spectre de la Figure 7-6 qu'il est possible de complètement résoudre la contribution de ^{17}OH de celle de ^{16}OD. Cette situation ouvre la possibilité de comparer les émissions ioniques secondaires des espèces O et OH dans une série de standards organiques avec des rapports O/C différents. Il serait par ailleurs intéressant de comparer ces taux d'émission avec ceux obtenus en mélangeant des minéraux anhydres (San Carlos) et hydratés (goethite ou argiles) à ces standards organiques. Une telle étude systématique permettrait de comparer les taux d'émission en OH^- associés aux minéraux et à différents types de MO afin de potentiellement mieux contraindre les rapports O/C de la MO et donc de les comparer à ceux déduits des mesures IR.

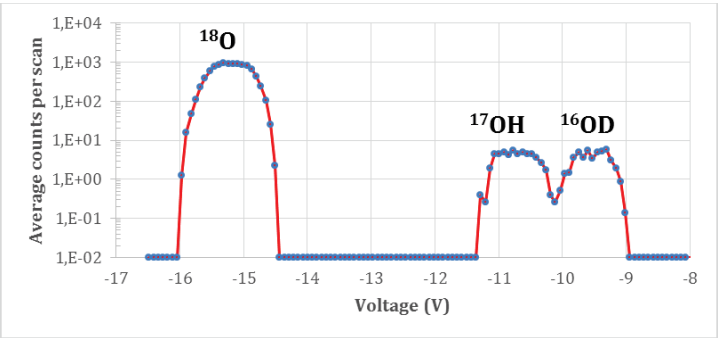


Figure 7-6. Spectre obtenu à la masse 18 sur la MO de l'UCAMM DC94.

7.7. Le D/H dans les minéraux hydratés des micrométéorites

Le spectre de la Figure 7-6 montre qu'il est possible de mesurer de façon très confortable les rapports D/H en utilisant le rapport $^{16}OD/^{16}OH$. L'essentiel du signal OH provenant des minéraux, cet ion poly-atomique ouvre la possibilité de mesurer à très fine échelle (avec le NanoSIMS) la signature D/H dans des minéraux hydratés et de comparer les cartes CD/CH (ou C_2D/C_2H) avec les cartes OD/OH. Dans cette perspective, il serait très intéressant de rechercher des phases potentiellement hydratées dans les UCAMMs et de mesurer avec cette technique leurs rapports D/H. La comparaison directe avec les cartes en CD/CH (ou C_2D/C_2H) permettrait d'étudier les potentielles interactions entre la MO et les minéraux. Une telle étude permettrait par ailleurs d'obtenir des contraintes sur les rapports D/H de l'eau dans le corps parent des UCAMMs.

De façon plus générale, l'étude des rapports D/H dans les phases hydratées de matériaux interplanétaires est très intéressante (voir (Piani et al. 2015) et références incluses). Les phases minérales idéales pour mener de telles études sont les minéraux hydratés tels que les phyllosilicates. Depuis 2013, grâce à l'expertise de E. Dartois (IAS), la collaboration IAS-CSNSM mène des campagnes de mesures systématiques de MMs en micro-spectroscopie IR au synchrotron SOLEIL. Au cours de ces mesures, deux micrométéorites contenant des phyllosilicates ont été identifiées. Grâce au porte-échantillon développé dans le cadre de cette collaboration, il est maintenant possible d'effectuer des mesures NanoSIMS directement sur les fenêtres diamant utilisées pour les analyses IR. Il sera donc possible dans un très proche avenir d'obtenir une cartographie des rapports isotopiques OD/OH sur la particule de la Figure 7-7. Une telle mesure est importante dans le cadre de la problématique concernant l'origine de l'eau sur les planètes telluriques.

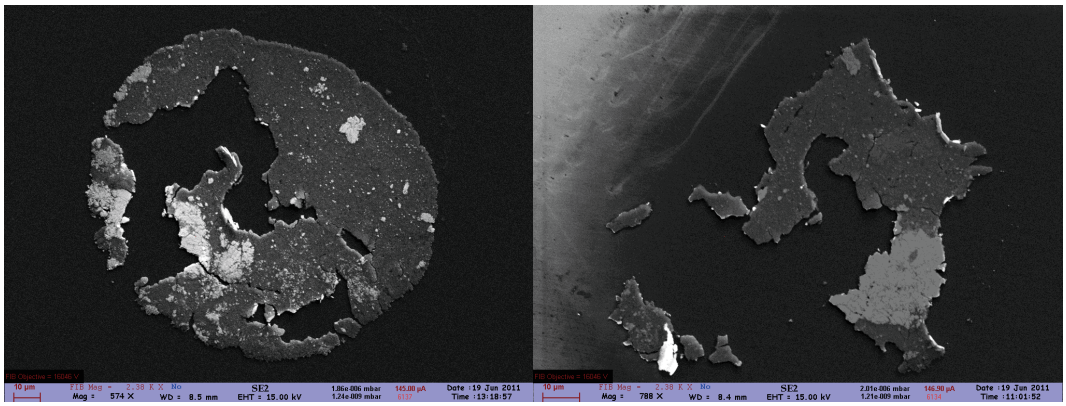


Figure 7-7. Image MEB de la partie Top (Droite) et Bottom (Gauche) d'une cellule diamant (#6) contenant un fragment écrasé de la particule DC06-09-84. La particule a été écrasée pour pouvoir réaliser des spectres IR en transmission au synchrotron SOLEIL (Collaboration IAS-CSNSM). Les deux fragments (ayant chacun adhéré sur une face de la cellule diamant) sont complémentaires (les grandissements sont différents). La particule contient une phase minérale hydratée (un phyllosilicate) ainsi que des sulfures de fer (parties claires).

Annexes

8. Annexes 219

8.1. Analyses MEB/EDX des UCAMMs sur lame d'or et/ou cellule diamant 219

8.2. Analyses à la microsonde électronique de 4 fragments d'UCAMMs 226

8.3. Traitement des images et des données 228

8.4. Calculs sur la calibration de l'IMF.....232

8.5. Calibrations des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$ et N/C 233

8.5.1. Calibration du rapport D/H en ions polyatomiques (Octobre 2012) 233

8.5.2. Calibration du rapport D/H en ions monoatomiques (Janvier 2012) 233

8.5.3. Calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ à l'IMPMC-MNHN (Avril 2012) 237

8.5.4. Calibration du rapport N/C à partir à l'IMPMC-MNHN (Avril 2012) 238

8.6. Images directes acquises à l'IMPMC-MNHN (Janvier 2012 et Avril 2012).....239

8. Annexes

8.1. Analyses MEB/EDX des UCAMMs sur lame d'or et/ou cellule diamant

Particule DC06_09_19 :

Un fragment de cette particule a été monté sur une cellule diamant.

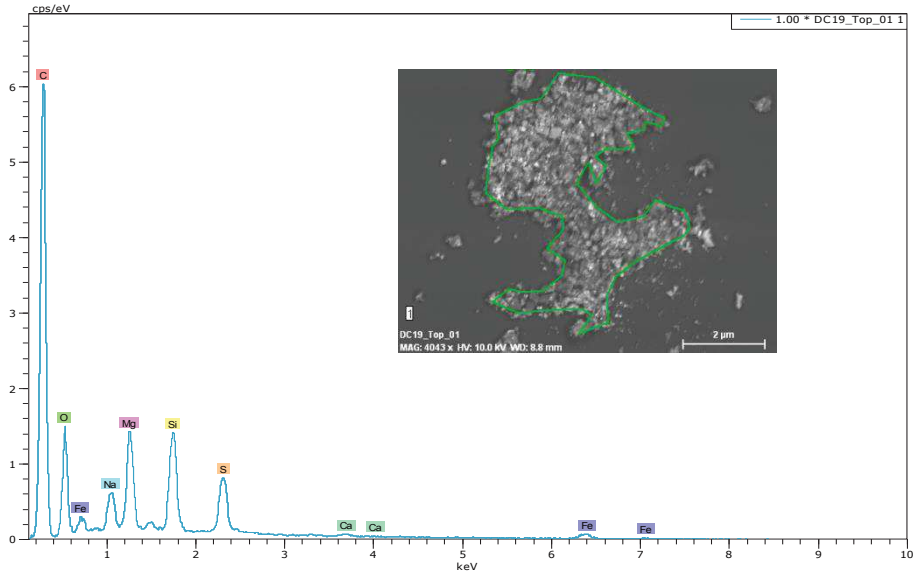


Figure 8-1. Spectre EDX du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_top).

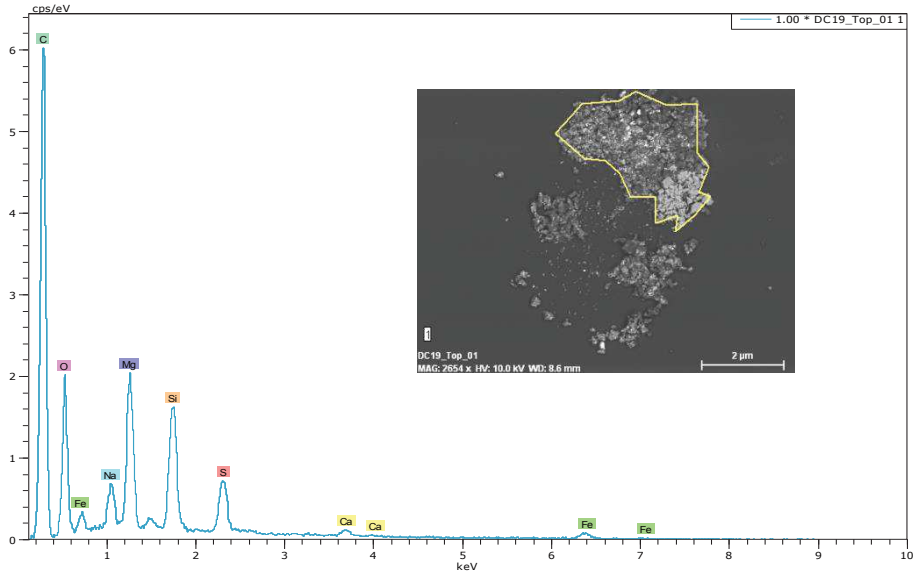


Figure 8-2. Spectre EDX du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_bottom).

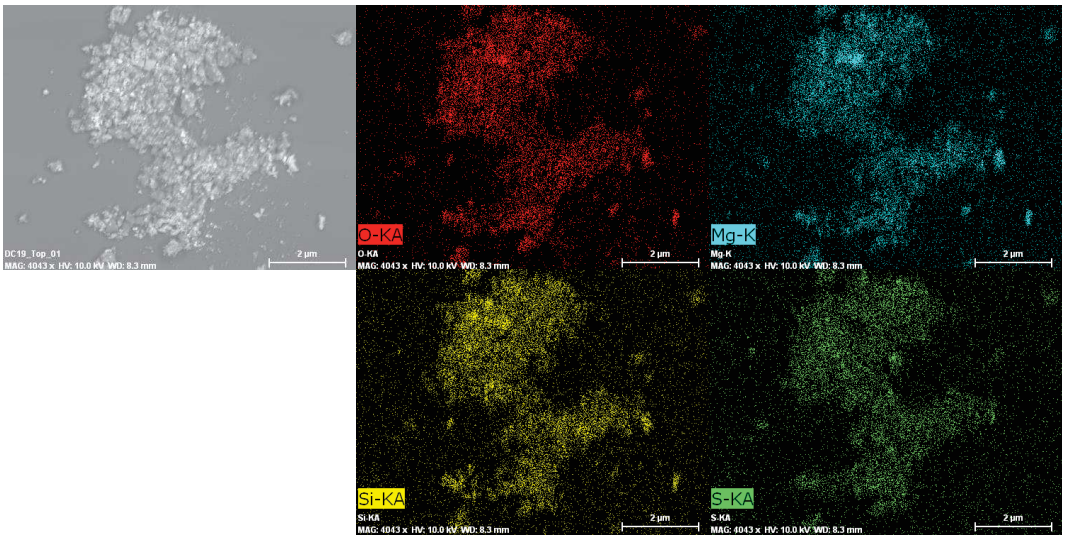


Figure 8-3. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si et S du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_top).

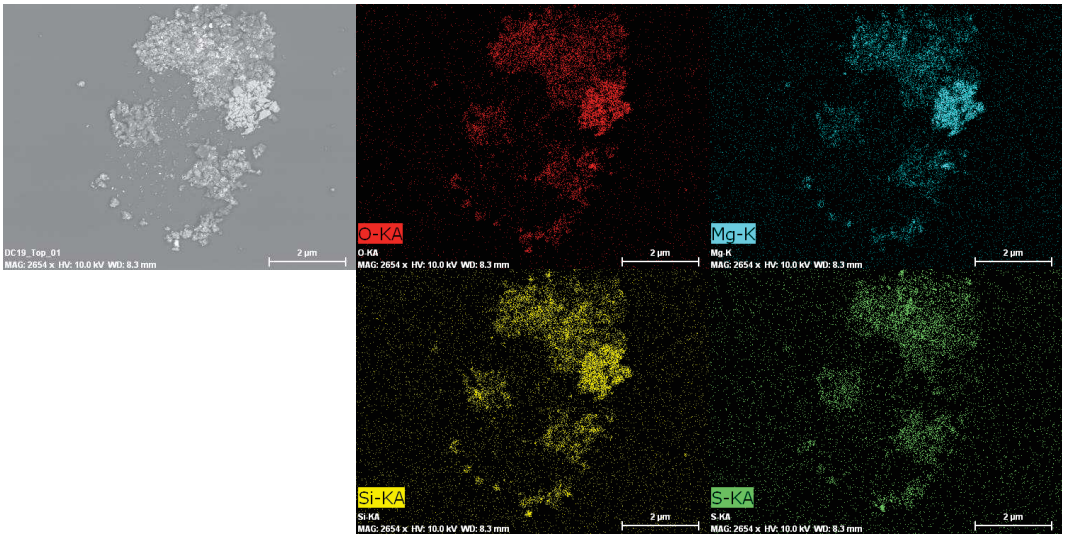


Figure 8-4. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si et S du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_bottom).

Particule DC06_07_18 :

Un fragment de cette particule a été monté sur une cellule diamant et trois fragments ont été montés sur une lame d'or.

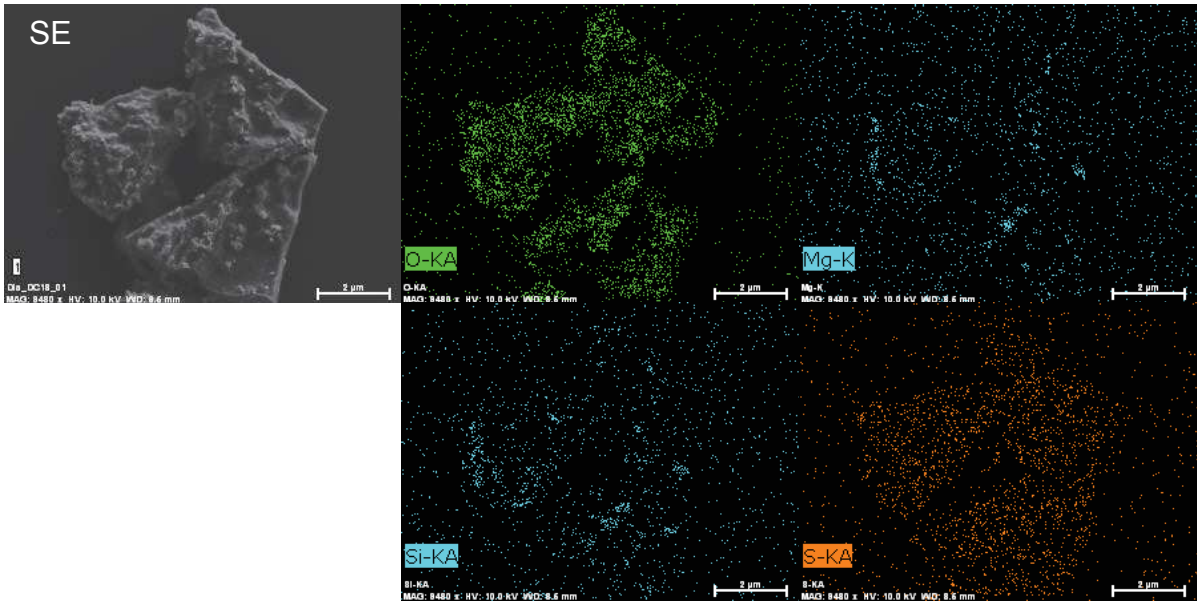


Figure 8-5. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC18 sur la cellule diamant (#2).

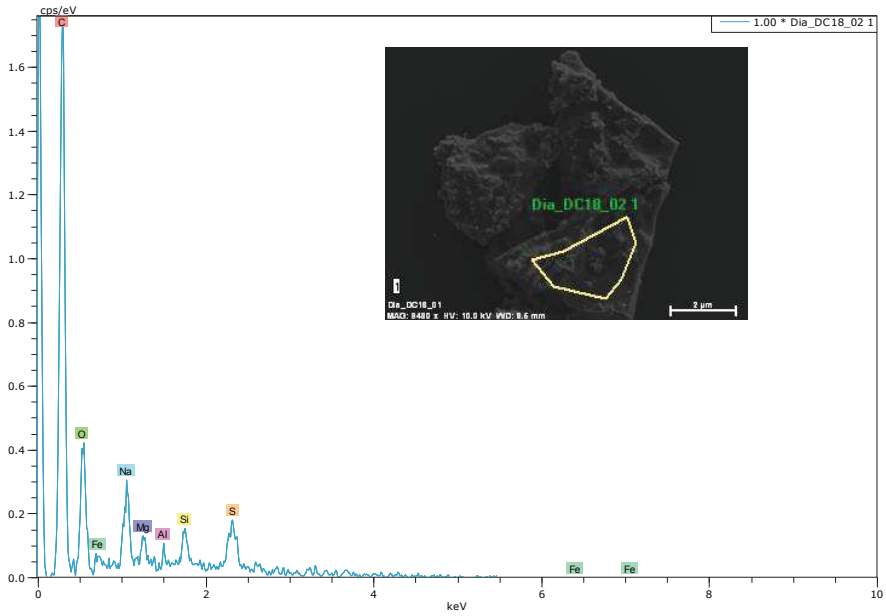


Figure 8-6. Spectre EDX d'un fragment de DC18 sur la cellule diamant (#2).

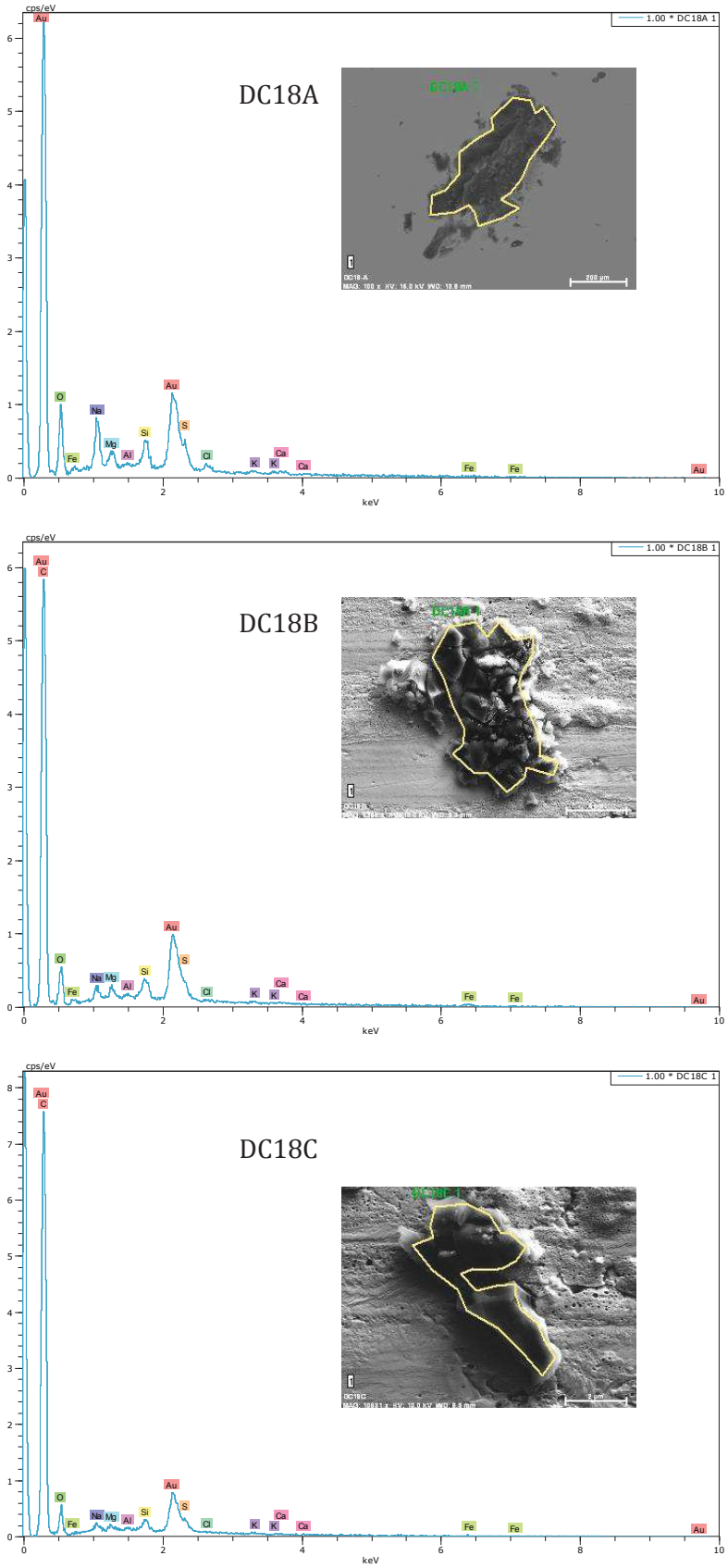


Figure 8-7. Spectres EDX des trois fragments de DC18 (DC18A, DC18B et DC18C) écrasés sur la lame d'or (LO_DC18).

Particule DC06_09_45 :

Cette particule existe uniquement dans une section polie.

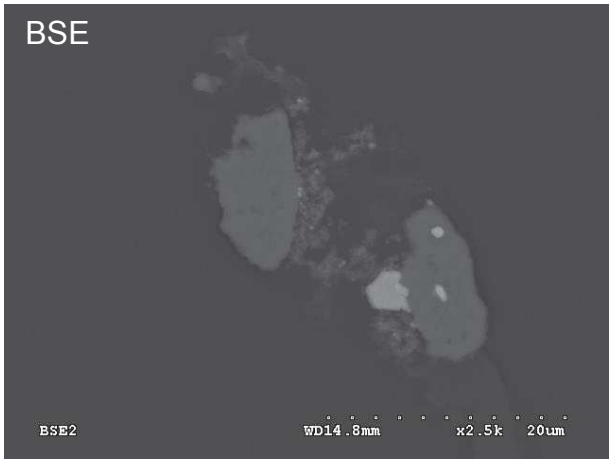


Figure 8-8. Image BSE de la section polie (SP) d'un fragment de DC45 (utilisée par E. Dobrică au MET).

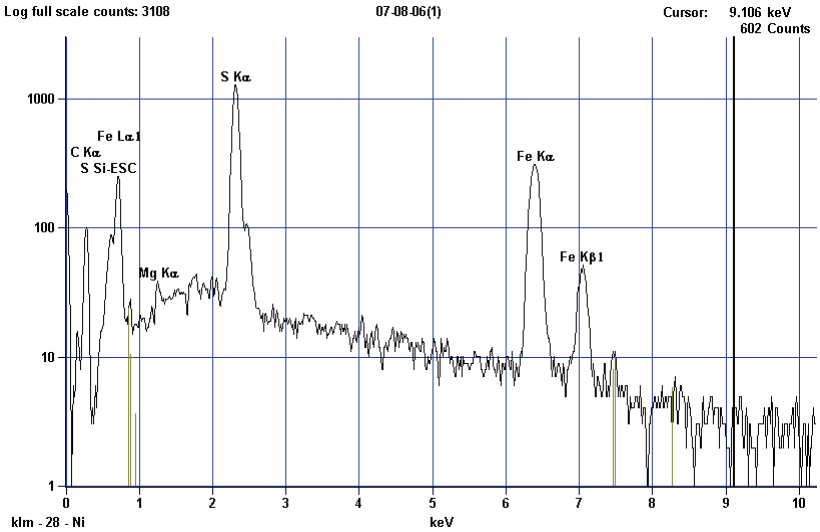


Figure 8-9. Spectre EDX fait en 2010 par E. Dobrică sur cette section polie d'un fragment de DC45.

Particule DC06_04_43 :

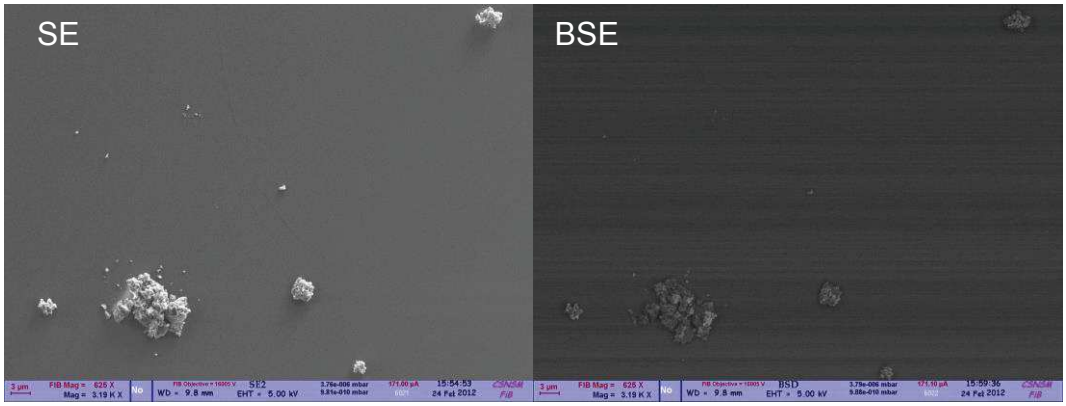


Figure 8-10. Images en SE (à gauche) et BSE (à droite) du fragment de la particule DC43 monté sur la cellule diamant (#12_bottom).

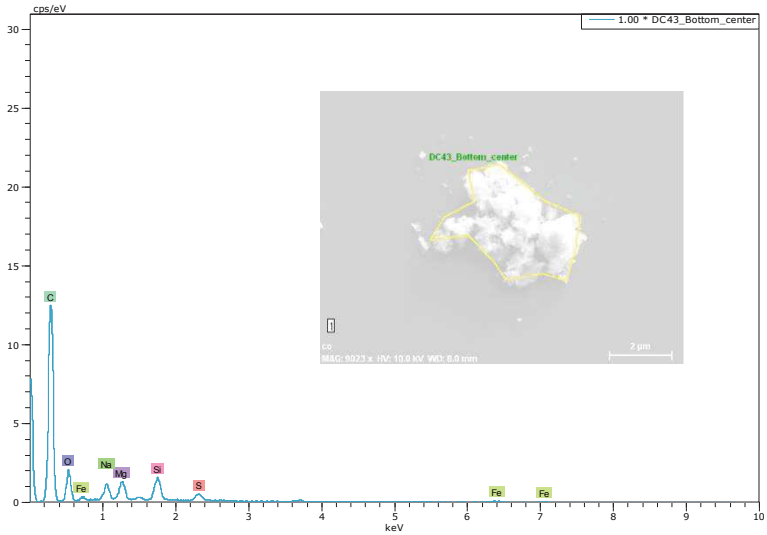


Figure 8-11. Spectre EDX du fragment de DC43 écrasé sur la cellule diamant (#12_bottom).

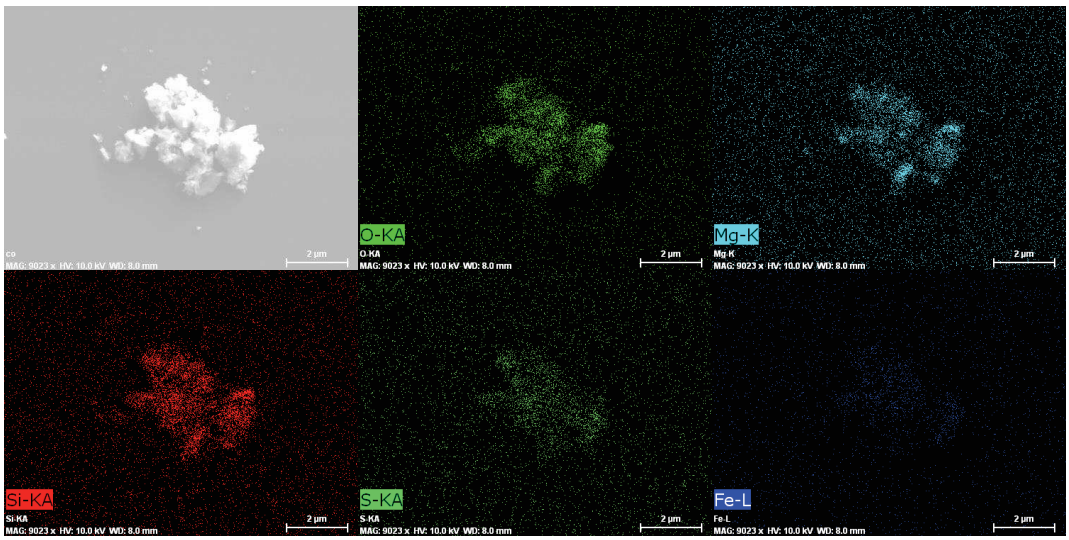


Figure 8-12. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe du fragment de DC43 écrasé sur la cellule diamant (#12_bottom).

Particule DC06_11_649 :

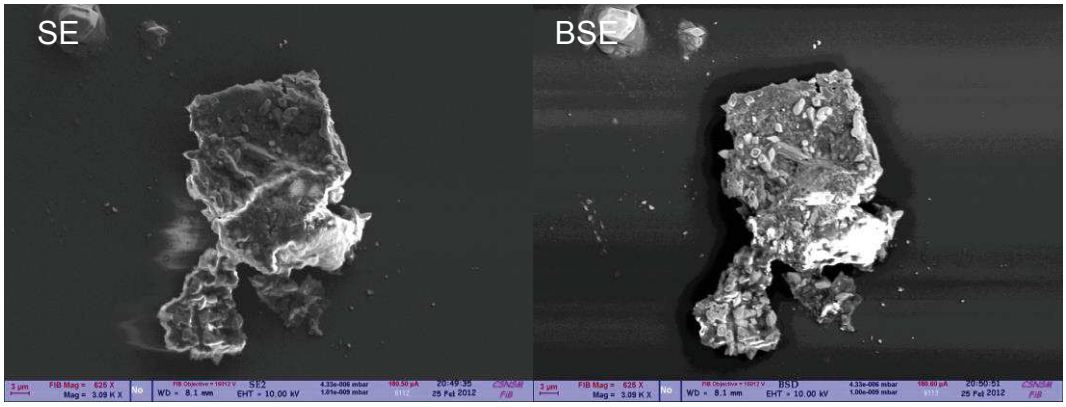


Figure 8-13. Images en SE (à gauche) et BSE (à droite) du fragment de la particule DC649 monté sur la cellule diamant (#13_bottom).

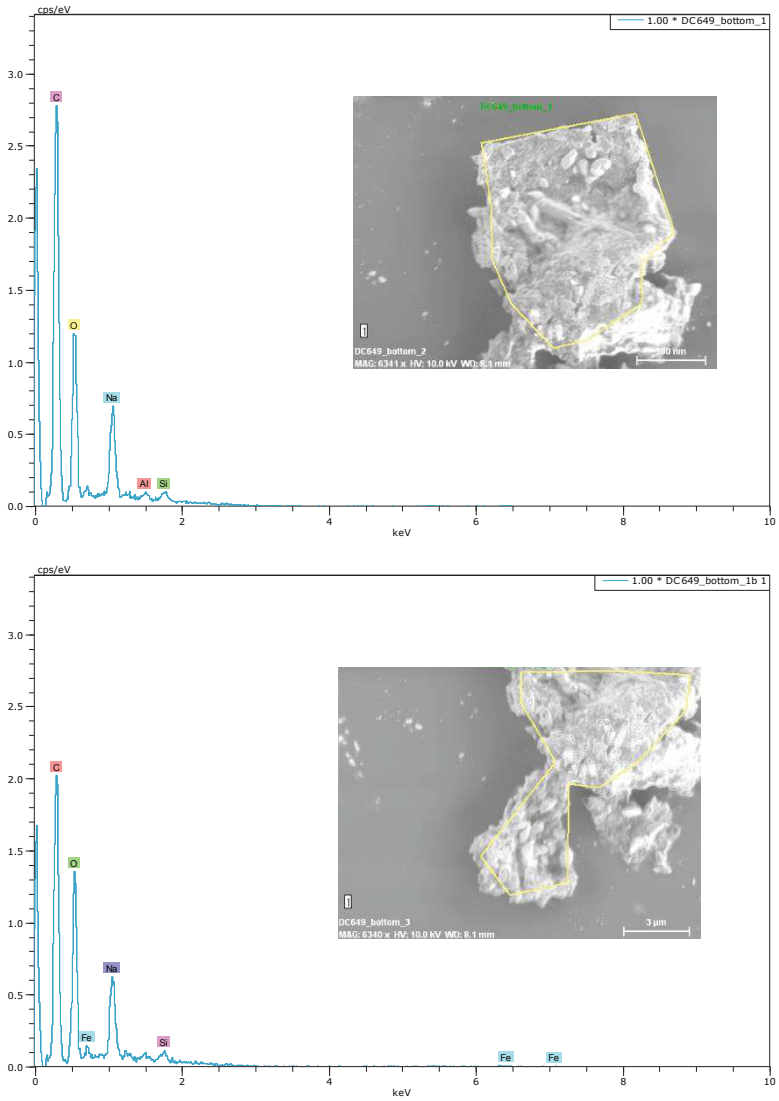


Figure 8-14. Spectres EDX du fragment de DC649 écrasé sur la cellule diamant (#13_bottom). La raie K du Fer est peu intense, mais on distingue sa raie L. Des analyses complémentaires (IR,…) sont nécessaires pour vérifier que cette particule est bien une UCAMM.

