



HAL
open science

Définition d'une collection de minéraux de référence afin de développer et de calibrer une méthode de datation in-situ adaptée à la surface de Mars

Fanny Cattani

► To cite this version:

Fanny Cattani. Définition d'une collection de minéraux de référence afin de développer et de calibrer une méthode de datation in-situ adaptée à la surface de Mars. Instrumentation et méthodes pour l'astrophysique [astro-ph.IM]. Université Paris Saclay (COmUE), 2018. Français. NNT : 2018SACLS002 . tel-01725426

HAL Id: tel-01725426

<https://theses.hal.science/tel-01725426>

Submitted on 7 Mar 2018

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.

Définition d'une collection de minéraux de référence afin de développer et de calibrer une méthode de datation *in-situ* adaptée à la surface de Mars

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay,
préparée à l'Université Paris Sud

École doctorale n°579 sciences mécaniques et énergétiques,
matériaux et géosciences (SMEMAG)
Spécialité de doctorat : Terre solide : géodynamique des
enveloppes supérieures, paléobiosphère

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 19 janvier 2018, par

Mme Fanny Cattani

Composition du jury :

Eric Chassefière Directeur de recherche (Université Paris Sud GEOPS)	Président
Pierre-Yves Gillot Professeur (Université Paris Sud GEOPS)	Directeur de thèse
Violaine Sautter Directrice de recherche (IMPMC)	Rapporteur
Daniele Pinti Professeur (Université du Québec à Montréal)	Rapporteur
Jean-Baptiste Sirven Ingénieur de recherche (CEA Saclay)	Examineur
Pierre-Yves Meslin Maître de conférences (IRAP Toulouse)	Examineur
Francis Rocard Astrophysicien, thématicien (CNES Paris)	Examineur
Anthony Hildenbrand Chargé de recherche (Université Paris Sud GEOPS)	Co-directeur de thèse
Xavier Quidelleur Professeur (Université Paris Sud GEOPS - Co-directeur)	Invité
Frederic Courtade Ingénieur (CNES Toulouse)	Invité

Remerciements

La réalisation d'une thèse est le fruit d'un travail de longue haleine durant lequel interviennent de nombreuses personnes que je voudrais ici remercier, car chacune d'entre elles aura contribué à sa manière à la réalisation de ce manuscrit de thèse.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Un grand merci à *Violaine Sautter* et *Daniele Pinti* pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit de thèse. Merci également à *Jean-Baptiste Sirven* et *Pierre-Yves Meslin* pour leurs connaissances dans le domaine de la LIBS, mais également pour leurs remarques constructives sur mon travail durant la soutenance. Un grand merci également à *Eric Chassefière* et *Francis Rocard* pour leurs commentaires pertinents et leur apport lors de la soutenance.

Un grand merci à mon directeur *Pierre-Yves Gillot* ainsi qu'à mes deux co-directeurs *Anthony Hildenbrand* et *Xavier Quidelleur* sans qui cette thèse n'aurait pas été ce qu'elle est. Merci pour le temps que vous m'avez accordé, pour nos nombreuses discussions, mais également les multiples questions auxquelles vous avez pris le temps de répondre. Grâce à vous j'ai appris énormément sur le cheminement d'un travail de recherche.

Ce travail est le fruit de la collaboration entre l'Université Paris-Sud et le CNES, intitulée « Définition d'une collection de minéraux de référence afin de développer et de calibrer une méthode de datation in-situ adaptée à la surface de Mars ». Je remercie ici le CNES pour sa participation au financement du développement instrumental de cette thèse. J'ai eu la chance de bénéficier de l'aide de *Frederic Courtade* au cours de ces trois ans, qui m'a soutenu et aidé dans la compréhension des différents problèmes analytiques engendrés par mon sujet, en particulier en me présentant *Lellouchi Djemel* et *Kiryukhina Kateryna*, qui ont largement contribué à la définition de paramètres clés de mon étude grâce à l'utilisation du profilomètre et du MEB.

Je remercie également l'équipe ChemCam, en particulier *Olivier Gasnault* et *Sylvestre Maurice*, qui m'ont donné la possibilité de participer aux opérations martiennes et qui m'ont permis de rencontrer *Barbarra Cohen*. Une pensée particulière pour *Agnès Cousin*, merci pour l'intérêt que tu as porté à mon travail, pour ta relecture et tes conseils intéressants qui m'ont permis de mieux comprendre mon instrument de datation.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres de l'Université Paris Sud qui m'ont accueilli, guidé, aidé et supporté durant ses 3 années. En particulier *Valérie Godard* (GEOPS) sans qui l'étude des échantillons aurait été difficile ; *Claude Lanoe* (GEOPS) sans qui l'optimisation de la ligne KArMars n'aurait été possible ; *Cyril Drag* et *Pascal Pariset* (Laboratoire Aimé Cotton) qui m'ont permis de mieux comprendre et d'améliorer la partie optique de mon instrument de datation ; enfin *Claire Boukari* (GEOPS) qui m'a apporté une aide inestimable pour le développement de KArMars, un énorme merci pour tout le soutien

que tu m'as apporté tout au long de ma thèse, tu m'auras aidé à relativiser les problèmes, et tu m'auras encouragé dans les moments difficiles.

Une pensée particulière aux membres de l'équipe planéto, *Frederic Schmidt, François Costard* et *Sylvain Bouley*, avec qui j'ai passé des moments mémorables au LPSC et à l'AGU. A *Aurélie Noret* qui permet de maintenir une ambiance agréable au sein du laboratoire GEOPS grâce à ses pauses gâteau (une idée succulente provenant de wonder woman version labo). Enfin à *Carlos Pallares*, mon voisin mexicain qui n'a jamais cessé de croire en moi, merci pour tous tes conseils avisés, mais surtout, merci pour ton soutien indispensable.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance aux membres du laboratoire Magmas et Volcans de l'université de Clermont Ferrand. C'est grâce aux membres de ce laboratoire que j'ai pris goût à la recherche, en particulier lors de mes 2 années de master encadrées par *Kenneth Koga* et *Christian Nicollet (à jamais mon mentor)*. Durant mes 3 ans de thèse, les membres du LMV m'ont à nouveau accueilli pour effectuer des analyses microsonde, ce qui fut important pour qualifier précisément mes échantillons, ainsi je remercie chaleureusement *Jean-Luc Devidal* pour la mise à disposition de la microsonde.

Je tiens bien évidemment à remercier tous les doctorants/post-doctorants/ATER qui m'ont accompagné durant toutes ces années et parmi eux *Ludo, Tony, Lucile (le bureau du bonheur <3), Simon (la cochonne), Guillaume (el coco, ce fut court mais intense), Aurore, Morgane, Ronan, Rémi (les anciens toujours présents), Kelly, Anthony, Inès (les planéto. trop rigolos), Rémy, Joseph (les doctoriales ça rapproche), Claire, Maxime, Maxence, Stéphane (les petits jeunes, la relève est assurée), Floriane (floumiche, la princesse du 504, la zumba c'est quand tu veux)*, etc. Sans oublier mes loulous de Clermont dont *Mélodie-neige, Baptiste, Léa, Constance* et *Camille (8 ans d'amour indéfectible)*, etc. Et Enfin, merci à mes Neversois préférés et tout particulièrement mon *Zazou* et mon *Paulu*.

Le temps passé avec vous aura été et sera un véritable bonheur merci les mecs, j'vous aime !

Un merci très spécial à *Quentin (le barbu de ma vie)*. Merci d'avoir été présent, patient et réconfortant durant ces 3 années. Sans toi rien n'aurait été possible. A jamais à toi, à jamais à moi, à jamais à nous.

Enfin le plus grand merci revient à ma famille dont le soutien n'a jamais fléchi et m'aura permis d'arriver jusque-là. *Maman, papa*, merci d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir poussé si loin. Je vous dois tout et j'espère vous rendre fier aujourd'hui.

Résumé

Cette thèse s'articule selon deux grands axes, le développement et l'amélioration d'une méthode de datation absolue *in-situ* basée sur la désintégration du ^{40}K en ^{40}Ar d'une part, et l'application de cette méthode à la datation de roches analogues aux basaltes martiens afin de réaliser une calibration précise de l'instrument dédié à une exploration extra-terrestre d'autre part.

La détermination d'âges absolus est nécessaire pour vérifier et contraindre la chronologie relative actuellement disponible, basée sur la densité de cratères d'impact reconnus à la surface des corps planétaires de notre Système solaire. Dans ce but, un programme de recherche CNES-CNRS permet de développer un prototype au laboratoire GEOPS (*Devismes et al., 2016 ; Gillot et al., 2009*), KArMars. Cette installation est basée sur l'ablation laser permettant la vaporisation d'un volume reproductible de roche ou de minéral. Un spectromètre optique (basé sur la technique de Laser Induced Breakdown Spectroscopy : la LIBS) permet d'obtenir la composition chimique, et en particulier la teneur en potassium, de la matière ablatée et un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) permet, lui, de mesurer la quantité d'argon libérée lors de l'ablation. La détermination de l'âge est possible lorsque l'on connaît parfaitement la masse d'échantillon à partir de laquelle l'Ar a été extrait, ayant déterminé par LIBS la teneur en K du minéral ciblé.

La première partie de ce travail a été consacrée au développement de l'instrument et à la définition des différents paramètres permettant l'amélioration de la précision et de la sensibilité de la méthode. L'originalité de cet instrument de datation réside dans la mesure directe du potassium et de l'argon simultanément sur la même fraction d'échantillon. En effet, en permettant une mesure directe du K et de l'Ar, ce système permet de travailler simultanément sur la même fraction de roche, ce qui diffère d'une datation classique utilisant

2 fractions de roche distinctes pour obtenir un âge (*Gillot et al., 2006*). Ce procédé garantit, au cours d'une mesure, des conditions analytiques identiques pour chacun des éléments mesurés et l'obtention d'un âge K-Ar au terme de l'analyse. Ce prototype expérimental présente des avantages conséquents, en comparaison des systèmes classiques, qui demandent une lourde préparation des échantillons (séparation des phases minérales par liqueur dense et/ou tri magnétique) et la mesure séparée du potassium et de l'argon radiogénique (nécessitant des fractions importantes d'échantillons homogènes afin d'obtenir des âges K-Ar précis).

La seconde partie de cette thèse a consisté à développer et à qualifier une collection d'échantillons de référence afin de calibrer les différentes parties de notre instrument de datation *in-situ* par le potassium-argon. Actuellement les standards utilisés pour la datation K-Ar ne peuvent être appliqués pour la calibration d'un appareillage visant à dater d'autres corps telluriques du Système solaire. En effet, les standards appartenant au précambrien (4540 à 541 Ma), âge supposé de la surface des autres corps planétaire (Lune, *Hiesinger, 2003* ; Mars *Hartmann and Neukum, 2001*; Mercure *Neukum et al., 2001b*), sont inexistantes. Cependant, il existe une collection de roches totalement caractérisées, l'International Space Analogue Rockstore (*Bost et al., 2013*) au CNRS d'Orléans, qui est utilisée pour tester et calibrer les instruments de vol des missions spatiales. Malheureusement, ces standards ne sont absolument pas adaptés à la datation K-Ar (absence de potassium dans leur structure ou d'âge Quaternaire de 2,6 Ma à aujourd'hui).