8.2. Analyses à la microsonde électronique de 4 fragments d'UCAMMs

DC65	C	N	O	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Total
1	67.72	14.61	14.56	1.85	0.03	0.01	0.20	0.05	0.32	0.48	0.14	0.00	0.00	0.01	0.02	100
2	67.49	13.94	14.22	2.87	0.04	0.01	0.21	0.06	0.32	0.61	0.17	0.01	0.01	0.00	0.04	100
3	67.05	14.28	14.15	2.99	0.04	0.01	0.23	0.07	0.35	0.59	0.21	0.00	0.00	0.00	0.04	100
4	68.81	13.05	13.52	2.97	0.04	0.01	0.23	0.07	0.35	0.63	0.23	0.01	0.01	0.00	0.05	100
5	68.36	13.73	13.39	2.85	0.05	0.00	0.23	0.08	0.33	0.64	0.26	0.00	0.00	0.00	0.07	100
6	69.92	12.45	13.05	2.85	0.06	0.01	0.24	0.09	0.35	0.64	0.27	0.00	0.00	0.00	0.06	100
7	70.16	12.72	12.86	2.58	0.06	0.01	0.25	0.09	0.32	0.60	0.30	0.00	0.01	0.00	0.06	100
8	70.86	12.11	12.81	2.51	0.07	0.01	0.25	0.09	0.33	0.61	0.28	0.01	0.00	0.00	0.08	100
9	71.29	12.24	12.27	2.56	0.05	0.00	0.24	0.08	0.30	0.59	0.29	0.00	0.00	0.01	0.06	100
10	71.76	12.03	12.24	2.34	0.06	0.00	0.24	0.08	0.31	0.59	0.28	0.01	0.01	0.00	0.05	100
11	72.04	12.00	12.06	2.27	0.06	0.01	0.24	0.07	0.28	0.61	0.28	0.00	0.00	0.01	0.07	100
12	81.35	7.74	8.14	1.46	0.06	0.01	0.34	0.06	0.13	0.37	0.21	0.00	0.00	0.00	0.13	100
13	81.89	7.86	7.61	1.35	0.06	0.01	0.35	0.05	0.12	0.36	0.19	0.01	0.00	0.01	0.14	100
14	83.88	6.24	7.39	1.20	0.06	0.01	0.34	0.06	0.11	0.33	0.21	0.00	0.00	0.00	0.16	100
15	83.63	6.79	7.13	1.16	0.07	0.01	0.34	0.07	0.10	0.31	0.22	0.00	0.01	0.01	0.15	100
16	77.12	10.59	10.19	1.12	0.04	0.01	0.28	0.03	0.17	0.33	0.10	0.00	0.00	0.00	0.03	100
17	75.56	11.64	10.66	1.19	0.04	0.01	0.27	0.03	0.12	0.33	0.09	0.00	0.01	0.00	0.05	100
18	75.19	11.83	10.74	1.25	0.04	0.01	0.28	0.04	0.13	0.35	0.11	0.00	0.00	0.00	0.03	100
19	77.00	10.11	10.63	1.26	0.04	0.01	0.28	0.04	0.12	0.35	0.10	0.00	0.01	0.00	0.05	100
20	76.00	11.26	10.64	1.17	0.04	0.01	0.26	0.02	0.12	0.32	0.10	0.00	0.00	0.01	0.04	100
21	75.67	11.82	10.36	1.22	0.04	0.01	0.26	0.03	0.13	0.34	0.09	0.00	0.00	0.00	0.03	100
22	90.38	3.71	4.73	0.46	0.04	0.01	0.23	0.03	0.06	0.14	0.13	0.00	0.00	0.00	0.09	100
DC94	**C**	**N**	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Total**
1	74.43	5.22	17.58	0.94	0.34	0.02	0.49	0.01	0.31	0.26	0.13	0.00	0.00	0.00	0.28	100
2	72.03	4.90	18.86	0.90	0.92	0.04	1.06	0.00	0.36	0.27	0.15	0.00	0.00	0.02	0.50	100
3	69.63	4.16	19.83	1.02	1.02	0.07	1.89	0.02	0.55	0.37	0.24	0.00	0.01	0.03	1.18	100
4	54.03	2.22	29.93	0.71	3.10	0.23	4.12	0.08	0.84	0.31	0.34	0.00	0.04	0.04	3.99	100
5	74.17	5.66	16.26	0.77	0.54	0.05	0.74	0.02	0.30	0.28	0.14	0.01	0.00	0.01	1.06	100
6	59.60	2.67	23.85	1.05	2.36	0.25	3.82	0.04	1.59	0.34	0.42	0.01	0.04	0.02	3.94	100
7	69.29	4.07	19.10	0.80	0.94	0.09	1.89	0.04	0.76	0.30	0.25	0.01	0.03	0.04	2.41	100
8	66.57	5.77	22.39	0.69	1.01	0.09	1.62	0.03	0.64	0.30	0.25	0.01	0.00	0.00	0.64	100
9	40.84	2.75	39.43	0.66	3.15	1.47	9.09	0.05	0.51	0.30	0.22	0.00	0.07	0.05	1.42	100
10	61.02	3.10	24.81	0.86	2.18	0.38	4.02	0.02	0.93	0.32	0.82	0.02	0.05	0.00	1.47	100
11	64.43	5.06	23.76	0.60	1.41	0.10	2.10	0.05	0.71	0.31	0.30	0.00	0.02	0.04	1.11	100
12	56.81	4.22	28.10	0.55	1.65	0.18	3.72	0.04	1.33	0.35	0.35	0.01	0.02	0.06	2.61	100
13	45.87	0.00	36.12	0.65	3.58	0.47	7.61	0.10	0.67	0.32	0.88	0.03	0.07	0.02	3.59	100
14	82.29	2.18	9.50	0.67	0.55	0.22	1.41	0.03	0.55	0.26	0.37	0.00	0.01	0.01	1.96	100
15	27.62	1.31	45.93	1.15	3.25	0.70	6.81	0.27	1.85	0.59	0.66	0.01	0.09	0.05	9.72	100
16	50.85	2.39	28.73	1.31	3.49	0.36	4.55	0.08	1.30	0.39	0.55	0.02	0.06	0.05	5.88	100
17	61.57	3.40	24.50	0.97	1.52	0.19	3.00	0.06	0.82	0.35	0.57	0.01	0.03	0.03	2.99	100
18	50.25	2.12	32.61	0.81	2.85	0.23	4.05	0.06	1.04	0.37	0.43	0.00	0.06	0.02	5.10	100
19	63.61	2.89	20.07	1.28	2.50	0.22	3.98	0.03	1.02	0.35	0.35	0.00	0.04	0.02	3.64	100
20	74.26	5.65	17.09	0.92	0.35	0.03	0.73	0.00	0.33	0.31	0.11	0.00	0.02	0.01	0.18	100
21	68.26	3.88	17.93	1.12	1.25	0.09	2.14	0.05	0.84	0.47	0.39	0.01	0.02	0.02	3.53	100
DC18	**C**	**N**	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Total**
1	67.27	11.67	17.44	0.75	0.26	0.03	0.80	0.01	1.00	0.14	0.36	0.00	0.00	0.00	0.27	100
2	68.32	10.67	17.16	0.35	0.53	0.04	1.38	0.03	0.70	0.18	0.14	0.01	0.02	0.02	0.45	100
3	73.94	13.37	11.31	0.52	0.03	0.02	0.29	0.00	0.27	0.12	0.09	0.00	0.00	0.00	0.03	100
4	72.38	18.75	7.87	0.35	0.03	0.01	0.22	0.00	0.22	0.12	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	100
5	74.83	12.11	10.32	0.36	0.27	0.05	1.11	0.02	0.32	0.13	0.07	0.01	0.01	0.00	0.40	100
6	74.38	13.23	11.06	0.41	0.08	0.01	0.43	0.01	0.19	0.08	0.04	0.00	0.00	0.00	0.07	100
7	72.41	13.48	12.03	0.42	0.28	0.01	0.85	0.01	0.28	0.09	0.05	0.00	0.00	0.00	0.08	100
8	72.38	13.78	11.71	0.40	0.06	0.04	0.61	0.01	0.43	0.11	0.03	0.01	0.00	0.00	0.44	100
9	69.26	12.59	16.13	0.17	0.16	0.03	0.61	0.01	0.53	0.15	0.14	0.01	0.01	0.00	0.22	100
10	73.09	12.66	12.57	0.33	0.06	0.03	0.64	0.01	0.29	0.10	0.03	0.00	0.00	0.00	0.20	100
11	79.45	11.04	6.25	0.59	0.34	0.03	0.96	0.01	0.50	0.12	0.04	0.00	0.01	0.00	0.68	100
12	76.65	11.81	9.01	0.50	0.28	0.06	0.77	0.01	0.31	0.10	0.05	0.00	0.00	0.00	0.45	100
13	70.39	11.42	13.56	0.91	0.57	0.06	1.21	0.01	0.95	0.17	0.22	0.01	0.03	0.00	0.50	100
14	64.42	5.08	21.48	0.24	2.61	0.06	4.73	0.02	0.43	0.07	0.09	0.01	0.04	0.00	0.70	100
15	63.75	8.96	20.99	0.83	0.71	0.22	2.46	0.05	0.88	0.15	0.29	0.02	0.01	0.00	0.69	100
16	71.18	12.40	11.86	0.47	0.72	0.08	1.39	0.01	0.87	0.11	0.08	0.00	0.00	0.00	0.82	100
17	71.47	13.56	12.25	0.33	0.09	0.03	0.70	0.01	1.15	0.18	0.05	0.01	0.00	0.03	0.16	100
18	74.58	10.92	11.13	0.43	0.44	0.05	0.87	0.03	0.79	0.09	0.05	0.00	0.01	0.00	0.60	100
19	67.67	11.48	18.13	0.90	0.13	0.04	0.75	0.01	0.51	0.12	0.13	0.00	0.01	0.00	0.13	100
20	74.81	13.43	10.35	0.38	0.04	0.02	0.39	0.01	0.23	0.07	0.08	0.00	0.02	0.00	0.17	100
DC41	**C**	**N**	**O**	**Na**	**Mg**	**Al**	**Si**	**P**	**S**	**K**	**Ca**	**Ti**	**Cr**	**Mn**	**Fe**	**Total**
1	85.85	6.26	7.41	0.13	0.01	0.00	0.03	0.00	0.25	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.02	100
2	80.85	7.21	10.62	0.18	0.27	0.01	0.46	0.00	0.26	0.03	0.02	0.00	0.00	0.00	0.07	100
3	88.08	5.75	5.78	0.10	0.01	0.00	0.03	0.00	0.20	0.02	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	100
4	87.39	4.78	7.08	0.11	0.06	0.01	0.14	0.00	0.19	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.19	100
5	88.01	4.73	6.65	0.13	0.02	0.01	0.10	0.00	0.28	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.05	100
6	93.30	1.59	4.64	0.05	0.05	0.01	0.14	0.00	0.14	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	100
7	88.63	4.77	6.25	0.09	0.01	0.00	0.03	0.00	0.18	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	100
8	84.90	6.85	7.69	0.13	0.01	0.01	0.08	0.00	0.30	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	100
9	91.05	3.37	5.20	0.10	0.01	0.00	0.04	0.00	0.17	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.03	100
10	90.37	3.99	5.27	0.09	0.01	0.00	0.03	0.00	0.19	0.02	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	100
11	84.13	5.90	9.23	0.28	0.00	0.00	0.04	0.00	0.37	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	100
12	86.76	5.10	7.56	0.25	0.01	0.00	0.03	0.00	0.24	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	100
13	84.58	5.74	9.07	0.19	0.00	0.00	0.05	0.00	0.31	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	100

Table 8-1. Résultats en at% obtenus à la microsonde électronique sur les quatre fragments des UCAMMs DC65, DC94, DC18 et DC41.

Graphite : C	C : 100.%
Nitrure de Bore : BN	B : 43.56%, N : 56.44%
Oxyde de Fer III : Fe_2O_3	Fe : 69.%, O : 30.0574%
Albite : $NaAlSi_3O_8$	O : 49.%, Na : 8.3647%, Al : 10.551%, Si : 31.958%, K : 0.111%
Olivine : $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$	O : 43.67%, Mg : 29.67%, Si : 19.32%, Fe : 6.23%, Ni : 0.241%
Orthose : $KAlSi_3O_8$	Na : 0.8314%, Al : 9.932%, Si : 29.946%, K : 12.241%, Ba : 0.917%, O : 46.79%
Pyrite : FeS_2	Fe : 46.552%, S : 53.448%
Apatite : $Ca_5(PO_4)_3(OH,Cl,F)$	O : 36.5867%, F : 0.77%, Si : 0.0253%, P : 18.457%, Cl : 6.897%, Ca : 36.434%
Manganèse Titanate : $MnTiO_3$	Mn : 36.4219%, Ti : 31.756%, O : 31.8221%
Oxyde de Chrome III : Cr_2O_3	Cr : 68.%, O : 31.5805%

Table 8-2. Composition chimique des standards utilisés pour les analyses à la microsonde électronique.

8.3. Traitement des images et des données

<u>Traitement des images</u> :

Les images ioniques acquises au NanoSIMS ont été traitées avec le logiciel L'IMAGE développé par Larry Nittler (Washington University) (Nittler 2012) et le logiciel ImageJ (Schneider et al. 2012). Chaque image est constituée de p × p pixels et enregistrée comme un empilement de n plans (ou trames). Chaque plan correspond à un échantillonnage de la totalité de la zone analysée.

Avec le logiciel L'IMAGE :

- *Correction de temps mort :*

Une correction de temps mort de 44 ns a été effectuée sur toutes les données. La correction de temps mort se fait dès l'ouverture de l'acquisition (fichier .im) automatiquement sur toutes les espèces, pixel par pixel et plan par plan.

- *Alignement plan par plan :*

Le programme d'alignement permet d'aligner spatialement les plans qui sont décalés les uns par rapport aux autres (ce décalage est dû à une dérive de la sonde sur l'échantillon). L'alignement avec L'IMAGE s'effectue en définissant un contour (les pixels qui ont une valeur au-dessus d'un certain seuil à quelques pourcents du maximum sont conservés) sur une image de référence (espèce la plus contrastée dans le grain) et l'alignement se fait automatiquement plan par plan. On obtient un plot X-Y montrant le décalage de chaque plan par rapport au plan de référence. On en déduit un ΔX_{tot} et un ΔY_{tot} correspondant au shift total en X et au shift total en Y, respectivement, sur une série de mesures.

- *Image somme :*

Après alignement des plans, le nombre de coups par pixel sur l'ensemble des plans est sommé pour chaque élément en utilisant l'outil « *Total Images* » dans « *DISPLAY IMAGES* ». On obtient ainsi les images somme des différents éléments.

- *Lissage :*

Les images directes des rapports isotopiques ont été lissées avec l'option « *Smoothed* » afin de faire disparaître les pixels anormalement bas ou élevés dus aux fluctuations statistiques de comptage. Le lissage attribue à chaque pixel la valeur moyenne des m × m pixels qui l'entourent. Le nombre m de pixels choisi pour le lissage des images peut varier de 1 à 5 (où m est la largeur de lissage).

- *ROI :*

Pour extraire des données quantitatives des images, on définit des régions d'intérêt (ROIs, pour *Regions of Interest*) dans « *DEFINE ROIS* » pour lesquelles le nombre d'ions collectés (i.e. le nombre de coups) est suffisamment grand pour obtenir une statistique de comptage significative. Les ROIs permettent d'éviter les effets de bords, en choisissant un carré au centre des images. Pour définir une ROI, on peut choisir l'option « *Thresh* » dans « *DEFINE ROIS* ».

- *Seuil :*

Il est possible de définir un seuil afin de ne pas prendre en compte sur l'image isotopique les pixels pour lesquels le taux de comptage est trop peu intense pour que le rapport isotopique soit significatif. Ces pixels apparaissent alors en noir sur l'image.

- *Image rapport :*

Pour obtenir les images des rapports isotopiques, on définit dans « *DEFINE RATIOS* » le numérateur et le dénomiteur du rapport. On peut ainsi diviser deux images somme entre elles dans « *CALCULATE RATIOS* » et accéder aux images rapports dans « *RATIO IMAGES* ».

Avec le logiciel ImageJ :

Un stack d'images est une série d'images, chaque image correspondant à un plan. Un fichier (.im) peut contenir plusieurs stacks d'images en fonction du nombre d'espèces enregistrées simultanément.

- *Alignement plan par plan :*

L'alignement peut se faire en utilisant la macro « *MultiStackReg* » dans ImageJ, mais nous nous sommes rendu compte que ce programme fonctionnait mal lorsque le taux de comptage était très faible (ce qui est le cas pour l'espèce C_2D). Nous avons donc choisi d'utiliser un autre programme, appelé « *TomoJ* » (Messaoudi et al. 2007) pour faire cet alignement, qui nous permet de ne pas faire d'interpolation lors de l'alignement. Nous avons choisi de faire une translation : pour cela, on utilise l'option « *Translation Correction (fast) > integer translation* ». On choisit une image de référence (par exemple C_2), on fait l'alignement en automatique et on enregistre la matrice de transformation ainsi que l'image alignée. On applique ensuite cette matrice aux autres images d'une même série de mesures.

- *Correction de temps mort :*

Nous avons écrit une macro (« *Dead-Time Stack* ») pour faire la correction de temps mort (de 44 ns) pixel par pixel et plan par plan pour chaque stack d'images alignées.

- *Image somme :*

Une fois l'alignement effectué, il est possible de sommer les plans entre eux pour chaque stack d'images en utilisant l'option « *Z Projet > Sum Slices* », le nombre de plans retenus étant défini par le « *Start Slice* » et le « *Stop Slice* ».

- *Lissage :*

Nous avons défini un kernel particulier pour tenir compte de la taille de la sonde (~ 300 nm). Pour une image de taille 50 × 50 μm^2 avec une résolution de 512 × 512 pixels, un pixel correspond à ~ 100 nm. Pour tenir compte de la taille de la sonde, il faut donc moyenner une zone de 3 par 3 pixels en donnant des poids différents pour le pixel central et les pixels autour du pixel central. Nous avons donc défini un kernel pondéré normalisé avec l'option « *Filters > Convolve* »,

$$\begin{pmatrix} 0.25 & 0.5 & 0.25 \\ 0.5 & 1 & 0.5 \\ 0.25 & 0.5 & 0.25 \end{pmatrix}$$

Ce kernel est appliqué sur les images directes puis ces images lissées sont divisées entre elles pour obtenir l'image isotopique lissée.

- *Seuil :*

Pour seuiller une image et en obtenir un masque, on utilise l'option « *Threshold* » en définissant un seuil bas pour éliminer les pixels où les espèces C_2H^- et $C^{14}N^-$ sont trop peu intenses pour que le rapport isotopique soit significatif.

- *Image rapport :*

Les images des rapports isotopiques sont obtenues en divisant deux images somme entre elles à l'aide de l'outil « *Image Calculator > Divide* ».

- *Recalage d'une image sur une image de référence :*

Afin d'établir des corrélations spatiales entre les rapports D/H et $^{15}N/^{14}N$, nous avons recalé très précisément les images isotopiques zone par zone. Le programme « *TurboReg* » d'ImageJ permet de transformer une image pour la recaler sur une image de référence. Cette transformation a été effectuée en utilisant les espèces les plus abondantes et contrastées

disponibles dans les deux séries de mesures (projet D et projet ^{15}N). L'espèce C_2 étant presque[25] toujours disponible dans les deux séries de mesures, nous l'avons utilisée pour calculer la matrice de transformation. L'image C_2 (ou C) du projet ^{15}N a été utilisée comme image de référence et les images du projet D ont ainsi été recalées sur cette image de référence. La transformation « *Rigid Body (Fast) (Automatic)* » a été utilisée pour générer la matrice de transformation qui a ensuite été appliquée aux autres images du projet D pour chaque zone du grain.

Afin d'établir des comparaisons spatiales entre les rapports isotopiques ou élémentaires et les images MEB, les images MEB ont été recalées sur les images NanoSIMS. De la même manière que précédemment, l'image C_2 (ou C) du projet ^{15}N a été utilisée comme image de référence. La transformation « *Bilinear (fast) (manual)* » a cette fois-ci été utilisée pour recaler les images MEB sur cette image de référence. Pour cela, 4 points ont été manuellement sélectionnés sur les deux images d'une même zone du grain en identifiant précisément les détails similaires aux deux images.

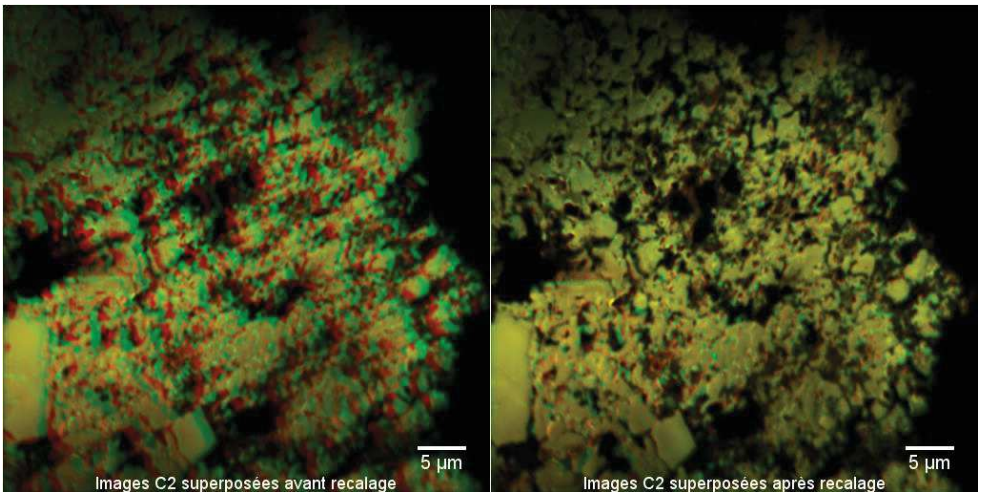


Figure 8-15. À gauche, images C_2 du projet ^{15}N en rouge et du projet D en vert de la zone #1 superposées avant le recalage. À droite, images C_2 du projet ^{15}N et du projet D de la zone #1 superposées après le recalage (les couleurs se confondent).

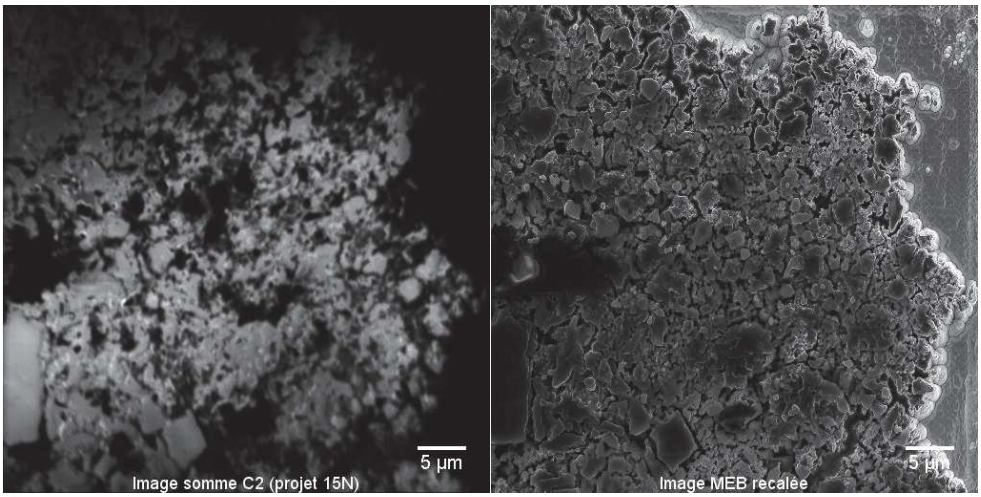


Figure 8-16. À gauche, image C_2 du projet ^{15}N de la zone #1. À droite, image MEB de la zone #1 recalée sur l'image C_2 du projet ^{15}N en utilisant une transformation bilinéaire.

[25] Pour les données d'octobre 2012, l'espèce C_2 n'ayant pas été mesurée, nous avons utilisé l'espèce C pour le rapport $^{15}N/^{14}N$ (projet ^{15}N) et l'espèce C_2H pour le rapport D/H (projet D).

- *ROI :*

Pour les images acquises au LMI-Institut Curie, une ROI a été définie comme le contour géométrique du grain pour chaque zone à l'aide de l'outil « *ROI Manager* ».

Pour obtenir un quadrillage de ROIs sur une image, une macro « *ROI_Scare* » a été écrite. Cette macro permet de modifier la taille des ROIs : par exemple, pour une image de taille 512 × 512 pixels, si l'on souhaite obtenir au total 4096 ROIs, il faut que la taille de chaque ROI soit égale à 8 × 8 pixels, il y aura ainsi 64 ROIs par ligne et 64 ROIs par colonne.

Traitement des données et calculs :

Le temps de balayage d'un plan dans la ROI sélectionnée se calcule comme : t (s) = τ (s) × N, où τ désigne le temps de résidence de la sonde (*dwell time*) (en s/px) et N désigne le nombre total de pixels dans le ROI définie. Pour obtenir le nombre de coups par seconde (c/s), il suffit de diviser le nombre de coups par la durée de l'acquisition t (s). La durée d'une acquisition dans la ROI sélectionnée se calcule comme : T (s) = t (s) × n, où t désigne le temps de balayage d'un plan dans la ROI sélectionnée (en s) et n désigne le nombre de plans sélectionnés.

Dans les tables présentant les résultats obtenus sur les différentes zones des fragments DC94 et/ou DC65, sont indiqués :

- Le nombre de plans n sélectionnés pour chaque acquisition (après analyse de la stabilité des rapports isotopiques au cours des acquisitions).
- Taux de comptage ioniques (en coups par seconde, c/s) moyennés sur les n plans sélectionnés.
- Rapports isotopiques ou élémentaires mesurés (C_2D^-/C_2H^-, $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, $^{13}C^-/^{12}C^-$, C_2^-/CH^- et CN^-/C_2^-) : valeur moyenne sur les n plans sélectionnés et incertitude associée, désignée comme l'écart-type de la moyenne (SDOM, pour *Standard Deviation Of the Mean)* et calculée comme l'écart-type divisé par la racine du nombre de plans n sélectionnés ($\mathrm{SDOM} = \sigma / \sqrt{n}$).
- Les rapports isotopiques ou élémentaires corrigés (D/H, $^{15}N/^{14}N$, $^{13}C/^{12}C$, C/H et N/C) : rapports corrigés du fractionnement instrumental ($(D/H)_{corrigé} = a \times (C_2D^-/C_2H^-)_{mesuré}$) et incertitude associée (qui prend en compte l'incertitude sur le rapport mesuré et l'incertitude sur le facteur de fractionnement instrumental (i.e. l'erreur sur la pente a) déduit des calibrations.
- Les valeurs delta en pour mille (δD, $\delta^{15}N$ et $\delta^{13}C$) : écarts aux valeurs terrestres[26] et incertitude associée.

$$\delta D = \left(\frac{(D/H)_{vrai}}{(D/H)_{SMOW}} - 1 \right) \times 1000$$

$$\delta^{15}N = \left(\frac{(^{15}N/^{14}N)_{vrai}}{(^{15}N/^{14}N)_{Air}} - 1 \right) \times 1000$$

$$\delta^{13}C = \left(\frac{(^{13}C/^{12}C)_{vrai}}{(^{13}C/^{12}C)_{PBD}} - 1 \right) \times 1000$$

Le rapport isotopique moyen sur tout le grain et son incertitude correspondent respectivement à la moyenne et à l'écart-type des rapports corrigés sur les différentes zones analysées du grain.

[26] δD (SMOW) = 1.5576×10^{-4} [Lecluse & Robert, 1994] ; $\delta^{15}N$ (Air) = 3.6765×10^{-3} et $\delta^{13}C$ (PBD) = 1.1238×10^{-2}.

8.4. Calculs sur la calibration de l'IMF

On cherche à calculer les incertitudes sur la pente a et sur l'ordonnée à l'origine b de la régression linéaire. L'équation de la droite de régression linéaire est calculée par la méthode des moindres carrés, incluant les erreurs à 95 % de confiance sur le rapport D^-/H^-.

D'après la définition de l'IMF (pour b=0) on a,

$$a = 1/\alpha = \frac{R_{TS}}{R_{MS}}$$

et pour b≠0,

$$R_{TS} = a \times R_{MS} + b$$

La méthode des moindres carrés permet de trouver les valeurs de a et b qui rendent minimum l'équation,

$$\sum_{i=1}^{n} (y_i - (ax_i + b))^2$$

Si l'on suppose que les incertitudes sur x sont négligeables devant celles sur y, cette minimisation conduit à,

$$a = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i \times \sum_{i=1}^{n} w_i x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \times \sum_{i=1}^{n} w_i y_i}{\Delta}$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2 \times \sum_{i=1}^{n} w_i y_i - \sum_{i=1}^{n} w_i x_i \times \sum_{i=1}^{n} w_i x_i y_i}{\Delta}$$

$$\Delta = \left(\sum_{i=1}^{n} w_i\right) \times \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2\right) - \left(\sum_{i=1}^{n} w_i x_i\right)^2$$

où le poids $w_i = 1/(\sigma_i^{exp})^2$ de la $i^{ème}$ mesure est d'autant plus grand que cette mesure est précise. Pour évaluer les valeurs des incertitudes σ_a et σ_b sur a et b, on utilise les formules ci-dessus et les techniques de propagation des incertitudes indépendantes :

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i}{\Delta}} \quad \text{et} \quad \sigma_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} w_i x_i^2}{\Delta}}$$

8.5. Calibrations des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$ et N/C

8.5.1. Calibration du rapport D/H en ions polyatomiques (Octobre 2012)

En Octobre 2012, nous avons réalisé au NanoSIMS du LMI-Institut Curie des images 50 × 50 µm² (avec 512 × 512 pixels ; dwell time = 1 ms/pixel) avec les ions C_2H^- et C_2D^- sur l'échantillon standard DonH8, afin de comparer son fractionnement instrumental avec celui obtenu en Juillet 2013. La ROI est définie à partir de l'image seuillée à 20% du maximum sur l'espèce C_2H et d'un carré de 400 pixels de côté au centre de l'image. La Table 8-3 rassemble les deux acquisitions qui ont été acquises sur DonH8 en Octobre 2012. En moyenne sur ces deux acquisitions, on obtient un coefficient a = 0.96 ± 0.01 (IMF = 1.05 ± 0.01). On notera que cette calibration sommaire est en très bon accord avec la calibration précise effectuée sur la série de standards en Juillet 2013 (l'écart relatif de leur IMF étant de ~3%).

session	Images sur DonH8	nbre de plans	C_2H^- (c/s) (× 10^5)	C_2D^- (c/s)	C_2D^-/C_2H^- (× 10^{-4})	Er-C_2D^-/C_2H^- (× 10^{-7})	IMF
Oct.12	C_2H_DonH8_1	14	1.5	20	1.467	7.9	1.05
Oct.12	C_2H_DonH8_2	54	1.1	15	1.457	4.7	1.04

Table 8-3. Données obtenues en Octobre 2012 sur DonH8 : courants C_2H^- et C_2D^- (en c/s), rapports C_2D^-/C_2H^- et incertitude associée, et IMF. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE.

8.5.2. Calibration du rapport D/H en ions monoatomiques (Janvier 2012)

En Janvier 2012, des analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN ont permis d'acquérir des images 50 × 50 µm² (avec 256 × 256 pixels ; dwell time = 1 ms/pixel) des ions H^- et D^- sur deux échantillons de matière organique terrestre : une anthracite (un charbon) DonH8 et un kérogène de type III (noté Kero III) et deux échantillons de matière organique extraterrestre : de l'IOM d'Orgueil et de l'IOM de GRO95502. Les ROIs ont été sélectionnées sur les images seuillées à 20% du maximum sur H^- et un carré de 200 pixels de côté au centre de chaque image. Les résultats sont rassemblés dans la Table 8-4 et la Figure 8-18.

En Avril 2012, des analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN ont permis d'acquérir des images 20 × 20 µm² (avec 256 × 256 pixels ; dwell time = 2 ms/pixel) des ions H^- et D^- sur le kérogène de type III (noté Kero III) et les IOM d'Orgueil et de GRO95502. Pour les données obtenues sur DonH8, les ROIs ont été sélectionnées sur les images seuillées à 20% du maximum sur H^- et un carré de 200 pixels de côté au centre de chaque image. Les résultats sont rassemblés dans la Table 8-4 et la Figure 8-18.

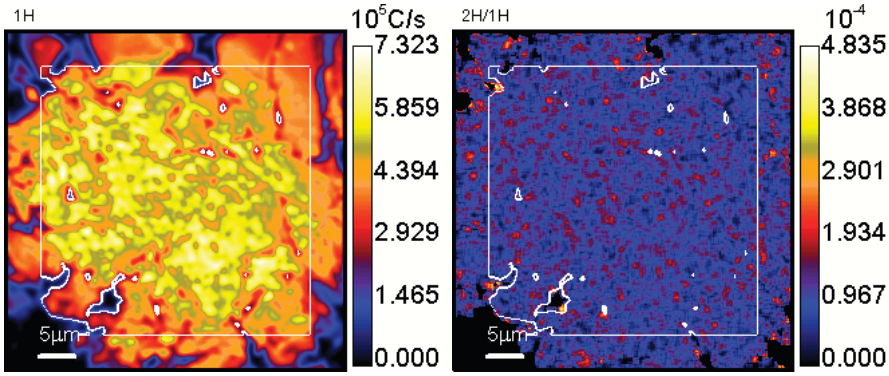


Figure 8-17. Image somme de l'espèce H (en c/s) à gauche et image du rapport D/H à droite, avec la ROI sélectionnée (cadre blanc), sur une zone de DonH8. Les images ont été traitées avec L'IMAGE. Les images sont lissées (5 par 5 pixels).

Les rapports D/H vrais de ces quatre standards sont les suivants : $(D/H)_{DonH8} = 1.40 \times 10^{-4}$ ($\delta D = -102.8$ ‰), $(D/H)_{Kero} = 1.41 \times 10^{-4}$ ($\delta D = -91.8$ ‰), $(D/H)_{Orgueil} = 3.07 \times 10^{-4}$ ($\delta D = 972$ ‰) et $(D/H)_{GRO} = 6.70 \times 10^{-2}$ ($\delta D = 3300$ ‰) (Piani 2012).

La Figure 8-17 montre une image somme de l'espèce H (en c/s) sur une zone de DonH8 et l'image rapport D/H associée. La ROI (en blanc sur la figure) est définie comme l'image seuillée à 20% du maximum sur H et un carré de 200 pixels de côté au centre de l'image.

	échantillon	nbre de plans	H^- (c/s) ($\times 10^5$)	D^- (c/s)	$D^-/H^- \pm$ Er-D^-/H^- ($\times 10^{-4}$)	IMF
Janvier 2012	DonH8	9	4.2	45	1.03 ± 0.01	0.74
	DonH8	9	4.4	45	1.01 ± 0.01	0.72
	DonH8	9	5.2	50	1.01 ± 0.01	0.72
	DonH8	9	4.8	50	1.04 ± 0.01	0.74
	Kero III[27]	9	4.1	45	1.11 ± 0.04	0.78
	Kero III	50	3.7	45	1.20 ± 0.02	0.85
	IOM Orgueil	100	3.2	70	2.09 ± 0.02	0.68
	IOM Orgueil[28]	49	2.6	45	1.85 ± 0.04	0.60
	IOM Orgueil	50	3.0	40	1.25 ± 0.03	0.41
	IOM Orgueil	32	2.9	40	1.35 ± 0.03	0.44
	IOM Orgueil	20	3.5	10	1.97 ± 0.05	0.64
	IOM GRO95502	50	5.7	165	2.87 ± 0.03	0.43
	IOM GRO95502	50	5.5	170	3.08 ± 0.03	0.46
	IOM GRO95502	50	6.5	180	2.76 ± 0.03	0.41
Avril 2012	Kero III	12	2.8	30	1.13 ± 0.01	0.80
	Kero III	9	2.9	35	1.17 ± 0.01	0.83
	Kero III	14	3.1	35	1.14 ± 0.01	0.80
	Kero III	4	2.1	25	1.18 ± 0.01	0.83
	Kero III	13	2.8	30	1.16 ± 0.01	0.82
	Kero III	11	2.9	35	1.19 ± 0.01	0.84
	IOM Orgueil	18	4.0	60	1.53 ± 0.01	0.50
	IOM Orgueil	10	3.1	50	1.62 ± 0.01	0.53
	IOM Orgueil	10	3.1	55	1.73 ± 0.01	0.56
	IOM Orgueil	13	2.9	45	1.52 ± 0.01	0.50
	IOM Orgueil	9	2.5	45	1.74 ± 0.01	0.57
	IOM Orgueil	6	3.6	55	1.59 ± 0.01	0.52
	IOM GRO95502	23	3.6	55	1.52 ± 0.01	0.23
	IOM GRO95502	7	3.9	65	1.72 ± 0.01	0.26
	IOM GRO95502	9	4.0	65	1.63 ± 0.01	0.24
	IOM GRO95502	26	3.7	65	1.76 ± 0.01	0.26
	IOM GRO95502	6	1.7	50	2.94 ± 0.02	0.44
	IOM GRO95502	4	1.7	45	2.75 ± 0.03	0.41

Table 8-4. Résultats obtenus en Janvier 2012 et en Avril 2012 sur DonH8, Kero III, IOM Orgueil et IOM GRO95502. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE. Les points rejetés sont indiqués en gris.

[27] La ROI a été sélectionnée sur l'image seuillée à 35% du maximum sur H^- et un carré de 50 pixels de côté
[28] La ROI a été sélectionnée sur l'image seuillée à 25% du maximum sur H^- et un carré de 50 pixels de côté

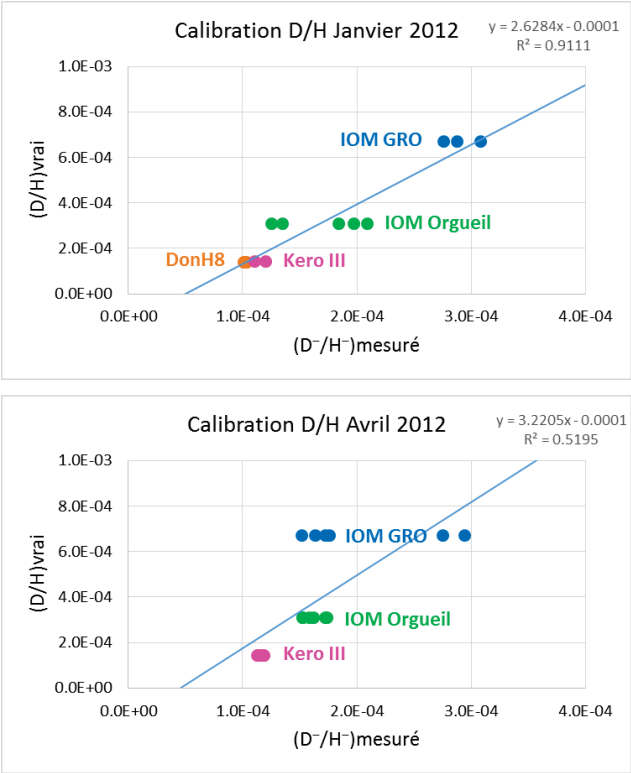


Figure 8-18. Résultats obtenus en Janvier 2012 (en haut) et en Avril 2012 (en bas) sur DonH8, Kero III, IOM Orgueil et IOM GRO95502. Tous les points de la Table 8-4 sont représentés. Les barres d'erreur sont de la taille des points.

Les données acquises sur les IOM de GRO95502 et d'Orgueil montrent une forte dispersion (voir Table 8-4 et Figure 8-18). Il est possible qu'une partie de cette dispersion soit liée à une évolution des conditions expérimentales durant les mesures (vide dans la machine, e-gun, reset, …). Les points indiqués en gris dans la Table 8-4 ont été, pour ces raisons, rejetés de la calibration. De plus, il est difficile d'obtenir une calibration précise à partir de ces données, car l'analyse des images des IOM de GRO95502 et d'Orgueil montrent qu'il existe des hétérogénéités spatiales au sein de ces deux échantillons, surtout sur l'échantillon de GRO, c'est la raison pour laquelle il n'a pas été utilisé pour déterminer le fractionnement instrumental.

La calibration obtenue en Janvier 2012 en utilisant les trois standards (DonH8, Kero III et IOM Orgueil) et celle obtenue en Avril 2012 en utilisant les deux standards (Kero III et IOM Orgueil) sont présentées en Figure 8-19.

En utilisant la relation $R_{TS} = a \times R_{MS} + b$, on obtient a = 2.05 ± 0.02 et b = (−7.3 ± 0.2) × 10^{-5} en Janvier 2012, et a = 3.34 ± 0.02 et b = (−2.4 ± 0.2) × 10^{-4} en Avril 2012. Lorsque l'on force la droite de régression par zéro, on obtient a = 1.47 ± 0.02 en Janvier 2012, et a = 1.66 ± 0.02 en Avril 2012.

Afin de tenir compte de ces incertitudes, nous avons dans un premier temps pris en compte l'intervalle de confiance obtenu à partir de ces deux courbes de calibration différentes (la simple régression linéaire sur les valeurs D/H mesurées sur les standards et celle en forçant la calibration à passer par l'origine). Les barres d'erreurs sur les rapports D/H des deux fragments DC94 et DC65 publiés dans (Dartois et al. 2013) tiennent compte de ces incertitudes.

La grande marge d'incertitude de ces premières mesures est la raison qui nous a poussés à développer le protocole de calibration détaillé au chapitre 4. Grâce aux résultats obtenus avec la série d'échantillons marqués en D (voir chapitre 4), il est possible de connaître de façon fiable la valeur moyenne du rapport D/H de l'échantillon DC94. Celle-ci est reportée sur la Figure 8-19.

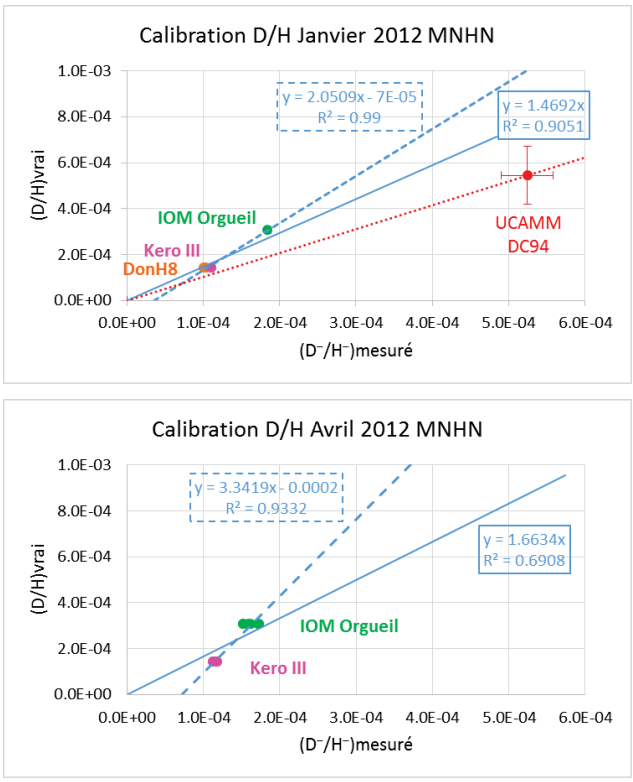


Figure 8-19. En haut : courbe de l'IMF du rapport D^-/H^- obtenue sur 3 échantillons standards naturels : une anthracite (DonH8), un kérogène de type III (IFP166286) et de l'IOM d'Orgueil. Ces mesures ont été effectuées à l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012. Le point en rouge représente la mesure globale effectuée en Janvier 2012 sur le fragment DC94 (voir chapitre 5), la valeur vraie associée est celle déduite dans la partie 5.5. En bas : courbe de l'IMF du rapport D^-/H^- obtenue sur 2 échantillons standards naturels : un kérogène de type III et de l'IOM d'Orgueil. Ces mesures ont été effectuées à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012.

On remarque que les données sur DC94 et sur les standards terrestres sont proches d'une corrélation linaire passant par l'origine (ligne en pointillés rouge sur la Figure 8-19 en haut). Les points expérimentaux sur l'IOM de GRO (et dans une moindre mesure ceux sur l'IOM d'Orgueil) se situent systématiquement au-dessus de cette droite de calibration. Un décalage de ce type pourrait avoir pour origine le fait que les rapports D/H vrais des fragments des IOM de GRO et d'Orgueil aient évolué dans le temps et sont inférieurs aux valeurs considérées. La confirmation de cette hypothèse peut être obtenue en effectuant de nouvelles mesures de ces standards encadrées par les mesures sur la série d'échantillons enrichis en D. Pourtant, ces échantillons étant, par nature même, hétérogènes spatialement, ils sont difficilement adaptés à une calibration précise des rapports D/H. Il est donc préférable d'utiliser une série de standards synthétiques enrichis en D.

8.5.3. Calibration du rapport $^{15}N/^{14}N$ à l'IMPMC-MNHN (Avril 2012)

En Avril 2012, des analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN ont permis d'acquérir des images 20 × 20 µm^2 (avec 256 × 256 pixels ; dwell time = 1 ms/pixel) des ions $^{12}C^{14}N^-$ et $^{12}C^{15}N^-$ sur les échantillons standards suivants : deux échantillons de matière organique terrestre : une anthracite (un charbon) DonH8 et un kérogène de type III (KeroIFP166286) et un échantillon de matière organique extraterrestre : de l'IOM d'Orgueil. Les rapports D/H pour ces trois standards sont les suivants : $(^{15}N/^{14}N)_{DonH8} = 3.67 \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}N = -1$ ‰), $(^{15}N/^{14}N)_{Kero} = 3.69 \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}N = 4$ ‰) et $(^{15}N/^{14}N)_{Orgueil} = 3.79 \times 10^{-3}$ ($\delta^{15}N = 30$ ‰) (Piani 2012). Trois acquisitions ont été faites sur Kero, deux sur IOM Orgueil et une sur DonH8 (voir Table 8-5). Chaque ROI est définie comme l'union de l'image seuillée à 10% du maximum sur CN et d'un carré de côté 200 pixels au centre de l'image. Les résultats sont rassemblés dans la Table 8-5. La calibration obtenue en utilisant les 3 standards (DonH8, Kero III et IOM Orgueil) est présentée en Figure 8-20.

	échantillon	nbre de plans	$C^{14}N^-$ (c/s) (× 10^4)	$C^{15}N^-$ (c/s)	$C^{15}N^-/C^{14}N^-$ ± Er-$C^{15}N^-/C^{14}N^-$ (× 10^{-3})	IMF
Avril 2012	DonH8	22	1.5	55	3.58 ± 0.03	0.976
	Kero III	20	6.7	245	3.66 ± 0.01	0.993
	Kero III	48	8.4	310	3.69 ± 0.01	0.999
	Kero III	31	9.1	335	3.69 ± 0.01	1.000
	IOM Orgueil	29	11.1	415	3.74 ± 0.01	0.987
	IOM Orgueil	30	10.7	400	3.77 ± 0.01	0.994

Table 8-5. Données obtenues en Avril 2012 sur DonH8, Kero III et IOM Orgueil : nombre de plans, courants $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$, rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés et incertitude associée, et IMF. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE.

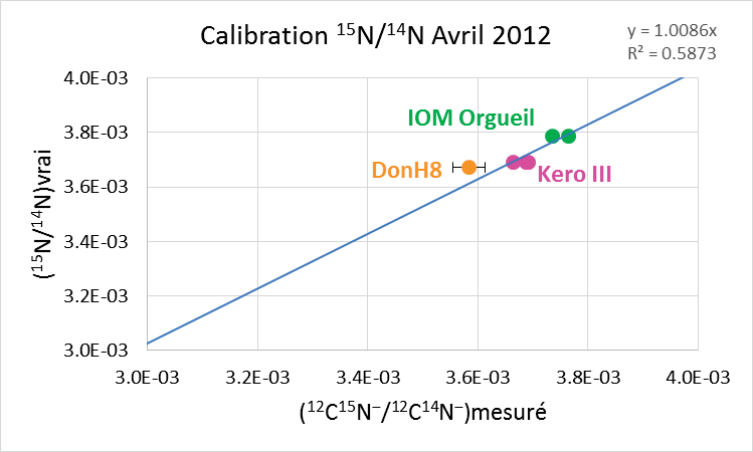


Figure 8-20. Courbe de l'IMF du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenue sur 3 échantillons standards naturels : une anthracite (DonH8), un kérogène de type III (IFP166286) et de l'IOM d'Orgueil. Ces mesures ont été effectuées à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012.

En forçant la droite de régression par zéro, on obtient un coefficient a = 1.01 ± 0.01, soit IMF = 0.99 ± 0.01. À partir des données acquises au LMI-Institut Curie en Octobre 2012 et en Juillet 2013, nous avons obtenu un IMF = 0.988 ± 0.001 et un IMF = 0.996 ± 0.004, respectivement. Nous constatons donc que nous obtenons sur les deux instruments des IMF très similaires.

8.5.4. Calibration du rapport N/C à partir à l'IMPMC-MNHN (Avril 2012)

En Avril 2012, les analyses NanoSIMS à l'IMPMC-MNHN ont permis d'acquérir des images 20 × 20 µm² (avec 256 × 256 pixels ; dwell time = 1 ms/pixel) des ions C_2^- et $C^{14}N^-$ sur les échantillons standards suivants : deux échantillons de matière organique terrestre : une anthracite (un charbon) DonH8 et un kérogène de type III (KeroIFP166286) et un échantillon de matière organique extraterrestre : de l'IOM d'Orgueil. Les rapports N/C connus pour ces trois standards sont les suivants : $(N/C)_{DonH8} = 1.03 \times 10^{-2}$, $(N/C)_{Kero} = 1.46 \times 10^{-2}$ et $(N/C)_{Orgueil} = 3.50 \times 10^{-2}$. Trois acquisitions ont été faites sur Kero, deux sur IOM Orgueil et une sur DonH8 (voir Table 8-6). Chaque ROI est définie comme l'union de image seuillée à 10% du maximum sur CN et d'un carré de 200 pixels de côté au centre de chaque image. La calibration en N/C obtenue en utilisant ces trois standards est présentée en Figure 8-21.

	échantillon	nbre de plans	C_2^- (c/s) (× 10^5)	$C^{14}N^-$ (c/s) (× 10^4)	$C^{14}N^-/C_2^-$	Er- $C^{14}N^-/C_2^-$ (× 10^{-5})	IMF
Avril 2012	DonH8	22	1.8	1.5	0.085	4.3	8.3
	Kero III	20	4.9	6.7	0.138	1.7	9.4
	Kero III	48	6.0	8.4	0.140	1.0	9.6
	Kero III	31	6.6	9.1	0.138	1.8	9.5
	IOM Orgueil	29	3.1	11.1	0.357	3.0	10.2
	IOM Orgueil	30	2.8	10.7	0.388	4.5	11.1

Table 8-6. Données obtenues en Avril 2012 sur DonH8, Kero III et IOM Orgueil : nombre de plans, courants C_2^- et $C^{14}N^-$, rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ mesurés et incertitude associée, et IMF. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE.

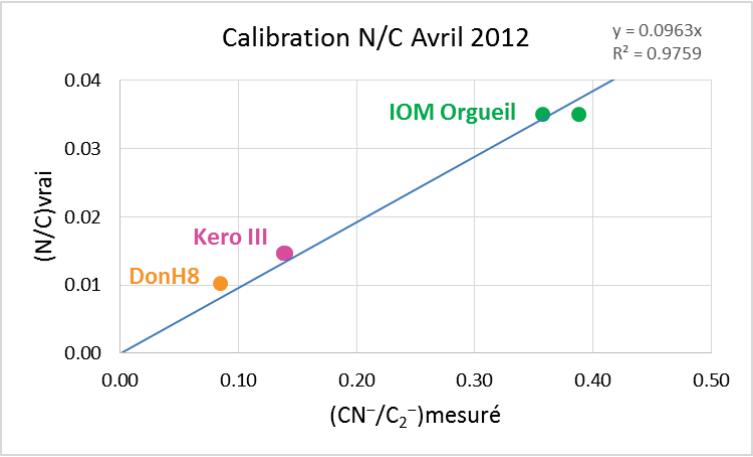


Figure 8-21. Courbe de l'IMF du rapport $C^{14}N^-/C_2^-$ obtenue sur 3 échantillons standards naturels : DonH8, Kero et IOM Orgueil. Ces mesures ont été effectuées au MNHN en Avril 2012.

Le rapport N/C corrigé du fractionnement instrumental est calculé à partir de la calibration du rapport $^{12}C^{14}N^-/^{12}C_2^-$ (comme proposé par (Thomen & Robert 2011)). En forçant la droite de régression par zéro, on obtient un coefficient a = 0.096 ± 0.010, soit IMF = 10.4 ± 0.1. On constate que cet IMF est compatible avec celui obtenu au LMI-Institut Curie en Mars 2015 (IMF = 7.5 ± 2.5).

8.6. Images directes acquises à l'IMPMC-MNHN (Janvier 2012 et Avril 2012)

Les images directes des ions H^-, $^{13}C^-$, $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012 sur quatre zones du fragment DC94 sont présentées en Figure 8-22. Les images directes des ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur onze zones du fragment DC94 sont présentées en Figure 8-23.

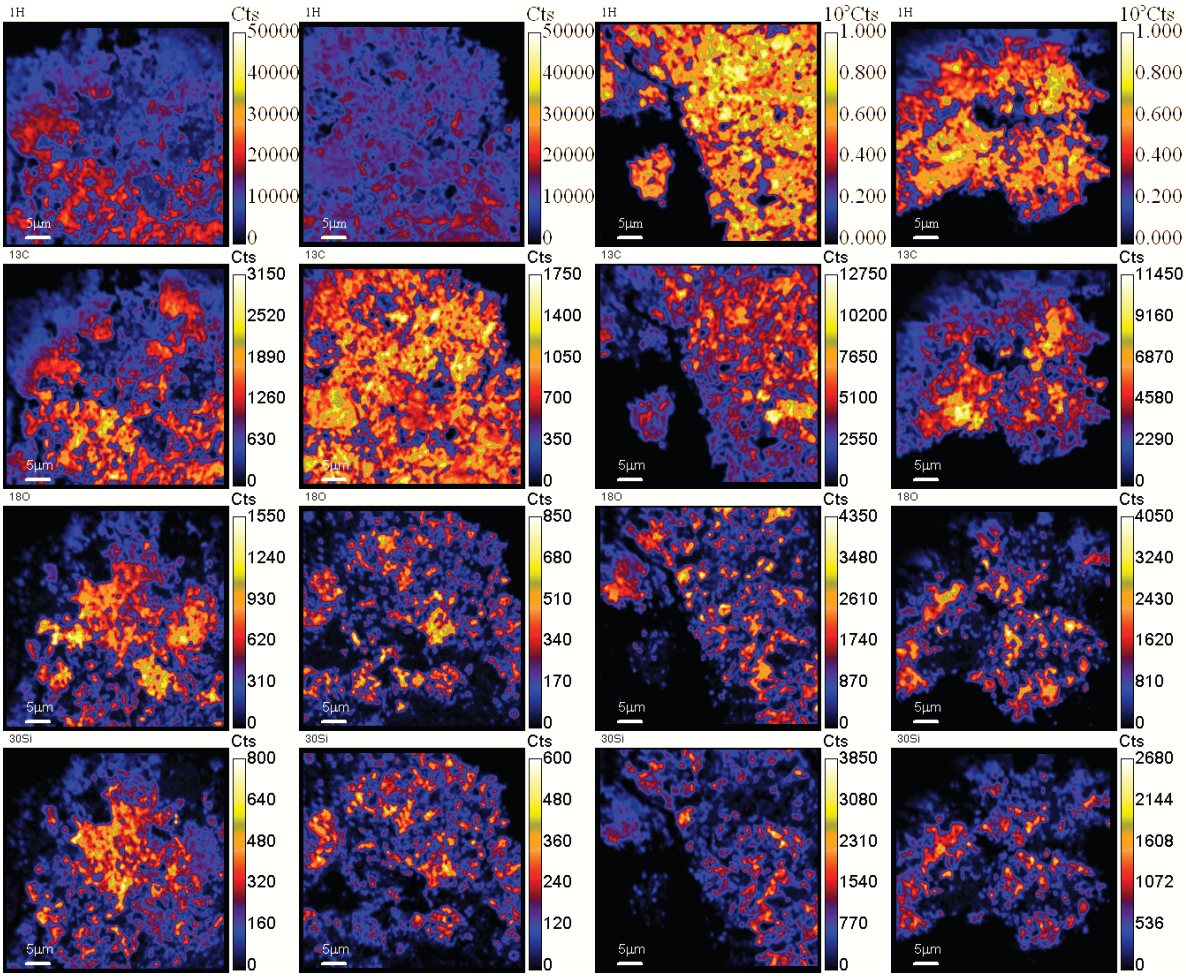


Figure 8-22. Images directes des ions H^-, $^{13}C^-$, $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012 sur quatre zones du fragment DC94.

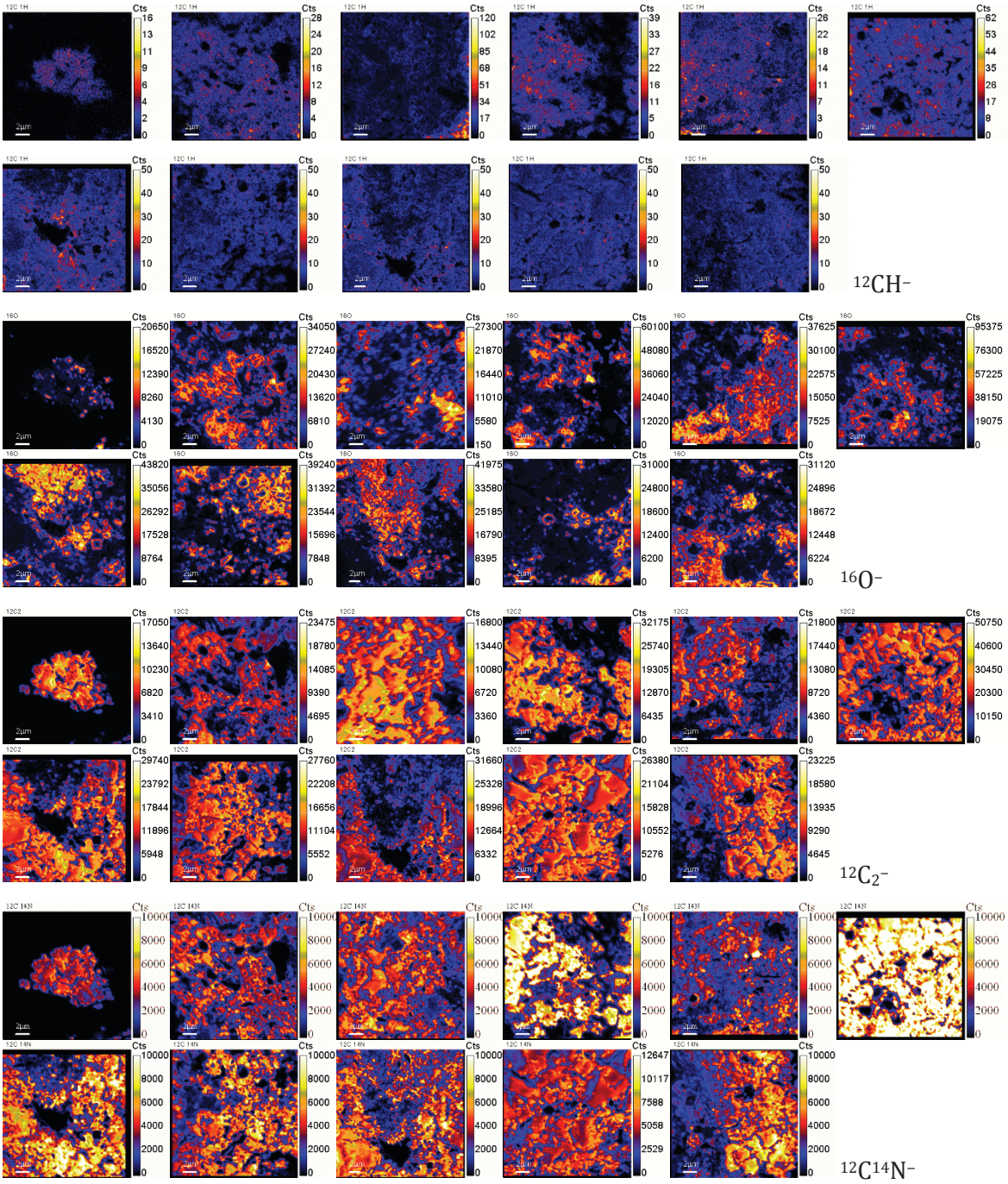


Figure 8-23. Les images directes des ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur onze zones du fragment DC94.

Publications

D/H MEASUREMENTS IN ULTRACARBONACEOUS ANTARCTIC MICROMETEORITES USING POLYATOMIC IONS WITH SIMS. N. Bardin[1], G. Slodzian[1], T.-D. Wu[2], D. Baklouti[3], E. Dartois[3], C. Engrand[1], R. Brunetto[3], J.-L. Guerquin-Kern[2], J. Duprat[1]. [1]CSNSM, CNRS/IN2P3-Univ. Paris Sud, Bat 104, F-91405 Orsay (Noemie.Bardin@csnsm.in2p3.fr), [2]INSERM, Institut Curie, Univ. Paris Sud, Bat 110, F-91405 Orsay, [3]IAS, CNRS-Univ. Paris Sud, Bat 121, F-91405 Orsay.

Introduction: Micrometeorites (i.e. interplanetary dust particles in the 20-500 microns range) extracted from ultra-clean snow in the central regions of Antarctica are well preserved from terrestrial weathering. In the CONCORDIA collection, we identified ultra-carbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMs) characterized by a high concentration of organic matter (OM) with extreme deuterium excesses [1]. This OM contains a high nitrogen concentration, suggesting that UCAMMs were possibly formed by irradiation of N-rich ices at the surface of bodies beyond the trans-neptunian region [2]. Most D/H measurements are performed using H^- and D^- secondary ions emission. However, H-bearing polyatomic species with large secondary ion emission yields could be useful for D/H measurements [3]. We present here new results on the possibility to measure D/H ratios at high mass resolution using polyatomic ions with the NanoSIMS-50 (CAMECA). We designed a calibration protocol of the instrumental mass fractionation (IMF), that was applied to D/H microanalyses of an UCAMM fragment.

Samples & Methods: To correct measurements from the IMF, we used a series of standards: a terrestrial anthracite (DonH8) crushed in a gold foil and a set of four polystyrene (PS) films prepared with different mixing proportions of non-deuterated PS $(CH_2\text{-}CH(Ph))_n$ and deuterated D-33% PS $(CD_2\text{-}CH(Ph))_n$, purchased from Polymer Source with a purity of 99%. The PS films were ultra-microtomed (~200 nm) and deposited on a silicon wafer. The D/H ratio of the D-33% PS was monitored by an independent infrared measurement, and the nominal D/H ratios of the PS films were estimated from the mixing ratios: $(D/H)_{nominal} = (1.56 \pm 0.16)\times10^{-4}$, $(5.56 \pm 0.30)\times10^{-4}$, $(1.32 \pm 0.08)\times10^{-3}$ and $(3.33 \pm 0.10)\times10^{-1}$, i.e. 1, 4, 8 and 2000 times the standard mean ocean water (SMOW) value. These ratios will be measured with accuracy by conventional mass spectrometry in the near future. The UCAMM fragment, DC06-05-94 (DC94) was crushed in a gold foil. To clean the surface before analyses, the samples were pre-implanted over a 200×200 µm area using a defocused 8 keV Cs^+ primary beam of 300 pA during 30 min (total dose ~1×10^{16} Cs^+/cm). NanoSIMS images were acquired with a 16 keV Cs^+ primary ion beam on 25×25 µm areas (256×256 pixels per frame) on PS samples and 50×50 µm (512×512 pixels) on DonH8 and DC94, and with a dwell time of 0.5 ms per pixel. Images of $^{12}CH^-$, $^{12}CD^-$, $^{12}C_2H^-$ and $^{12}C_2D^-$ ions were acquired simultaneously with a probe diameter of about 0.25 µm carrying ~12.5 pA obtained by tuning lenses (L0, L1) on the primary beam and using a 300 µm aperture diaphragm (D1#1). The ions were simultaneously collected on the detectors 1 to 4 with the same magnetic field. An entrance slit of 5µm×100µm (ES#5) was used, and an aperture slit of 150µm×150µm (AS#3) reduced the beam divergence. For $^{12}C_2D^-$ species, at mass 26 and radius 480 mm, a selection slit (ExS) of 10 µm was used. In these conditions, we measured the isotopic ratios CD^-/CH^- on PS, and C_2D^-/C_2H^- on PS, DonH8 and DC94.

An advanced mass resolution (AMR) protocol was developed to improve the spectrometer mass resolution by characterizing the secondary ion beam and choosing a specific spectrometer entrance axis on which to align the secondary ion beam [4].

Results & Discussion: Fig. 1 shows the spectrum at mass 26 from an ultrathin section of the D-33% PS sample. $^{12}C_2D$ is well separated from $^{12}C^{13}CH$ and its separation with $^{12}C_2H_2$ is sufficient to measure D/H ratios, even at natural abundance levels.

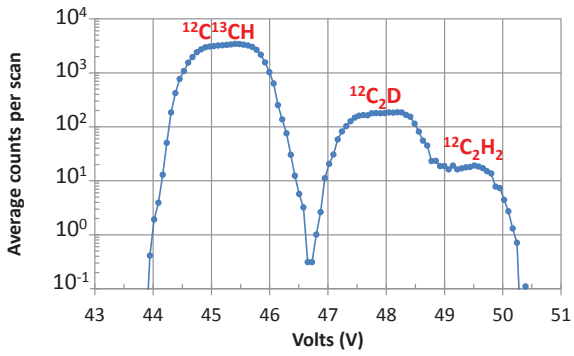


Figure 1: Mass spectrum recorded at mass 26 from an ultrathin section of the D-33% PS sample. The spectrum was averaged over 10 scans. The abscissa scale in volts refers to mass scanning with dedicated deviation plates. Voltage variations are proportional to (ΔM/M), the relative mass difference between mass lines. The built-in voltage scanning step has been here divided by 2.

The relative mass differences (ΔM/M) separating C_2D from $^{12}C^{13}CH$ and C_2H_2 are 1/8900 and 1/16800, respectively. Following the conventional definition of the mass resolving power (MRP = 0.5/MLW(10%), where MLW(10%) is the mass line width - in relative mass units - containing 80% of the total line intensity), a MRP of 24,000 is achieved in the conditions of Fig. 1.

The AMR protocol allows to use the NanoSIMS at high mass resolution without suffering from a substantial loss in signal. For example, on DC94, ~1.6×10^5 c/s were collected from C_2H^-, resulting in a ratio Γ of the signal produced per primary Cs^+ current of ~1.4×10^4 c/s.pA^{-1} at high mass resolution, compared to Γ ~1.7×10^4 c/s.pA^{-1} obtained from H^- signals at low mass resolution.

The IMF calibration curves (Fig. 2) show the CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- isotopic ratios measured on a series of 4 to 7 acquisitions obtained from different areas on each reference sample.

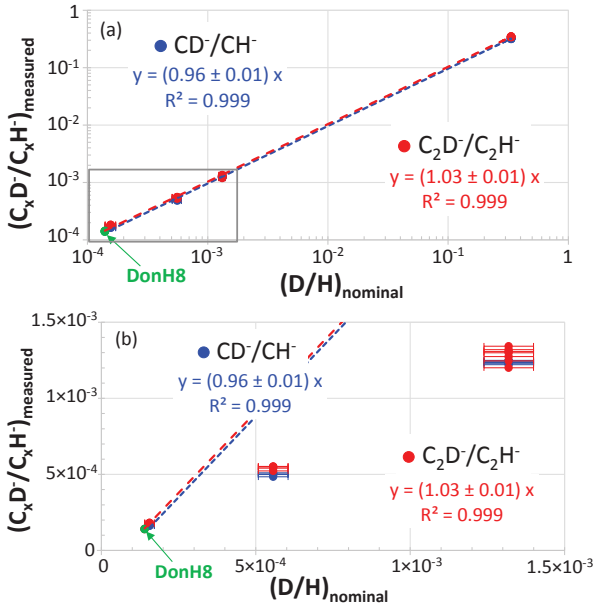


Figure 2: (a) IMF calibration curves of CD/CH (blue line) and C_2D/C_2H (red line) obtained on a series of PS samples and on DonH8 (green dot). 2σ errors are on the order of the dot size ; (b) Enlargment in linear scale of the rectangle drawn in Fig. 2a, for $0 < D/H < 1.5\times10^{-3}$.

The regression line equation is calculated by the least-squares method. For the measured ratios, the statistical errors (2σ) are close to the counting statistics on each acquisition and the external reproducibility (2σ) between different acquisitions is on average 3% for CD/CH and 4% for C_2D/C_2H. Using either CH or C_2H, the IMF regression curve has a slope close to 1, an intercept compatible with the origin and a linear determination coefficient R^2 close to 1. We obtained an IMF ($\alpha = R_{meas}/R_{nom}$) equal to 0.96 ± 0.01 and to 1.03 ± 0.01 for the CD/CH and C_2D/C_2H ratios, respectively.

The instrumental isotopic fractionation using polyatomic ions (CH^-, C_2H^-) is thus small compared to isotopic analyses using single ions (H^-). This is probably due to the large secondary emission yields of ions like CH^-, OH^-, C_2H^-, related to their high electron affinities (EA) (1.24eV, 1.83eV and 3eV, respectively), compared to that of H^- (EA=0.75eV), entailing lower emission fractionation, and to the small mass difference between C_2D and C_2H compared to that between D and H (lower detection fractionation).

Figure 3 represents the C_2D^-/C_2H^- ratio image from the DC94 fragment. The bulk D/H ratio is $D/H_{bulk} = (5.4 \pm 0.4)\times10^{-4}$ [$\delta D_{bulk} = 2500 \pm 250$ ‰]. The isotopic distribution is highly heterogeneous, and exhibits extreme deuterium excesses, up to 35 times the SMOW value: $D/H_{max} = (5.4 \pm 0.5)\times10^{-3}$ [$\delta D_{max} = 34{,}000 \pm 3000$ ‰].

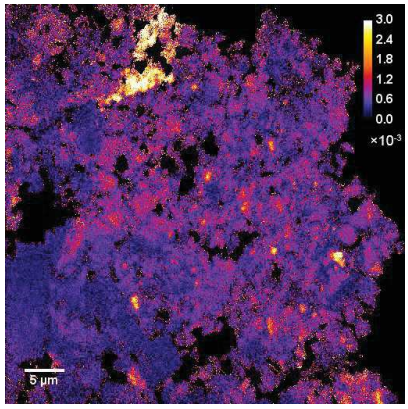


Figure 3: C_2D^-/C_2H^- image (processed with ImageJ) from an UCAMM fragment (DC94) pressed into a gold foil. Field of view 50×50 µm with 512×512 pixels (probe size ~0.25 µm).

Conclusion: At a given magnetic field, ions ranging from $^{12}C^-$ to $^{12}C^{15}N^-$ are available for simultaneous measurements in the focal plane of the NanoSIMS, which is not the case for H^- and $^{12}C^{15}N^-$. The AMR protocol [4] provides the mass separation needed for measuring safely isotopic ratios like $^{12}CD^-/^{12}CH^-$ or $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$. Thus, using polyatomic ions allows simultaneous measurements of the hydrogen and the nitrogen ($^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$) isotopic compositions in extraterrestrial samples. $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ and $^{16}OD^-/^{16}OH^-$ isotopic ratios can also be measured simultaneously, which provides access to the hydrogen isotopic composition of organic matter and of hydrated minerals in extraterrestrial samples, respectively.