Définir et comprendre les réponses instrumentales afin d'optimiser les conditions analytiques nécessite de travailler sur des analogues terrestres, des roches massives représentatives des échantillons visés par la méthode. Ainsi, à partir des données de la littérature, d'analyses de chimie totale et de mesures d'âges par les techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ classiques, une collection de roches de référence a été sélectionnée. Ces échantillons

présentent des teneurs en K allant de 0,15 à 11%. L'objectif est d'étalonner le spectromètre optique sur différents matériaux géologiques avec des teneurs en potassium proche de celles rencontrées sur Mars (~ 0,4% ; *Boynton et al., 2007*) et d'évaluer les limites de détection et de quantification à partir de valeurs extrêmes. Tous ces échantillons de référence présentent un âge K-Ar supérieur à 260 Ma. Par conséquent, leur teneur en atomes d'argon radiogénique par gramme se situe dans la gamme des basaltes martiens (de l'ordre de 1 Ga pour 0,4% de K). De plus, la masse ablatée, quantité indispensable pour la définition d'un âge K-Ar, est estimée par la mesure d'Ar extrait d'un minéral dont la quantité d'argon radiogénique par gramme est connue. Cette estimation est ensuite comparée à la masse estimée à partir du volume mesuré par la technique de profilométrie (profilage 3D sans contact). Cela permet la définition d'une base de données en fonction du temps d'ablation et du type de phase minérale ablatée. 12 échantillons (minéraux et mésostases de roches volcaniques) ont ainsi été sélectionnés, préparés et analysés de manière répétée par les différentes techniques classiques.

Des expérimentations systématiques sur ces échantillons de référence ont été menées afin d'adapter les conditions analytiques avec pour objectif de vérifier l'applicabilité de la méthode à la surface de Mars. Les résultats obtenus montrent que les instruments (LIBS et QMS) conviennent aux analyses *in-situ* de datation K-Ar. De plus, ces expérimentations ont permis de définir une corrélation entre la masse ablatée de plagioclases et le temps d'ablation. Afin de valider cette corrélation, des mesures ont été menées « en aveugle » sur des basaltes microlitiques provenant des Trapps de Viluy, similaire aux basaltes composant la surface de Mars. Les résultats préliminaires valident cette corrélation avec une incertitude inférieure à 15% sur les âges K-Ar obtenus. En effet, un âge de 401 ± 43 Ma a été calculé pour l'échantillon TL18, préalablement daté à 381 ± 5 Ma (*Ricci et al., 2013*).

Table des matières

I	Introduction/Préambule	5
II	Histoires martiennes.....	11
II-A.	Comment dater Mars ?.....	12
A.1.	Principe de la datation par le comptage de densité de cratères.....	12
A.2.	Modèles d'âge Lunaires	13
A.3.	Limites pour une application martienne et nécessité de contraindre les âges relatifs.....	15
II-B.	Résumé de l'histoire martienne basée sur les données de son exploration	23
B.1.	La conquête de Mars	23
B.2.	L'échelle des temps sur Mars	33
II-C.	Datation de la surface martienne par des méthodes <i>in-situ</i>.....	37
C.1.	Projets de datation <i>in-situ</i> basés sur la technique conventionnelle K-Ar	38
C.2.	Projets de datation <i>in-situ</i> basés sur les autres techniques utilisant l'argon	51
C.3.	Projets de datation <i>in-situ</i> basés sur d'autres géo-chronomètres	55
III	Méthodologie et développement de la méthode <i>KArMars</i>	59
III-A.	Principe de la méthode K-Ar.....	60
A.1.	Présentation générale.....	60
A.2.	Le couple K-Ar	62
A.3.	Equation d'âge K-Ar	64
A.4.	Limites du chronomètre K-Ar	65
4.1.	Constantes d'âge	65
4.2.	Diffusion et réouverture	65
4.3.	Lessivage.....	67
4.4.	Contaminations.....	68
A.5.	Application à Mars	69
5.1.	Phases minérales porteuses de potassium sur Mars.....	69
5.2.	Stabilité relative des systèmes cristallins martiens	73
5.3.	Lessivage du potassium par des fluides aqueux et/ou acides	76
5.4.	Contamination mantellique et/ou atmosphérique sur Mars	78
5.5.	Ajustement du protocole de datation K-Ar sur Mars.....	80
5.5.1.	Test préliminaire réalisé à la surface de Mars	80
5.5.2.	Choix pour réaliser une datation optimale à la surface de Mars.....	81
5.5.3.	Processus analytique pour une application K-Ar optimale sur Mars.....	82
III-B.	Développement d'une collection de roches de référence.....	85
B.1.	Choix des échantillons	85
1.1.	Intérêt d'un développement d'échantillons de référence	85
1.2.	Stratégie d'échantillonnage	86
1.3.	Données de la littérature des échantillons choisis	87
B.2.	Pétrographie et chimie des échantillons de référence	90
2.1.	Principe de la microsonde et de l'ICP-OES	91
2.2.	Résultats obtenus sur les monocristaux	93
2.2.1.	Biotite 15-yates-1-bio.....	93
2.2.2.	Muscovite 15-limou-1-musc	94

2.2.3.	Orthoses 107AE, 107AT et 107AD1.....	96
2.3.	Résultats obtenus sur les roches massives.....	99
2.3.1.	Amphibolite AMP3.8.....	99
2.3.2.	Basaltes VIL6, VIL13, TO35, 30-01, TL18 et TL19.....	103
2.4.	Bilan.....	108
B.3.	Application des techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ pour définir l'âge et la teneur en $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ des échantillons de référence.....	111
3.1.	Introduction.....	111
3.2.	Préparation des échantillons.....	113
3.3.	Les techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	114
3.3.1.	La technique K-Ar Cassinot-Gillot.....	114
3.3.2.	La technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	120
3.4.	Résultats et discussion sur les données K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	127
3.5.	Conclusion.....	131
III-C.	Développement du prototype de datation <i>in-situ</i>.....	135
C.1.	Description des différents composants du prototype.....	135
C.2.	Principe et calibration de la technique LIBS.....	137
2.1.	Principe.....	137
2.2.	Caractéristiques instrumentales utilisées dans cette étude.....	141
2.2.1.	Le laser.....	141
2.2.2.	Focalisation du laser.....	145
2.2.3.	Système de collecte du signal.....	147
2.2.4.	Le spectromètre optique.....	149
2.2.5.	Conditions de la chambre d'ablation des échantillons.....	151
2.3.	Développement nouveau et adaptation de la partie optique.....	152
2.3.1.	Nouvel hublot.....	153
2.3.2.	Miroir diélectrique et contrôle de la puissance laser.....	154
2.3.3.	Lentille focale.....	156
2.3.4.	Position de la fibre optique.....	157
2.3.5.	Observations des échantillons et du plasma.....	157
2.4.	Calibration LIBS.....	158
2.4.1.	Choix des raies d'émission.....	158
2.4.2.	Acquisition et traitement des données.....	162
2.4.3.	Normalisation des spectres.....	164
2.4.4.	Optimisation des paramètres d'acquisition.....	167
2.4.5.	Construction des courbes de calibration.....	175
2.4.6.	Bilan des calibrations.....	182
2.5.	Résultats obtenus.....	184
2.5.1.	Tests de précision et de justesse.....	184
2.5.2.	Limites de détection et de quantification.....	187
2.6.	Bilan.....	189
C.3.	Principe et calibration du QMS.....	193
3.1.	Principe.....	193
3.2.	Conditions instrumentales pour cette étude.....	195
3.3.	Définition des doses pour la calibration des signaux collectés.....	201
3.3.1.	Mesures volumétriques.....	201
3.3.2.	Comparaison à des standards internationaux.....	203
3.3.3.	Application de la dose calibrée.....	208
3.4.	Mesure de l'argon (Keithley 6415).....	209
3.5.	Evolution du signal lorsque le QMS est en mode statique.....	210

3.6.	Linéarité de la réponse du SEM	212
3.7.	Reproductibilité et limite d'acquisition du QMS.....	215
3.8.	Correction de contamination atmosphérique	217
3.9.	Bilan	218
C.4.	Détermination de la masse ablatée	221
4.1.	Introduction	221
4.2.	Observations par profilomètre et MEB	221
4.2.1.	Principe du profilomètre et du MEB	221
4.2.2.	Résultats selon pression dans la chambre lors de l'ablation.....	226
4.2.3.	Comparaison des résultats selon les paramètres d'ablation.....	227
4.3.	Limites des mesures par profilométrie	228
4.3.1.	Difficulté d'obtenir une acquisition optimale par profilométrie.....	228
4.3.2.	Difficulté de définir le volume ablaté.....	229
4.3.3.	Incertitude difficile à estimer	231
4.4.	Comparaison données obtenues par profilométrie et celles acquises par le QMS.....	231
C.5.	Procédure de mesure d'un âge par KArMars	235
IV	Synthèse et application de la procédure de datation <i>in-situ</i> développée	241
IV-A.	Résumé et introduction à l'application	242
IV-B.	Applications et synthèse: « <i>in-situ</i> K-Ar dating on Mars: calibration and application method using a spot-by-spot ablation coupled with LIBS-QMS system ».....	245
	Abstract.....	246
B.1.	Introduction.....	247
B.2.	Scientific background.....	248
2.1.	Martian chronology from crater counting	248
2.2.	<i>In-situ</i> K-Ar dating of Mars surface	250
2.2.1.	Principle and applicability	250
2.2.2.	Previous attempts	251
B.3.	Methods.....	254
3.1.	New instrument development and calibration	254
3.1.1.	UV laser ablation and LIBS method	255
3.1.2.	Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)	257
3.1.3.	Ablated mass	262
3.2.	Development of new reference materials	262
3.2.1.	Analogy to Martian samples.....	263
3.2.2.	Total chemistry (stoichiometry and composition).....	265
3.2.3.	New K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages for separated minerals	266
B.4.	Results.....	267
4.1.	Whole-rock geochemistry of our new reference materials	267
4.2.	K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of our new reference materials	270
4.3.	K-Ar measurements with our instrument for <i>in-situ</i> dating.....	273
4.3.1.	LIBS K data.....	273
4.3.2.	QMS Ar data	276
4.3.3.	Ablated mass determination	278
4.3.4.	K-Ar ages: KArMars checking.....	281
4.3.5.	K-Ar ages: KArMars application	283
B.5.	Discussion	286
5.1.	K data: Comparison between LIBS and other methods.....	286
5.2.	Comparison between KArMars measurement and conventional K-Ar on mineral separates..	288

5.3.	Comparison with other instruments dedicated to <i>in-situ</i> dating	290
5.4.	Further developments	292
B.6.	Conclusions	293
	References	295
V	<i>Bilan et perspectives</i>	303
V-A.	Travaux réalisés	304
V-B.	Apports de la méthode KArMars	307
B.1.	Fiabilité des mesures	307
B.2.	Comparaison avec les travaux publiés et en cours développant une datation in-situ K-Ar	310
V-C.	Prospectives	312
C.1.	Projet KArMars embarqué ?	312
C.2.	Développements futurs.....	314
VI	<i>Bibliographie</i>	317
VII	<i>Table des figures</i>	337
VIII	<i>Table des tableaux</i>	345

I Introduction/Préambule

La Terre est une planète qui a conservé une chaleur interne élevée qui favorise des mouvements convectifs dans ses sphères internes et des échanges avec les sphères externes. Cette activité développe une tectonique crustale qui favorise des recyclages. Les roches de sa surface ont donc constamment évolué au cours de l'histoire, ce qui a effacé pratiquement toutes traces des premières phases de son évolution. Ainsi, pour comprendre l'histoire précoce de notre planète, l'étude d'une planète tellurique comme Mars, qui n'a pas connu une telle évolution - et donc présente une surface ayant préservé ses témoins de l'histoire -, est nécessaire. La conquête spatiale est en plein essor et pouvoir dater de façon absolue les corps planétaires telluriques que nous explorons est un grand atout dans la compréhension de leur formation et de leur évolution.

Actuellement, seule une méthode de datation relative basée sur le comptage de cratère d'impact, calibrée par rapport aux datations lunaires, permet de dater les surfaces planétaires de notre Système solaire. Néanmoins cette chronologie, mal contrainte et avec de fortes incertitudes, nécessite une calibration par l'obtention d'âges absolus via les méthodes de géochronologie.

C'est dans cette optique que cette thèse, réalisée au sein du laboratoire Géosciences Paris-Sud (GEOPS), s'inscrit. En effet, dans le cadre d'un programme de recherche CNES-CNRS, débuté en 2009, le développement d'un prototype pour la datation *in-situ* dédié à l'exploration spatiale a été initié ([Devismes et al., 2016](#) ; [Gillot et al., 2009](#)). Notre travail a été consacré à la mise au point de l'appareillage pour gagner en précision avec fiabilité et permettre de calibrer les mesures et d'envisager un protocole d'analyse reproductible.

Dans le Système solaire, les cibles potentielles pour l'utilisation d'un tel instrument de datation *in-situ* sont peu nombreuses. La planète Mars reste la cible idéale car elle présente une surface et une morphologie comparable à la Terre, qui a gardé des surfaces datant des premiers milliards d'année de son histoire. De plus, elle possède à la fois une surface à cratérisation variée (des âges relatifs marqués et différents), des massifs volcaniques importants et un milieu environnemental qui reste favorable à l'expérimentation. La Lune est une autre cible de choix : elle est facilement accessible et comporte de nombreux intérêts scientifiques. C'est aussi l'objet de référence pour la chronologie par densité de cratères ([Hartmann and Neukum, 2001](#)). Mieux connaître l'histoire de la Lune et l'importance des bombardements météoritiques permettra de comprendre l'environnement de la Terre lors de cette période.

Durant ces dernières décennies, les avancées technologiques ont permis de nombreuses missions orbitales et d'atterrissages sur le sol martien dans le but de répondre à nos questionnements. Un grand nombre d'entre elles ont pour but de découvrir si les conditions passées étaient favorables à la vie (présence d'eau et d'une atmosphère protégeant des vents solaires). Par exemple, la morphologie de la surface, la minéralogie et la lithologie fournissent des preuves d'un changement climatique dramatique sur Mars, avec des implications évidentes sur l'habitabilité ([Bibring et al., 2006](#) ; [Carr, 1996](#) ; [Ehlmann et al., 2011](#) ; [Murchie et al., 2009](#)). Malgré tout, nos connaissances sur l'évolution de Mars sont encore superficielles. Si les données obtenues corroborent la présence d'une activité biologique ancienne sur Mars, il sera essentiel de mieux contraindre les chronologies martiennes par des âges absolus afin d'estimer, avec fiabilité, la période durant laquelle Mars a pu porter la vie. De plus, l'âge de la perte de son atmosphère n'est pas défini parfaitement. Cela apporterait un élément de réponse supplémentaire sur la période d'habitabilité de Mars. Enfin, l'origine de la dichotomie

martienne (différence crustale entre les basses plaines peu cratérisées de l'hémisphère nord et les hauts plateaux très cratérisés de l'hémisphère sud) est un point essentiel pour la compréhension de l'évolution de la planète. Actuellement, deux théories sur l'origine de cette dichotomie sont envisagées : 1) il pourrait s'agir d'une différence d'origine endogène : des mouvements de convection différentiels dans le manteau auraient produit une érosion sous-crustale, associée à une croûte en partie fragilisée ou érodée à la surface (*Zuber, 2000*), ou alors 2) elle serait le fait d'un impact géant primitif sur l'hémisphère Nord (*Frey and Schultz, 1988 ; Nimmo et al., 2008*). Dans tous les cas, les données indiquent que cette dichotomie est apparue tôt dans l'évolution géologique de la planète (*Watters et al., 2007*). Contraindre temporellement l'événement à l'origine de la dichotomie, via des âges absolus, permettra de donner des éléments de réponse plus robustes sur l'évolution de Mars.

La solution pour l'acquisition de données d'âges absolus serait de prélever des échantillons directement sur Mars et les ramener sur Terre pour les dater dans nos laboratoires. Mais plusieurs raisons font que le retour des échantillons présente de sérieuses contraintes, comme le coût d'une telle mission estimé entre 2 et 10 milliard \$ (*Forget et al., 1999*), et surtout, cela n'est pas envisagé dans le proche future. Notre étude pour la datation *in-situ* s'inscrit dans la continuité de ChemCam et SuperCam, ce qui lui confère la possibilité d'être adaptée rapidement aux contraintes martiennes.

Le but de ce travail est donc de perfectionner un système analytique adapté à un protocole de mesure simple et fiable et de calibrer une méthode de datation absolu et *in-situ*, basée sur la désintégration du ^{40}K en ^{40}Ar , pour contraindre les âges relatifs connus aujourd'hui. Cette méthode de datation, fondée sur un élément majeur distribué universellement dans les roches, est particulièrement adaptée à l'analyse des roches volcaniques. En effet, le dosage de l'argon accumulé par la désintégration du potassium permet de dater la mise en place de la roche, à

condition de déterminer la masse de laquelle il a été extrait. In fine, cet appareillage sera miniaturisé et installé sur un rover d'exploration planétaire afin d'analyser la surface de Mars (ou bien, d'autres planètes ou satellites telluriques).

Afin de répondre à cette problématique de développement instrumental, les objectifs principaux de cette thèse sont de :

- Développer et qualifier une collection d'échantillons de référence ;
- Conduire des essais LIBS sur ces échantillons de référence afin de caractériser les pics du potassium, de déterminer la sensibilité du signal de potassium aux paramètres expérimentaux et de calibrer de façon précise le signal obtenu ;
- Calibrer le spectromètre de masse quadripolaire afin de convertir le signal électrique obtenu en nombre d'atomes et de définir ses caractéristiques d'analyses aux conditions expérimentales utilisées pour ce projet ;
- Définir une corrélation entre la masse ablatée et le temps d'ablation en fonction du type de minéral ciblé par l'ablation ;
- Valider et appliquer la méthode à des échantillons analogues des basaltes martiens.

Ce manuscrit de thèse s'articule ainsi en trois parties : 1) un point sur l'histoire de Mars et sur les expérimentations *in-situ* réalisées à travers le monde dans le but de dater les corps planétaires ; 2) le développement, l'amélioration et la calibration de la méthode de datation absolu et *in-situ* ; 3) l'application de cette méthode à la datation de roches analogues aux basaltes martiens, dans le but de valider la méthode pour une future spatialisation.

La première partie, développant l’historique martien, est composée de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente la méthode de datation par comptage de densité de cratère, son principe et ses limites.
- Le second chapitre présente l’histoire martienne mis en évidence grâce aux différentes missions spatiales dédiées à l’exploration de la planète rouge.
- Le dernier chapitre met en avant les différentes méthodes de datation *in-situ* envisagées pour dater Mars et d’autres corps planétaires.

La seconde partie, dédiée à la méthode, est composée de trois chapitres :

- Le premier chapitre présente les principes fondamentaux et les limites du géochronomètre potassium-argon sur lequel repose la technique KArMars développée durant cette thèse.
- Le second chapitre présente le choix et la qualification des échantillons de référence utilisés comme analogues aux roches martiennes.
- Le dernier chapitre décrit le travail réalisé sur le prototype expérimental. Chaque partie de l’instrumentation est présentée et les différents tests de sensibilité, de linéarité, de reproductibilité et de calibration sont décrits.

La dernière partie, sur l’application de la méthode, se compose d’un article :

- Cette partie est constituée d’un projet d’article synthétisant les points majeurs de la méthode développée durant ce travail et présentant l’originalité, la faisabilité et l’application de cette méthode sur des analogues martiens.

En conclusion, les résultats sont repris de manière plus générale afin de définir les apports de la méthode, les améliorations à réaliser et la possibilité de la miniaturisation d’un tel projet.

II Histoires martiennes

Cette section expose l'importance d'une étude de datation absolue en présentant tout d'abord la méthode de datation relative, basée sur la densité de cratères, ainsi que ses limites, suivi d'une synthèse des principales caractéristiques de l'évolution géologique et climatique de Mars sur la bases des données acquises lors des explorations spatiales et enfin, une présentation des différents projets de datation absolue *in-situ*.

Cela permettra de définir les événements et les principales régions géologiques à contraindre par datation absolue et de faire le point sur les avancées actuelles, dédiées à l'exploration extra-terrestre, en matière de datation *in-situ*.

II-A. Comment dater Mars ?

A.1. Principe de la datation par le comptage de densité de cratères

La chronologie des événements géologiques est une donnée fondamentale dans la compréhension des conditions de formation et d'évolution d'une planète. Actuellement, la datation des surfaces planétaires de notre Système solaire se base sur l'exposition de leur surface au bombardement météoritique. En effet, le bombardement météoritique, plus intense au début du Système solaire, a ensuite décliné à partir de 3,8 Ga (en taille et en nombre de météorites) pour se stabiliser durant le dernier milliard d'année (*Hartmann and Neukum, 2001*). C'est ce flux d'impact décroissant qui permet au géologue de caractériser et de dater les surfaces planétaires, plus ou moins cratérisées, ce qui permet d'établir une chronologie relative des principales formations géologiques du corps tellurique ciblé (*Hartmann, 1965*).