Acknowledgements: This study was funded by the ANR project OGRESSE (11-BS56-026-01) and by CNES. The Antarctic micrometeorite collection at CONCORDIA was supported by IPEV and PNRA.

References: [1] Duprat J. et al. (2010) *Science, 328,* 742–745. [2] Dartois E. et al. (2013) *Icarus, 224,* 243-252. [3] Piani L. et al. (2012) *Analytical Chemistry, 84,* 10199-10206. [4] Slodzian G. et al. (2014) *Microscopy & Microanalysis, in press.*

D/H AND $^{15}N/^{14}N$ ISOTOPIC RATIOS IN ORGANIC MATTER OF ULTRACARBONACEOUS ANTARCTIC MICROMETEORITES.

N. Bardin[1], J. Duprat[1], C. Engrand[1], G. Slodzian[1], D. Baklouti[2], E. Dartois[2], R. Brunetto[2], L. Delauche[1], M. Godard[1], T.-D. Wu[3], J.-L. Guerquin-Kern[3]. [1]CSNSM, Univ. Paris Sud, Bat 104, F-91405 Orsay (Noemie.Bardin@csnsm.in2p3.fr), [2]IAS, Univ. Paris Sud, Bat 121, F-91405 Orsay, [3]Institut Curie; INSERM; CNRS, F-91405 Orsay.

Introduction: Micrometeorites, extracted from ultra-clean snow near the CONCORDIA station in the central regions of Antarctica, are interplanetary dust particles well preserved from terrestrial weathering [1]. From such collections, it is possible to recover Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites (UCAMMs) characterized by a high concentration of organic matter (OM) (> 50 vol%) [1, 2]. The OM of UCAMMs exhibits extreme deuterium excesses [1] and is nitrogen-rich with bulk atomic N/C ratios ranging from 0.05 to 0.12, suggesting that the OM of UCAMMs may have endured long-term irradiation at the surface of N-rich icy bodies beyond the trans-Neptunian region [3]. We present data on the hydrogen and nitrogen isotopic compositions of an UCAMM to shed light on the nature of its OM.

Methods: We analyzed an UCAMM fragment (DC94) crushed in a gold foil using the NanoSIMS-50 ion microprobe at Institut Curie (Orsay). We obtained secondary ion images of poly-atomic species (C_2H^-, C_2D^-, $C^{14}N^-$ and $C^{15}N^-$) using a high mass resolution (HMR) protocol [4]. We also measured elemental ratios (C_2^-/CH^- and C_2^-/CN^-) on the same areas. We calibrated the instrumental mass fractionation (IMF) using dedicated hydrocarbon and natural standards [5]. The data were acquired on six overlapping areas of 50×50µm , covering the entire surface of the fragment (125×135µm).

Results: The hydrogen and nitrogen isotopic images allow to establish spatial correlations between the heterogeneous distributions of the D/H and $^{15}N/^{14}N$ ratios. The bulk of the OM is characterized by large D/H variations (with an average $\delta D \sim 3000$ ‰) and a moderate ^{15}N enrichment ($\delta^{15}N \sim 60$ ‰). Some areas exhibit extreme D excesses (δD up to ~ 24000 ‰) associated with large ^{15}N excesses ($\delta^{15}N$ up to ~ 1000 ‰). The isotopic maps together with their corresponding N/C and H/C maps suggest that the OM of UCAMMs contains different phases. Coupled TEM and C-, N-XANES STXM maps obtained on an UCAMM from the Japanese collection [6] and on two other UCAMM fragments from the CONCORDIA collection (DC18 and DC65) [7] also point towards the presence of at least two phases in this OM. The UCAMMs allow to study the association of OM and minerals in well preserved cometary dust.

Acknowledgments: The CONCORDIA station is a joint project of IPEV and PNRA. This study was funded by the ANR project OGRESSE (11-BS56-026-01), DIM-ACAV and by CNES. We thank the PICT-IBiSA imaging facility in the Institut Curie.

References: [1] Duprat J. et al. 2010. *Science* 328: 742-745. [2] Nakamura T. et al. 2005. Abstract #5046. *Meteoritics & Planetary Science* 40 [3] Dartois E. et al. 2013. *Icarus* 224: 243-252. [4] Slodzian G. et al. 2014. *Microscopy & Microanalysis* 20(02): 577-581. [5] Bardin N. et al. 2014. Abstract #2647. 45th Lunar & Planetary Science Conference. [6] Yabuta H. et al. 2012. Abstract #5196. *Meteoritics & Planetary Science* 75. [7] Engrand C. et al. 2015. Abstract #1902. 47th Lunar & Planetary Science Conference.

International Journal of Mass Spectrometry 393 (2015) 17–24

Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Mass Spectrometry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijms

Hydrogen isotopic fractionation in secondary ion mass spectrometry using polyatomic ions

Noémie Bardin[a,*], Jean Duprat[a], Georges Slodzian[a], Ting-Di Wu[b], Donia Baklouti[c], Emmanuel Dartois[c], Rosario Brunetto[c], Cécile Engrand[a], Jean-Luc Guerquin-Kern[b]

[a] Centre de Sciences Nucléaires et de Sciences de la Matière (CSNSM), Université Paris-Sud, UMR 8609-CNRS/IN2P3, Bat 104, F-91405 Orsay, France
[b] Institut Curie, Centre de Recherche, INSERM, U1196, CNRS, UMR9187, Bat 110, F-91405 Orsay, France
[c] Institut d'Astrophysique Spatiale (IAS), Université Paris-Sud, UMR 8617-CNRS INSU, Bat 121, F-91405 Orsay, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 16 June 2015
Received in revised form
30 September 2015
Accepted 2 October 2015
Available online 18 October 2015

Keywords:
Instrumental mass fractionation
Hydrogen isotopic measurements
D/H ratio
Secondary ion mass spectrometry
Polyatomic ions
Solid samples

ABSTRACT

Isotopic measurements at the micron scale using secondary ion mass spectrometry (SIMS) require an accurate control on the instrumental mass fractionation (IMF). The IMF correction is challenging since substantial mass fractionation can occur during both emission and detection processes. In this work, we report hydrogen isotopic measurements on a series of organic standards using polyatomic ions (CH^-, CD^-, C_2H^-, C_2D^-) with the NanoSIMS-50 instrument. We show that the D/H ratios resulting from the measurement of CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios are close to the true D/H ratios of the samples over more than 3 decades and allow accurate hydrogen isotopic measurements to be performed in solid samples. Large secondary emission yields are usually associated with high electron affinities and correlate presently with low IMF effects. Moreover, we show that even when large variations in secondary ionic current are observed, an accurate isotopic ratio can still be inferred.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is a powerful tool to constrain the isotopic composition of solid samples at the micron or submicron scale. However, isotopic ratios measured by SIMS are different from their true values because of instrumental mass fractionation (IMF). There are several sources of IMF: (i) isotopes may be produced with slightly different ion emission yields; (ii) isotopes may be emitted with different angular and energy distributions so that their collection efficiencies are slightly different; (iii) isotopes are not detected with exactly the same efficiency by electron multipliers.

Since most of the time it is not possible to single out these effects and perform appropriate corrections in isotopic measurements, one is led to use reference standards with known isotopic compositions and compare the measured isotopic ratios R_{MS} on the standard with the standard true isotopic ratios R_{TS}. The α parameter currently used to characterize the global isotopic effect is defined as,

$$\alpha(2/1) = \frac{R_{MS}}{R_{TS}}$$

It is often interesting to retrieve D/H ratios in hydrocarbon samples that are heterogeneous at a fine scale (μm), and to correlate these D/H ratios with isotopic ratios from other elements. Moreover, D/H ratios can be measured using polyatomic species as indicated by [1] using SiH^- and SiD^- ions. They checked the possibility to measure D/H ratios on silicon samples implanted with HD^+ ions, but they were confronted to unresolved mass interferences in their instrument. The NanoSIMS-50 (CAMECA) is an instrument suited for that type of work owing to its capability of detecting simultaneously different ionic species and to the possibility of tuning the instrument for high mass resolution (HMR) analysis, which allows to select H-containing polyatomic secondary ions free of mass interference [2].

In the work presented here, we use $^{12}CH^-$ and $^{12}C_2H^-$ ions because their high electron affinities (EA) result in high yields when samples are bombarded with Cs^+ ions. The production of secondary ions is a complex phenomenon for which there is no unified theory. Indeed, the cascade of atomic collisions triggered inside the solid

* Corresponding author. Tel.: +33 169155283.
E-mail address: Noemie.Bardin@csnsm.in2p3.fr (N. Bardin).

http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2015.10.005
1387-3806/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

target by a single primary impact lasts less than a picosecond and generates the ejection of five or more target atoms distributed over a great variety of species, neutral and charged, monatomic particles and various polyatomic clusters.

Accumulation of primary impacts leads to a sputtering process that removes sample atoms and continuously renews the sample surface while Cs particles are implanted. Radiation defects and atomic mixing are likely to produce a thin superficial buffer layer made of previously implanted Cs atoms and atoms originating from the bulk. When a stationary state is reached it is assumed that previously implanted Cs atoms are sputtered away with an outgoing flux equal to the flux of incoming Cs primary ions. That buffer layer is constantly renewed and its composition, which differs from the bulk composition because of the large contribution of implanted Cs among others, is still a function of the underlying bulk composition and plays an important role in controlling sputtering and ionization yields.

When dealing with atomic secondary ions emitted as a stationary state is reached, the number of counted secondary ions is assumed to be proportional to both the atomic concentration of this element in the sample and to the number F_{Cs} of primary ions. In the case of polyatomic ions, one can generalize this rule and state that $N_I(^{12}CH)$, the number of emitted $^{12}CH^-$ ions, is proportional to the product $[^{12}C]\cdot[H]$ of atomic concentrations, where $[^{12}C]$ or [H] refers hereafter to atomic concentrations in the bulk sample. Thus we have,

$$N_I(^{12}CH) = k_{CH}[^{12}C]\cdot[H]\cdot F_{Cs} \quad \text{and} \quad N_I(^{12}CD) = k_{CD}[^{12}C]\cdot[D]\cdot F_{Cs}$$

$$\rightarrow \quad R_{MS} = \frac{N_I(^{12}CD)}{N_I(^{12}CH)} \quad \text{and} \quad R_{MS} = \frac{k_{CD}}{k_{CH}}\cdot\frac{[D]}{[H]}$$

Those equations do not assume any given process for cluster formation and/or ionization. Their purpose is to single out the isotopic [D]/[H] ratio of the sample bulk to allow a direct comparison between measured and true ratios. The coefficients k_{CH} and k_{CD} depend on the composition of the buffer layer and they average all pathways over many independent primary impact events leading to the production of $^{12}CH^-$ and $^{12}CD^-$ ions. Samples with different atomic compositions or chemical formula may have different k_{CH} and k_{CD} values and the same sample under different experimental conditions producing a different buffer layer may also exhibit different values for those coefficients.

Similar conclusions can be drawn for C_2H^- ions with similar relations leading to,

$$R_{MS} = \frac{N_I(^{12}C_2D)}{N_I(^{12}C_2H)} \quad \text{and} \quad R_{MS} = \frac{k_{C_2D}}{k_{C_2H}}\cdot\frac{[D]}{[H]}$$

Thus, measuring CH^-, CD^-, C_2H^- and C_2D^- ions lead to two α parameters for IMF characterization:

$$\alpha' = \frac{k_{CD}}{k_{CH}} \quad \text{and} \quad \alpha'' = \frac{k_{C_2D}}{k_{C_2H}}$$

In the present work, we address the situation where standards are made of the same polymer, a polystyrene (PS) film, in which only the D/H ratios have been changed in a controlled manner. We study the evolution of both α' and α'' in a series of standards with different [D]/[H] ratios.

2. Samples and methods

In order to study the IMF in hydrocarbons samples over a large range of D/H ratios, we produced a set of four polystyrene (PS) film samples with D/H ratios of about 1, 4, 8 and 2000 times the standard mean ocean water (SMOW) value [$(D/H)_{SMOW} = 1.5576\times10^{-4}$] [3], hereafter referred as PS-1, PS-4, PS-8 and PS-D (see Table 1). To prepare these standard samples, varying proportions of polymer powders of non-deuterated polystyrene $(CH_2\text{-}CH(Ph))_n$ and deuterated polystyrene $(CD_2\text{-}CH(Ph))_n$, purchased from Polymer Source with a purity of 99%, were dissolved in toluene (see Table 1). Toluene has a high polystyrene dissolving capacity (the solubility of PS with a number average molar mass Mn ~ 54,000 g/mol in toluene is 0.60 g/mL [4]) and a high volatility. Each sample was prepared by using 10 mL of toluene to ensure a complete dissolution of the powders and a rapid homogenisation of each solution. Then, from each solution, we prepared thin films by depositing a drop of solution on a clean substrate and letting toluene evaporate. The PS films were subsequently ultra-microtomed (with a thickness of ~200 nm) using a Leica Ultracut UCT, and deposited on a silicon wafer. Additional details on the sample preparation are provided in Supplementary section A.

We controlled the D/H ratio of the PS-D sample by independent infrared measurements performed at the synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin) on the SMIS beam line (Spectroscopy and Microscopy in the Infrared using Synchrotron – see Supplementary section B). The D/H ratio of the PS-1 sample was measured at the Institute for Geological and Geochemical Research in the Hungarian Academy of Sciences, from H_2 produced from H_2O separated by vacuum distillation, after oxidizing the sample with CuO at ~500 °C.

The true D/H ratios of the PS-4 and PS-8 films were calculated from the mixing ratios of the two end members, PS-1 and PS-D (see Supplementary section C and Table 1 for details).

The uncertainties on the true D/H ratios of the PS-4 and PS-8 films are resulting from both the uncertainty on the measurement of the D/H ratio of the PS-1 and from the uncertainty on the D/H ratio of the PS-D determined by infrared measurements. Their relative error (Rel-err) is about 3% (see Table 1).

We also performed measurements on a terrestrial anthracite sample (a charcoal called DonH8) crushed into a gold foil. The D/H ratio of DonH8 was independently measured by mass spectrometry gas source and it is equal to $(1.40\pm0.01)\times10^{-4}$ [5].

The isotopic measurements were performed by scanning ion imaging with the NanoSIMS-50 at Institut Curie in Orsay. The NanoSIMS isotopic images were acquired with a 16 keV Cs^+ primary ion beam (setting the sample potential at −8 kV) with a probe dwell time of 0.5 ms per pixel. Multi-frame scanned images were acquired over 25 μm × 25 μm areas with 256 × 256 pixels per frame on PS samples and 50 μm × 50 μm (512 × 512 pixels per frame) on DonH8. A primary Cs^+ beam of ~12 pA was obtained by

Table 1
Composition of the four polystyrene (PS) films prepared and their associated $(D/H)_{true}$ ratios with uncertainties ($\sigma_{(D/H)}$ at 1σ level) deduced from the values on PS-1 and PS-D samples (see text for details). Rel-err is the relative error of the true D/H ratio. $m(C_8H_8)$ and $m(C_8H_6D_2)$ are the respective masses of powders of non-deuterated and deuterated polystyrene used for the mixing dissolution. f is the ratio of the true D/H ratio of the sample compared with that of the SMOW value (1.5576×10^{-4}) [3].

PS films	$m(C_8H_8)$ (g)	$m(C_8H_6D_2)$ (g)	$(D/H)_{true}\pm\sigma_{(D/H)}$	Rel-err	f
PS-1	0.1078 ± 0.0001	0	$(1.88\pm0.06)\times10^{-4}$	3.2%	1.2
PS-4	1.0397 ± 0.0001	0.0017 ± 0.0001	$(5.76\pm0.25)\times10^{-4}$	4.3%	3.7
PS-8	0.8318 ± 0.001	0.0040 ± 0.0001	$(1.32\pm0.08)\times10^{-3}$	6.1%	8.4
PS-D	0	0.3195 ± 0.0002	$(3.20\pm0.09)\times10^{-1}$	2.7%	2055

Table 2
Instrumental setup for analyses on PS samples and DonH8 with multi-collection ions of CH^-, CD^- (or C_2^-), C_2H^- and C_2D^- with the same magnetic field (B = 1359 G).

Detector number	# 1	# 2		# 3	# 4
Species recorded on PS	CH	CD	–	C_2H	C_2D
Species recorded on DonH8	CH	–	C_2	C_2H	C_2D
Mass (amu)	13	14	24	25	26
Radius (mm)	340	350	460	470	480
Exit Slit width (μm)	40	10	40	40	10

tuning the primary column lenses (L0, L1) and using an aperture diaphragm of 300 μm (D1#1). NanoSIMS images of $^{12}CH^-$, $^{12}CD^-$, $^{12}C_2H^-$ and $^{12}C_2D^-$ ions were simultaneously recorded with the same magnetic field on 4 individual electron multipliers (EM), using a probe diameter of ~0.25 μm. The instrumental setup is summarized in Table 2. The high mass resolution (HMR) [2] was obtained using a customized entrance slit of 5 μm × 100 μm (ES#5) and an aperture slit of 150 μm × 150 μm (AS#3). The angular divergence of the secondary beam is limited by the use of this aperture slit. Fine centering of the secondary ion beam (SIB) was performed on the most abundant intensity species C_2H, using the NanoSIMS deviating plates Cy and P2/P3. The distance between the object and the first electrode of the coaxial objective lens is adjusted by the movement of the sample stage along the optic axis, parameter z, to get the maximum counting rate. We measured the isotopic ratios of CD^-/CH^- on PS samples and C_2D^-/C_2H^- on PS and DonH8 samples. The analytical conditions on DonH8 were the same as for PS samples except for detector # 2, with which we recorded C_2 species (see right column for detector # 2 in Table 2).

Mass spectra were recorded for each mass and averaged over 10–16 scans. Each scan corresponds to a frame of 64 × 64 pixels (over 20 μm × 20 μm) with a defocused ion probe allowing impact area overlapping. For each point, the acquisition time was set to 0.54 s.

Each image was recorded as a stack of 50–150 frames. The counting rate for C_2H^- was on average ~500 000 c/s (with a counting time t ~ 33 s) on PS samples and ~120 000 c/s (with a counting time t ~ 131 s) on DonH8. We performed dead time correction (44 ns) on all data and frame alignment on DonH8, following the usual procedures. The maximum corrected shift within an acquisition was 2 μm in X and Y directions. The isotopic ratios were measured on broad regions of interest (ROIs) defined in the center of each image, ensuring sufficient counts for C_2D^- and avoiding any edge effect. ROIs of 150 × 150 pixels (~15 μm × 15 μm) were used on PS samples and of 400 × 400 pixels (~40 μm × 40 μm) on DonH8. In such ROIs, the typical number of C_2D^- counts summed over all frames was ~100 000 on PS-1 sample and ~70 000 on DonH8 sample (corresponding to 8700 c/s and 880 c/s, respectively). The NanoSIMS image processing was performed using L'IMAGE [6] and ImageJ [7] software.

Charging effects are expected during ion bombardment on these insulating materials. The samples were pre-implanted over a 200 μm × 200 μm area which is much larger than the individual analysis areas. To reduce charging effects, we used a defocused primary beam with a 8 keV Cs^+ impact energy, leaving the sample potential at 0 kV. The pre-implantation primary current was 300 pA. For a pre-implantation time of 40 min, the resulting total pre-implanted dose is ~1 × 10^{16} Cs^+/cm^2.

After the pre-implantation phase, we performed an implantation phase on a limited area to reduce the transition time necessary to reach the sputtering equilibrium regime. Each analysis area was implanted with a 16 keV Cs^+ primary ion beam over 35 μm × 35 μm areas (with 256 × 256 pixels) on PS samples and 60 μm × 60 μm (512 × 512 pixels) on DonH8, using an aperture diaphragm of 300 μm (D1#1) as in the analysis conditions. The implantation primary current was about 30 pA. The resulting total implantation dose was ranging from 3 × 10^{16} to 1 × 10^{17} Cs^+/cm^2.

The overall preliminary implantation favors the creation of some kind of conductivity of the PS insulating film. Indeed, in the conditions of the preliminary bombardment, positive charges brought in by incoming ions build an electrostatic field of about 2.4 × 10^7 volts/m in less than 0.1 s, most probably producing disruptive discharges through the film. As a result, many shortcuts through the thin PS film are likely to be created over the implanted area, and these shortcuts are expected to work as tiny feedthroughs letting charges move to the conducting substrate. As a result, despite the fact that no charge compensation (electron gun off) and no coating were applied, the subsequent analyses were not challenged by noticeable charging effects.

In the following, let us define an acquisition by a stack of n frames and let D_i be the number of deuterated secondary ions (CD^-, C_2D^-) counted over a given ROI in the ith frame. Let D_T be the sum of D_i over n frames that is referred to as the total number of counts (see equation E1 in Supplementary section D). Uncertainties on D_T can be estimated by assuming that their main source comes from counting statistics and can be represented by the standard deviation σ_{D_T} of a Poisson's law whose mean would be D_T (see E1). The same holds for CH^- and C_2H^- signals. Thus, each acquisition gives the isotopic ratio $R_T = D_T/H_T$ that is referred to as the "total isotopic ratio". Uncertainties on R_T can be estimated by the standard deviation σ_{R_T} given by (E2). The relative statistical error σ_{R_T}/R_T is also called the "counting statistics precision".

However, successive frames in the stack contain detailed information on ratio evolution resulting from a combination of possible changes in experimental conditions as well as fluctuations related to counting statistics. Considering a set of isotopic ratios $R_i = D_i/H_i$ as a set of independent measurements, one defines the mean $\bar{R}$ and the experimental standard deviation s such as given in (E3). $\bar{R}$ represents another estimate of the "true" isotopic ratio R and s provides an estimate of the fluctuations around the mean $\bar{R}$ that comprises both counting statistics in each frame and potential variations in experimental conditions from one frame to another. $s/\bar{R}$ is called the "experimental precision".

It is instructive to compare s to σ_{R_i} standard deviation calculated for R_i with the same assumptions as σ_{R_T} for R_T (E4). In the following, we call σ_{R_i} "the statistical error per frame" on R_i. If σ_{R_i} are smaller than s, the measurement precision is limited by instrumental factors whereas, if s is smaller than the σ_{R_i}, the measurement precision is limited by the counting statistics. For a set of n frames, the standard deviation of the mean $\bar{R}$ is given by $\sigma_{\bar{R}} = s/\sqrt{n}$. If the main limiting factor comes from counting statistics, R_T and $\bar{R}$ should be close as well as σ_{R_T} and $\sigma_{\bar{R}}$.

Although the sample has an intrinsically uniform isotopic composition, isotopic ratios may vary from one analyzed area on the sample surface to another because of possible differences in the overall instrument acquisition conditions. To estimate these uncertainties, let k be the index referring to different areas, m be the number of analyzed areas and $\bar{R}_k$ be the "mean isotopic ratios" as described above for $\bar{R}$. The mean value $\langle\bar{R}\rangle$ and the standard deviation $\sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$ of the $\bar{R}_k$ values relative to different areas are given in (E5).

The best estimate of the "true" isotopic ratio R is given by $\langle\bar{R}\rangle$ with an uncertainty of $\pm\sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$. Relative errors over a set of acquisitions on different areas of a sample are often named "external precision" P_{ext}, by contrast with "internal precision" P_{int} referring to relative errors over a statistical sample of different frames on the same area,

$$P_{ext} = \sigma_{\langle\bar{R}\rangle}/\langle\bar{R}\rangle \quad \text{and} \quad P_{int} = \sigma_{\bar{R}}/\bar{R}$$

P_{ext} is also called the relative standard deviation of the mean $\langle \bar{R} \rangle$.

Another source of uncertainties in isotopic measurements may come from the presence of weak stray magnetic fields wrapping the instrument producing a slight mass dispersion on the secondary ion beam before it enters the spectrometer. We used the corrective coils that equip the NanoSIMS for compensating such mass dispersion at the level of the entrance slit where the effects are the most sensitive.

3. Results and discussion

3.1. Measurements at high mass resolution (HMR)

A key feature for D/H measurements using polyatomic species is to ensure that the mass resolution of the instrument fully resolves potential mass interferences. In Fig. 1, we show the spectrum at mass 14 obtained on the PS-D sample. The tuning of the instrument was similar to that reported in [2] and thus the spectrum shown in Fig. 1 is similar to that reported on the PS-8 sample in Fig. 1 in this previous paper. We also recorded, at mass 26, spectra similar to that reported in Fig. 3 in this previous paper showing that the $^{12}C_2D$ line is well separated from the neighboring $^{12}C^{13}CH$ and $^{12}C_2H_2$ lines. The relative mass differences ($\Delta M/M$) separating $^{12}C_2D$ from $^{12}C^{13}CH$ and $^{12}C_2H_2$ are 1/8900 and 1/16 800, respectively.

Defining the conventional mass resolving power (MRP) as MRP = 0.5/MLW(10%), where MLW(10%) is the mass line width – in relative mass units – containing 80% of the total line intensity, the MRP achieved in this work is 24 000, that is sufficient to safely measure D/H ratios even at the low natural abundance levels.

Importantly, we stress that the use of the NanoSIMS at such a high mass resolution (HMR) can be achieved without suffering from a substantial loss in the signal of interest. On the natural sample DonH8, $\sim 1.3 \times 10^5$ c/s were collected from C_2H^-, resulting in a ratio of the signal produced per primary Cs^+ current of $\sim 1.1 \times 10^4$ c/s/pA at high mass resolution, compared to a typical ratio of $\sim 1.9 \times 10^4$ c/s/pA obtained from H^- signals at low mass resolution.

3.2. Stability of isotopic ratios

During each acquisition, we checked the stability of the isotopic ratios with respect to the evolution of the secondary ion currents. In Fig. 2, we show the evolution of the secondary ion currents and the isotopic ratios as a function of the frame number on the PS-D sample. The average counting rates were about 45 000 c/s for CH^- and 550 000 c/s for C_2H^-. Each data point corresponds to ion signals summed up on the same area in successive frames.

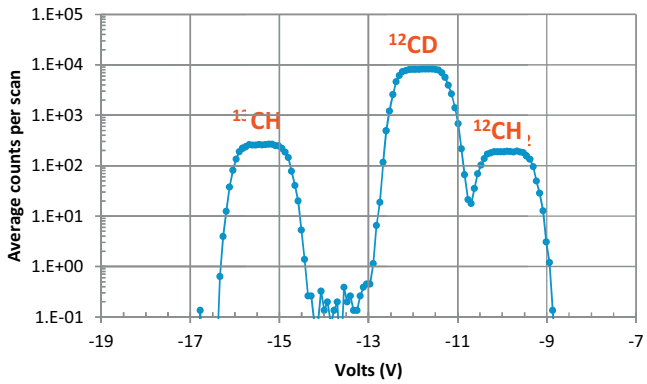


Fig. 1. Mass spectrum recorded at mass 14 on the PS-D sample (averaged over 16 scans), using an Exit Slit (ExS) width of 10 μm. The abscissa scale in volts refers to mass scanning with the dedicated deviation plates located before the exit slit and the ion detector. Voltage variations are proportional to the relative mass difference between mass lines ($\Delta M/M$). The instrument built-in voltage scanning step has been divided by 2.

For each acquisition on each sample, we check that σ_{R_i}/R_i and $s/\bar{R}$ are of the same order of magnitude, most of the time the σ_{R_i}/R_i ratio being smaller than the $s/\bar{R}$ ratio. In the case where the "statistical error per frame" σ_{R_i} on successive R_i ratio is low enough, it is possible to check the machine stability within a given acquisition. The lowest values are obtained for the PS-D sample, where σ_{R_i}/R_i is on average equal to 0.5% for CD/CH and 0.2% for C_2D/C_2H and $s/\bar{R}$ is on average equal to 0.8% for CD/CH and 0.3% for C_2D/C_2H (2σ level). We can also compare σ_{R_T}/R_T with $\sigma_{\bar{R}}/\bar{R}$. We check that for each acquisition, σ_{R_T}/R_T and $\sigma_{\bar{R}}/\bar{R}$ are of the same order of magnitude, but with the tendency that σ_{R_T}/R_T is smaller than $\sigma_{\bar{R}}/\bar{R}$. The lowest values are obtained for the PS-D sample, where σ_{R_T}/R_T is on average equal to 0.06% for CD/CH and 0.02% for C_2D/C_2H and $\sigma_{\bar{R}}/\bar{R}$ is on average equal to 0.10% for CD/CH and 0.03% for C_2D/C_2H.

Despite the pre-implantation phase, a transition regime is still observed when the acquisition begins. The exact behaviors of CH and C_2H are not trivial to explain since the process of polyatomic ion formation itself is not well known. However, since the bombarding conditions are different in the pre-implantation phase and in the acquisition phase, the building up of a thin buffer layer during pre-implantation is different from that occurring during acquisitions. Subsequent relaxation processes, including Cs migration, may also occur during the time elapsing between the end of the pre-implantation phase and the beginning of measurements. In addition, residual gases from the vacuum may be adsorbed. Therefore, the observed transition regime most probably corresponds to the building up of a new equilibrium buffer film such that, after stabilization of the buffer composition, secondary emission currents remain constant.

During the first 40 frames (see Fig. 2), the evolutions of CH and C_2H are different. The CH secondary current starts with a value higher than the equilibrium value, whereas C_2H starts with a lower one. One may note that if Cs concentrations were higher in the buffer layer at the start of the acquisition it would entail lower carbon concentration, which could produce higher ionization yields of CH but could also lead to lower production of C_2H clusters because of the lowering of carbon concentration.

Moreover, the evolutions of CH^- and C_2H^- currents on different areas of the same sample do not always reach a plateau. Some acquisitions exhibit a continuous smooth drift after the transition phase for both signals. In such cases, we observed that re-centering the secondary beam in the entrance slit (ES) of the spectrometer with the deviating plates (Cy) can simultaneously restore both CH and C_2H signals. This indicates that the secondary ion beam position has changed before entering the spectrometer. The signal sensitivity to small drifts is related to the narrow size of the entrance slit used in this work to achieve high mass resolution. This secondary beam drift might be correlated to residual charging effects on secondary ion focusing. In any case, isotopic ratios seem fairly insensitive to such drifts. The different behaviors observed on various areas taken inside the same pre-implanted surface might indicate that the sample preparation is not perfectly uniform over the entire surface.

However, a mass line drift in the exit slit (ExS) may also produce isotopic ratio evolutions. This is especially true for the C_2D/C_2H ratio since it requires the highest mass resolving power and the narrowest exit slit. The fact that a C_2D/C_2H plateau is observed in all acquisitions shows that such mass line drift does not generally occur, most probably because the mass line is an image of the entrance slit so that drifts of the secondary beam can change the illumination of the entrance slit without changing the position of its image in ExS. It also shows that the spectrometer itself is fairly stable. From a practical point of view, in the following, we rejected

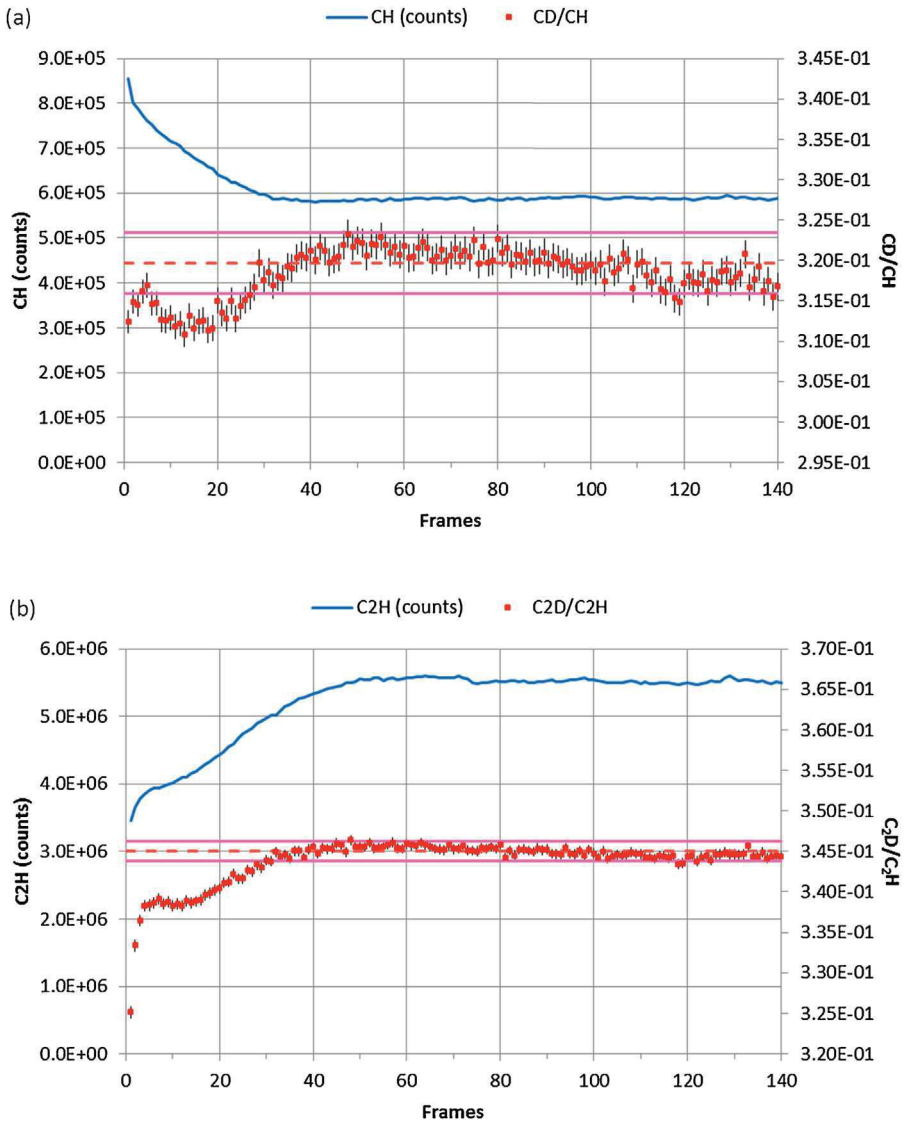


Fig. 2. (a) Evolution with the frame number of CH counts (blue line) and CD/CH ratio (red dots) on the PS-D sample. (b) Evolution of C_2H counts (blue line) and C_2D/C_2H ratio (red dots) on the same PS-D sample. Red dots correspond to R_i ratios associated with σ_{R_i} black error bars at a 2σ level. A plateau is reached after about 40 frames for both CH^- and C_2H^-. The mean value $\bar{R}$ is calculated on the plateau and represented as the orange dotted line. The pink lines represent the experimental standard deviation s, at a 2σ level. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the frames corresponding to transition regimes and selected the frames belonging to the isotopic plateau to perform the isotopic calibration curves. The fact that the C_2D/C_2H isotopic ratio stays fairly constant during that transition period (the variation on C_2H^- is 40% while the variation on C_2D^-/C_2H^- is 5%) is also an indication that the relative difference between k_{C_2H} and k_{C_2D} stays small compared to the variation of those coefficients. The same applies for the CD/CH isotopic ratio.

A key feature often encountered in SIMS measurements is the sensitivity of the secondary ion emission to the sample surface topography generating contrasts on scanned images as can be seen in Fig. 3. The oblique dark bars are probably due to defects induced either during the film cutting process or when depositing the film section on the silicon wafer. The topographic heterogeneity disturbs the collection of secondary ions so that a part of the beam originating from these folds is stopped by the entrance and/or aperture slits of the spectrometer. The shadow in the lower left part of the picture results from a slight vignetting effect due to imperfect adjustment of the dynamic transfer entailing that a part of the beam is stopped by these slits.