Les études planétaires ont donc pour seul repère chronologique ces densités comparées de cratères utilisées comme chronomètre. Pour cela, il faut connaître ou tout du moins estimer le

flux d'impact au cours de l'évolution de Système solaire, en tenant compte bien entendu de la complexité de la réponse de la cible à ce flux d'impact (présence ou non d'une atmosphère, nature de la surface, érosion, etc.). Le problème devient alors beaucoup plus complexe.

A.2. Modèles d'âge Lunaires

Actuellement, les premières et seules roches non terrestres datées dans nos laboratoires sont celles de la Lune, rapportées lors des missions Apollo (missions américaines) et Luna (missions soviétiques). Les âges absolus obtenus par radiochronologie (K-Ar, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, Sm-Nd et U-Pb) ont pu être corrélés à des densités de cratères lunaires.

En effet, grâce aux missions Luna et Apollo, dont les sites d'alunissage sont mis en évidence *Figure II-1*, de nombreux échantillons lunaires ont pu être analysés et datés par des méthodes de datations isotopiques (e.g., *Dalrymple and Ryder, 1993 ; Papanastassiou and Wasserburg, 1971 ; Stoffler and Ryder, 2001 ; Turner, 1970*). Les densités de cratères des sites d'alunissages ont été soigneusement étudiées. De cette manière, des âges absolus ont pu être corrélés aux densités de cratères pour construire la chronologie absolue lunaire présentée en *Figure II-2 2*. Il est à noter que pour une même unité géologique la densité de cratère évolue en fonction des diamètres des cratères. Cela dessine une fonction de production (*Figure II-2-1*) dont la forme est constante quel que soit l'âge de la surface (*Hartmann, 1965*). Ainsi, l'âge ne dépendrait que de la densité de cratère pour un diamètre donné.

Cela a permis de mettre en évidence trois grandes ères lunaire : 1) entre 4,5 et 3,9 Ga, les témoins à la surface des planètes sont rares et les unités lunaires attribuées à ces âges présentent une densité de cratères telle que celle-ci sature (au-delà d'une certaine accumulation de cratères par unités de surface, le nombre de cratères observable sature, *ligne épaisse Figure II-2-1*). Les points entre 4,5 et 3,9 Ga ont des incertitudes très importantes liées à cette saturation de cratères d'impact. 2) Entre 3,9 et 3,5 Ga, cette partie de la chronologie est particulièrement bien contrainte, la plupart des échantillons Apollo datant de cette période. 3) Concernant la période < 3,5 Ga, la chronologie lunaire n'est contrainte que par quelques âges absolus (*Stoffler and Ryder, 2001*) : les âges attribués aux cratères Copernicus et Tycho sont très discutés. En effet, le cratère Copernicus est daté à partir des échantillons d'Apollo 12 dont le site d'atterrissage est distant de plus 500 km du cratère. Quant au cratère Tycho, son âge a été mesuré à partir de l'âge d'exposition d'un glissement de terrain observé sur le site d'Apollo 17 à plus de 2000 km du cratère Tycho. Ce glissement de terrain aurait été déclenché par les éjectas de l'impact distant (*Stoffler and Ryder, 2001*). Après observations et recalcul du nombre de cratère de ces zones grâce aux données obtenues par LRO (Lunar Reconnaissance Orbiter), les points ont été corrigés (points rouges *Figure II-2-2*).

A.3. Limites pour une application martienne et nécessité de contraindre les âges relatifs

La chronologie absolue lunaire permet de connaître l'histoire du flux d'impact vers le système Terre-Lune et plus largement vers le Système solaire interne : 1) Entre 4,5 et 3,5 Ga, les planètes telluriques auraient connu un bombardement primitif et/ou un bombardement tardif intense (entre 4,1 et 3,9 Ga ; *Gomes et al., 2005*) très intense ; 2) Après 3,5 Ga, le flux d'impacts aurait été constant (*Durda et al., 1998 ; Neukum et al., 2001a*). Ces données

contraignent très mal le flux d'impact dans le Système solaire interne pour les 3 derniers milliards d'années (par manque d'échantillons). Les modèles astrophysiques d'évolution de la ceinture d'astéroïdes (principale source des impacts par collision) prédisent une décroissance du flux d'impact d'un facteur 2 à 3 sur les derniers 3 Ga (*Davis et al., 2002 ; Durda et al., 1998*). Compte tenu des divergences, la constance du flux d'impact après 3,5 Ga déduite des données lunaires est estimée avec une incertitude d'un facteur 3 (*Bottke et al., 2005*).

La chronologie martienne a commencé par l'étude de la densité de cratères des différentes unités géologiques (*Tanaka, 1986*). La fonction de production d'une surface martienne a la même forme que la fonction lunaire ce qui apparait cohérent si la source des météorites est la même pour le Système solaire interne (*Hartmann and Neukum, 2001*). L'histoire de Mars est donc basée entièrement sur des caractéristiques géologiques présentes à sa surface et associées à des âges relatifs extrapolés à partir des données des cratères lunaires. L'extrapolation tient compte de la différence de gravité entre Mars et la Lune, la différence entre les atmosphères martienne et lunaire et de la plus grande proximité de Mars avec la ceinture d'astéroïdes. L'un des points cruciaux de l'extrapolation des données de la Lune à Mars est l'estimation d'un ratio, appelé R_{bolide} , qui représente le rapport entre le nombre de projectiles d'une certaine taille qui entrent dans l'atmosphère martienne par rapport au nombre de projectiles qui arrivent sur la Lune (*Ivanov, 2001*). Il est à noter que la fonction de production est déterminée pour une surface n'ayant subi que le bombardement météoritique (*Figure II-3-A*). Ainsi, lorsque des processus de resurfaçage, complet ou partiel, affectent une surface cratérisée, la forme de la distribution des cratères change. Par exemple, l'activité éolienne par érosion ou ensevelissement, peut expliquer les distributions présentant une pente différente de la fonction de production définie par les données lunaires (exemples *Figure II-3-B* et *Figure II-3-C*) et en aucun cas ce type de distribution n'est utilisé pour proposer un âge.

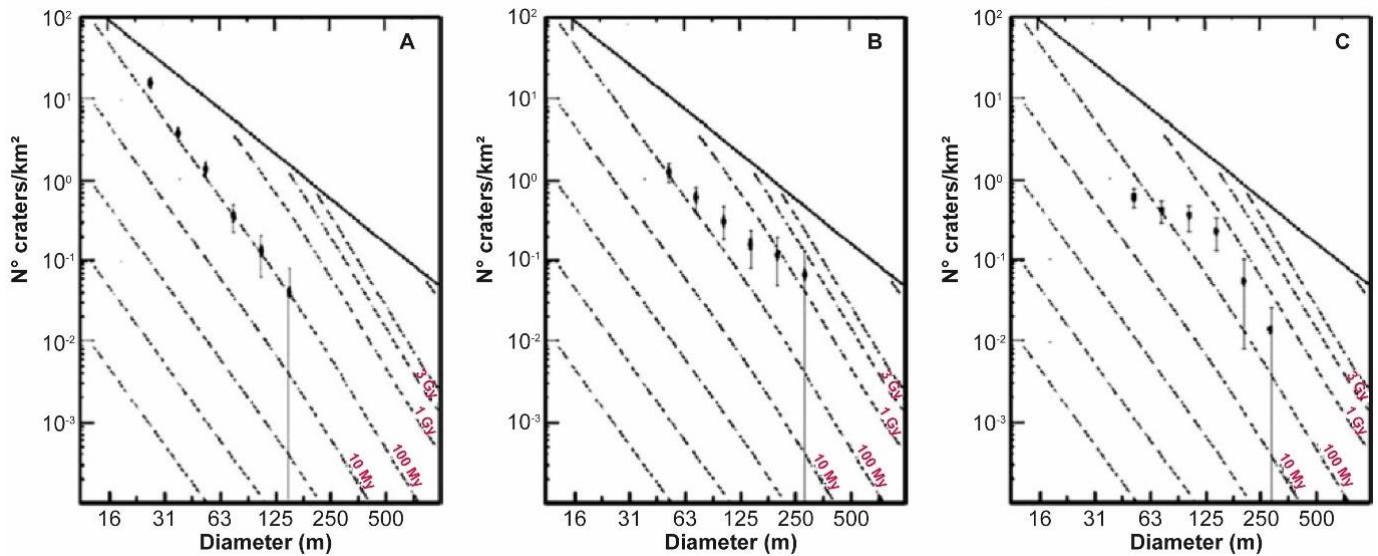


Figure II-3 : Exemple de distribution de cratère. A) Distribution observée de même pente que la fonction de production; B) Distribution observée de pente inférieure à la fonction de production, C) Distribution observée bimodale, les grands cratères suivent la fonction de production tandis que les petits ont une pente inférieure (Quantin et al., 2004).

Ces différentes études ont permis de définir 3 éons sur Mars (Figure II-4) : le Noachien, l'Hespérien et l'Amazonien (Greeley and Guest, 1987 ; Scott and Tanaka, 1986 ; Tanaka, 1986 ; Tanaka and Scott, 1987).

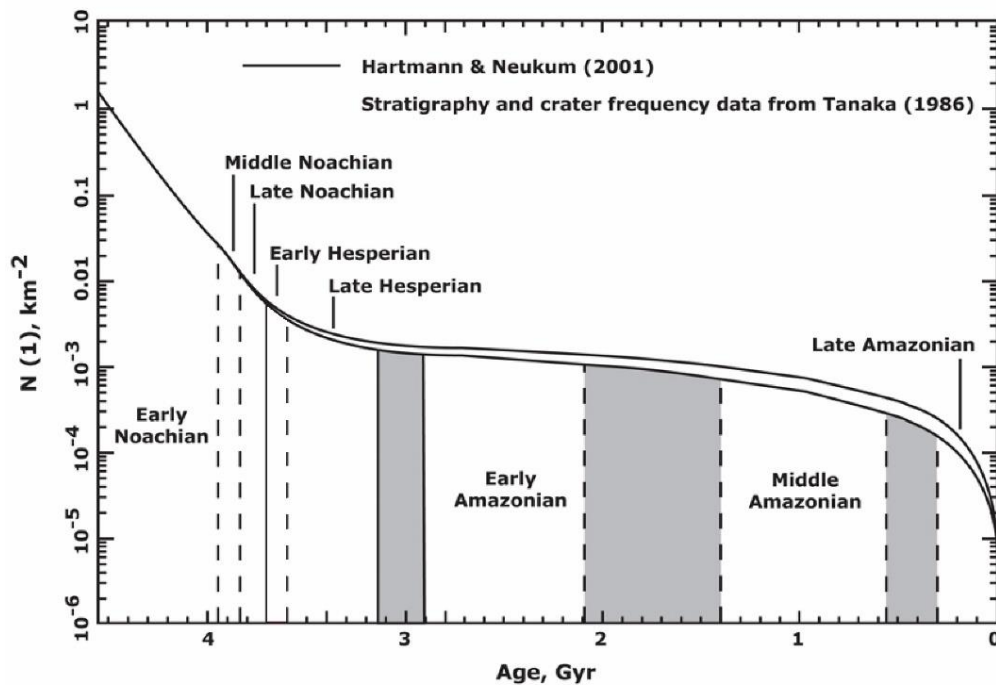


Figure II-4 : Chronologie martienne basée sur la densité de cratères (Hartmann and Neukum, 2001). Les zones grisées représentent les incertitudes sur les limites des différentes périodes martiennes.