The C_2H^- image in Fig. 3 has been summed over frames from 40 to 139 (100 frames), i.e. when the plateau of Fig. 2 is reached, and a horizontal line profile has been drawn across that image. The line has a 3 pixels width and points along the line are 3 pixels apart so that each point results from the summation of 9 pixels. The line profile shows that when the low intensity regions are crossed, the secondary C_2H^- current can substantially drop (up to 20% (2σ) of its average value), while the variations on the C_2D^-/C_2H^- isotopic ratio are staying moderate (below 2% (2σ)). The relative experimental standard deviation on the isotopic ratios along the line profile is about 1% (2σ), that is of the same order of magnitude than the "relative statistical error" on each ratio (0.8% (2σ)) indicating that, within the precision of the measurements, we do not observe any significant effect caused by the sample topographic heterogeneity.

The striking feature here is that, within the experimental uncertainties, isotopic ratios exhibit a plateau even though C_2H^- emission varies from place to place (see Fig. 3). Since C_2H^- emission variations are mainly due to the fact that the entrance slit selects different fractions of the secondary beam, within the precision of our measurements, isotopic ratios do not appear to be sensitive

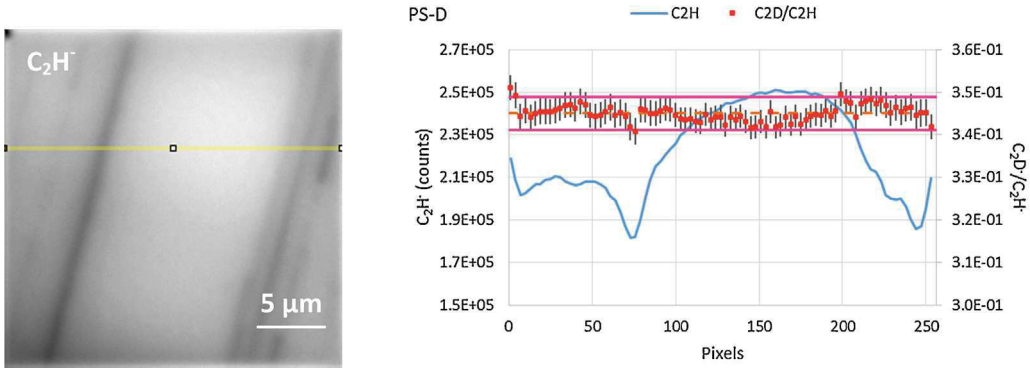


Fig. 3. On the left, scanning image (size = 25 µm × 25 µm) of C_2H^- on PS-D summed over 100 frames (from 40 to 139) when the plateau of Fig. 2 is reached, with a horizontal line profile (yellow line) of 3 pixels line width. On the right is the number of counts of C_2H^- secondary ion and C_2D^-/C_2H^- ratio, along the profile every 3 pixels. Error bars (in black) are at 2σ level. The mean value is calculated on the plateau and plotted as the orange dotted line. The pink lines represent the experimental standard deviation at 2σ level. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

to the selection operated by diaphragms defining the secondary beam before it enters the spectrometer. That observation corroborates the fact already mentioned that isotopic ratios are rather insensitive to secondary beam drifts. Besides, it gives an indirect indication that corrections applied to counteract possible isotopic fractionation induced by mass dispersion due to the stray fields have been effective. However, D/H ratios may slightly evolve at the beginning of an acquisition (see Fig. 2), maybe because during the pre-implantation process the composition of the initial buffer layer has been slightly enriched in one isotope.

Same results are obtained on the CD^-/CH^- ratio. In summary, at the precision of our measurements, D/H isotopic ratios are not significantly sensitive both to transitory regimes and to collection conditions.

3.3. Determination of the IMF on PS films and external precision on isotopic measurements

In the following, for each standard, we compute the mean ratios $\bar{R}_k$ for each acquisition (considering only the data belonging to the plateau) and then calculate the mean $\langle\bar{R}\rangle$ and the standard deviation $\sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$ as defined in Section 2.

On each reference sample, several measurements were performed in a series of 4 to 6 independent acquisitions (on different areas). In Table 3, the $\langle\bar{R}\rangle \pm \sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$ values for both CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios are shown. The external precision is also shown in Table 3 and is less than 3% at 2σ level.

In Fig. 4a and b, we show the IMF curves for both CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios. We reported the true D/H ratios with $\sigma_{(D/H)}$ uncertainties as a function of the mean $\langle\bar{R}\rangle$ together with the associated errors $\sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$ on this mean.

The complete information with the acquisitions obtained on the PS samples and on DonH8, including the acquisition number n, the number of frames m for each acquisition, as well as the total number

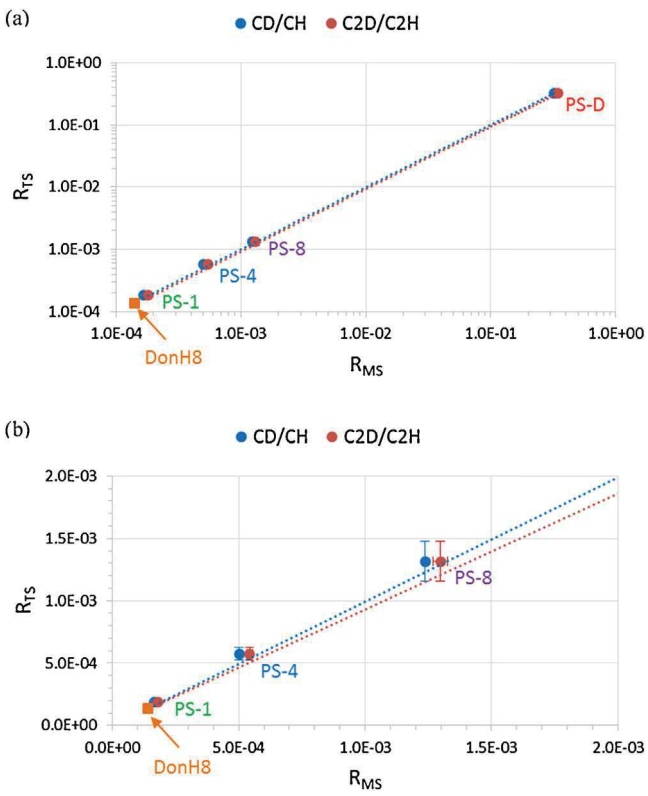


Fig. 4. IMF curves of CD^-/CH^- ratio (blue dotted line) and C_2D^-/C_2H^- ratio (red dotted line) over the entire D/H variation range (a) and closed up on a restricted part of the D/H variation range (b). The blue and red dots refer respectively to the mean of CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios measured on each of the 4 PS samples. For most of the points, the experimental uncertainties are of the order of the dot size. Measurements on the terrestrial anthracite (DonH8) are reported as an orange square. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3
$\langle\bar{R}\rangle \pm \sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$ values for both CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios measured and averaged over a series of m measurements on different areas on each sample. $\sigma_{\langle\bar{R}\rangle}$ and its associated relative standard deviation of the mean, also called the "external precision" P_{ext}, are reported at 2σ level.

Samples	(CD^-/CH^-)	P_{ext} (CD^-/CH^-)	(C_2D^-/C_2H^-)	P_{ext} (C_2D^-/C_2H^-)
PS-1	$(1.66 \pm 0.04) \times 10^{-4}$	2.7%	$(1.80 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	0.9%
PS-4	$(5.01 \pm 0.05) \times 10^{-4}$	1.0%	$(5.43 \pm 0.11) \times 10^{-4}$	1.9%
PS-8	$(1.24 \pm 0.01) \times 10^{-3}$	0.7%	$(1.30 \pm 0.03) \times 10^{-3}$	2.1%
PS-D	$(3.21 \pm 0.01) \times 10^{-1}$	0.2%	$(3.45 \pm 0.02) \times 10^{-1}$	0.6%
DonH8	–	–	$(1.41 \pm 0.02) \times 10^{-4}$	1.3%

of (CH^-, C_2H^-) counts H_T, the total number of (CD^-, C_2D^-) counts D_T, the mean isotopic ratio $\bar{R}$ with the experimental standard deviation s, and the "experimental precision" $s/\bar{R}$ (1σ), is given in Table 4 (Supplementary section E).

The data from Fig. 4 can be fitted by a linear correlation. A linear regression line equation was calculated by the least-squares minimization method, including errors at 95% confidence on the D/H true ratio, with a linear determination coefficient R^2 very close to unity (~0.999). Taking $R_{TS} = a \times R_{MS} + b$, we obtain $a = 1.001 \pm 0.002$ and $b = (4.90 \pm 0.33) \times 10^{-5}$ for CD/CH, and $a = 0.937 \pm 0.005$ and $b = (1.99 \pm 0.20) \times 10^{-5}$ for C_2D/C_2H.

The main result from this study is that, within the experimental uncertainties, the slopes of the two curves are close to unity and their intercept close to zero. Forcing the regression line through zero, we obtained a slope equal to 0.997 ± 0.002 and to 0.928 ± 0.006 for CD/CH and C_2D/C_2H ratios, respectively. These slopes correspond to an IMF ($\alpha = 1/a$) equal to $\alpha' = 1.003 \pm 0.002$ and to $\alpha'' = 1.077 \pm 0.006$ for CD/CH and C_2D/C_2H ratios, respectively. The small difference between the two slopes may be related to an intrinsic difference between CH^- and C_2H^- ions production, but it may also be due to a slight difference in the detection process (e.g. in the ion multipliers efficiency). This study shows that using polyatomic ions, the D/H ratios resulting from the measurement of polyatomic secondary ions are almost similar to the true D/H ratios of the samples over more than 3 orders of magnitude, corresponding to an IMF slope close to unity. This situation is in striking contrast with other SIMS situations encountered when measuring D/H using single ions (D^- and H^-), where the IMF can strongly differ from unity [8]. We note that [1] found a larger instrumental mass fractionation using atomic negative ions (H^-, D^-) at low energy than using the polyatomic ions (SiH^-, SiD^-).

The low IMF observed for polyatomic ions secondary emission is most probably related to their large secondary emission yields. Indeed, polyatomic species such as CH^- and C_2H^- have a higher electron affinity (EA) (1.24 and 3 eV, respectively) than that of H^- and D^- (EA = 0.75 eV). As a result, it is probable that such large emission yields entail lower mass fractionation during the emission process. In addition, because of the small relative mass difference between C_2D and C_2H, the ion/electron conversion yields on the first dynode in the electron multiplier are closer than between D and H, which most probably lead to a lower fractionation during the detection process.

As already mentioned, if not corrected, stray magnetic fields might produce mass dispersion at the mass spectrometer entrance slit. This effect is expected to be much greater in the case of atomic H^- and D^- ions since their mass ratio is much larger than those of hydrogenated species of higher masses, such as (CH^-, CD^-) and (C_2H^-, C_2D^-) ions. It is a supplementary advantage of the use of polyatomic species for preventing additional mass fractionation.

The natural anthracite DonH8 is a charcoal that is structurally different from the polystyrene films used for the regression presented above. However, the IMF on this natural sample fits very well with the linear regression performed on the PS series (see the orange square in Fig. 4b), indicating that the IMF remains stable going from a PS sample to a charcoal.

4. Conclusion

We performed D/H isotopic measurements at the micron scale using polyatomic ions. The use of the NanoSIMS instrument at high mass resolution [2] allows to measure precise CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios emitted by solid hydrocarbons under Cs^+ bombardement. We performed such measurements on a series of thin polystyrene films with true D/H ratios ranging from the SMOW value up to D/H of 3.20×10^{-1}. We show that, after a transition regime, the ratios obtained with these polyatomic secondary ions reach a plateau and precise isotopic data can be deduced. Also, within the experimental uncertainties, the isotopic data do not exhibit significant dependence on the sample topography. The measured D/H ratios stay strikingly close to the true D/H ratios of the samples over more than 3 orders of magnitude. Thus, the use of polyatomic secondary species, within the experimental conditions used in this work, opens the possibility to achieve hydrogen isotopic measurements almost free from IMF on organic samples.

Moreover, the data obtained from a natural antracite (DonH8) sample also exhibit an IMF close to one, in agreement with the linear correlation deduced from the PS film samples, whereas they are chemically and structurally very distinct. The latter result strongly suggests that, within the experimental conditions described in this work, it is possible to measure hydrogen isotopic ratio on hydrogenated carbonaceous matter without dealing with substantial IMF.

This striking feature can be explained by the combination of several aspects. Firstly, the polyatomic ions used in this work (CH^- and C_2H^-) are characterized by a much higher electron affinity than that of H^-. Such a high electron affinity induces large secondary emission yields and most probably a lower fractionation during the emission process. Secondly, the small relative mass difference between C_2D and C_2H presents another advantage compared to that between D and H as it may lower the mass fractionation in the detection process.

Altogether, these observations demonstrate that the use of secondary polyatomic ions such as for CD^-/CH^- and C_2D^-/C_2H^- ratios allows to minimize the IMF and to perform accurate hydrogen isotopic measurements in solid organic samples.

In the future, it would be interesting to extend this study to the IMF with the same ions in samples of different chemical families. It would also be interesting to measure the IMF using polyatomic ion ratios such as $^{16}OD^-/^{16}OH^-$. Such a calibration would be relevant for biology and cosmochemistry studies to access to the D/H ratio of the hydrated component in terrestrial and extraterrestrial samples (i.e. meteorites).

Acknowledgments

This study was funded by the ANR project OGRESSE (11-BS56-026-01), DIM-ACAV and by CNES. We thank the PICT-IBiSA imaging facility in the Institut Curie. The infrared measurements were performed on the SMIS beam line on the synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin), and we acknowledge in particular Christophe Sandt, SMIS beam line scientist for his help and support for these measurements. We would like to warmly thank Eric Quirico and Laurent Rémusat for fruitful discussions and Attila Demeny for the measurement on the PS-1 sample performed at the Institute for Geological and Geochemical Research in the Hungarian Academy of Sciences. We gratefully acknowledge the constructive comments and suggestions made by a reviewer.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2015.10.005.

References

[1] P. Williams, K.M. Stika, J.A. Davies, T.E. Jackman, Quantitative SIMS analysis of hydrogenated amorphous silicon using superimposed deuterium implant standards, Nucl. Instrum. Methods 218 (1983) 299–302.

[2] G. Slodzian, T.-D. Wu, N. Bardin, J. Duprat, C. Engrand, J.-L. Guerquin-Kern, Simultaneous hydrogen and heavier element isotopic ratio images with a scanning

submicron ion probe and mass resolved polyatomic ions, Microsc. Microanal. 20 (2014) 577–581, http://dx.doi.org/10.1017/S1431927613014074.
[3] C. Lécluse, F. Robert, Hydrogen isotope exchange reaction rates: origin of water in the inner solar system, Geochim. Cosmochim. Acta 58 (1994) 2927–2939, http://dx.doi.org/10.1016/0016-7037(94)90126-0.
[4] M.T. García, I. Gracia, G. Duque, A. de Lucas, J.F. Rodríguez, Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process, Waste Manag. 29 (2009) 1814–1818, http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2009.01.001.
[5] L. Sangely, Développement de l'analyse in situ de la composition isotopique du carbone organique par sonde ionique: apports à l'étude de l'origine des bitumes associés aux gisement d'uranium de l'Athabasca (Canada) et du Witwatersrand (Afrique du Sud). Geosciences, Institut national polytechnique de Lorraine, French, 2004.
[6] L'IMAGE software package developed by Larry Nittler, Carnegie Institution Washington.
[7] C.A. Schneider, W.S. Rasband, K.W. Eliceiri, HIH image to ImageJ: 25 years of image analysis, Nat. Methods 9 (2012) 671–675, http://dx.doi.org/10.1038/nmeth.2089.
[8] L. Piani, Origine des éléments volatils dans le Système Solaire: la matière organique et les argiles des chondrites. Geochemistry, Museum national d'histoire naturelle – MNHN PARIS, French, 2012.

Table des Figures

Figure 1-1. Nuages de gaz dans la nébuleuse de la Carène. Crédit photo: NASA, ESA, and M. Livio and the Hubble 20th Anniversary Team (STScI). http://www.lecosmographe.com 5

Figure 1-2. Figure de (Ip & Axford 1985). Spectres en énergie du rayonnement cosmique : (a) flux de protons et alphas et (b) flux des noyaux de C et Fe en fonction de l'énergie mesurés près de la Terre. Les effets de modulation par le vent solaire sur le flux du rayonnement cosmique interstellaire ont été pris en compte. 7

Figure 1-3. Comparaison entre flux de protons à 40 AU (à gauche) et 85 AU (à droite). Figure extraite de (Cooper et al. 2003). 8

Figure 1-4. Formation stellaire : phases pré-stellaire et proto-stellaire jusqu'à la formation d'un disque protoplanétaire. Cinq étapes différentes sont indiquées, caractérisées par différentes températures bolométriques. D'après (Reipurth et al. 2005). 9

Figure 1-5. Évolution d'un cœur d'étoile en formation. Figure extraite de (Aikawa et al. 2008). 10

Figure 1-6. Figure 2 de (Aikawa et al. 2008). Distributions radiales de la densité, de la température, et de la vitesse de chute dans le cœur pré-stellaire (gauche) et dans l'enveloppe proto-stellaire (droite). Les temps indiqués sont relatifs à la naissance de la proto-étoile. 11

Figure 1-7. Illustration des processus physiques et chimiques variés prenant place dans les disques protoplanétaires (à droite) qui sont sondés par différentes installations pour les observer (à gauche) (van Dishoeck 2014). La durée de vie des disques est de quelques millions d'années (Hillenbrand 2005). 12

Figure 1-8. Lignes de condensation des molécules H_2O, CH_4, NH_3, H_2S, C_2H_4 et C_2H_6 (Encrenaz 2008). 13

Figure 1-9. La densité de surface dans le gaz (ligne du haut) et dans les solides (ligne cassée du bas) en fonction du rayon dans le « Hayashi's minimum mass Solar Nebula ». La ligne verticale en pointillés indique la position de la ligne des glaces. Figure 1.1 dans l'ouvrage de (Armitage 2010). 13

Figure 1-10. Illustration de l'effet de la migration planétaire sur les populations de petits corps du système solaire. Figure extraite de (DeMeo & Carry 2014). 14

Figure 1-11. Abondance des différentes familles d'astéroïdes. Figure extraite de (DeMeo & Carry 2014). . 15

Figure 1-12. Comètes P/Halley, Hyakutake et Hale-Bopp. Structure d'une comète s'approchant du Soleil, avec la queue de plasma (ou d'ions), la queue de poussières et la chevelure (ou coma). 16

Figure 1-13. Mission Stardust : De gauche à droite, image du noyau de la comète Wild2 prise par la sonde Stardust (crédits NASA), examen du collecteur de poussières cométaires et vue par la tranche de deux traces d'impact de particules de la comète 81P/Wild2 à 6 km/s dans l'aérogel de silice (Brownlee et al. 2006). . 18

Figure 1-14. Echantillons de Stardust (comète 81P/Wild2) : minéraux réfractaires (Zolensky et al. 2006) et fragment de chondre (Nakamura et al. 2008). 19

Figure 1-15. Spectres IR en transmittance obtenus le long d'une ligne perpendiculaire à deux traînées d'impacts (A et B). Images optiques de ces deux traînées avec les cartes montrant la distribution en intensité du pic à 2923 cm^{-1} ($-CH_2-$) (C et D). Figure extraite de (Sandford et al. 2006). 19

Figure 1-16. Image du noyau de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prise par la camera de navigation de la mission Rosetta le 3 août 2014 (Crédit ESA). 20

Figure 1-17. Rapports D/H dans différents objets du système solaire, d'après (Altwegg et al. 2015). 20

Figure 1-18. À gauche : image optique d'une poussière cométaire de 67P/Churyumov-Gerasimenko vue par COSIMA (COSISCOPE). Les particules sont être éclairées par la droite (image du haut) ou par la gauche (image du bas). À droite : spectre de masse de COSIMA montrant la présence de Mg (M = 24) et le fort enrichissement des poussières cométaires en Na (M = 23). D'après (Schulz et al. 2015). 21

Figure 1-19. Image de la surface de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko prise par ROLIS quelques secondes avant l'atterrissage de Philae (9m d'altitude). Figure extraite de (Mottola et al. 2015). 22

Figure 1-20. Flux de matière extraterrestre sur Terre. Figure extraite de (Bland 2005). 23

Figure 1-21. La station CONCORDIA localisée à Dôme C (73°S, 123°E) dans les régions centrales de l'Antarctique. 26

Figure 1-22. À gauche, collecte de la neige dans une tranchée de 5 m de profondeur (âges terrestres ~ 50 ans). Au milieu, la neige est fondue dans un fondoir à double cuve inox. À droite, les filtres sont pré-examinés sur le terrain pour collecter les particules > 20 µm. 27

Figure 1-23. Classification texturale des micrométéorites et abondances de chaque type de MM dans la collection Concordia. Cette classification est basée sur le degré d'échauffement des micrométéorites lors de l'entrée atmosphérique : FgC – *Fine-grained Compact* (MMs non fondues à grains fins compacts) ; FgF – *Fine-grained Fluffy* (MMs non fondues à grains fins poreux) ; les UCAMMs font partie de cette catégorie et représentent 3% des micrométéorites non fondues ; Xtal – cristallines ou Cg – *Coarse-grained*) (MMs non fondues à gros grains) ; Sc – Scories (MMs partiellement fondues) et CS – *Cosmic Spherule* (MMs majoritairement ou totalement fondues) (Dobrică et al. 2008). 27

Figure 1-24. Image en BSE et analyses SIMS en D/H d'une UCAMM (DC119) (Duprat et al. 2010). 29

Figure 1-25. Modèle de la structure moléculaire de l'IOM de Murchison. Figure extraite de (Remusat 2015). 30

Figure 1-26. Résumé des rapports D/H dans les comètes et autres réservoirs (d'après Bockelée-Morvan et al. (2015)) 34

Figure 1-27. Distribution des rapports isotopiques en hydrogène et en azote dans les différents réservoirs de formation du système solaire. 35

Figure 1-28. À gauche : abondances des formes deutérées de H_3^+, de H^+ et de e^- en fonction du facteur de déplétion de la molécule CO. À droite : évolution du rapport D/H dans une série de cœurs pré-stellaires en fonction du facteur de déplétion de la molécule CO (Ceccarelli et al. 2007). 36

Figure 1-29. (A) Abondance en fonction du temps des molécules portant l'azote et leurs isotopomères dans un nuage dense et froid ($n = 10^7$ cm^{-3} ; T = 10 K). (B) Évolution du fractionnement isotopique de l'azote en fonction du temps dans différentes espèces. Le rapport $^{15}N/^{14}N$ initial est 400. Figure extraite de (Charnley & Rodgers 2002). 37

Figure 1-30. Corrélations entre les fractionnements isotopiques de l'hydrogène et de l'azote. Figure extraite de (Aléon 2010). 38

Figure 1-31. Rapport D/H de l'hydrogène benzylique, aliphatique et aromatique et de l'eau en fonction de l'énergie de liaison de la liaison C–H (O–H pour l'eau). Figure extraite de (Remusat et al. 2006). 39

Figure 2-1. Diagramme des différentes techniques utilisées pour analyser les UCAMMs. 40

Figure 2-2. Fragment de la micrométéorite ultracarbonée DC06-09-119 (taille initiale : ~ 100 × 250 µm). À gauche: micrographie électronique en électrons secondaires (SE), montrant une grande porosité et une granulométrie fine. À droite : micrographie électronique en électrons rétrodiffusés (BSE), montrant que le poids moléculaire moyen de la micrométéorite est proche de celui du scotch de carbone l'entourant (la matière carbonée est indiquée par les flèches blanches). Les phases plus claires sont des silicates et des sulfures de fer. 42

Figure 2-3. Spectre EDX de la micrométéorite ultracarbonée DC06-09-119 montrant les pics caractéristiques de C, O, Mg, Si, S et Fe. Le pic du carbone est majoritaire. 42

Figure 2-4. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_05_94 (DC94), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 44

Figure 2-5. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_05_65 (DC65), et spectres EDX dans une zone sans minéraux (à gauche) et avec minéraux (à droite). 44

Figure 2-6. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) de deux fragments de DC06_07_18 (DC18), et spectres EDX correspondant à la composition globale des fragments. 45

Figure 2-7. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_07_41 (DC41), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 46

Figure 2-8. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_09_19 (DC19), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 46

Figure 2-9. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_09_119 (DC119), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 47

Figure 2-10. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_09_45 (DC45), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 48

Figure 2-11. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_04_43 (DC43), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 48

Figure 2-12. Images SE (à gauche) et BSE (à droite) d'un fragment de DC06_11_649 (DC649), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 49

Figure 2-13. Image SE d'un fragment de DC02_09_40 (#40), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 49

Figure 2-14. Image SE d'un fragment de DC02_09_41 (#41), et spectre EDX correspondant à la composition globale du fragment. 49

Figure 2-15. Photo de l'extérieur d'une cellule diamant ''EXpress'' modifiée pour mise sous vide (~ 10^{-4} mbar). 50

Figure 2-16. À gauche, le fragment DC94 seul écrasé sur une lame d'or. À droite, le fragment DC94 et les échantillons standards tels que DonH8 écrasés sur cette même lame d'or (image zoomée). 50

Figure 2-17. Spectre EDX du fragment DC94 écrasé sur la cellule diamant (ø #3_bottom). La zone en jaune sur l'image SE définie la zone sur laquelle a été enregistré ce spectre. 52

Figure 2-18. Spectre EDX du fragment de DC94 écrasé sur la lame d'or (LO_DC94). 52

Figure 2-19. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC94 écrasé sur la cellule diamant (ø #3_bottom). 53

Figure 2-20. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S et Fe d'un fragment de DC94 écrasé sur la lame d'or (LO_DC94). 54

Figure 2-21. Spectre EDX de la zone riche en minéraux associée à une texture à grains fins. 55

Figure 2-22. Image en SE du fragment de DC65 écrasé sur une cellule diamant (ø #5_bottom). 55

Figure 2-23. Spectre EDX de la partie supérieure du fragment de DC65 écrasé sur la cellule diamant (ø #5_bottom). 56

Figure 2-24. Spectre EDX de la partie inférieure du fragment de DC65 écrasé sur la cellule diamant (ø #5_bottom). 56

Figure 2-25. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC65 écrasé sur la cellule diamant (ø #5_bottom). 57

Figure 2-26. Images en BSE du fragment de la particule DC19 écrasé sur une lame d'or (LO_08-03). À gauche, le haut de ce fragment et à droite, le bas. 58

Figure 2-27. Spectre EDX du haut du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03. 58

Figure 2-28. Spectre EDX du bas du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03. 59

Figure 2-29. Image BSE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S, Fe et Ca du haut du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03. 59

Figure 2-30. Image BSE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S, Fe et Ca du bas du fragment de DC19 écrasé sur la lame d'or LO_08-03. 60

Figure 2-31. Images en SE du fragment de la particule DC19 monté sur la cellule diamant (#15). À gauche, la partie top de la cellule et à gauche la partie bottom de la cellule. 60

Figure 2-32. Images en SE (à gauche) et BSE (à droite) du fragment de la particule DC119 écrasé sur une lame d'or LO_08-02. 61

Figure 2-33. Spectre EDX du fragment de DC119 écrasé sur la lame d'or LO_08-02. 62

Figure 2-34. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de C, O, Mg, Al, Si, S et Fe du fragment de DC119 écrasé sur la lame d'or LO_08-02. 62

Figure 2-35. Image en SE du fragment de la particule DC119 monté sur la cellule diamant (#14). 63

Figure 2-36. Images SE en haut et cartes EDX de C de trois fragments de DC18 sur la lame d'or (LO_DC18). 63

Figure 2-37. Images en SE de deux fragments de la particule DC41 montés sur une cellule diamant (cellule #8_top). 64

Figure 2-38. Spectre EDX sur le premier fragment de DC41. 64

Figure 2-39. Cartes EDX sur le premier fragment de DC41. 65

Figure 2-40. Spectres IR mesurés sur les fragments de DC65 et DC94 (Dartois et al. 2013). 68

Figure 2-41. Spectres en IR moyen corrigés de la ligne de base obtenus sur le fragment DC94 aux positions montrées sur l'image du dessus. Les signatures spectrales autour de 1000 cm^{-1} (en bleu) mettent en évidence la diversité minérale au sein du fragment DC94. Une comparaison avec des spectres calculés de silicates synthétiques (enstatite et forsterite) est donnée en bas des spectres. Figure extraite de (Dartois et al. 2013). 69

Figure 2-42. Spectres en μ-FTIR de l'IOM chondritique pour les régions 2800-2700 cm^{-1} et 1900-800 cm^{-1}. Quatre groupes (A – D) sont représentés, basés sur des caractéristiques spectrales communes. Figure extraite de (Kebukawa et al. 2011). 70

Figure 3-1. Le NanoSIMS-50 au LMI de l'Institut Curie d'Orsay. 72

Figure 3-2. Schéma du NanoSIMS-50 et de ses différents composants (optique ionique) (d'après Stardermann, 2002). 73

Figure 3-3. Schéma général du spectromètre de masse (d'après G. Slodzian). 76

Figure 3-4. Distributions énergétiques des ions secondaires Si^- (en bleu) et Si_2^- (en rouge) sur un support silicium. Durée de comptage : 2 s par point ; Incrément : 0.315 V. La fente EnS de largeur 15 eV isolant une bande passante de 10 eV est représentée en gris. 77

Figure 3-5. Prisme magnétique à détection parallèle en masse (multicollection). 77

Figure 3-6. Distribution de l'amplitude des impulsions (PHD) à la sortie de EM#3 sur l'espèce CN. Counting time : 0.54 s ; Voltage step : 15 V. 78

Figure 3-7. Schéma du prisme électrostatique particulier, constitué par un champ de force centrale limité dans un dièdre droit et tel que la trajectoire centrale soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et, après rotation de 90°, à la face de sortie. Dans le cas particulier où $x_0 = 0$ et $x'_0 = 0$, $x'_S = \gamma$ et $\ell_C = -R_E$. Les trajectoires correspondant aux énergies E_0, E_1 et E_2 sont représentées respectivement en vert, bleu et rouge, à la sortie du secteur. 81

Figure 3-8. Focalisation angulaire et dispersion énergétique au niveau de la fente en énergie. 81

Figure 3-9. Schéma du prisme magnétique particulier, constitué par un champ uniforme limité dans un dièdre droit et tel que la trajectoire centrale soit perpendiculaire à la face d'entrée du dièdre et, après rotation de 90°, à la face de sortie. Dans ce cas particulier où $x_0 = 0$ et $x'_0 = 0$, $x'_S = \gamma$ et $\ell_C = -R$. Les trajectoires

correspondant aux énergies E_0, E_1 et E_2 sont représentées respectivement en vert, bleu et rouge, à la sortie du secteur. 83

Figure 3-10. Focalisation angulaire dans le cas d'un faisceau monocinétique et d'un point source A_0. 84

Figure 3-11. a) Focalisation angulaire et séparation des masses dans le cas d'un faisceau monocinétique d'énergie E_0 et d'un point source A_0 ; b) Focalisation angulaire dans le cas d'un faisceau non monocinétique et d'un point source A_0. a) et b) montrent la confusion des trajectoires des particules (M, E_1) et (M + ΔM, E_0), en se limitant à la trajectoire centrale. 84

Figure 3-12. Focalisation angulaire en trois points images distincts A_1', Ao' et A_2' pour des ions de masse M avec trois énergies E_1, E_0 et E_2. 85

Figure 3-13. Focalisation énergétique des trois énergies E_1, E_0 et E_2 à la sortie du prisme magnétique. Le faisceau est issu d'un point Fc à gauche du prisme magnétique. 86

Figure 3-14. Association des deux prismes électrostatique et magnétique. Pour une distance D quelconque entre les deux prismes, les focalisations énergétique et angulaire sont distinctes 87

Figure 3-15. Focalisation angulaire et énergétique. En changeant la valeur de D, on peut obtenir la coïncidence des deux focalisations. Ces graphes sont tracés avec R = $2R_E$ et un point source A_0 situé à $-R_E$ de la face d'entrée. Les positions sont évaluées en unité R. 87

Figure 3-16. Réalisation de la focalisation angulaire dans le plan de ExS. 88

Figure 3-17. Réalisation de la focalisation chromatique dans le plan de ExS. 89

Figure 3-18. Distribution de l'intensité dans le faisceau le long de la direction X. La médiane (notée *Median*) correspond à la séparation pour laquelle on a 50% de l'intensité totale du faisceau de part et d'autre de cette position. Ns : signal ionique (en coups) ; N_{max} : signal total dans une raie (en coups). 90

Figure 3-19. Enregistrement d'un profil de raie. Déplacement de la raie dans la fente ExS de la droite vers la gauche avec les plaques de déviation Pd en appliquant une tension V_F, et détermination de la position à mi-hauteur sur le flanc gauche pour $V_F(1)$ et sur le flanc droit pour $V_F(2)$. Sur cette figure, les positions 1 et 2 correspondent à 50% de l'intensité maximale. 91

Figure 3-20. Mesure de Is/Io pour 3 valeurs de V_F et détermination de $V_F(1)$ à l'aide d'une régression linéaire. 92

Figure 3-21. Croisement des pinceaux A, B et C dans le plan de ExS. 93

Figure 3-22. Graphes L_A et L_B correspondant respectivement aux valeurs $\Delta X_A(K)$ et $\Delta X_B(K)$ en fonction de K. 93

Figure 3-23. Croisement des pinceaux d'énergies E_1, E_0 et E_2 dans le plan de ExS. 94

Figure 3-24. Graphes L_A et L_B. La valeur de LF4 est fixée à 2020. Expériences faites en Avril 2014. 95

Figure 3-25. Graphes G_A et G_E. Expériences faites en Avril 2014. Dans cet exemple, le graphe G_E n'a pas été obtenu expérimentalement, il est représenté à titre indicatif. 95

Figure 3-26. Graphes L_{E1} et L_{E2}. Croisement en un point I_C qui définit un couple (Q, LF4) tel qu'il y ait à la double focalisation. Expériences faites en Avril 2014. 96

Figure 3-27. Schéma simplifié dans la section verticale (Y, Z). L'angle β est défini comme l'angle que fait la trajectoire (en vert en trait plein) avec l'axe Z. Le point O désigne un point sur l'axe Z dans le plan de symétrie du spectromètre. 97

Figure 3-28. Graphe représentant les écarts ΔX par rapport à la trajectoire centrale C des pinceaux U et D en fonction des positions ASV choisies pour le pinceau central. Les deux graphes se croisent à la position ASV_0. L'écart entre la position ΔX_0 donne l'aberration en β^2. 99

Figure 3-29. Positions des points médians au niveau de ExS pour les positions ASV_1 = 550 µm et ASV_2 = 570 µm. Position centrale de AS#5 en vertical : ASV_0 = 562 µm. 99

Figure 3-30. (a) Focalisation dans le plan de ExS pour |QF| = |QF_0|, (b) Focalisation avant le plan de ExS pour |QF| > |QF_0| et (c) Focalisation après le plan de ExS pour |QF| < |QF_0|. Le rayon rouge correspond à l'axe du pinceau défini par AS#5(-60) et le rayon bleu à AS#5(+60). 100

Figure 3-31. Focalisation angulaire : tensions V_F appliquées sur Pd en fonction des tensions appliquées sur QF. 101

Figure 3-32. Définition d'une largeur de raie à p% de l'intensité totale. Les positions X_1 et X_2 correspondent à Ns/N_{Max} = p%, où Ns désigne l'intensité (en coups) et N_{Max} désigne l'intensité totale dans la raie (en coups). La distance (X_2–X_1) est une largeur contenant (100–2p)% de l'intensité totale. 101

Figure 3-33. Mesure de la largeur de la raie h_L en volts. 102

Figure 3-34. Mesure de la largeur de la raie h_L en unités δM/M. 103

Figure 3-35. En ordonnée on a porté le rapport y = Is/Io où Io est l'intensité totale. En abscisse, on a remplacé V_F par x par commodité. La dérivée de y(x) donne la distribution des intensités dans la raie. La distribution déduite du flanc gauche est la même que elle déduite du flanc droit (une fois changé le signe de la dérivée). 104

Figure 3-36. M et M+ΔM résolues avec une vallée à 2p% de l'intensité totale entre deux raies d'égale intensité. 105

Figure 3-37. Spectre à la masse 26 enregistré sur un échantillon de Polystyrène (PS-8) en Juillet 2013. Fente d'analyse 10µm. Les signaux ont été moyennés sur 10 passages. Sur un seul passage, le temps d'acquisition par point était de 0.54 s sur une trame de 64 × 64 pixels (sur un champ balayé de 20 µm × 20 µm) avec une sonde ionique défocalisée. La position de la raie $^{12}C^{13}CH$ est donnée à la valeur $V_F \simeq 45$ volts..... 106

Figure 3-38. Diagramme à l'échelle de la disposition des raies devant ExS"10µ" dans les conditions d'enregistrement de la Figure 3-37. La raie $^{12}C_2D$ est centrée dans ExS dans la situation (2). Les largeurs et positions des raies sont exprimées en unités δM/M. L'échelle ΔM/M prend son origine au centre de ExS. Les trois largeurs de raie MLW(10%), MLW(1%) et MLW(0.1%) contenant respectivement 80%, 98% et 99.8% de l'intensité totale de la raie sont représentées avec trois couleurs différentes. 108

Figure 4-1. Les formules complètes des polystyrènes avec leurs groupes terminaux. n ≡ DPn = Mn/Mo, où Mn est le nombre de masse molaire moyen et Mo est la masse du monomère, représente le nombre moyen de monomères par chaîne de PS (C_8H_8) ou PS ($C_8H_6D_2$): n est en moyenne égal à 500. Les masses moléculaires élevées choisies pour les polymères nous permettent de négliger les groupes terminaux dans les calculs des rapports D/H, car n est très grand comparé au nombre d'atomes d'hydrogène dans les groupes terminaux. 113

Figure 4-2. Photo du porte-échantillon #5 utilisé pour les analyses NanoSIMS constitué de plusieurs plaquettes de silicium sur lesquelles sont disposés les films de PS coupés au microtome et d'autres échantillons. 114

Figure 4-3. Photos de films de PS-8 déposés sur une plaquette de silicium prises par la caméra CCD du NanoSIMS. On peut y voir la zone de pré-implantation (300×300 μm^2) et les cratères d'analyse (25×25 μm^2) (voir Partie 4.1.5). 114

Figure 4-4. Spectres de la profondeur optique en fonction du nombre d'onde (en cm^{-1}) du polystyrène non-deutéré (PS-1, ligne en noir) et le polystyrène deutéré d2 (PS-D, ligne en bleu), tous deux normalisés à leurs modes d'étirement du groupement phényl CH. La possible contribution maximale cachée de PS-1 sur le spectre de PS-D apparaît en rouge. Elle permet de contraindre indépendemment la valeur minimale du rapport D/H dans PS-D (voir le texte ci-dessous pour plus de détails). 115

Figure 4-5. À gauche : Photo du porte-échantillon sur lequel se trouve DonH8 écrasé dans une feuille d'or. En haut à droite : Photo de DonH8 prise par la caméra CCD du NanoSIMS. En bas à droite : Micrographie électronique en électrons secondaires de DonH8. 116

Figure 4-6. Les déplacements indiqués en µm viennent de la conversion des volts de Cy en µm le long de la direction horizontale dans le plan de ES. La coïncidence est obtenue pour BEV = 500. Les courbes ont été normalisées à l'intensité maximale de chaque espèce ionique. 121

Figure 4-7. (a) Évolution au cours de l'acquisition (en fonction du numéro de la trame) du nombre de coups en CH (ligne en bleu) et du rapport CD/CH (points en rouge) sur l'échantillon PS-D. (b) Evolution du nombre de coups en C_2H (ligne en bleu) et du rapport C_2D/C_2H (points en rouge) sur le même échantillon PS-D. Les points en rouge correspondent aux rapports R_i associés aux barres d'erreur en noir σ_{R_i} en 2σ. Un plateau est atteint au bout d'environ 40 trames pour les signaux CH^- et C_2H^-. La valeur moyenne $\overline{R}$ est calculée sur le plateau et représentée en un trait orange en pointillés. Les traits en rose représentent l'écart-type expérimental $\pm s$ en 2σ. 122

Figure 4-8. (a) Évolution au cours de l'acquisition du nombre de coups en CH (ligne en bleu) et du rapport CD/CH (points en rouge) sur l'échantillon PS-D. (b) Evolution du nombre de coups en C_2H (ligne en bleu) et du rapport C_2D/C_2H (points en rouge) sur le même échantillon PS-D. La notation $\delta_{\%}$ indique les différences relatives en % par rapport à la valeur du plateau pour chaque courant ou rapport. Les trames de 1 à 39 sont retirées de la table finale car les rapports isotopiques ne sont pas stabilisés..... 123

Figure 4-9. (a) Évolution au cours de l'acquisition du nombre de coups en CH (ligne en bleu) et du rapport CD/CH (points en rouge) sur l'échantillon PS-D. (b) Evolution du nombre de coups en C_2H (ligne en bleu) et du rapport C_2D/C_2H (points en rouge) sur le même échantillon PS-D. La notation $\delta_{\%}$ indique les différences relatives en % par rapport à la valeur du plateau pour chaque courant ou rapport. Les trames de 1 à 19 sont retirées de la table finale car les rapports isotopiques ne sont pas stables. Des retouches de Cy ont été faites à plusieurs reprises au cours de l'acquisition pour rétablir les signaux CH et C_2H : la première retouche a été faite au plan n°45 (4 digits sur Cy) et la deuxième au plan n°97 (5 digits sur Cy). 124

Figure 4-10. Sur la gauche, l'image balayée de C_2H^- (de taille 25 × 25 μm^2) sur PS-D sommée sur 100 trames (de 40 à 139) lorsque le plateau de la Figure 4-7 est atteint, avec un profil de ligne horizontale (ligne en jaune sur l'image) de 3 pixels de largeur. Sur la droite, les évolutions du nombre de coups en ions C_2H^- et du rapport C_2D^-/C_2H^-, le long du profil tous les 3 pixels. Les barres d'erreur (en noir) sont en 2σ. La valeur moyenne est calculée sur le plateau et représentée en une ligne orange en pointillés. Les lignes roses représentent l'écart-type expérimental en 2σ. 125

Figure 4-11. Sur la gauche, l'image balayée de CH^- (de taille 25 × 25 μm^2) sur PS-D sommée sur 100 trames (de 40 à 139) lorsque le plateau de la Figure 4-7 est atteint, avec un profil de ligne horizontale (ligne en jaune sur l'image) de 3 pixels de largeur. Sur la droite, les évolutions du nombre de coups en ions CH^- et du rapport CD^-/CH^-, le long du profil tous les 3 pixels. Les barres d'erreur (en noir) sont en 2σ. La valeur moyenne est calculée sur le plateau et représentée en une ligne orange en pointillés. Les lignes roses représentent l'écart-type expérimental en 2σ. 126

Figure 4-12. Image sommée sur 50 trames de l'espèce C_2H (en coups) à gauche et image du rapport C_2D/C_2H à droite, sur une zone de DonH8 (zone#1). Images de taille 50 × 50 μm^2, acquises en Juillet 2013 et traitées avec ImageJ. L'image du rapport est lissée et a été seuillée à 10% du maximum sur l'espèce C_2H. 126

Figure 4-13. Les courbes de l'IMF du rapport CD^-/CH^- (ligne en pointillés bleue) et du rapport C_2D^-/C_2H^- (ligne en pointillés rouge) sur l'ensemble de la plage de variation du rapport D/H (a) et fermée sur une partie restreinte de cette plage (b). Les points bleus et rouges font respectivement référence aux rapports CD^-/CH^- et C_2D^-/C_2H^- moyens mesurés sur chacun des 4 échantillons. Pour la plupart des points, les incertitudes expérimentales (en 2σ) sont de l'ordre de la taille des points. Les mesures sur l'anthracite terrestre (DonH8) sont reportées en un carré orange..... 129

Figure 4-14. Courbes de l'IMF (échelles log) du rapport D^-/H^- mesuré sur 3 échantillons standards naturels : un kérogène de type III, de l'IOM d'Orgueil et de l'IOM de GRO et sur les 4 PS développés plus haut. Ces mesures ont été effectuées au MNHN (Paris) par L. Rémusat en Janvier 2015. Les barres d'erreur sont de l'ordre de la taille des points..... 131

Figure 4-15. Spectres en masse enregistrés à Curie en Juillet 2013 aux masses A = 26 (sur 10 passages), à gauche, et A = 27 (sur 10 passages), à droite, sur DonH8. Voltage step : 0.15 V ; Counting time : 0.54 s. .. 132

Figure 4-16. Image sommée sur 60 trames de l'espèce $^{12}C^{14}N$ (en coups, cp) à gauche et image du rapport $^{12}C^{15}N/^{12}C^{14}N$ à droite, sur une zone de DonH8 (zone#2). Les images ont été traitées avec ImageJ. Les images sont non smoothées. Le carré jaune sur l'image de gauche représente la ROI sélectionnée (un carré de 400

pixels de côté au centre de l'image). L'image du rapport a été seuillée à 10% du maximum sur l'espèce $^{12}C^{14}N$. 133

Figure 4-17. Images somme des espèces ^{12}C, ^{13}C, $^{12}C_2H$ et $^{12}C^{13}CH$ (en coups) et images des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{12}C_2H/^{12}C^{13}CH$, sur une zone de DonH8. La ROI est ici définie sur l'ensemble de l'image (carré de 256 pixels de côté). Traitement avec ImageJ. 134

Figure 4-18. Evolution des courants ^{12}C, ^{13}C, $^{12}C_2H$ et $^{12}C^{13}CH$ en fonction des trames à gauche et évolution des rapports isotopiques $^{13}C/^{12}C$ et $^{12}C^{13}CH/^{12}C_2H$ en fonction des trames à droite, sur DonH8. Moyenne toutes les 5 trames. 134

Figure 4-19. À gauche, images somme des courants $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}C^-$, avec une traversée horizontale (en jaune, de 1 pixel d'épaisseur). À droite, variations des courants $^{12}C^-$ et $^{12}C_2H^-$ associés respectivement aux rapports isotopiques $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{13}C^{12}CH^-/^{12}C_2H^-$. 135

Figure 4-20. Schéma indiquant sur trois axes différents les valeurs des rapports N/C, H/C et O/C pour différents types d'échantillons synthétiques. 136

Figure 4-21. Formules chimiques de PAN (à gauche) et de PEI (à droite). 136

Figure 4-22. Pré-implantation sur PEI sur une surface de 300 µm × 300 µm après 8 passages (image 1), après 13 passages (image 2) et après 19 passages (image 3). 137

Figure 4-23. Coupe de PAN avec les aires imagées par la sonde (carrés d'implantation). 138

Figure 4-24. Evolutions des courants secondaires CH^-, C_2H^-, C_2^- et CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^- au cours d'une acquisition sur PAN à gauche et sur PEI à droite. Données acquises en Mars 2015. 139

Figure 4-25. Images des ions secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^-, sur une zone de PEI. Toutes ces images ont été acquises en même temps et au même endroit. La taille des images est de 25 × 25 µm². Le profil de traversée est représenté par une ligne oblique en jaune sur toutes les images. 140

Figure 4-26. Ecarts à la moyenne des courants secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^- en fonction des pixels le long de la traversée en jaune sur les images de la Figure 4-25 précédente. Le profil à travers les plis montre la variation relative des rapports élémentaires avec celle des courants secondaires. 140

Figure 4-27. Images des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^-. La taille des images est de 25 x 25 µm². Les deux rectangles dessinés en jaune représentent les deux ROIs sélectionnées sur une zone de PEI. 141

Figure 4-28. Images des ions secondaires CH^-, C_2^-, C_2H^-, CN^- et des rapports élémentaires CN^-/C_2^- et CH^-/C_2^-, sur une zone de PAN. Toutes ces images ont été acquises en même temps et au même endroit. La taille des images est de 12.5 × 12.5 µm². Le carré dessiné en jaune au centre de chaque image représente la ROI sélectionnée sur une zone de PAN. 141

Figure 4-29. Rapports N/C en fonction des rapports CN^-/C_2^- mesurés en moyenne sur PAN et PEI. Les valeurs sur DonH8 et l'UCAMM94 reportées ici ont été mesurées en Juillet 2013 et les valeurs vraies associées ont été évaluées par des techniques indépendantes (voir Table 4-14 ci-dessous). Le rapport N/C de l'UCAMM94 est celui obtenu par microsonde électronique (voir chapitre 2). 142

Figure 4-30. Rapports H/C en fonction des rapports CH^-/C_2^- mesurés en moyenne sur PAN, PEI, PS-D et PS-1. 144

Figure 5-1. Spectres en masse enregistrés aux masses A = 26 (à gauche) et A = 27 (à droite) sur le fragment DC94, chacun sur 1 passage. Voltage step : 0.3 V ; Counting time : 1 s. 148

Figure 5-2. Spectres en masse enregistrés aux masses A = 26 (sur 6 passages) et A = 27 (sur 1 passage), sur le fragment DC94. Voltage step : 0.29 V pour A = 26, Voltage step : 0.15 V pour A = 27 ; Counting time : 0.54 s pour A = 26 et A = 27. 150

Figure 5-3. Spectre de gauche : spectre à la masse A = 26, moyenné sur 10 passages ($Projet_{Juil13}$ D). Spectre de droite : spectre à la masse A = 27, moyenné sur 10 passages ($Projet_{Juil13}$ ^{15}N). Voltage step : 0.15 V ; Counting time : 0.54 s. $C_2D–C_2H_2$: ΔM/M = 1/16 800. 152

Figure 5-4. Images directes des ions H^- et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur trois zones du fragment DC65. 154

Figure 5-5. Images directes des ions $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012 sur cinq zones du fragment DC94, superposées à l'image électronique en électrons secondaires du grain DC94. 154

Figure 5-6. Images ioniques $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ sur la zone#1 du grain DC94. Images acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012. 155

Figure 5-7. Images ioniques $^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^-$, $^{16}O^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ sur la zone#6 du grain DC94. Images acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012. 155

Figure 5-8. Images somme (sur un nombre de trames variant de 60 à 160) de l'ion $^{12}C_2^-$ (ou $^{12}C^-$) ($Projet_{Juil13}$ ^{15}N et $Projet_{Juil13}$ D) sur six zones du fragment DC94, acquises au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012 ou en Juillet 2013. Ces images en noir et blanc ont été recalées avec les images MEB de ces six zones pour reconstituer l'ensemble du grain avec les images ioniques. 156

Figure 5-9. Reconstruction quasi-complète avec les cartographies des espèces ioniques C_2^- (C^- pour la zone#2, acquise en Octobre 2012), C_2H^- et CN^- sur les 6 zones du fragment DC94, et avec les images MEB associées aux 6 zones. Le numéro de chaque zone est indiqué sur la figure. La session d'analyse associée apparaît avec une couleur différente : $Projet_{Juil13}$ ^{15}N (en rouge), $Projet_{Juil13}$ D (en bleu), $Projet_{Oct12}$ ^{15}N (en rose) et $Projet_{Oct12}$ D (en vert). 157

Figure 5-10. Cartographies NanoSIMS (IMPMC-MNHN) du rapport D^-/H^- obtenues sur le fragment DC65, recalées sur l'image MEB du fragment. 158

Figure 5-11. Cartographies NanoSIMS (IMPMC-MNHN) du rapport D^-/H^- obtenues sur le fragment DC94, recalées sur l'image MEB du fragment. 158

Figure 5-12. Cartographies du rapport $^{12}C_2D^-/^{12}C_2H^-$ obtenues sur le fragment DC94 en Octobre 2012 et Juillet 2013 au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie, recalées sur l'image MEB du fragment. Ces données ont été traitées avec ImageJ. 160

Figure 5-13. Evolutions du courant C_2H^- et du rapport isotopique C_2D^-/C_2H^- (en variations relatives) en fonction des trames. Cette acquisition a été faite en Juillet 2013 sur la zone#1 de DC94. 160

Figure 5-14. À gauche, distributions du rapport D/H sur toutes les zones du grain (sur les images lissées). À droite, distributions cumulatives du rapport D/H sur toutes les zones du grain (sur les mêmes images). Ces distributions sont normalisées telles que l'intégrale sous la distribution est égale à 1 et sont faites avec 256 pas (un pas de 1.08×10^{-5}). 161

Figure 5-15. Distribution du rapport D/H sur l'ensemble du fragment DC94, obtenue en faisant la somme des distributions précédentes du rapport D/H sur toutes les zones du grain présentées en Figure 5-16. Le nombre de pas est de 256 (avec un pas de 1.08×10^{-5}). 162

Figure 5-16. Reconstruction du rapport C_2D^-/C_2H^- sur le fragment DC94 avec les cartes des 6 zones lissées avec le kernel 3 par 3 pixels. 163

Figure 5-17. Cartographies NanoSIMS (IMPMC-MNHN) du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC65, recalées sur l'image MEB du fragment. 164

Figure 5-18. Cartographies NanoSIMS (MNHN) du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC65, recalées sur l'image MEB du fragment. 164

Figure 5-19. Cartographies du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenues sur le fragment DC94 en Octobre 2012 et Juillet 2013 au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie, recalées sur l'image MEB du fragment. Ces données ont été traitées avec ImageJ. 166

Figure 5-20. Evolutions du courant CN^- et du rapport isotopique $C^{15}N/C^{14}N$ (en variations relatives) en fonction des trames. Cette acquisition a été faite en Juillet 2013 sur la zone#1 de DC94. 166

Figure 5-21. À gauche, distributions du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur toutes les zones du grain (sur les images lissées). À droite, distributions cumulatives du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur toutes les zones du grain (sur les mêmes images). Ces distributions sont normalisées telles que l'intégrale sous la distribution est égale à 1 et sont faites avec 256 pas (un pas de 3.13×10^{-5})..... 167

Figure 5-22. Distribution du rapport $^{15}N/^{14}N$ sur l'ensemble du fragment DC94, obtenue en faisant la somme des distributions précédentes du rapport D/H sur toutes les zones du grain présentées en Figure 5-23. Le nombre de pas est de 256 (avec un pas de 3.13×10^{-5}). 168

Figure 5-23. Reconstruction du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ sur le fragment DC94 avec les cartes des 6 zones lissées (avec le kernel 3 × 3 pixels)..... 169

Figure 5-24. Images ioniques des ions CH^-, C_2^-, C_2H^- et CN^- sur une zone du fragment DC94, acquises en Mars 2015. 170

Figure 5-25. Comparaison de deux sessions : à gauche, image C_2^- (25 × 25 μm^2) acquise en Mars 2015, à gauche ; à droite, Image C_2^- (50 × 50 μm^2) sur la zone#5 acquise en Juillet 2013, à droite..... 171

Figure 5-26. Evolution des rapports élémentaires CH^-/C_2^- (à gauche) et CN^-/C_2^- (à droite) des analyses faites sur une zone imagée (25 × 25 μm^2 ; 256 × 256 pixels). Moyenne toutes les 5 trames. 171

Figure 5-27. Images rapports CN^-/C_2^- sur 4 zones (#1, #4, #5 et #6) du fragment DC94. Masque sur l'espèce C_2. 172

Figure 5-28. Images rapports C_2^-/CH^- sur 4 zones (#1, #4, #5 et #6) du fragment DC94. Masque sur l'espèce C_2. 172

Figure 5-29. Distributions globales des rapports C/H et N/C sur le fragment DC94. 173

Figure 5-30. Cartographies des rapports C_2D^-/C_2H^- et $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ sur le fragment DC94. Entourées en vert, sont quelques régions caractéristiques pour identifier les différentes phases de matière organique (MO) présentes dans le grain (voir plus loin). 174

Figure 5-31. Diagramme de corrélation $\delta^{15}N$ en fonction de δD (en pour mille). Chaque point correspond à une ROI de taille 8 × 8 pixels sur le grain. Le nombre total de ROIs définies sur l'ensemble du grain est de 4096. 174

Figure 5-32. De gauche à droite : image MEB, image du rapport C_2D^-/C_2H^- et image du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, de la zone #1. ROI choisie arbitrairement choisie sur la zone#1 pour représenter la composante principale (ou Main) du grain..... 175

Figure 5-33. Distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C sur une ROI de la composante principale (« main »). Ces distributions sont faites avec 128 pas : pas (D/H) : 3.62×10^{-5} ; pas ($^{15}N/^{14}N$) : 6.28×10^{-5} ; pas (C/H) : 5.99×10^{-2} ; pas (N/C) : 3.89×10^{-3}. 175

Figure 5-34. De gauche à droite : image MEB, image du rapport C_2D^-/C_2H^- et image du rapport $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, de la zone #1. On peut identifier les deux composantes « Hot Main » et « Cold Main » (les régions significatives de chaque composante sont représentées en vert). 176

Figure 5-35. Distributions D/H et $^{15}N/^{14}N$ pour les deux composantes « Hot Main » et « Cold Main ». 177

Figure 5-36. Distributions C/H et N/C pour les deux composantes « Hot Main » et « Cold Main ». 177

Figure 5-37. OM-plate identifiée sur l'image de la zone#5. Images C_2D^-/C_2H^-, $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^- et MEB (et zoom *200 en bas à gauche). 178

Figure 5-38. Valeurs $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs δD obtenues sur des ROIs spécifiques définies sur les images des rapports $^{15}N/^{14}N$ et D/H. On peut identifier 4 composantes particulières de matière organique qui seront décrites dans la suite. 179

Figure 5-39. Distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C dans les différentes OMs identifiées. . 180

Figure 5-40. OM1 et OM2 identifiées sur l'image de la zone#1. Images MEB (et zoom ×300), C_2D^-/C_2H^-, $^{15}N^-/^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^-. ROI1 et ROI2 sont respectivement associées à OM1 et OM2, elles sont dessinées en vert sur les images. 181

Figure 5-41. OM3 identifiée sur l'image de la zone#6. Images MEB (et zoom ×200), C_2D^-/C_2H^-, $C^{15}N^-/C^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^-. 182

Figure 5-42. OM4 identifiée sur l'image de la zone#6 (zones entourées en vert). Images MEB (et zoom ×300), C_2D^-/C_2H^-, $^{15}N^-/^{14}N^-$, C_2^-/CH^-, CN^-/C_2^-. 183

Figure 5-43. Comparaison entre les images en $^{16}O^-$ et en $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$, en particulier sur la zone#6 indiquée par une flèche verte. 183

Figure 5-44. Image MEB et images en ^{16}O et $^{12}C^{14}N$ et $^{12}C^{15}N/^{12}C^{14}N$ de la zone#6 montrant que les minéraux, entourés par la matière organique, sont caractérisés par une texture à grains fins. 184

Figure 5-45. Images somme des espèces $^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$ (en coups) et images des rapports isotopiques $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C_2H^-/^{12}C^{13}CH^-$, sur une zone de DC94. Traitement avec ImageJ. Seuil à 10% sur $^{12}C^-$. 185

Figure 6-1. Teneurs en azote en fonction des teneurs en carbone dans le bulk des chondrites carbonées, mesurés par (Kerridge 1985). 189

Figure 6-2. Compositions élémentaires dans l'IOM de différentes classes de météorites. a) Rapports N/C (at) versus H/C (at) ; b) Rapports O/C (at) versus H/C (at). Figure extraite de (Alexander et al. 2007). 189

Figure 6-3. Rapports N/C at. (%) (Dartois et al. 2013) et (Bardin et al. 2015). 190

Figure 6-4. Spectres IR de l'IOM de météorites. Figure extraite de (Orthous-Daunay et al. 2013). 190

Figure 6-5. Graphique résumant les valeurs de $\delta^{15}N$ en fonction des valeurs de δD pour un ensemble de météorites d'après (Aléon 2010). La valeur moyenne de DC94 a été ajoutée sur cette figure, ainsi que les valeurs des OMs discutées dans le chapitre 5 (section 5.8). 191

Figure 6-6. Images NanoSIMS du rapport isotopique D/H d'Orgueil (a) et de Murchison (b). Figure extraite de (Remusat et al. 2009). 191

Figure 6-7. Relation entre les concentrations en carbone et en azote dans les MMs, IDPs et CCs. Figure extraite de Matrajt et al. (2003). 192

Figure 6-8. Teneurs en C dans les C-rich IDPs. Figure extraite de (Thomas et al. 1993). 193

Figure 6-9. Rapports D/H par rapport au $(D/H)_{SMOW}$ dans les IDPs. Figure extraite de (Busemann et al. 2009). 194

Figure 6-10. Figure 2 extraite de (Jessberger et al. 1988). Rapports atomiques O/C versus H/C dans les grains CHON. 196

Figure 6-11. Relation entre les rapports O/C et N/C mesurés dans des particules de la comète Wild 2. Figure extraite de (Sandford et al. 2006). 196

Figure 6-12. Compositions atomiques moyennes N/C et isotopiques $\delta^{15}N$ des échantillons de Wild 2, incluant un globule organique cométaire, comparées à celles de la MO des météorites primitives et des IDPs. Figure 10 extraite de (De Gregorio et al. 2011). 197

Figure 6-13. Figure 2 de (McKeegan et al. 2006). Isotopes du carbone et de l'azote dans les échantillons de Wild2. 197

Figure 6-14. Rapports D/H mesurés en phase gazeuse d'une part : dans la molécule H_2O dans les comètes Hale-Bopp, Ikeya Zhang, Neat, Linear, Tuttle, Garradd, Hyakutake, Halley, HMP, Hartley 2 et Churyumov-Gerasimenko et dans la molécule HCN dans la comète Hale-Bopp. Rapports D/H mesurés en phase solide d'autre part : dans les grains cométaires (grains de Wild2 et IDPs), dans les chondrites et dans le fragment DC94. La barre en bleu clair associée au fragment DC94 tient compte de la variation des rapports D/H obtenus sur les différentes OMs identifiées au chapitre 5. Le point plein sur cette barre correspond à la valeur obtenue sur la composante principale. D'après (Altwegg et al. 2015). 198

Figure 6-15. Mesures de la composition isotopique de l'azote (rapports $^{14}N/^{15}N$ et $\delta^{15}N$ associés) dans les molécules HCN, CN et NH_3 dans les comètes (phase gazeuse), dans les grains cométaires (grains de Wild2 et IDPs), dans l'IOM des chondrites et dans le fragment DC94 (phase solide) La barre en bleu clair associée au fragment DC94 tient compte de la variation des rapports $^{15}N/^{14}N$ obtenus sur les différentes OMs identifiées au chapitre 5. Le point plein sur cette barre correspond à la valeur obtenue sur la composante principale. D'après (Bockelée-Morvan et al. 2015). 198

Figure 6-16. Diagramme montrant les courbes de rétention des espèces volatiles CH_4, CO et N_2 à la surface d'un corps dans la ceinture de Kuiper en fonction de sa masse et de sa distance héliocentrique (de sa température). Les objets situés à la gauche des lignes de rétention de CH_4, CO et N_2 sont trop petits et trop chauds pour retenir ces espèces volatiles à leur surface, alors que les objets à la droite de ces lignes peuvent retenir ces espèces volatiles. Pour tous les objets représentés par un point violet, l'espèce CH_4 a été mesurée à leur surface et pour certains les espèces N_2 ou CO ont été détectées. Aucune espèce volatile n'a été détectée pour les objets à la gauche de ces lignes. Figure extraite de (Brown et al. 2011)..... 201

Figure 6-17. Profondeur de pénétration d'un proton du GCR dans une glace d'eau ou de N_2 (Simulation numérique faite avec le code SRIM). 202

Figure 6-18. Panel A : Distribution radiale de la densité (n_H), température et vitesse radiale aux temps $t = -5.6\times10^2$ ans (ligne en pointillés), $t = 4.3\times10^2$ ans (ligne en tirets) et $t = 9.3\times10^4$ ans (ligne en traits plein), où t = 0 est défini par la naissance du coeur proto-stellaire. Panel B : Distribution radiale de molécules simples (CO, NH_3, N_2, CO_2) aux temps $t = -5.6\times10^2$ ans, $t = 4.3\times10^2$ ans et $t = 9.3\times10^4$ ans. Les lignes en traits plein et les lignes en tirets représentent respectivement les espèces dans la phase gazeuse et dans la phase solide. Figure extraite de (Aikawa et al. 2012). 204

Figure 6-19. Distribution radiale du rapport D/H pour les molécules H_2O et NH_3 (panel A) et C_3H_2 et HC_3N (panel B) en phase gazeuse (traits pleins) et en phase solide (traits en pointillés). Les lignes en traits minces, épais et gras représentent les rapports D/H aux temps $t = -5{,}6\times10^2$ ans, $t = 4{,}3\times10^2$ ans et $t = 9{,}3\times10^4$ ans (phase tardive), respectivement. Figure extraite de (Aikawa et al. 2012)..... 205

Figure 6-20. Composition isotopique de l'azote dans différents réservoirs. Figure 1 de (Hily-Blant et al. 2013). Les valeurs obtenues sur les différentes OM de l'UCAMM DC94 ont été rajoutées..... 207

Figure 6-21. A : Évolution dans le temps des principaux porteurs d'azote (N, N_2 et NH_3) lorsque tout le N est initialement moléculaire. Les traits pleins, tirets et pointillés correspondent à T = 10, 7 et 5 K, respectivement. B : Évolution dans le temps du rapport $^{15}N/^{14}N$ dans les espèces ^{15}N, $^{15}N^{14}N$ et $^{15}NH_3$ à T = 10 K (traits pleins) et T = 7 K (tirets). La fraction initiale de l'azote dans la forme moléculaire est 100% dans le panel (a). Figure extraite de (Rodgers & Charnley 2008)..... 207

Figure 6-22. Valeurs $\delta^{15}N$ dans différentes monocouches pour T = 10 K. Les étiquettes font référence à la fraction d'azote initialement moléculaire. Figure extraite de (Rodgers & Charnley 2008). 209

Figure 7-1. (a) Image MET d'une coupe mince de l'UCAMM DC18. (b) Image MET d'une coupe mince de l'UCAMM DC65. (Engrand et al. 2015). 212

Figure 7-2. XANES-DC18 : Gauche, image et spectre C-XANES au seuil du C (a & c), le spectre en bleu correspond à la zone appauvrie en minéraux et le rouge à celle riche en minéraux. Droite, image et spectre N-XANES au seuil du N (b & d), seul le spectre correspondant à la zone appauvrie en minéraux est représenté (rapport signal/bruit trop faible du spectre N-XANES dans la phase rouge). (Engrand et al. 2015). 213

Figure 7-3. XANES-DC65 : Gauche, image et spectres XANES au seuil du C pour les 3 composantes identifiées. Le spectre en bleu correspond à la zone lisse, le bleu et le vert à celles contenant des agrégats de soufre. Droite, images et spectre XANES au seuil de l'azote. (Engrand et al. 2015). 214

Figure 7-4. Image MET de la phase riche en minéraux dans l'UCAMM DC18 (Engrand et al. 2015). 215

Figure 7-5. Spectres Infra-Rouge de résidus obtenus par irradiation de glaces de N_2-CH_4 auprès de l'accélérateur GANIL. Le spectre en rouge est obtenu après volatilisation des glaces et chauffage à 300°C. B. Augé stage de M2R, (Augé et al. 2015) et (Augé et al. 2016, submitted to A&A). 216

Figure 7-6. Spectre obtenu à la masse 18 sur la MO de l'UCAMM DC94. 217

Figure 7-7. Image MEB de la partie Top (Droite) et Bottom (Gauche) d'une cellule diamant (#6) contenant un fragment écrasé de la particule DC06-09-84. La particule a été écrasée pour pouvoir réaliser des spectres IR en transmission au synchrotron SOLEIL (Collaboration IAS-CSNSM). Les deux fragments (ayant chacun adhéré sur une face de la cellule diamant) sont complémentaires (les grandissements sont différents). La particule contient une phase minérale hydratée (un phyllosilicate) ainsi que des sulfures de fer (parties claires). 218

Figure 8-1. Spectre EDX du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_top). 219

Figure 8-2. Spectre EDX du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_bottom). 219

Figure 8-3. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si et S du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_top). 220

Figure 8-4. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si et S du fragment de DC19 écrasé sur la cellule diamant (#15_bottom). 220

Figure 8-5. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe d'un fragment de DC18 sur la cellule diamant (#2). 221

Figure 8-6. Spectre EDX d'un fragment de DC18 sur la cellule diamant (#2). 221

Figure 8-7. Spectres EDX des trois fragments de DC18 (DC18A, DC18B et DC18C) écrasés sur la lame d'or (LO_DC18). 222

Figure 8-8. Image BSE de la section polie (SP) d'un fragment de DC45 (utilisée par E. Dobrică au MET). 223

Figure 8-9. Spectre EDX fait en 2010 par E. Dobrică sur cette section polie d'un fragment de DC45. 223

Figure 8-10. Images en SE (à gauche) et BSE (à droite) du fragment de la particule DC43 monté sur la cellule diamant (#12_bottom). 224

Figure 8-11. Spectre EDX du fragment de DC43 écrasé sur la cellule diamant (#12_bottom). 224

Figure 8-12. Image SE en haut à gauche et cartes EDX de O, Mg, Si, S et Fe du fragment de DC43 écrasé sur la cellule diamant (#12_bottom). 224

Figure 8-13. Images en SE (à gauche) et BSE (à droite) du fragment de la particule DC649 monté sur la cellule diamant (#13_bottom). 225

Figure 8-14. Spectres EDX du fragment de DC649 écrasé sur la cellule diamant (#13_bottom). La raie K du Fer est peu intense, mais on distingue sa raie L. Des analyses complémentaires (IR,…) sont nécessaires pour vérifier que cette particule est bien une UCAMM. 225

Figure 8-15. À gauche, images C_2 du projet ^{15}N en rouge et du projet D en vert de la zone #1 superposées avant le recalage. À droite, images C_2 du projet ^{15}N et du projet D de la zone #1 superposées après le recalage (les couleurs se confondent). 230

Figure 8-16. À gauche, image C_2 du projet ^{15}N de la zone #1. À droite, image MEB de la zone #1 recalée sur l'image C_2 du projet ^{15}N en utilisant une transformation bilinéaire. 230

Figure 8-17. Image somme de l'espèce H (en c/s) à gauche et image du rapport D/H à droite, avec la ROI sélectionnée (cadre blanc), sur une zone de DonH8. Les images ont été traitées avec L'IMAGE. Les images sont lissées (5 par 5 pixels). 233