Le Noachien, qui s'étend de 4,54 à 3,7 Ga, comprend les terrains les plus anciens comme les plateaux cratérisés de l'hémisphère Sud. L'Hespérien se termine entre 3,3 et 2,9 Ga. Enfin, l'Amazonien regroupe les terrains les plus récents correspondant aux plaines des dernières phases volcaniques entre autres. Les deux premières ères couvrent plus de 80% de la surface de Mars (*Figure II-5*). Elles correspondent à l'Hadéen et à l'Archéen sur Terre (*Figure II-6*), qui s'arrête à 2,5 Ga et représentent moins de 2% des terrains émergés de notre planète. Ainsi, la surface de Mars permet bien d'étudier les conditions de la Terre primitive et son évolution durant ses premiers milliards d'années. Elle permet d'étudier aujourd'hui la différenciation d'une croûte primitive et l'émission de lave dans des conditions de flux de chaleur élevée, alors que Mars commençait son refroidissement post-accrétion, ce qui n'est plus possible sur Terre.

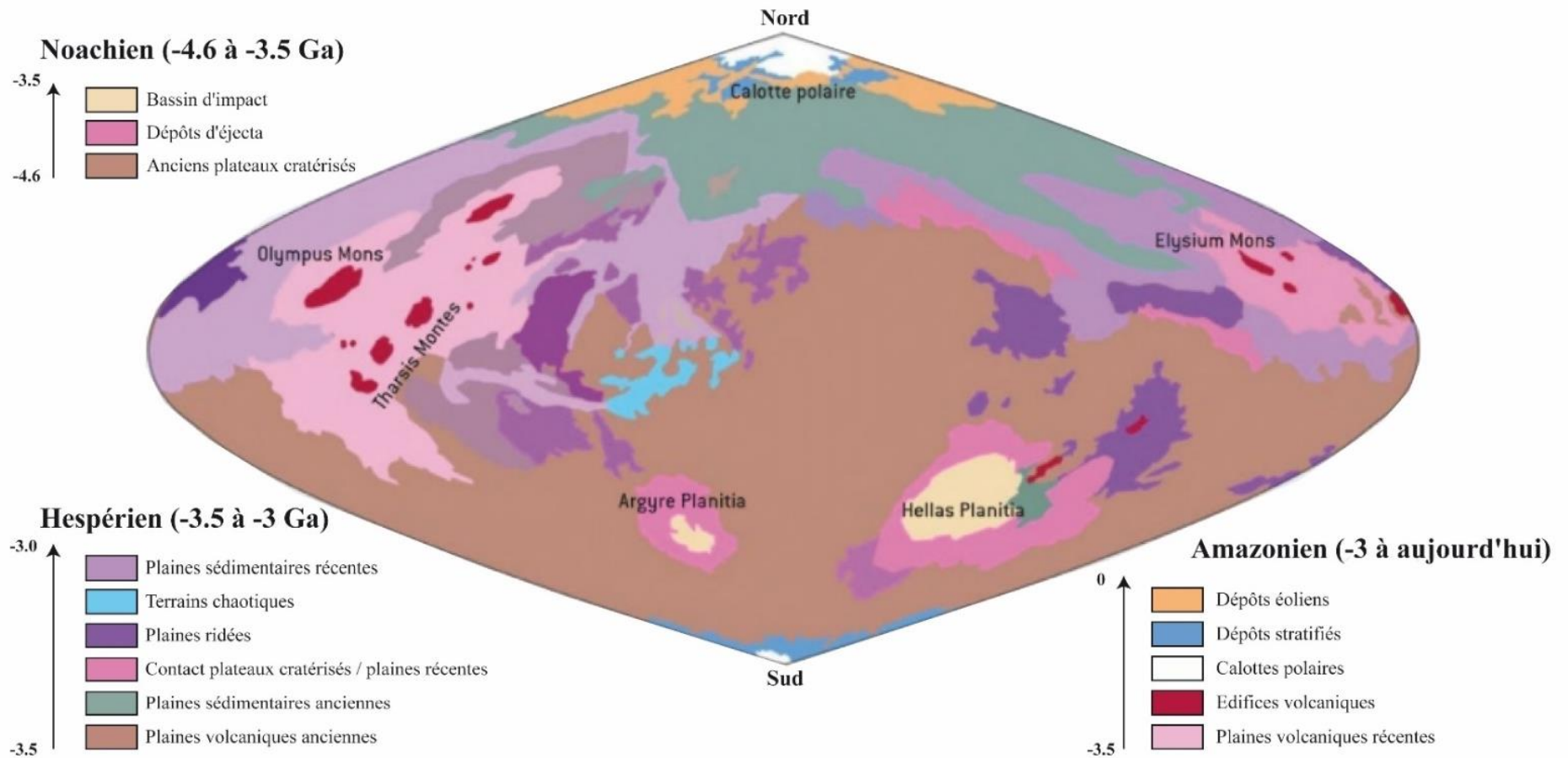


Figure II-5 : Principales unités géologiques de Mars. La datation relative par cratères d'impact a permis de définir 3 éons : le Noachien, l'Hespérien et l'Amazonien. Modifiées à partir des données USGS (*Forget et al., 1999*).

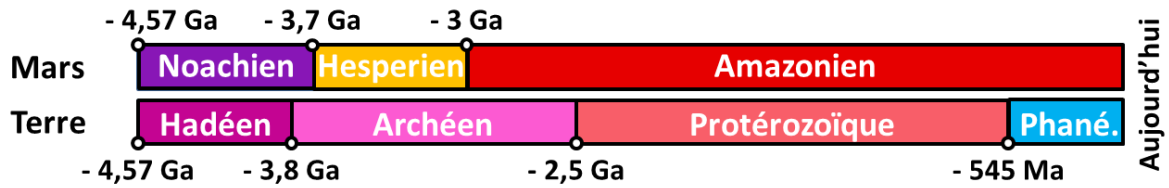


Figure II-6 : Comparaison des échelles stratigraphiques de Mars (*Hartmann and Neukum, 2001*) et de la Terre (*K. M. Cohen et al., 2013*) L'Hadéen et l'Archéen correspondent au Noachien et à l'Hespérien.

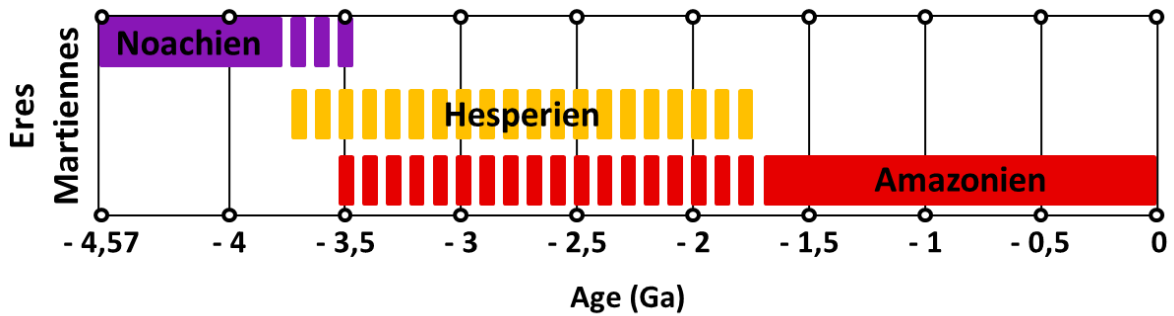


Figure II-7 : De fortes incertitudes (parties en pointillées) existent dans les limites modélisées pour les époques martiennes (*Carr and Head III, 2010 ; Doran et al., 2004 ; Hartmann and Neukum, 2001 ; Neukum et al., 2001a ; Tanaka, 1986*). Seules quelques mesures empiriques de l'âge absolu des terrains martiens réduiraient les grandes barres d'erreur et contribueraient à contraindre les limites des époques martiennes.

La délimitation de ces ères présente de fortes incertitudes (*Figure II-7*) associées à la distinction entre les cratères primaires et secondaires ainsi qu'à l'érosion et aux processus de dépôts qui s'exercent à la surface de Mars (*Hartmann and Neukum, 2001*). De nombreuses études ont montré que les modèles obtenus par cette extrapolation présentaient une incertitude atteignant un facteur 2 à 4 sur les âges de la surface martienne. Par conséquent, l'âge d'une unité de lave estimée à environ 2 Ga peut varier en réalité entre moins de 1 Ga et 3,5 Ga (*Doran et al., 2004 ; Hartmann, 2005, 1999*). Les météorites martiennes ont, en général, des âges radiométriques précisément déterminés (e.g., *Nyquist et al., 2001*), mais leurs localisations précises sur Mars sont inconnues et, par conséquent, ils ne peuvent pas étalonner les densités de cratères. Un conflit apparent entre les densités de cratères sur Mars, qui indiquent que la plupart des surfaces martiennes sont vieilles, et les âges des météorites martiennes, qui sont pour la plupart jeunes, a été souligné par *Nyquist et al. (1998)*. Le retour des roches martiennes

à la Terre pour la datation radiométrique pourrait fournir un point d'étalonnage pour les âges relatifs de surface. Mais le retour des échantillons nécessite une mission complexe et coûteuse, qui ne saurait être réalisée rapidement.

Depuis le début des années 2000, de nombreuses personnes ont envisagé les possibilités de dater de façon absolue et *in-situ* les roches de la surface martienne via des appareillages pouvant être entièrement automatisés et placés sur un rover dédié à l'exploration martienne. Les missions martiennes actuellement envisagées ou construites (par exemple, le Lander de Mars Science Laboratory, Curiosity) ont la capacité, en principe, de mesurer les concentrations de K et d'Ar dans les échantillons de surface et peuvent être en mesure de déterminer l'âge des roches. Cela sera détaillé dans la partie **Datation de la surface martienne par des méthodes *in-situ***.

II-B. Résumé de l'histoire martienne basée sur les données de son exploration

B.1. La conquête de Mars

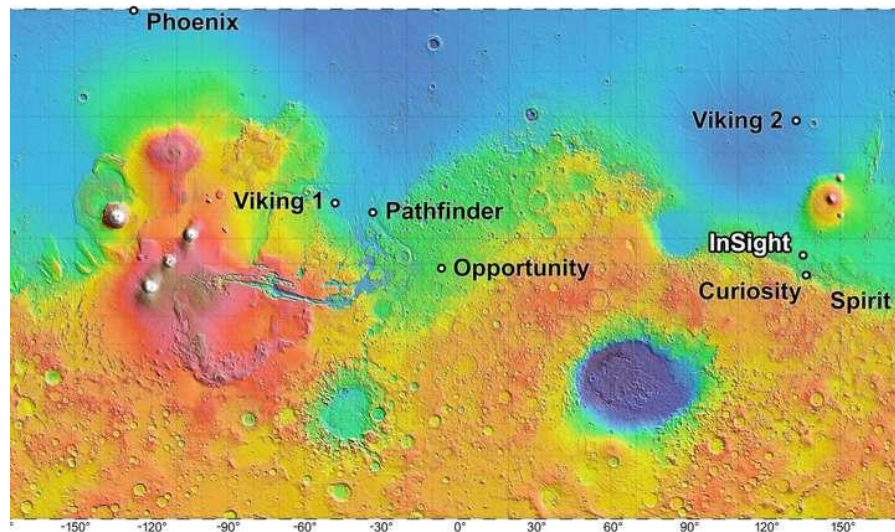


Figure II-8 : Carte MOLA avec localisation des différents atterrisseurs dont InSight, planifié pour 2018. Elle permettra à un sismomètre et à un capteur de flux de chaleur d'étudier la structure et la composition interne de la planète Mars. Crédit : NASA.

La conquête de Mars débuta dans les années 60 (*Ulivi and Harland, 2007*) mais ce n'est qu'en 1971 que la NASA parvient à mettre en orbite le premier satellite artificiel de Mars, Mariner 9. Cet instrument a permis d'étudier de manière systématique la surface de Mars et en particulier les calottes polaires. De ce fait, une cartographie de 70% de la surface de Mars a pu être réalisée. A la suite de ce succès, deux sondes américaines sont envoyées vers Mars en 1975, Viking 1 et 2, composées chacune d'un satellite d'observation et d'un module d'atterrissage. Les orbiteurs devaient réaliser une cartographie précise de la surface de Mars tandis que les atterrisseurs (*Figure II-8*) étaient conçus pour détecter une éventuelle forme de vie élémentaire. Les instruments ont émis des informations durant six ans pour Viking 1 et quatre pour Viking 2 permettant d'obtenir des quantités de données très importantes. Ainsi, la mise en évidence de la composition de l'atmosphère et du sol et la collecte des données

météorologiques sur plus de trois années martiennes ont pu être réalisées. C'est à partir des données de Mariner 9 et des missions Viking que le modèle d'âge de Mars a été élaboré (*Greeley and Guest, 1987 ; Scott and Tanaka, 1986 ; Tanaka, 1986 ; etc.*).

Une seconde étape de la conquête de Mars est marquée par l'envoi en 1996 de l'atterrisseur Mars Pathfinder (*Smith et al., 1997*). Il libère le premier robot mobile sur Mars, Sojourner (*Figure II-8*), qui explore alors le site d'atterrissage, mais la transmission de cet instrument s'arrête après 2 mois. Au même moment Mars Global Surveyor arrive autour de Mars. Durant neuf ans, l'orbiteur étudie l'ensemble de la surface de Mars, son atmosphère et sa structure interne et nous renvoie plus de données sur la planète que toutes les autres missions réunies. Il révèle la présence de dépôts sédimentaires et d'hématites dans la région de Meridiani Planum, apportant ainsi deux preuves supplémentaires de la présence d'eau liquide sur Mars (*Christensen et al., 2001*). Il découvre également un champ magnétique fossile, dont la structure pourrait traduire une ancienne tectonique des plaques (*Acuña et al., 2001 ; Mitchell et al., 2001*). Enfin, il permet de mieux comprendre le cycle de l'eau et produit une carte topographique globale (*Zuber, 2000*).

En 2001, l'orbiteur 2001 Mars Odyssey atteint la planète rouge. Ses objectifs principaux sont d'effectuer une carte de la distribution des minéraux et des éléments chimiques à la surface de Mars et de détecter la présence éventuelle d'eau à l'aide de ses trois instruments scientifiques (un spectromètre-imageur THEMIS : thermal emission imaging system, un spectromètre à rayons gamma GRS : Gamma Ray Spectrometer et un détecteur de particules énergétiques MARIE : Mars Radiation Environment Experiment) hérités en partie de la mission Mars Observer, qui fut un échec en 1992. Des preuves de grandes quantités de glace stockées sous les deux pôles et des cartographies élémentaires (en particulier H, Si, Cl, K, Fe

et Th) ont pu être obtenues (*Boynton et al., 2007*). THEMIS établit une carte globale de Mars dans le domaine visible et proche infrarouge et détecte de grandes concentrations d'olivine, sensible à l'altération hydrothermale, qui prouvent que la période sèche que connaît Mars a débuté il y a très longtemps (*Christensen et al., 2004, 2003*). La sonde reste opérationnelle aujourd'hui, seize ans après son lancement, servant notamment de relais de télécommunications entre la Terre et les engins actifs au sol.

En 2003, à la suite de plusieurs échecs, l'Agence Spatiale Européenne décide de reprendre une partie des objectifs de missions spatiales vers Mars : recherche de traces d'eau et de vie (passée ou présente), cartographie, étude de la composition de l'atmosphère. La charge utile comprend deux parties : un orbiteur, Mars Express, et un atterrisseur, Beagle 2, qui possède un perforateur, un petit spectromètre de masse et d'autres appareillages placés sur un bras robotisé (*Wright et al., 2003*). La sonde se met autour de Mars fin 2003, recueille un grand nombre de données : elle fournit des images tridimensionnelles du relief, découvre de grandes quantités de glace d'eau à proximité du pôle sud, met en évidence la présence d'argile (minéral essentiel dans la problématique de l'eau sur Mars) et confirme la présence de méthane dans l'atmosphère, relançant ainsi l'idée de découvrir un jour une forme de vie sur la planète rouge (*Bibring et al., 2005 ; Formisano et al., 2004*). L'atterrisseur, en revanche, rompt ses communications avant d'avoir atteint la surface. Ce fut une perte scientifique très importante. En effet, il comportait le premier spectromètre de masse spatialisé sur Mars, Beagle 2 étant le premier atterrisseur équipé d'appareils susceptibles de déterminer un âge K-Ar (voir la partie suivante du manuscrit : **Datation de la surface martienne par des méthodes *in-situ***).

En 2003 également, la NASA lance les deux missions Mars Exploration Rover : chacune emporte un rover ayant pour objectif d'étudier la géologie de la planète Mars et en particulier

le rôle joué par l'eau dans l'histoire de la planète. Le premier rover, Spirit, atterrit en janvier 2004 dans le cratère de Gusev qui pourrait être le fond d'un ancien lac (*Figure II-8*). Le second, Opportunity se pose après une vingtaine de jours dans Meridiani Planum où des hématites détectées depuis l'orbite par Mars Global Surveyor, pourraient avoir été formées en présence d'eau liquide (*Figure II-8*). Chaque rover est équipé d'une caméra panoramique située sur un mat à 1,5 mètre de hauteur, un outil pour abraser la surface des roches porté par un bras articulé sur lequel se trouvent également un spectromètre à rayons X, un spectromètre Mössbauer et une caméra microscope. Enfin, un spectromètre infrarouge est utilisé pour l'analyse des roches et de l'atmosphère. Conçus pour ne survivre que 90 jours et parcourir tout au plus 600 mètres, les deux rovers ont démontré une résistance exceptionnelle : les liaisons avec Spirit cessent en 2009 et Opportunity, en septembre 2016, après avoir parcouru plus de 43 km. Ces deux missions ont rempli leurs objectifs avec succès. Spirit a permis de mettre en évidence la composition basaltique majeure de son site d'atterrissage mais aussi la présence de goethites, de palagonites, d'hématites et de pyrites qui prouvent une forte altération aqueuse (*Morris et al., 2008*). Tandis qu'Opportunity a démontré que l'eau était présente en profondeur sous Meridiani Planum mais aussi parfois à la surface. L'étude des conditions environnementales enregistrées par les formations étudiées montrent principalement des conditions acides et oxydantes ce qui aurait posé de sérieux problèmes à la prolifération de la vie dans cette zone (*Squyres et al., 2006*).

L'orbiteur Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) de la NASA, lancé en 2005, a pour objectif principal de cartographier la surface de Mars de manière très détaillée. Il est composé d'un télescope associé à une caméra HiRISE permettant d'obtenir des images avec une résolution inégalée de 20 à 30 cm. Il est également équipé un spectromètre et d'un radiomètre fonctionnant en lumière visible et infrarouge ainsi que d'un radar permettant de

déterminer la composition minéralogique du sol et de rechercher l'eau piégée sous forme de glace. Avec un système de télécommunications très sophistiqué, il lui est possible de transférer des volumes de données très importants vers la Terre et de jouer le rôle de relais pour les données collectées par les atterrisseurs et rovers posés à la surface. En se plaçant en orbite autour de Mars, MRO prend la suite de Mars Global Surveyor et devient le quatrième satellite artificiel opérationnel autour de la planète rouge. La haute résolution des images obtenues permet d'observer avec beaucoup de détails la distribution de la glace sur Mars et des minéraux hydratés (*Mustard et al., 2008*).

L'atterrisseur Phoenix est lancé en 2007 et se pose à la surface de Mars en 2008, à proximité de la calotte polaire Nord, dans la région de Vastitas Borealis (*Figure II-8*). Cette zone est intéressante, car d'importants stocks de glace d'eau ont été détectés juste au-dessous de la surface par Mars Global Surveyor (*Kreslavsky and Head, 2002*) et Mars Odyssey (*Boynton, 2002*). Son objectif est d'analyser la composition du sol et d'étudier l'atmosphère pour répondre aux questions soulevées par la confirmation de la présence d'eau dans la calotte polaire. Phoenix est l'un des rovers les mieux équipés envoyé par la NASA. Un bras robotisé doit fouiller le pergélisol jusqu'à 50cm de profondeur, y prélever des échantillons puis les faire analyser par un mini-laboratoire embarqué à bord : un analyseur de gaz (T.E.G.A.) combinant de petits fours (jusqu'à 1000°C) ; un spectromètre de masse ; un analyseur microscopique et électrochimique (M.E.C.A) permettant la mesure du pH, du potentiel d'oxydo-réduction, de la salinité, de l'acidité/alcalinité, de la concentration en O₂ et CO₂ ; un ensemble de 2 microscopes (optique et à force atomique) étudiant les particules du sol à différents grossissements ; une sonde permettant d'étudier la conductivité thermique et électrique du sol. Il est également muni d'une station météorologique avec un capteur de pression, de température ainsi qu'un LIDAR. Ces instruments confirment la présence de

glaces d'eau sur le site et fournissent des informations détaillées sur la composition du sol et la météorologie locale (AAS/AIAA, 2007). Comme cela était envisagé, la sonde ne survit pas à son premier hiver martien, du fait de la baisse de luminosité qui provoque l'arrêt de l'alimentation par les panneaux solaires.