Figure 8-18. Résultats obtenus en Janvier 2012 (en haut) et en Avril 2012 (en bas) sur DonH8, Kero III, IOM Orgueil et IOM GRO95502. Tous les points de la Table 8-4 sont représentés. Les barres d'erreur sont de la taille des points. 235

Figure 8-19. En haut : courbe de l'IMF du rapport D^-/H^- obtenue sur 3 échantillons standards naturels : une anthracite (DonH8), un kérogène de type III (IFP166286) et de l'IOM d'Orgueil. Ces mesures ont été effectuées à l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012. Le point en rouge représente la mesure globale effectuée en Janvier 2012 sur le fragment DC94 (voir chapitre 5), la valeur vraie associée est celle déduite dans la partie 5.5. En bas : courbe de l'IMF du rapport D^-/H^- obtenue sur 2 échantillons standards naturels : un kérogène de type III et de l'IOM d'Orgueil. Ces mesures ont été effectuées à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012. 236

Figure 8-20. Courbe de l'IMF du rapport $^{12}C^{15}N^-/^{12}C^{14}N^-$ obtenue sur 3 échantillons standards naturels : une anthracite (DonH8), un kérogène de type III (IFP166286) et de l'IOM d'Orgueil. Ces mesures ont été effectuées à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012. 237

Figure 8-21. Courbe de l'IMF du rapport $C^{14}N^-/C_2^-$ obtenue sur 3 échantillons standards naturels : DonH8, Kero et IOM Orgueil. Ces mesures ont été effectuées au MNHN en Avril 2012. 238

Figure 8-22. Images directes des ions H^-, $^{13}C^-$, $^{18}O^-$ et $^{30}Si^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012 sur quatre zones du fragment DC94..... 239

Figure 8-23. Les images directes des ions $^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$ et $^{12}C^{14}N^-$ acquises à l'IMPMC-MNHN en Avril 2012 sur onze zones du fragment DC94..... 240

Table des Tables

Table 1-1. Caractéristiques physiques de différentes phases du milieu interstellaire. Voir (Godard 2011) et Table 1.1 dans (Tielens 2005)....5

Table 1-2. Liste des pluies de météores. Table extraite de (Lewis 2004). 24

Table 1-3. Collections de micrométéorites. Table extraite de (Taylor et al. 2001). 25

Table 1-4. Compositions isotopiques de l'hydrogène dans différents réservoirs du système solaire et de la galaxie. D'après (Robert et al. 2000), (Engrand et al. 1999), (Duprat et al. 2010), (Dobrică 2011) et (Bockelée-Morvan et al. 2015)....31

Table 1-5. Compositions isotopiques de l'azote dans différents réservoirs du système solaire et de la galaxie. D'après (Bockelée-Morvan et al. 2015). 32

Table 2-1. Tableau récapitulatif des préparations effectuées sur les fragments de pré-analyse des onze UCAMMs identifiées à ce jour. Les tailles initiales des particules sont indiquées, ainsi que le nombre total de fragments de chaque particule. 43

Table 2-2. Tableau récapitulatif des différentes préparations et analyses effectuées sur les onze UCAMMs identifiées. Les tailles initiales des particules sont indiquées. *particule perdue lors du polissage. UM pour ultra-microtome. [a](Duprat et al. 2010), [b](Dobrică et al. 2012), [c](Dartois et al. 2013), [d]isotopes de l'oxygène dans les GEMS (non publié). 43

Table 2-3. Rapports élémentaires semi-quantitatifs obtenus à partir des spectres EDX sur les fragments DC94, DC65, DC18, DC41, DC19 et DC119. LO pour Lame d'Or et cell pour cellule diamant....65

Table 2-4. Tableau récapitulatif des teneurs (en wt% et at%) en C, N, O et Si moyennées sur chaque fragment (DC65, DC94, DC18 et DC41). 66

Table 2-5. Tableau récapitulatif des rapports (en at) N/C, O/C et Si/C moyennés sur chaque fragment (DC65, DC94, DC18 et DC41). Les incertitudes sur ces moyennes sont données en 2σ. 66

Table 3-1. Les différentes largeurs de fente ExS en fonction du trolley ou détecteur utilisé. Hormis la languette d'origine pour le détecteur fixe (Det#5), les autres ont été usinées sur mesure (financement ANR OGRESSE). 78

Table 3-2. Écarts entre les raies $^{12}C^{13}CH$ et $^{12}C_2D$, entre les raies $^{12}C^{13}CH$ et $^{12}C_2H_2$ et entre les raies $^{12}C_2D$ et $^{12}C_2H_2$ en volts et valeurs ΔM/M et M/ ΔM associées. 107

Table 3-3. Largeurs en volts et en unités de masse relative (δM/M) et (M/ δM) de la fente ExS et de la raie à 10%, 1% et 0.1% du pied. 108

Table 3-4. Conditions de primaires et secondaires pour comparer les mesures en D^-/H^- à basse résolution en masse (LMR) effectuées au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012 et en C_2D^-/C_2H^- à haute résolution en masse (HMR) effectuées au NanoSIMS du LMI de l'Institut Curie en Juillet 2013. Données obtenues sur les échantillons DonH8, PS-8 et DC94 (voir chapitres 4 et 5). 109

Table 4-1. Composition des quatre films de polystyrène (PS) préparés et leurs rapports $(D/H)_{vrai}$ associés avec les incertitudes ($\sigma_{(D/H)}$ à 1σ) déduites des valeurs sur les échantillons PS-1 et PS-D (voir le texte Partie 4.1.4 pour les détails). Err-rel est l'erreur relative du rapport $(D/H)_{vrai}$. $m(C_8H_8)$ et $m(C_8H_6D_2)$ sont les masses respectives des poudres de polystyrène non-deutéré et deutéré utilisées dans les différents mélanges. f est le rapport de $(D/H)_{vrai}$ de l'échantillon comparé avec la valeur SMOW (1.5576×10^{-4}) (Lecluse & Robert 1994). 113

Table 4-2. Les polymères de polystyrène utilisés pour préparer les échantillons standards de PS. L'indice de polydispersivité (PDI, Polydispersity Index) correspond au rapport Mw/Mn, où Mn est le nombre de masse molaire moyen et Mw est le poids de masse moléculaire moyen. 113

Table 4-3. Configuration instrumentale pour les analyses sur les échantillons de PS et DonH8, avec la multi-collection des ions CH^-, CD^- (or C_2^-), C_2H^- and C_2D^- en utilisant le même champ magnétique (B = 1359 G). 117

Table 4-4. Tableau rappelant les différentes incertitudes relatives définies dans la Partie 4.1.6 en moyenne sur les 6 acquisitions sur l'échantillon PS-D. 123

Table 4-5. Tableau récapitulatif des données acquises sur les échantillons de PS et sur DonH8. Dans ce tableau, sont reportés le nombre d'acquisitions m, le nombre de trames n pour chaque acquisition, ainsi que le nombre total de coups en (CH^-, C_2H^-) H_T, le nombre total de coups en (CD^-, C_2D^-) D_T, le rapport isotopique moyen $\overline{R}$ avec l'écart-type expérimental s, et la précision expérimentale $s/\overline{R}$ (1σ), pour les deux rapports CD^-/CH^- et C_2D^-/C_2H^-. 127

Table 4-6. Les rapports CD/CH et C_2D/C_2H mesurés sur chaque échantillon. Les rapports sont moyennés sur une série de m acquisitions sur des zones d'analyse différentes. Les incertitudes $\sigma_{\langle\overline{R}\rangle}$ ainsi que les précisions externes P_{ext} sur chaque échantillon sont reportées en 2σ. 128

Table 4-7. Conditions d'acquisition des mesures réalisées au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN en Janvier et Avril 2012, puis en Janvier 2015. 130

Table 4-8. Résultats des différentes expériences menées au NanoSIMS de l'IMPMC-MNHN en Janvier 2012, Avril 2012 et Juillet 2015, en utilisant les ions monoatomiques H^- et D^-. Les valeurs ($D^-/H-$)mes reportées correspondent aux valeurs moyennes sur les acquisitions conservées. 131

Table 4-9. Données obtenues en Octobre 2012 et en Juillet 2013 sur DonH8 : courants $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$ (en c/s), rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés et incertitude associée, et IMF. 133

Table 4-10. Données obtenues en Juillet 2013 sur DonH8 : rapports $^{13}C^-/^{12}C^-$ et $^{12}C^{13}CH^-/^{12}C_2CH^-$. Nombre de trames n=240. 134

Table 4-11. Echantillons utilisés pour les calibrations : PEI, PAN, PS-D et PS-1, avec les valeurs H/C et N/C qui leur sont associées à partir de leur formule chimique. 136

Table 4-12. Conditions d'analyses pour la session NanoSIMS réalisée en Mars 2015. 138

Table 4-13. Données obtenues en Mars 2015 sur deux zones de PAN et trois zones de PEI : courants C_2^- et $C^{14}N^-$ (en coups, cp), rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ mesurés et IMF calculés. 141

Table 4-14. Données obtenues en moyenne sur DonH8 et en moyenne sur l'UCAMM94 : rapports N/C mesurés par une technique indépendante, rapports CN^-/C_2^- mesurés au NanoSIMS en Juillet 2013 et IMF calculés. 142

Table 4-15. Données obtenues en Mars 2015 sur deux zones de PAN, trois zones de PEI, une zone de PS-D et deux zones de PS-1 : courants CH^- et C_2^- (en coups), rapports CH^-/C_2^- mesurés et IMF calculées. 143

Table 5-1. Récapitulatif des différentes sessions de mesures NanoSIMS réalisées à l'IMPMC-MNHN (Paris) et au Laboratoire de Microscopie Ionique (LMI) de l'institut Curie (Orsay). 146

Table 5-2. Configurations instrumentales pour les analyses sur les fragments DC65 et DC94, avec la multi-collection des ions (H^-, D^- ; $^{13}C^-$, $^{18}O^-$, $^{30}Si^-$: $Projet_{Jan2012}$ D), la multi-collection des ions (H^-, D^- : $Projet_{Avr2012}$ D et la multi-collection des ions (CH^-, $^{16}O^-$, C_2^-, $C^{14}N^-$, $C^{15}N^-$: $Projet_{Avr2012}$ ^{15}N). Champ magnétique utilisé pour le $Projet_{Avr2012}$ ^{15}N : B = 1247 G. (EA, pour *Electron Affinity*). 147

Table 5-3. Conditions d'acquisition des données pour les trois sessions réalisées à l'IMPMC-MNHN en 2012 sur le fragment DC94 (Janvier 2012 et Avril 2012) et le fragment DC65 (Avril 2012). En Janvier 2012, deux valeurs successives de champ magnétique sont utilisées pour chaque trame. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est ouverte et l'Egun est off. 148

Table 5-4. Configurations instrumentales pour les analyses sur le fragment DC94, avec la multi-collection des ions ($^{12}C^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$: $Projet_{Oct12}$ ^{15}N), la multi-collection des ions ($^{12}OH^-$, $^{12}OD^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C_2D^-$: $Projet_{Oct12}$ D) et la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{16}O^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$: $Projet_{Oct12}$ E). Le champ magnétique est le même pour les trois projets (B = 1354 G). 149

Table 5-5. Conditions de mesures pour les trois projets réalisés au LMI de l'Institut Curie en Octobre 2012. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est à 15 eV et l'Egun est off. 149

Table 5-6. Configurations instrumentales pour les analyses sur l'échantillon DC94, avec la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C_2D^-$: $Projet_{Juil13}$ D), la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C^{14}N^-$, $^{12}C^{15}N^-$: $Projet_{Juil13}$ ^{15}N), la multi-collection des ions ($^{12}C^-$, $^{13}C^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{13}CH^-$: $Projet_{Juil13}$ ^{13}C), et la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$, $^{12}C^{14}N^-$) : $Projet_{Juil13}$ E. Le champ magnétique est le même pour les quatre projets (B = 1359 G). 151

Table 5-7. Conditions de mesures pour les quatre projets réalisés à l'Institut Curie d'Orsay en Juillet 2013. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est à 15 eV et l'Egun est off. 151

Table 5-8. Configuration instrumentale pour les analyses sur l'échantillon DC94, avec la multi-collection des ions ($^{12}CH^-$, $^{12}C_2^-$, $^{12}C_2H^-$ et $^{12}C^{14}N^-$: $Projet_{Mar15}$ E). 153

Table 5-9. Conditions de mesures pour le $Projet_{Mar15}$ E réalisé au LMI de l'Institut Curie d'Orsay en Mars 2015. Le temps mort est de 44 ns, la fente en énergie (EnS) est à 15 eV et l'Egun est off. 153

Table 5-10. Résultats obtenus sur différentes zones des deux fragments DC94 et DC65 : nombre de trames n, courants H^- et D^- (en c/s) moyennés sur les ROIs sélectionnées, rapports D^-/H^- mesurés et incertitude associée, valeurs D/H corrigées du fractionnement instrumental et incertitude associée. 159

Table 5-11. Résultats obtenus sur les six zones du fragment DC94 : nombre de trames n, courants C_2H^- et C_2D^- (en c/s) (moyenne sur les n trames), rapports C_2D^-/C_2H^- mesurés (moyenne sur les n trames) et incertitudes associées (écart-type/racine(n)), rapports D/H corrigés du fractionnement instrumental et incertitudes associées, et valeurs δD et incertitudes associées. Les données sur les zones #2, #4 et #6 ont été acquises en Octobre 2012 et les données sur les zones #1, #3 et #5 ont été acquises en Juillet 2013. L'acquisition en gris ne sera pas utilisée dans la suite. 161

Table 5-12. Valeurs moyennes et valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de la distribution, obtenues à partir des distributions sur le rapport D/H pour chaque zone du grain. 162

Table 5-13. Résultats obtenus sur différentes zones des deux fragments DC94 et DC65 : nombre de trames n, courants H^- et D^- (en cps/s), rapports D^-/H^- mesurés et Er-D^-/H^-. Données traitées avec L'IMAGE..... 165

Table 5-14. Résultats obtenus sur les six zones du fragment DC94 : nombre de trames n, courants $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$ (en c/s) (moyenne sur les n trames), rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés (moyenne sur les n trames) et incertitudes associées (écart-type/racine(n)), rapports $^{15}N/^{14}N$ corrigés du fractionnement instrumental et incertitudes associées, et valeurs $\delta^{15}N$ et incertitudes associées. Les données sur les zones #2 et #3 ont été acquises en Octobre 2012 et les données sur les zones #1, #4, #5 et #6 ont été acquises en Juillet 2013. Les acquisitions en gris ne seront pas utilisées dans la suite. 167

Table 5-15. Valeurs moyennes et valeurs à 10% et 90% de l'intégrale de la distribution, obtenues à partir des distributions sur le rapport $^{15}N/^{14}N$ pour chaque zone du grain. 168

Table 5-16. Résultats obtenus sur différentes zones des deux fragments DC94 et DC65 : nombre de trames n, courants C_2^- et $C^{14}N^-$ (en c/s), rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ mesurés, incertitude sur les rapports mesurés (Er-$C^{14}N^-/C_2^-$), et rapports N/C corrigés du fractionnement isotopique et incertitudes associées. Données traitées avec L'IMAGE. 170

Table 5-17. Résultats obtenus sur différentes zones du fragment DC94 : nombre de trames n, courants CH^-, C_2^- et CN^- (en c/s) (moyenne sur les n trames), rapports C_2^-/CH^- et CN^-/C_2^- mesurés (moyenne sur les n trames) et incertitudes associées (écart-type/racine(n)), rapports C/H et N/C corrigés du fractionnement instrumental et incertitudes associées. Données acquises en Juillet 2013. Données traitées avec ImageJ. ROI = contour géométrique du grain zone par zone. 172

Table 5-18. Valeurs moyennes et 10%-90% associées aux distributions présentées en Figure 5-33. 175

Table 5-19. Valeurs moyennes corrigées et valeurs à 10% et 90% calculées à partir des distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C obtenues sur une ROI représentative du « Hot Main » et une ROI représentative du « Cold Main » 177

Table 5-20. Moyennes corrigées et valeurs 10%-90% calculées à partir des distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C obtenues sur une ROI représentative de l'OM-plate. 178

Table 5-21. Moyennes corrigées et valeurs 10%-90% calculées à partir des distributions des rapports D/H, $^{15}N/^{14}N$, C/H et N/C obtenues pour chaque OM : OM1, OM2, OM3 et OM4. 180

Table 5-22. Résultats obtenus sur la zone #5 du fragment DC94 : nombre de pixels dans la ROI sélectionnées N, nombre de trames n, courants $^{12}C^-$ et $^{13}C^-$ (en coups), rapport $^{13}C^-/^{12}C^-$ mesuré et Er- $^{13}C^-/^{12}C^-$, rapport $^{13}C/^{12}C$ corrigés et $\delta^{13}C$ associé. Le nombre de trames est 240. Ces données ont été traitées avec ImageJ. 185

Table 6-1. Teneurs en C, N, O et Si des quatre UCAMMs étudiées (DC65, DC94, DC18 et DC41), en pourcentage massique (wt%) et en pourcentage atomique (at%), obtenues à la microsonde électronique. 187

Table 6-2. Rapports élémentaires N/C, O/C et Si/C des UCAMMs étudiées (en at). Les rapports obtenus à la microsonde électronique tiennent compte des mesures effectuées sur les quatre UCAMMs (DC65, DC94, DC18 et DC41). Le rapport N/C obtenu au NanoSIMS et le rapport Si/C obtenu en IR tiennent compte des mesures effectuées sur les deux UCAMMs (DC65 et DC94). Le rapport C/H obtenu au NanoSIMS tient compte des mesures effectuées sur une UCAMM (DC94). Le rapport O/C* comprend l'oxygène provenant des minéraux inclus dans la matière organique, et l'oxygène potentiellement présent dans la matière organique. 187

Table 6-3. Rapports isotopiques moyens en D/H, $^{15}N/^{14}N$ et $^{13}C/^{12}C$ et valeurs en delta associées obtenus au NanoSIMS du LMI-Institut Curie (Orsay) sur l'UCAMM DC94 (voir chapitre 5). 187

Table 6-4. Compositions élémentaires (en at%) des quatre groupes (A, B, C et D) des particules de la poussière de Halley identifiés. Table 2 extraite de (Jessberger et al. 1988). 195

Table 6-5. Rapports O/C, N/C, Si/C et Si/O calculés à partir de la Table 6-4 pour les quatre groupes A, B, C et D. 195

Table 8-1. Résultats en at% obtenus à la microsonde électronique sur les quatre fragments des UCAMMs DC65, DC94, DC18 et DC41. 226

Table 8-2. Composition chimique des standards utilisés pour les analyses à la microsonde électronique. 227

Table 8-3. Données obtenues en Octobre 2012 sur DonH8 : courants C_2H^- et C_2D^- (en c/s), rapports C_2D^-/C_2H^- et incertitude associée, et IMF. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE. 233

Table 8-4. Résultats obtenus en Janvier 2012 et en Avril 2012 sur DonH8, Kero III, IOM Orgueil et IOM GRO95502. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE. Les points rejetés sont indiqués en gris. 234

Table 8-5. Données obtenues en Avril 2012 sur DonH8, Kero III et IOM Orgueil : nombre de plans, courants $C^{14}N^-$ et $C^{15}N^-$, rapports $C^{15}N^-/C^{14}N^-$ mesurés et incertitude associée, et IMF. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE. 237

Table 8-6. Données obtenues en Avril 2012 sur DonH8, Kero III et IOM Orgueil : nombre de plans, courants C_2^- et $C^{14}N^-$, rapports $C^{14}N^-/C_2^-$ mesurés et incertitude associée, et IMF. Ces données ont été traitées avec L'IMAGE. 238

Références

Aikawa, Y., G. J. van Zadelhoff, E. F. van Dishoeck and E. Herbst (2002). "Warm molecular layers in protoplanetary disks." *Astronomy and Astrophysics* **386**: 622-632.

Aikawa, Y., V. Wakelam, F. Hersant, R. T. Garrod and E. Herbst (2012). "From Prestellar to Protostellar Cores. II. Time Dependence and Deuterium Fractionation." *The Astrophysical Journal* **760**: 40.

Aikawa, Y., V. Wakelam, N. Sakai, R. T. Garrod, E. Herbst, S. Yamamoto and S. Sanford (2008). Molecular evolution in star-forming cores: From prestellar cores to protostellar cores. *IAU Symposium*. S. Kwok. **251:** 129-136.

Aléon, J. (2010). "Multiple origins of nitrogen isotopic anomalies in meteorites and comets." *ApJ* **722**: 1342-1351.

Aleon, J., C. Engrand, F. Robert and M. Chaussidon (2001). "Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **65**: 4399-4412.

Aléon, J. and F. Robert (2004). "Interstellar chemistry recorded by nitrogen isotopes in Solar System organic matter." *Icarus* **167**: 424-430.

Aleon, J., F. Robert, M. Chaussidon and B. Marty (2003). "Nitrogen isotopic composition of macromolecular organic matter in interplanetary dust particles." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **67**: 3773-3783.

Alexander, C. M. O. D., R. Bowden, M. L. Fogel, K. T. Howard, C. D. K. Herd and L. R. Nittler (2012). "The provenances of asteroids, and their contributions to the volatile inventories of the terrestrial planets." *Science* **337**(6095): 721-723.

Alexander, C. M. O. D., M. Fogel, H. Yabuta and G. D. Cody (2007). "The origin and evolution of chondrites recorded in the elemental and isotopic compositions of their macromolecular organic matter." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **71**(17): 4380-4403.

Alexander, C. M. O. D., S. D. Newsome, M. L. Fogel, L. R. Nittler, H. Busemann and G. D. Cody (2010). "Deuterium enrichments in chondritic macromolecular material—Implications for the origin and evolution of organics, water and asteroids." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 4417-4437.

Altwegg, K., H. Balsiger, A. Bar-Nun, J. J. Berthelier, A. Bieler, P. Bochsler, . . . P. Wurz (2015). "67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio." *Science* **347**(6220).

Anders, E. and N. Grevesse (1989). "Abundances of the elements - Meteoritic and solar." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **53**: 197-214.

Armitage, P. J. (2010). *Astrophysics of Planet Formation*.

Arpigny, C., E. Jehin, J. Manfroid, D. Hutsemékers, R. Schulz, J. A. Stüwe, . . . I. Ilyin (2003). "Anomalous Nitrogen Isotope Ratio in Comets." *Science* **301**: 1522-1525.

Augé, B., E. Dartois, P. Boduch, A. Domaracka, H. Rothard, R. Brunetto, . . . R. Martinez (2015). Irradiation of nitrogen rich ices by swift heavy ions, clues to the origin of ultracarbonaceous micrometeorites. *Swift Heavy Ions in Matter*. Darmstadt.

Bardin, N., J. Duprat, C. Engrand, G. Slodzian, D. Baklouti, E. Dartois, . . . J. L. Guerquin-Kern (2015). D/H and 15N/14N Isotopic Ratios in Organic Matter of Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites. *Meteoritics Planet. Sci.* **50 Suppl.:** #5275.

Bardin, N., J. Duprat, G. Slodzian, T. D. Wu, D. Baklouti, E. Dartois, . . . J. L. Guerquin-Kern (2015). "Hydrogen isotopic fractionation in secondary ion mass spectrometryusing polyatomic ions." *International Journal of Mass Spectrometry* **xxx**: xxx-xxx.

Bardin, N., G. Slodzian, T.-D. Wu, D. Baklouti, E. Dartois, C. Engrand, . . . J. Duprat (2014). D/H Measurements in Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites Using Polyatomic Ions with SIMS. *Lunar and Planetary Science Conference*. **45:** 2647.

Bibring, J. P., M. G. G. T. Taylor, C. Alexander, U. Auster, J. Biele, A. E. Finzi, . . . I. Wright (2015). "Philae's First Days on the Comet." *Science* **349**(6247): 493-493.

Bieler, A., K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, J. J. Berthelier, P. Bochsler, . . . P. Wurz (2015). "Abundant molecular oxygen in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko." *Nature* **526**(7575): 678-681.

Bland, P. A. (2005). "The impact rate on Earth." *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A* **363**: 2793-2810.

Bland, P. A., T. B. Smith, A. J. T. Jull, F. J. Berry, A. W. R. Bevan, S. Couldt and C. T. Pillinger (1996). "The flux of meteorites to the Earth over the last 50,000 years." *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **283**: 551-565.

Bockelée-Morvan, D., N. Biver, E. Jehin, A. L. Cochran, H. Wiesemeyer, J. Manfroid, . . . J. M. Zucconi (2008). "Large excess of heavy nitrogen in both hydrogen cyanide and cyanogen from comet 17P/Holmes." *Astrophysical Journal* **679**: L49-L52.

Bockelée-Morvan, D., N. Biver, B. Swinyard, M. de Val-Borro, J. Crovisier, P. Hartogh, . . . H. Walker (2012). "Herschel measurements of the D/H and $^{16}O/^{18}O$ ratios in water in the Oort-cloud comet C/2009 P1 (Garradd)." *Astronomy and Astrophysics* **544**: L15.

Bockelée-Morvan, D., U. Calmonte, S. Charnley, J. Duprat, C. Engrand, A. Gicquel, . . . E. Wirström (2015). "Cometary Isotopic Measurements." *Space Science Reviews*: 1-37.

Bockelée-Morvan, D., D. Gautier, F. Hersant, J. M. Huré and F. Robert (2002). "Turbulent radial mixing in the solar nebula as the source of crystalline silicates in comets." *Astronomy and Astrophysics* **384**: 1107-1118.

Bockelée-Morvan, D., D. Gautier, D. C. Lis, K. Young, J. Keene, T. Phillips, . . . A. Wootten (1998). "Deuterated water in Comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its implications for the origin of comets." *Icarus* **133**(1): 147-162.

Boice, D. C. and R. Wegmann (2007). "The Deep Space 1 encounter with comet 19P/Borrelly." *Advances in Space Research* **39**(3): 407-412.

Bonal, L., P. Hily-Blant, A. Faure and E. Quirico (2012). "Highly Variable 15N-Enrichments in Solar System Reflect Different Routes of Interstellar N Isotopic Fractionation." *Meteoritics and Planetary Science Supplement* **75**: 5226.

Bonal, L., G. Huss, A. N. Krot and K. Nagashima (2010). "Chondritic lithic clasts in the CB/CH-like meteorite Isheyevo: Fragments of previously unsampled parent bodies." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 2500-2522.

Bonal, L., G. R. Huss, A. N. Krot, K. Nagashima, H. A. Ishii and J. P. Bradley (2010). "Highly 15N-enriched chondritic clasts in the CB/CH-like meteorite Isheyevo." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 6590-6609.

Bonev, B. P., M. J. Mumma, E. L. Gibb, M. A. DiSanti, G. L. Villanueva, K. Magee-Sauer and R. S. Ellis (2009). "Comet c/2004 Q2 (Machholz): Parent Volatiles, a Search for Deuterated Methane, and Constraint on the CH4 Spin Temperature." *The Astrophysical Journal* **699**: 1563-1572.

Bradley, J. P. (2013). "How and where did GEMS form?" *Geochimica et Cosmochimica Acta* **107**(0): 336-340.

Bradley, J. P. and D. E. Brownlee (1991). "An interplanetary dust particle linked directly to type-CM meteorites and an asteroidal origin." *Science* **251**(4993): 549-552.

Briani, G., M. Gounelle, Y. Marrocchi, S. Mostefaoui, H. Leroux, E. Quirico and A. Meibom (2009). "Pristine extraterrestrial material with unprecedented nitrogen isotopic variation." *Proceedings of the National Academy of Sciences* **106**(26): 10522-10527.

Briani, G., M. Gounelle, Y. Marrocchi, S. Mostefaoui, H. Leroux, E. Quirico and A. Meibom (2009). "Pristine extraterrestrial material with unprecedented nitrogen isotopic variation." *Proceedings of the National Academy of Science* **106**: 10522-10527.

Brown, M. E., A. J. Burgasser and W. C. Fraser (2011). "The surface composition of large Kuiper Belt Object 2007 OR10." *The Astrophysical Journal Letters* **738**(2): L26.

Brown, P. D. and T. J. Millar (1989). "Models of the gas-grain interaction - Deuterium chemistry." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **237**: 661-671.

Brown, R. H., D. S. Lauretta, B. Schmidt and J. Moores (2012). "Experimental and theoretical simulations of ice sublimation with implications for the chemical, isotopic, and physical evolution of icy objects." *Planetary and Space Science* **60**(1): 166-180.

Brownlee, D. (2014). "The Stardust mission: analyzing samples from the edge of the solar system." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* **42**: 179-205.

Brownlee, D., P. Tsou, J. Aléon, C. M. O. D. Alexander, T. Araki, S. Bajt, . . . M. Zolensky (2006). "Comet 81P/Wild 2 under a microscope." *Science* **314**: 1711-1716.

Brownlee, D. E., D. A. Tomandl and E. Olszewski (1977). "Interplanetary dust - A new source of extraterrestrial material for laboratory studies." *Lunar and Planetary Science Conference Proceedings* **8**: 149-160.

Brunetto, R., J. Borg, E. Dartois, F. J. M. Rietmeijer, F. Grossemy, C. Sandt, . . . F. Jamme (2011). "Mid-IR, Far-IR, Raman micro-spectroscopy, and FESEM-EDX study of IDP L2021C5: Clues to its origin." *Icarus* **212**(2): 896-910.

Busemann, H., A. N. Nguyen, G. D. Cody, P. Hoppe, A. L. D. Kilcoyne, R. M. Stroud, . . . L. R. Nittler (2009). "Ultra-primitive interplanetary dust particles from the comet 26P/Grigg-Skjellerup dust stream collection." *Earth and Planetary Science Letters* **288**: 44-57.

Busemann, H., A. F. Young, C. M. O. D. Alexander, P. Hoppe, S. Mukhopadhyay and L. R. Nittler (2006). "Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites." *Science* **312**(5774): 727-730.

Capaccioni, F., A. Coradini, G. Filacchione, S. Erard, G. Arnold, P. Drossart, . . . A. Semery (2015). "The organic-rich surface of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko as seen by VIRTIS/Rosetta." *Science* **347**(6220).

Ceccarelli, C., P. Caselli, E. Herbst, A. G. G. M. Tielens and E. Caux (2007). *Extreme Deuteration and Hot Corinos: The Earliest Chemical Signatures of Low-Mass Star Formation*. Protostars and Planets V.

Ceccarelli, C. and C. Dominik (2005). "Deuterated H_3^+ in proto-planetary disks." *Astronomy and Astrophysics* **440**: 583-593.

Charnley, S. B. and S. D. Rodgers (2002). "The End of Interstellar Chemistry as the Origin of Nitrogen in Comets and Meteorites." *The Astrophysical Journal Letters* **569**: L133-L137.

Ciesla, F. J. (2007). "Outward transport of high-temperature materials around the midplane of the Solar Nebula." *Science* **318**: 613-.

Cooper, J. F., E. R. Christian, J. D. Richardson and C. Wang (2003). "Proton irradiation of centaur, Kuiper belt, and Oort cloud objects at plasma to cosmic ray energy." *Earth Moon and Planets* **92**: 261-277.

Crovisier, J., N. Biver, D. Bockelée-Morvan, J. Boissier, P. Colom and D. Lis (2009). "The Chemical Diversity of Comets: Synergies Between Space Exploration and Ground-based Radio Observations." *Earth, Moon, and Planets* **105**(2-4): 267-272.

Crovisier, J., D. Bockelée-Morvan, P. Colom, N. Biver, D. Despois, D. C. Lis and c. the Team for target-of-opportunity radio observations of (2004). "The composition of ices in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) from radio spectroscopy. Further results and upper limits on undetected species." *Astronomy and Astrophysics* **418**: 1141-1157.

Crovisier, J., T. Y. Brooke, K. Leech, D. Bockelée-Morvan, E. Lellouch, M. S. Hanner, . . . R. F. Knacke (2000). *The thermal infrared spectra of comets Hale-Bopp abd 103P/Hartley 2 observed with the infrared space observatory*. Thermal Emission Spectroscopy and Analysis of Dust, Disks, and Regoliths, Houston, Astronomical Society of the Pacific Conference Series.

Crovisier, J., K. Leech, D. Bockelée-Morvan, T. Y. Brooke, M. S. Hanner, B. Altieri, . . . E. Lellouch (1997). "The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the infrared space observatory at 2.9 astronomical units from the Sun." *Science* **275**: 1904-1907.

Dartois, E. (1998). *Les glaces interstellaires : interpretation par simulations en laboratoire des observations du satellite iso*, Paris VI.

Dartois, E., C. Engrand, R. Brunetto, J. Duprat, T. Pino, E. Quirico, . . . P. Dumas (2013). "UltraCarbonaceous Antarctic micrometeorites, probing the Solar System beyond the nitrogen snow-line." *Icarus* **224**(1): 243-252.

De Gregorio, B. T., R. M. Stroud, G. D. Cody, L. R. Nittler, A. L. David Kilcoyne and S. Wirick (2011). "Correlated microanalysis of cometary organic grains returned by Stardust." *Meteoritics & Planetary Science* **46**(9): 1376-1396.

De Gregorio, B. T., R. M. Stroud, L. R. Nittler, C. M. O. D. Alexander, A. L. D. Kilcoyne and T. J. Zega (2010). "Isotopic anomalies in organic nanoglobules from Comet 81P/Wild 2: Comparison to Murchison nanoglobules and isotopic anomalies induced in terrestrial organics by electron irradiation." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**: 4454-4470.

De Sanctis, M. C., F. Capaccioni, M. Ciarniello, G. Filacchione, M. Formisano, S. Mottola, . . . V. T. The (2015). "The diurnal cycle of water ice on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko." *Nature* **525**(7570): 500-503.

Decock, A., E. Jehin, P. Rousselot, D. Hutsemékers, J. Manfroid and D. Cordier (2014). *International Comet Workshop*.

DeMeo, F. E. and B. Carry (2014). "Solar System evolution from compositional mapping of the asteroid belt." *Nature* **505**(7485): 629-634.

Derenne, S., J. N. Rouzaud, C. Clinard, F. Robert, Y. Marrocchi, S. Derenne, . . . F. Robert (2005). "Size discontinuity between interstellar and chondritic aromatic structures: A high-resolution transmission electron microscopy study Interlayer trapping of noble gases in insoluble organic matter of primitive meteorites." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **69**: 3911-3917.

Dobrică, E. (2011). *Micrométéorites Concordia: des neiges Antarctiques aux glaces cométaires*, Université Paris Sud.

Dobrică, E., C. Engrand, J. Duprat, M. Gounelle, H. Leroux, E. Quirico and J. N. Rouzaud (2009). "Connection between micrometeorites and Wild 2 particles: From Antarctic snow to cometary ices." *MAPS* **44**: 1643-1661.

Dobrică, E., C. Engrand, H. Leroux, J. Duprat and M. Gounelle (2008). Classic and exotic particles in the 2006 Concordia Antarctic micrometeorite collection. *LPSC*. **XXXIX:** #1672 (CD-ROM).

Dobrică, E., C. Engrand, H. Leroux, J. N. Rouzaud and J. Duprat (2012). "Transmission electron microscopy of CONCORDIA ultracarbonaceous Antarctic micrometeorites (UCAMMs): mineralogical properties." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **76**: 68-82.

Donahue, T. M., J. H. Hoffman, R. R. Hodges and A. J. Watson (1982). "Venus was wet - A measurement of the ratio of deuterium to hydrogen." *Science* **216**: 630-633.