La présence d'eau sur Mars, qui avait servi de fil conducteur aux missions de 1990 à 2000, est bel et bien prouvée. C'est pour cela que les missions à venir sont tournées vers la thématique d'habitabilité. Ainsi, 4 grandes priorités scientifiques ont été fixées :

- S'il est prouvé que Mars a connu une période chaude et humide, analyser les couches de sédiments et rechercher la présence de signes du vivant dans le passé de Mars.
- Si des indices d'activités hydrothermales actuelles ou passées sont identifiés, explorer les sites en recherchant des signes de vie présente ou passée.
- S'il existe des indices de la présence d'une vie sur Mars et si un soutien politique existe, lancer une mission de retour d'échantillon s'appuyant sur un rover pour la collecte.
- S'il s'avère que Mars n'a pas connu de période chaude et humide, étudier l'histoire des gaz volatils sur Mars, déterminer les conditions régnant initialement sur Mars et l'évolution qu'a connue la planète afin d'aboutir à une compréhension globale des évolutions de Mars, Vénus et de la Terre.

C'est dans ce contexte que la mission Mars Science Laboratory (MSL) est développée à partir de 2003. C'est une mission d'exploration à l'aide d'un rover, Curiosity. Son instrumentation lui permet d'étudier la chimie du carbone sur Mars, de fournir des données dépourvues d'ambiguïté sur la géologie martienne et d'analyser les dépôts hydrothermaux. MSL est lancé le 26 novembre 2011 et son rover Curiosity est déposé en douceur à la surface

de Mars le 6 août 2012. Grâce aux avancées technologiques dont la principale porte sur une descente hypersonique pilotée, la précision de l'atterrissage permet de poser le rover dans le cratère Gale (*Figure II-8*). Cette zone a été choisie comme site d'atterrissage du rover Curiosity du fait de l'exposition d'une séquence stratigraphique claire de dépôts d'argiles et de sulfates identifiés depuis l'orbite (*Anderson and Bell, 2010 ; Golombek et al., 2012*). L'un des objectifs principaux de la mission MSL est de caractériser la géologie et la géochimie d'un site ayant potentiellement été habitable (*Grotzinger et al., 2012*).

Le rover Curiosity est 5 fois plus lourd que ses prédécesseurs (Spirit et Opportunity) ce qui lui permet d'emporter 75 kg de matériel scientifique de pointe (*Figure II-9*) :

- Des **outils** de prélèvement et de préparation d'échantillon [foreuse, pelle, tamis, etc.] ;
- **MASTCAM** (*caméras* en haut du mât) permet d'imager et de filmer en couleur la surface de Mars ;
- **MARDI** (*Mars Descent Imager : caméra*), cet appareil a permis de prendre en vidéo couleur l'atterrissage du rover, ce qui peut aider à la reconstruction de l'histoire géologique de la zone ;
- **MAHLI** (*Mars Hand Lens Imager*), l'une des 17 caméras du rover, permettant de réaliser des images microscopiques de la roche ou du sol à analyser. La présence de LED blanche et UV permet la définition d'images optimales lorsque la luminosité est faible et des images de fluorescence ;
- **APXS** (*Alpha Particle X-ray Spectrometer*) est une version améliorée des instruments embarqués sur Spirit et Opportunity (*Gellert et al., 2006 ; Rieder, 1997 ; Rieder et al., 2003*), elle combine la méthode d'émission de particules induite par rayon X et la fluorescence X afin de déterminer la chimie élémentaire des échantillons ;

- **RAD** (*Radiation Assessment Detector*), permet de mesurer et d'identifier tous les rayonnements de haute énergie présents à la surface de Mars (protons, ions énergétiques, neutrons et rayons gammas), comprenant le rayonnement de l'espace, mais aussi le rayonnement secondaire produit par l'interaction du rayonnement de l'espace avec l'atmosphère et les roches de la surface martiennes, le but étant de définir si l'exploration humaine sur Mars est possible ([Kortmann, 2010](#)) ;
- **REMS** (météo) mesures 24h/24 7j/7 de la température, de la pression, de l'humidité, du rayonnement UV, de la vitesse et la direction du vent. Cela a montré une amplitude journalière de la température de 90°C (on passe de -90°C à 1 à 2°C en quelques heures) ;
- **DAN** (*Dynamic Albedo of Neutrons*) est une façon de chercher de l'eau sur Mars en recherchant des neutrons s'échappant de la surface de la planète ; les rayons cosmiques de l'espace bombardent constamment la surface de Mars : si de l'eau liquide ou congelée est présente, des atomes d'hydrogène ralentissent les neutrons ; de cette façon, certains des neutrons qui partent dans l'espace ont moins d'énergie et se déplacent plus lentement ([Mitrofanov et al., 2012](#)) ; Ces particules plus lentes peuvent être mesurées avec un détecteur de neutrons (fourni par les Russes) ;
- **CheMin** (*Chemistry & Mineralogy X-ray Diffraction*), permet d'identifier et de mesurer l'abondance des différents minéraux présents sur Mars : les scientifiques utilisent les informations de diffraction des rayons X pour identifier la structure cristalline des matériaux rencontrés et ainsi définir leur environnement de formation ([Blake et al., 2012](#)) ;
- **SAM** (*Sample analysis at Mars*), occupe plus de la moitié de la charge utile scientifique embarqué sur Curiosity. Il permet la recherche du méthane et du carbone

(éléments associés à la vie). SAM regroupe en réalité 3 instruments : un spectromètre de masse quadripolaire (*comme celui utilisé dans cette étude*), un chromatographe en phase gazeuse (chauffe les échantillons du sol et les roches jusqu'au dégazage de la matière puis séparation des différents gaz émis pour analyse) et un spectromètre laser (mesure de l'abondance des différents isotopes du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène dans les gaz atmosphériques). Toutes ces mesures sont précises à mieux que 0,5% (*Mahaffy et al., 2012*) ;

- **ChemCam** (chimie et caméra haute résolution afin de voir où l'on va analyser). Cet instrument utilise la technique LIBS (*technique utilisée également dans ce projet*), développée pour des expérimentations sur Mars (*Knight et al., 2000 ; Sallé et al., 2005 ; Wiens et al., 2012*), ce qui permet une identification rapide des roches (y compris des sous-couches de poussière martienne) et des sols environnants par le rover sans avoir besoin de le déplacer. ChemCam est conçu pour la reconnaissance et les déterminations quantitatives d'abondance élémentaire à une distance allant jusqu'à 7 m du rover. Il utilise un laser pulsé Nd:KGW, de longueur d'onde 1067 nm, pour fournir jusqu'à 17 mJ d'impulsion laser sur la cible et un éclairage de GW/cm². La lumière du plasma ainsi créé est dirigée par des fibres optiques vers 3 spectromètres optiques couvrant la plage de 240 à 850 nm (*Wiens et al., 2012*). La gamme spectrale a été choisie pour couvrir les pics d'émission des éléments majeurs et mineurs d'importance géologique (Si, Ti, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, etc.). La pression martienne, avoisinant les 6 mbar, est parfaite pour l'expansion du plasma (*Effenberger and Scott, 2010*). Afin d'étalonner le LIBS, 9 standards ont été embarqués sur le rover (*Fabre et al., 2014*). Pour notre expérimentation, nous pouvons noter la composition des roches étudiées par ChemCam en K₂O varient entre 0,25 et 1% (*Maurice et al., 2016*).

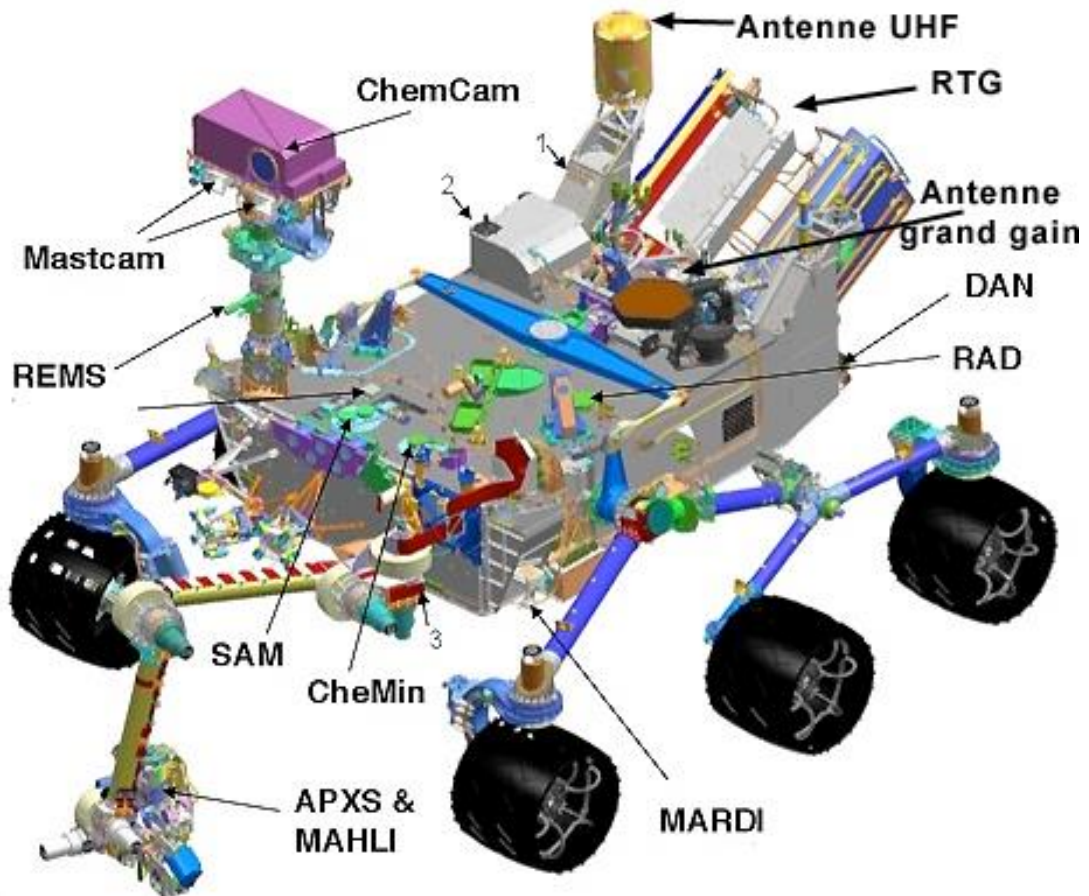


Figure II-9 : Principaux équipements et instruments de Curiosity. Crédit : NASA.

Enfin, en orbite elliptique depuis le 21 septembre 2014, MAVEN est le dernier satellite envoyé par la NASA. L'objectif scientifique de cet appareil de 2,5 tonnes est de déterminer les mécanismes à l'origine de la disparition de l'atmosphère et notamment d'étudier les interactions entre l'atmosphère résiduelle et le vent solaire. En évaluant la mesure de la vitesse d'échappement actuelle des atomes dans l'espace ainsi que les proportions d'isotopes stables présents dans l'atmosphère. Cela permettra de reconstituer l'évolution historique de l'atmosphère martienne (*Jakosky et al., 2015*).