Dones, L., P. R. Weissman, H. F. Levison and M. Duncan (2004). Oort cloud formation and dynamics. *Comets II*: 153-174.

Duprat, J., E. Dobrica, C. Engrand, J. Aléon, Y. Marrocchi, S. Mostefaoui, . . . F. Robert (2010). "Extreme deuterium excesses in ultracarbonaceous micrometeorites from central Antarctic snow." *Science* **328**(5979): 742-745.

Duprat, J., C. Engrand, M. Maurette, M. Gounelle, C. Hammer and G. Kurat (2003). The CONCORDIA-collection : pristine contemporary micrometeorites from central Antarctica surface snow. *LPSC*. **XXXIV:** #1727 (CD-ROM).

Duprat, J., C. Engrand, M. Maurette, G. Kurat, M. Gounelle and C. Hammer (2007). "Micrometeorites from central Antarctic snow: The CONCORDIA collection." *ASR* **39**: 605-611.

Duprat, J., M. Maurette, C. Engrand, G. Matrajt, G. Immel, C. Hammer, . . . G. Kurat (2001). "An estimation of the contemporary micrometeorite flux obtained from surface snow samples collected in central Antarctica." *MAPS* **36 Suppl.**: A52.

Duprat, J. and V. Tatischeff (2007). "Energetic constraints on in situ production of short-lived radionuclei in the early Solar System." *Astrophysical Journal* **671**: L69-L72.

Eberhardt, P., M. Reber, D. Krankowsky and R. R. Hodges (1995). "The D/H and $^{18}O/^{16}O$ ratios in water from comet P/Halley." *AA* **302**: 301-316.

Encrenaz, T. (2008). "Water in the Solar System." *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* **46**: 57-87.

Engel, M. H. and S. A. Macko (1997). "Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite." *Nature* **389**: 265-268.

Engrand, C., K. Benzerara, H. Leroux, J. Duprat, E. Dartois, N. Bardin and L. Delauche (2015). Carbonaceous Phases and Mineralogy of Ultracarbonaceous Antarctic Micrometeorites Identified by C- and N-XANES/STXM and TEM. *Lunar and Planetary Science Conference*. **46:** 1902.

Engrand, C., E. Deloule, F. Robert, M. Maurette and G. Kurat (1999). "Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica : an ion microprobe study." *MAPS* **34**: 773-787.

Engrand, C., J. Duprat, M. Maurette and M. Gounelle (2007). Fe-Ni sulfides in Concordia Antarctic micrometeorites. *LPSC*. **XXXVIII:** #1668 (CD-ROM).

Engrand, C. and M. Maurette (1998). "Carbonaceous micrometeorites from Antarctica." *MAPS* **33**: 565-580.

Feuchtgruber, H., E. Lellouch, B. Bézard, T. Encrenaz, T. de Graauw and G. R. Davis (1999). "Detection of HD in the atmospheres of Uranus and Neptune: a new determination of the D/H ratio." *Astronomy and Astrophysics* **341**: L17-L21.

Floss, C., F. J. Stadermann, J. P. Bradley, Z. R. Dai, S. Bajt, G. Graham and A. S. Lea (2006). "Identification of isotopically primitive interplanetary dust particles: A NanoSIMS isotopic imaging study." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **70**(9): 2371-2399.

Floss, C., F. J. Stadermann, A. T. Kearsley, M. J. Burchell and W. J. Ong (2013). "The abundance of presolar grains in comet 81P/Wild 2." *The Astrophysical Journal* **763**(2): 140.

Flynn, G. J., P. Bleuet, J. Borg, J. P. Bradley, F. E. Brenker, S. Brennan, . . . M. E. Zolensky (2006). "Elemental compositions of comet 81P/Wild 2 samples collected by Stardust." *Science* **314**: 1731-1735.

Fomenkova, M. N., S. Chang and L. M. Mukhin (1994). "Carbonaceous components in the comet Halley dust." *GCA* **58**: 4503-4512.

Fomenkova, M. N., J. F. Kerridge, K. Marti and L. A. McFadden (1992). "Compositional trends in rock-forming elements of comet halley dust." *Science* **258**: 266-269.

Fouchet, T., P. G. J. Irwin, P. Parrish, S. B. Calcutt, F. W. Taylor, C. A. Nixon and T. Owen (2004). "Search for spatial variation in the jovian 15N/ 14N ratio from Cassini/CIRS observations." *Icarus* **172**: 50-58.

Fouchet, T., E. Lellouch, B. Bézard, T. Encrenaz, P. Drossart, H. Feuchtgruber and T. de Graauw (2000). "ISO-SWS Observations of Jupiter: Measurement of the Ammonia Tropospheric Profile and of the 15N/ 14N Isotopic Ratio." *Icarus* **143**: 223-243.

García, M. T., I. Gracia, G. Duque, A. de Lucas and J. F. Rodríguez (2009). "Study of the solubility and stability of polystyrene wastes in a dissolution recycling process." *Waste Management*: 1814-1818.

Gardinier, A., S. Derenne, F. Robert, F. Behar, C. Largeau and J. Maquet (2000). "Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites: quantitative study." *Earth and Planetary Science Letters* **184**(1): 9-21.

Geiss, J. and G. Gloeckler (1998). "Abundances of Deuterium and Helium-3 in the Protosolar Cloud." *Space Science Reviews* **84**: 239-250.

Geiss, J. and H. Reeves (1972). "Cosmic and Solar System Abundances of Deuterium and Helium-3." *Astronomy and Astrophysics* **18**: 126.

Geiss, J. and H. Reeves (1981). "Deuterium in the solar system." *Astronomy and Astrophysics* **93**: 189-199.

Genge, M. J., C. Engrand, M. Gounelle and S. Taylor (2008). "The classification of micrometeorites." *MAPS* **43**: 497-515.

Godard, M. (2011). *Les carbones amorphes hydrogénés : observations, synthèse et caractérisation en laboratoire de poussières interstellaires*, Université Paris Sud.

Goesmann, F., H. Rosenbauer, J. H. Bredehöft, M. Cabane, P. Ehrenfreund, T. Gautier, . . . S. Ulamec (2015). "Organic compounds on comet 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by COSAC mass spectrometry." *Science* **349**(6247).

Gounelle, M., M. Chaussidon, C. Engrand, J. Duprat and H. Leroux (2006). An ^{16}O CAI-like particle among Antarctic micrometeorites. *Meteoritics & Planetary Science*. **41 Suppl.:** A67.

Griffin, M. J., D. A. Naylor, G. R. Davis, P. A. R. Ade, P. G. Oldham, B. M. Swinyard, . . . A. Salama (1996). "First detection of the 56-μm rotational line of HD in Saturn's atmosphere." *Astronomy and Astrophysics* **315**: L389-L392.

Hanner, M. S. and M. E. Zolensky (2010). The mineralogy of cometary dust. *Astromineralogy*. T. Henning. Berlin-Heidelberg, Springer-Verlag**:** 203-226.

Hartogh, P., D. C. Lis, D. Bockelee-Morvan, M. de Val-Borro, N. Biver, M. Küppers, . . . G. A. Blake (2011). "Ocean-like water in the Jupiter-family comet 103P/Hartley 2." *Nature* **478**: 218-220.

Hayashi, C., D. Q. Lamb and D. N. Schramm (1981). Formation of the planets. *Fundamental Problems in the Theory of Stellar Evolution*. D. Sugimoto. **93:** 113-126.

Hayward, T. L., M. S. Hanner and Z. Sekanina (2000). "Thermal Infrared Imaging and Spectroscopy of Comet Hale-Bopp (C/1995 O1)." *The Astrophysical Journal* **538**: 428-455.

Hillenbrand, L. A. (2005) "Observational Constraints on Dust Disk Lifetimes: Implications for Planet Formation." *ArXiv Astrophysics e-prints*, 11083.

Hily-Blant, P., L. Bonal, A. Faure and E. Quirico (2013). "The 15N-enrichment in dark clouds and Solar System objects." *Icarus* **223**(1): 582-590.

Hutsemékers, D., J. Manfroid, E. Jehin, J.-M. Zucconi and C. Arpigny (2008). "The ^{16}OH/^{18}OH and OD/OH isotope ratios in comet C/2002 T7 (LINEAR)." *Astronomy and Astrophysics* **490**: L31-L34.

Ip, W.-H. and W. I. Axford (1985). "Estimates of galactic cosmic ray spectra at low energies." *Astronomy and Astrophysics* **149**: 7-10.

Ishii, H. A., J. P. Bradley, Z. R. Dai, M. Chi, A. T. Kearsley, M. J. Burchell, . . . F. Molster (2008). "Comparison of comet 81P/Wild 2 dust with interplanetary dust from comets." *Science* **319**: 447-450.

Jehin, E., D. Hutsemekers, J. Manfroid, A. Decock, M. Weiler, H. Kawakita, . . . P. Hartog (2011). A Multi-wavelength study with the ESO VLT of comet 103P/Hartley2 at the time of the EPOXI encounter. *EPSC-DPS Joint Meeting 2011***:** 1463.

Jessberger, E. K. (1999). "Rocky cometary particulates: their elemental, isotopic and mineralogical ingredients." *Space Science Reviews* **90**: 91-97.

Jessberger, E. K., A. Christoforidis and J. Kissel (1988). "Aspects of the major element composition of Halley's dust." *Nature* **332**: 691-695.

Jewitt, D., H. E. Matthews, T. Owen and R. Meier (1997). "Measurements of ^{12}C/^{13}C, ^{14}N/^{15}N and ^{32}S/ ^{34}S ratios in comet Hale-Bopp (C/1995 O1)." *Science* **278**: 90-93.

Kawakita, H. and H. Kobayashi (2009). "Formation Conditions of Icy Materials in Comet C/2004 Q2 (Machholz). II. Diagnostics Using Nuclear Spin Temperatures and Deuterium-to-Hydrogen Ratios in Cometary Molecules." *The Astrophysical Journal* **693**: 388-396.

Kawakita, H., J.-i. Watanabe, R. Furusho, T. Fuse and D. C. Boice (2005). "Nuclear Spin Temperature and Deuterium-to-Hydrogen Ratio of Methane in Comet C/2001 Q4 (NEAT)." *The Astrophysical Journal Letters* **623**: L49-L52.

Kawakita, H., J.-i. Watanabe, D. Kinoshita, M. Ishiguro and R. Nakamura (2003). "Saturated Hydrocarbons in Comet 153P/Ikeya-Zhang: Ethane, Methane, and Monodeuterio-Methane." *The Astrophysical Journal* **590**: 573-578.

Kebukawa, Y., C. M. O. D. Alexander and G. D. Cody (2011). "Compositional diversity in insoluble organic matter in type 1, 2 and 3 chondrites as detected by infrared spectroscopy." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **75**: 3530-3541.

Keller, L. P. and S. Messenger (2013). "On the origins of GEMS grains: A reply." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **107**: 341-344.

Keller, L. P., K. L. Thomas and D. S. McKay (1994). Carbon in primitive interplanetary dust particles. *Analysis of Interplanetary Dust, AIP Conf. Proc.* M. E. Zolensky, T. L. Wilson, F. J. M. Rietmeijer&G. J. Flynn. New York, Amer. Inst. Physics Press. **310:** 159-164.

Kemper, F., W. J. Vriend and A. G. G. M. Tielens (2005). "Erratum: ``The Absence of Crystalline Silicates in the Diffuse Interstellar Medium'' (ApJ, 609, 826 [2004])." *The Astrophysical Journal* **633**: 534-534.

Kerridge, J. F. (1985). "Carbon, hydrogen and nitrogen in carbonaceous chondrites: abundances and isotopic compositions in bulk samples." *GCA* **49**: 1707-1714.

Kerridge, J. F., S. Chang and R. Shipp (1987). "Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**: 2527-2540.

Kissel, J., D. E. Brownlee, K. Buchler, B. C. Clark, H. Fechtig, E. Grun, . . . H. A. Zook (1986). "Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations." *Nature* **321**: 336-337.

Kissel, J., R. Z. Sagdeev, J. L. Bertaux, V. N. Angarov, J. Audouze, J. E. Blamont, . . . B. V. Zubkov (1986). "Composition of comet Halley dust particles from VEGA observations." *Nature* **321**: 280-282.

Laurent, B., M. Roskosz, L. Remusat, F. Robert, H. Leroux, H. Vezin, . . . J.-M. Lefebvre (2015). "The deuterium/hydrogen distribution in chondritic organic matter attests to early ionizing irradiation." *Nature Communications* **6**: 8567.

Le Guillou, C., S. Bernard, A. Brearley and L. Remusat (2014). "Evolution of organic matter in Orgueil, Murchison and Renazzo during parent body aqueous alteration: In situ investigations." *GCA*.

Lecluse, C. and F. Robert (1994). "Hydrogen isotope exchange rates: origin of water in the inner solar system." *GCA* **58**: 2927-2939.

Lécuyer, C., G. P. and F. Robert (1998). "The hydrogen isotope composition of seawater and the global water cycle." *Chemical Geology* **145(3-4)**: 249-261.

Lee, T., F. H. Shu, H. Shang, A. E. Glassgold and K. E. Rehm (1998). "Protostellar cosmic rays and extinct radioactivities in meteorites." *APJ* **506**: 898-912.

Lellouch, E., T. Encrenaz, T. de Graauw, S. Schaeidt, H. Feuchtgruber, D. A. Beintema, . . . D. A. Naylor (1996). Determination of D/H Ratio on Jupiter from ISO/SWS Observations. *Bulletin of the American Astronomical Society*. **28:** 1148.

Lewis, J. S. (2004). *Physics and Chemistry of the Solar System*, Elsevier Academic Press.

Linsky, J. L., A. Brown, K. Gayley, A. Diplas, B. D. Savage, T. R. Ayres, . . . S. R. Heap (1993). "Goddard high-resolution spectrograph observations of the local interstellar medium and the deuterium/hydrogen ratio along the line of sight toward Capella." *The Astrophysical Journal* **402**: 694-709.

Lis, D. C., N. Biver, D. Bockelée-Morvan, P. Hartogh, E. A. Bergin, G. A. Blake, . . . S. Szutowicz (2013). "A HERSCHEL study of D/H in water in the Jupiter-family comet 45P/Honda-Mrkos-Pajdušáková and prospects for D/H measurements with CCAT." *The Astrophysical Journal Letters* **774**: L3.

Liu, Y., Y. Guan, Y. Zhang, G. R. Rossman, J. M. Eiler and L. A. Taylor (2012). "Direct measurement of hydroxyl in the lunar regolith and the origin of lunar surface water." *Nature Geosciences* **5(11)**: 779{782.

Love, S. G. and D. E. Brownlee (1993). "A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust." *Science* **262**: 550-553.

Mahaffy, P. R., T. M. Donahue, S. K. Atreya, T. C. Owen and H. B. Niemann (1998). "Galileo Probe Measurements of D/H and 3He/4He in Jupiter's Atmosphere." *Space Science Reviews* **84**: 251-263.

Manfroid, J., E. Jehin, D. Hutsemékers, A. Cochran, J.-M. Zucconi, C. Arpigny, . . . I. Ilyin (2009). "The CN isotopic ratios in comets." *Astronomy and Astrophysics* **503**: 613-624.

Marty, B., M. Chaussidon, R. C. Wiens, A. J. G. Jurewicz and D. S. Burnett (2011). "A 15N-poor isotopic composition for the Solar System as shown by Genesis solar wind samples." *Science* **332**(6037): 1533-1536.

Marty, B., G. Matrajt, L. Zimmermann, C. Engrand and J. Duprat (2002). "Nitrogen and noble gas isotopes in Antarctic micrometeorites." *LPSC* **XXXIII**: #1578 (CD-ROM).

Marty, B., L. Zimmermann, P. G. Burnard, R. Wieler, V. S. Heber, D. L. Burnett, . . . P. Bochsler (2010). "Nitrogen isotopes in the recent solar wind from the analysis of Genesis targets: Evidence for large scale isotope heterogeneity in the early solar system." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **74**(1): 340-355.

Mathew, K. J. and K. Marti (2001). "Early evolution of Martian volatiles: Nitrogen and noble gas components in ALH84001 and Chassigny." *Journal of Geophysical Research* **106**: 1401-1422.

Matrajt, G., S. Taylor, G. Flynn, D. E. Brownlee and D. Joswiak (2003). "A nuclear microprobe study of the distribution and concentration of carbon and nitrogen in Murchison and Tagish Lake meteorites, Antarctic micrometeorites, and IDPs: implications for astrobiology." *MAPS* **38**: 1585-1600.

Maurette, M., J. Duprat, C. Engrand, M. Gounelle, G. Kurat, G. Matrajt and A. Toppani (2000). "Accretion of neon, organics, CO_2, nitrogen and water from large interplanetary dust particles on the early Earth." *PSS* **48**: 1117-1137.

Maurette, M., C. Hammer, D. E. Brownlee, N. Reeh and H. H. Thomsen (1986). "Placers of cosmic dust in the blue ice lakes of Greenland." *Science* **233**: 869-872.

Maurette, M., C. Jéhano, E. Robin and C. Hammer (1987). "Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap." *Nature* **328**: 699-702.

Maurette, M., C. Olinger, M. Christophe, G. Kurat, M. Pourchet, F. Brandstätter and M. Bourot-Denise (1991). "A collection of diverse micrometeorites recovered from 100 tons of Antarctic blue ice." *Nature* **351**: 44-47.

McKeegan, K. D., J. Aléon, J. Bradley, D. Brownlee, H. Busemann, A. Butterworth, . . . E. Zinner (2006). "Isotopic compositions of cometary matter returned by Stardust." *Science* **314**: 1724-1728.

McKeegan, K. D. and L. A. Leshin (2001). "Stable Isotope Variations in Extraterrestrial Materials." *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* **43(1)**: 279-318.

Meibom, A., A. N. Krot, F. Robert, S. Mostefaoui, S. S. Russell, M. I. Petaev and M. Gounelle (2007). "Nitrogen and carbon isotopic composition of the Sun inferred from a high-temperature solar nebular condensate." *Astrophysical Journal* **656**: L33-L36.

Meier, R., T. C. Owen, D. C. Jewitt, H. E. Matthews, M. Senay, N. Biver, . . . D. Gautier (1998a). "Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp): Detection of DCN." *Science* **279**: 1707.

Meier, R., T. C. Owen, H. E. Matthews, D. C. Jewitt, D. Bockelee-Morvan, N. Biver, . . . D. Gautier (1998b). "A Determination of the HDO/H2O Ratio in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp)." *Science* **279**: 842.

Messaoudi, C., T. Boudier, C. O. S. Sorzano and S. Marco (2007). "Tomography software for 3D reconstruction in transmission electron microscopy." *BMC Bioinformatics* **8**: 288–297.

Messenger, S. (2000). "Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles." *Nature* **404**: 968-971.

Messenger, S. (2002). "Deuterium enrichments in interplanetary dust." *Planetary and Space Science* **50**: 1221-1225.

Millar, T. J., A. Bennett and E. Herbst (1989). "Deuterium fractionation in dense interstellar cloud." *ApJ* **340**: 906-920.

Mizuno, H. (1980). "Formation of the Giant Planets." *Progress of Theoretical Physics* **64**: 544-557.

Moore, M. H. and R. L. Hudson (2003). "Infrared study of ion-irradiated N_2-dominated ices relevant to Triton and Pluto: formation of HCN and HNC." *Icarus* **161**(2): 486-500.

Morbidelli, A., M. E. Brown and H. F. Levison (2003). "The Kuiper Belt and its Primordial Sculpting." *Earth Moon and Planets* **92**: 1-27.

Moskalenko, I. V. and A. W. Strong (2000). "Diffuse Galactic γ-rays: Constraining Cosmic-Ray Origin and Propagation." *Astrophysics and Space Science* **272**: 247-254.

Mottola, S., G. Arnold, H.-G. Grothues, R. Jaumann, H. Michaelis, G. Neukum, . . . B. Dolives (2015). "The structure of the regolith on 67P/Churyumov-Gerasimenko from ROLIS descent imaging." *Science* **349**(6247).

Nakamura, T., T. Noguchi, Y. Ozono, T. Osawa and K. Nagao (2005). Mineralogy of ultracarbonaceous large micrometeorites. *MAPS*. **40 Suppl.:** #5046.

Nakamura, T., T. Noguchi, A. Tsuchiyama, T. Ushikubo, N. T. Kita, J. W. Valley, . . . T. Nakano (2008). "Chondrule-like objects in short-period comet 81P/Wild 2." *Science* **321**(5896): 1664-1667.

Nesvorný, D., P. Jenniskens, H. F. Levison, W. F. Bottke, D. Vokrouhlicky and M. Gounelle (2010). "Cometary origin of the zodiacal cloud and carbonaceous micrometeorites. Implications for hot debris disks." *The Astrophysical Journal* **713**: 816-836.

Nittler, L. R. (2012). "L'IMAGE manual (Copyright)."

Noguchi, T., T. Nakamura and W. Nozaki (2002). "Mineralogy of phyllosilicate-rich micrometeorites and comparison with Tagish Lake and Sayama meteorites." *EPSL* **202**: 229-246.

Noguchi, T., N. Ohashi, S. Tsujimoto, T. Mitsunari, J. P. Bradley, T. Nakamura, . . . N. Imae (2015). "Cometary dust in Antarctic ice and snow: Past and present chondritic porous micrometeorites preserved on the Earth's surface." *Earth and Planetary Science Letters* **410**(0): 1-11.

Olinger, C. T., C. M. Hohenberg, M. Maurette and R. M. Walker (1989). "Noble gas measurements of extraterrestrial particles from Antarctic sediments." *Meteoritics* **24**: 312.

Olinger, C. T., M. Maurette, R. M. Walker and C. M. Hohenberg (1990). "Neon measurements of individual Greenland sediment particles : proof of an extraterrestrial origin and comparison with EDX and morphological analyses." *EPSL* **100**: 77-93.

Oort, J. H. (1950). "The structure of the cloud of comets surrounding the Solar System and a hypothesis concerning its origin." *Bulletin of the Astronomical Institutes of the Netherlands* **11**: 91-110.

Orthous-Daunay, F.-R., E. Quirico, P. Beck, O. Brissaud, E. Dartois, T. Pino and B. Schmitt (2013). "Mid-infrared study of the molecular structure variability of insoluble organic matter from primitive chondrites." *Icarus* **223**: 534-543.

Owen, T., P. R. Mahaffy, H. B. Niemann, S. Atreya and M. Wong (2001). "Protosolar nitrogen." *Astrophysical Journal* **553**: L77-L79.

Owen, T., J. P. Maillard, C. de Bergh and B. L. Lutz (1988). "Deuterium on Mars - The abundance of HDO and the value of D/H." *Science* **240**: 1767-1770.

Padovani, M., D. Galli and A. E. Glassgold (2009). "Cosmic-ray ionization of molecular clouds." *Astronomy and Astrophysics* **501**: 619-631.

Petit, J. R., J. Jouzel, M. Pourchet and L. Merlivat (1982). "A detailed study of snow accumulation and stable isotope content in Dome C (Antarctica)." *Journal of Geophysical Research* **87**: 4301-4308.

Piani, L. (2012). *Origine des elements volatils dans le systeme solaire : la matiere organique et les argiles des chondrites*, Museum National d'Histoire Naturelle.

Piani, L., L. Remusat and F. Robert (2012). "Determination of the H isotopic composition of individual components in fine-scale mixtures of organic matter and phyllosilicates with the NanoSIMS." *Anal. Chem.* **84**: 10199-10206.

Piani, L., F. Robert and L. Remusat (2015). "Micron-scale D/H heterogeneity in chondrite matrices: A signature of the pristine solar system water?" *Earth and Planetary Science Letters* **415**: 154-164.

Pizzarello, S., X. Feng, S. Epstein and J. R. Cronin (1994). "Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: ammonia, amines, amino acids, and polar hydrocarbons." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **58**: 5579-5587.

Pollack, J. B., O. Hubickyj, P. Bodenheimer, J. J. Lissauer, M. Podolak and Y. Greenzweig (1996). "Formation of the Giant Planets by Concurrent Accretion of Solids and Gas." *Icarus* **124**: 62-85.

Prasad, S. S. and S. P. Tarafdar (1983). "UV radiation field inside dense clouds - Its possible existence and chemical implications." *The Astrophysical Journal* **267**: 603-609.

Quirico, E., L. V. Moroz, P. Beck, B. Schmitt, G. Arnold, L. Bonal, . . . R. V. Team (2015). Composition of Comet 67P/Churymov-Gerasimenko Refractory Crust as Inferred from VIRTIS-M/Rosetta Spectro-Imager. *Lunar and Planetary Science Conference*. **46:** 2092.

Reipurth, B., E. R. D. Scott and B. Reipurth (2005). The Early Sun: Evolution and Dynamic Environment. *Chondrites and the Protoplanetary Disk*. A. N. Krot. **341:** 54.

Remusat, L. (2015). "Organics in primitive meteorites." *EMU Notes in Mineralogy* **15**(Chapter 8): 1-33.

Remusat, L., F. Palhol, F. Robert, S. Derenne and C. France-Lanord (2006). "Enrichment of deuterium in insoluble organic matter from primitive meteorites: A solar system origin?" *Earth and Planetary Science Letters* **243**: 15-25.

Rémusat, L. and L. Piani (2013). H and N Isotopes Distribution in Insoluble Organic Matter in Ordinary Chondrites: Constrains on Early Solar System Processes. *Lunar and Planetary Science Conference*. **44:** 1401.

Remusat, L., F. Robert, A. Meibom, S. Mostefaoui, O. Delpoux, L. Binet, . . . S. Derenne (2009). "Proto-planetary disk chemistry recorded by D-rich organic radicals in carbonaceous chondrites." *Astrophysical Journal* **698**: 2087-2092.

Robert, F. (2001). "Non-mass-dependent kinetic isotope effects : a numerical application to isotopic anomalies." *MAPS* **36 suppl.**: A174.

Robert, F. (2002). "Water and organic matter D/H ratio in the solar system: a record of an early irradiation of the nebula?" *Planetary and Space Science* **50**: 1227-1234.

Robert, F. (2003). "The D/H ratio in chondrites." *Space Science Reviews* **106**: 87-101.

Robert, F. (2006). Solar system Deuterium/Hydrogen ratio. *Meteorites and the Early Solar System II*. D. S. Lauretta&H. Y. McSween, Jr., The University of Arizona Press Tucson & Lunar and Planetary Institute Houston**:** 341-351.

Robert, F. and S. Epstein (1982). "The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites." *GCA* **46**: 81-95.

Robert, F., D. Gautier and B. Dubrulle (2000). "The solar system D/H ratio : observations and theories." *SSR* **92**: 201-224.

Robert, F., M. Javoy, J. Halbout, B. Dimon and L. Merlivat (1987). "Hydrogen isotope abundances in the solar system; Part I, Unequilibrated chondrites." *GCA* **51**: 1787-1805.

Rodgers, S. D. and S. B. Charnley (2008). "Nitrogen Isotopic Fractionation of Interstellar Nitriles." *The Astrophysical Journal* **689**: 1448-1455.

Rodgers, S. D. and S. B. Charnley (2008). "Nitrogen superfractionation in dense cloud cores." *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* **385**: L48-L52.

Rousselot, P., O. Pirali, E. Jehin, M. Vervloet, D. Hutsemékers, J. Manfroid, . . . O. Mousis (2014). "Toward a Unique Nitrogen Isotopic Ratio in Cometary Ices." *The Astrophysical Journal Letters* **780**: L17.

Rubin, M., K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, J.-J. Berthelier, A. Bieler, . . . P. Wurz (2015). "Molecular nitrogen in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko indicates a low formation temperature." *Science* **348**(6231): 232-235.

Ryter, C., H. Reeves, E. Gradsztajn and J. Audouze (1970). "The Energetics of L Nuclei Formation in Stellar Atmospheres and its Relevance to X Ray Astronomy." *Astronomy and Astrophysics* **8**: 389.

Saal, A. E., E. H. Hauri, J. A. Van Orman and M. J. Rutherford (2013). "Hydrogen isotopes in Lunar volcanic glasses and melt inclusions reveal a carbonaceous chondrite heritage." *Science* **340**(6138): 1317-1320.

Sandford, S. A., J. Aléon, C. M. O. D. Alexander, T. Araki, S. Bajt, G. A. Baratta, . . . M. E. Zolensky (2006). "Organics captured from comet 81P/Wild 2 by the Stardust spacecraft." *Science* **314**: 1720-1724.

Sangely, L. (2004). *Développement de l'analyse in situ de la composition isotopique du carbone organique par sonde ionique : apports à l'étude de l'origine des bitumes associés aux gisements d'uranium de l'Athabasca (Canada) et du Witwatersrand (Afrique du sud)* Thesis, Institut National Polytechnique de Lorraine.

Schneider, C. A., W. S. Rasband and K. W. Eliceiri (2012). "NIH image to ImageJ: 25 years of image analysis." *Nat Methods* **9**: 671–675.

Schramm, D. N. (1998). "Big Bang Nucleosynthesis and the Density of Baryons in the Universe." *Space Science Reviews* **84**: 3-14.

Schulz, R., M. Hilchenbach, Y. Langevin, J. Kissel, J. Silen, C. Briois, . . . B. Zaprudin (2015). "Comet 67P/Churyumov-Gerasimenko sheds dust coat accumulated over the past four years." *Nature* **518**(7538): 216-218.

Shinnaka, Y., H. Kawakita, H. Kobayashi, M. Nagashima and D. C. Boice (2014). "14NH2/15NH2 Ratio in Comet C/2012 S1 (ISON) Observed during its Outburst in 2013 November." *The Astrophysical Journal Letters* **782**: L16.

Shu, F. H., H. Shang and T. Lee (1996). "Toward an astrophysical theory of chondrites." *Science* **271**: 1545-1552.

Shu, F. H., S. Shang, M. Gounelle, A. E. Glassgold and T. Lee (2001). "The origin of chondrules and refractory inclusions in chondritic meteorites." *ApJ* **548**: 1029-1050.

Slodzian, G., B. Daigne, F. Girard and F. Hillion (1991). *A high resolution scanning ion microscope with parallel detection of secondary ions*. SIMS VIII, Chicester, Wiley.

Slodzian, G., T.-D. Wu, N. Bardin, J. Duprat, C. Engrand and J.-L. Guerquin-Kern (2014). "Simultaneous Hydrogen and Heavier Element Isotopic Ratio Images with a Scanning Submicron Ion Probe and Mass Resolved Polyatomic Ions." *Microscopy and Microanalysis* **20**(02): 577-581.

Strong, A. W. and I. V. Moskalenko (1999). "The GALPROP program for cosmic-ray propagation: new developments." *International Cosmic Ray Conference* **4**: 255-258.

Tartèse, R., M. Anand, J. J. Barnes, N. A. Starkey, I. A. Franchi and Y. Sano (2013). "The abundance, distribution, and isotopic composition of Hydrogen in the Moon as revealed by basaltic lunar samples: Implications for the volatile inventory of the Moon." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **122**: 58-74.

Taylor, M. G. G. T., C. Alexander, N. Altobelli, M. Fulle, M. Fulchignoni, E. Grün and P. Weissman (2015). "Rosetta begins its Comet Tale." *Science* **347**(6220): 387.

Taylor, S., J. H. Lever and J. Govoni (2001). "A second collection of micrometeorites from the South Pole Water Well." *LPSC* **XXXII**: #1914 (CD-ROM).

Thomas, K. L., G. E. Blanford, L. P. Keller, W. Klöck and D. McKay (1993). "Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles." *GCA* **57**: 1551-1566.

Thomen, A. (2012). *Développement instrumental de la mesure de l'hydrogène, du carbone et de l'azote à la nanosims : applications à l'origine des volatils en cosmochimie*.

Thomen, A. and F. Robert (2011). "Scale-Dependent Methods for Nitrogen Elemental Quantification in Insoluble Organic Matter by Imaging with the NanoSIMS." *Meteoritics and Planetary Science Supplement* **74**: 5095.

Thomen, A., F. Robert and L. Remusat (2014). "Determination of the nitrogen abundance in organic materials by NanoSIMS quantitative imaging." *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*

Tielens, A. G. G. M. (2005). *The Physics and Chemistry of the Interstellar Medium*.

Toppani, A. and G. Libourel (2001). "Conditions of atmospheric entry of micrometeorites." *LPSC* **XXXII**: #1520 (CD-ROM).

van Dishoeck, E. F. (2014). "Astrochemistry of dust, ice and gas: introduction and overview." *Faraday Discussions* **168**: 9.

Villanueva, G. L., M. J. Mumma, B. P. Bonev, M. A. Di Santi, E. L. Gibb, H. Böhnhardt and M. Lippi (2009). "A sensitive search for deuterated water in comet 8P/Tuttle." *The Astrophysical Journal* **690**: L5-L9.

Walsh, K. J., A. Morbidelli, S. N. Raymond, D. P. O'Brien and A. M. Mandell (2011). "A low mass for Mars from Jupiter/'s early gas-driven migration." *Nature* **475**(7355): 206-209.

Watson, W. D. (1974). "Ion-Molecule Reactions, Molecule Formation, and Hydrogen-Isotope Exchange in Dense Interstellar Clouds." *The Astrophysical Journal* **188**: 35-42.

Weaver, H. A., M. F. A'Hearn, C. Arpigny, M. R. Combi, P. D. Feldman, G.-P. Tozzi, . . . M. C. Festou (2008). "Atomic Deuterium Emission and the D/H Ratio in Comets." *LPI Contributions* **1405**: 8216.

Williams, P., K. M. Stika, J. A. Davies and T. E. Jackman (1983). "Quantitative SIMS analysis of hydrogenated amorphous silicon using superimposed deuterium implant standards." *Nuclear Instruments and Methods* **218**: 299-302.

Wooden, D. H. (2008). "Cometary refractory grains: interstellar and nebular sources." *SSR* **138**: 75-108.

Wright, I. P., S. Sheridan, S. J. Barber, G. H. Morgan, D. J. Andrews and A. D. Morse (2015). "CHO-bearing organic compounds at the surface of 67P/Churyumov-Gerasimenko revealed by Ptolemy." *Science* **349**(6247).

Wyckoff, S., M. Kleine, B. A. Peterson, P. A. Wehinger and L. M. Ziurys (2000). "Carbon Isotope Abundances in Comets." *The Astrophysical Journal* **535**: 991-999.

Yabuta, H., S. Itoh, T. Noguchi, N. Sakamoto, M. Hashiguchi, K. Abe, . . . H. Nagahara (2012a). Finding of nitrogen-rich organic material in Antarctic ultracarbonaceous micrometeorite. *LPSC*. **43:** #2239.

Yabuta, H., S. Itoh, T. Noguchi, N. Sakamoto, M. Hashiguchi, K. Abe, . . . H. Nagahara (2012b). Coexisting nitrogen-rich and poor organic materials in ultracarbonaceous Antarctic micrometeorite. *Meteoritics and Planetary Science Supplement*. **75:** #5196.

Ziurys, L. M., C. Savage, M. A. Brewster, A. J. Apponi, T. C. Pesch and S. Wyckoff (1999). "Cyanide Chemistry in Comet Hale-Bopp (C/1995 O1)." *The Astrophysical Journal Letters* **527**: L67-L71.

Zolensky, M. E., T. J. Zega, H. Yano, S. Wirick, A. J. Westphal, M. K. Weisberg, . . . R. Bastien (2006). "Mineralogy and petrology of comet 81P/Wild 2 nucleus samples." *Science* **314**: 1735-1739.