B.2. L'échelle des temps sur Mars

L'histoire martienne a été décryptée, en partie, grâce aux missions orbitales et d'atterrissages réalisées durant ces dernières décennies (*Mariner 4, 6, 7 et 9, Viking 1 et 2, Mars Pathfinder, Mars Global Surveyor, 2001 Mars Odyssey, Mars Express, Spirit, Opportunity, Mars Reconnaissance Orbiter : MRO, Phoenix, Curiosity, MAVEN*) et grâce à la chronologie basée sur la densité de cratères d'impact (*Hartmann and Neukum, 2001*). Cela a permis de définir l'évolution chronologique de Mars (*Figure II-10*) :

Le Noachien :

Il y a environ -4,5 Ga, un impact géant sur l'hémisphère Nord explique la dichotomie de Mars (*Frey and Schultz, 1988 ; Nimmo et al., 2008*) et la création de Phobos et Deimos, les 2 lunes de Mars, (*Ronnet et al., 2016 ; Rosenblatt et al., 2016*). Cette théorie reste discutée dans la communauté scientifique en raison du manque de preuve d'un tel bassin d'impact. La dichotomie pourrait aussi être due à des mouvements de convection différentiels dans le manteau produisant une érosion sous-crustale, associée à une croûte en partie fragilisée ou érodée à la surface (*Zuber, 2000*).

Entre -4,5 et -3,7 Ga, des vallées ramifiées et des deltas se forment à la surface de la planète rouge. Cela implique un climat relativement chaud et humide avec des écoulements d'eau liquide. Ces formations ont pu être détectées par le spectro-imageur OMEGA, composant Mars Express (*Bibring et al., 2005*), et par l'instrument Compact Reconnaissance Imaging Spectrometer for Mars (CRISM) présent dans MRO (*Mustard et al., 2008*).

Vers -3,7 Ga, l'arrêt du fonctionnement du champ magnétique, avec pour conséquence immédiate l'arrachement de l'atmosphère martienne par le vent solaire, à un taux estimé à 100

g.s^{-1} , sont mis en évidence. Cela provoque l'installation d'un climat froid et sec à la surface de Mars. Ces observations ont été faites par la sonde MAVEN ([Jakosky et al., 2015](#)). De plus, selon [Kite et al. \(2014\)](#), la pression atmosphérique de cette époque devait se situer autour de 0,9 bar, soit 150 fois plus que la valeur actuellement observée. Cette valeur a été obtenue grâce à l'analyse des images fournies par MRO sur lesquelles apparaissent plus de 300 cratères d'impact imprimés à la surface de Mars dans une région s'étalant sur 84 000 km^2 et située près de l'équateur. En effet, plus l'atmosphère d'une planète est dense, moins les météorites ont de chance d'arriver à percuter sa surface en restant intactes, ce qui signifie que, pour une atmosphère donnée, il correspond une taille minimale de météorite capable d'y creuser un cratère.

L'Hespérien :

Entre environ -4 et -3 Ga, un volcanisme intense remplit les plaines de l'hémisphère Nord. La formation du Mont Olympus débute à cette époque. Ce volcan bouclier est le plus haut relief connu du Système solaire. Il s'élève à environ 25 km et présente une base d'environ 600 km de large. Les signes d'activité les plus récents, enregistrés par Mars Express, remonteraient à 2 Ga ([Neukum et al., 2004](#)).

De -3,7 à -3 Ga, s'est formée Ares Vallis, la plus grande formation de vallée de débâcle. Elle s'étend sur plusieurs kilomètres, avec une largeur de 25 km et peut atteindre 1 km de profondeur. Cela a pu être mis en évidence par Mars Global Surveyor, 2001 Mars Odyssey (avec le Thermal Emission Imaging System (THEMIS)) et Mars Express ([Pacifiçi et al., 2009](#)). Ces vallées de débâcle se seraient formées par des écoulements catastrophiques dont l'origine serait la libération d'un aquifère confiné ou de fonte de réserves de glace d'eau. Il est possible d'observer ces épisodes catastrophiques de nombreuses fois dans l'histoire de Mars.

Il y a environ -3,5 Ga, Valles Marineris (nom latin signifiant « les vallées de Mariner », en l'honneur de Mariner 9) se forme. C'est un vaste système de canyons situé à proximité de l'équateur martien. C'est la formation géologique la plus spectaculaire présente à la surface de Mars. Il s'agirait d'un gigantesque fossé d'effondrement creusé par l'érosion, s'étendant sur 4800 km, profond d'environ 7 km et pouvant atteindre une largeur de 200 km (*Tanaka et al., 1992*).

L'Amazonien :

Vers -3 Ga, débute la phase de formation d'oxyde de fer anhydre, qui donne cette couleur rouge à Mars, débute (*Bibring et al., 2006*).

A la fin de l'Amazonien, des calottes de glace se forment au niveau des pôles, constitué essentiellement d'H₂O, se forme (mis en évidence par OMEGA, (*Bibring et al., 2004*)). En fait, au niveau des pôles, la température peut être si basse que l'atmosphère se condense. Cela provoque une augmentation du taux d'Ar au niveau du pôle Sud en automne puis une baisse au printemps. En effet, la condensation du CO₂ en glace, provoque une augmentation de 30% des gaz non-condensable (tels que l'Ar) présents aux pôles en hiver, contre 5% en été (dilution atmosphérique) (*Forget, 2004 ; Sprague et al., 2004*).

Des écoulements ponctuels d'eau sur Mars sont observables par l'apparition de ravines et de traînées sombres, nommés RSL (Recurring Slope Lineae). Ce phénomène, très rare aujourd'hui, se produit dans le cas où l'eau à une concentration très haute, voire saturée, en sel (= saumure), il est possible d'abaisser son point de fusion à -55°C et donc de trouver de l'eau liquide sur Mars (*Haberle et al., 2001 ; Möhlmann, 2010 ; Richardson and Mischna, 2005*).

Les données obtenues par les satellites en orbite autour de Mars, en particulier Mars Express muni de son spectro-imageur OMEGA, ont permis de proposer une échelle des temps géologiques alternative (Bibring et al., 2006). Elle est fondée sur les périodes de formation des roches hydratées observées à la surface de Mars (Figure II-10) et sera détaillée dans la partie **Application à Mars**.

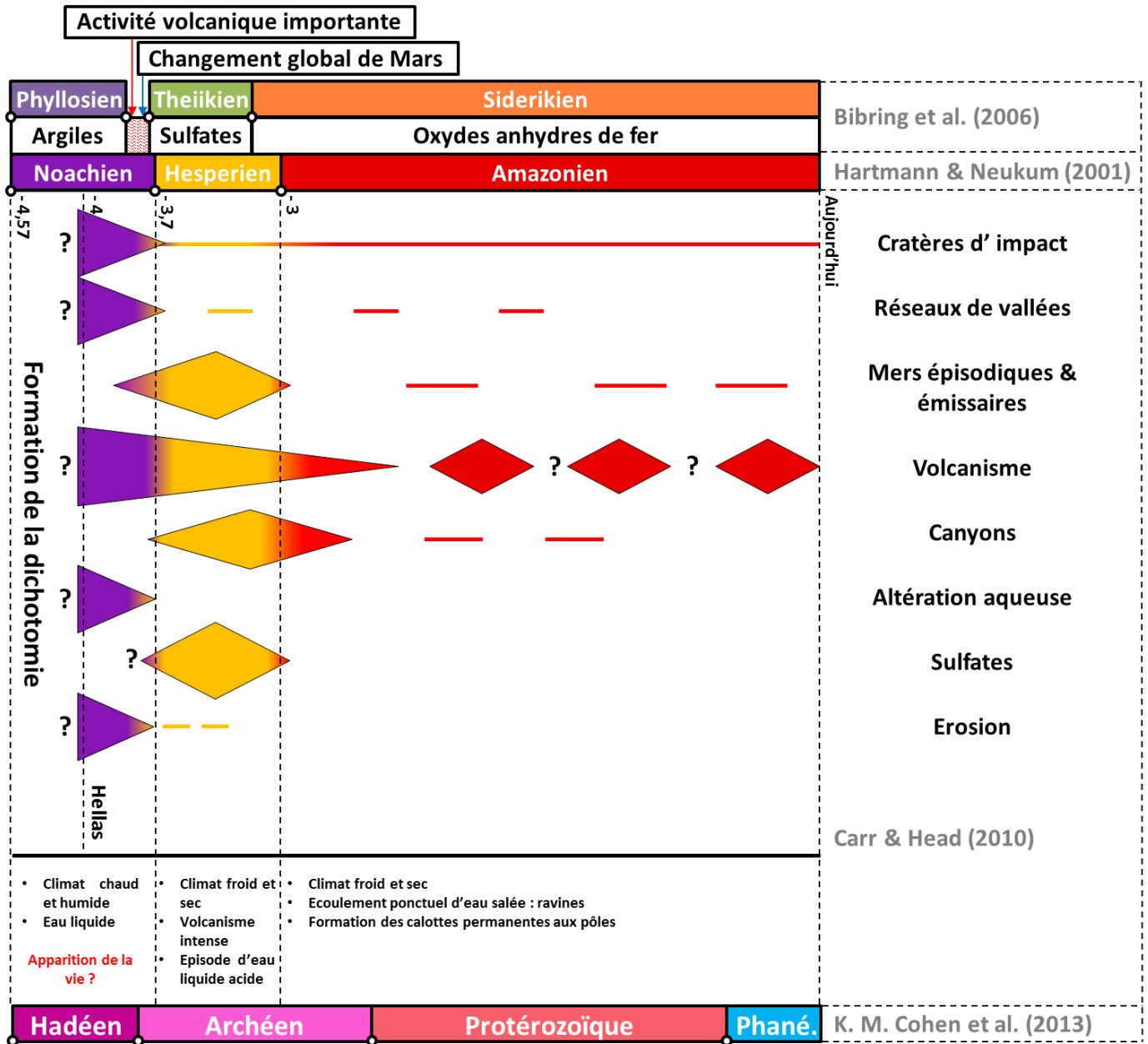


Figure II-10 : Schéma illustrant l'évolution des morphologies, des conditions d'altération et du climat observés à la surface de Mars au cours du temps (d'après Bibring et al., 2006 ; Carr and Head III, 2010 ; K. M. Cohen et al., 2013 ; Hartmann and Neukum, 2001).

II-C. Datation de la surface martienne par des méthodes *in-situ*

Depuis maintenant plusieurs années, les incertitudes et le manque de précision de l'application des modèles d'âge lunaire à la surface de Mars ont démontré la pertinence de doter un rover d'un instrument de datation absolue et *in-situ*. Cela permettra d'obtenir des réponses précises et robustes aux questionnements scientifiques :

- Définir les ères géologiques avec précision ;
- Apporter des informations sur le bombardement primordial ;
- Obtenir les âges des dernières activités volcaniques de la planète ;
- Définir l'époque où l'eau et l'atmosphère martienne étaient présentes à la surface de la planète et ainsi contraindre la période où la vie a pu exister sur Mars.

La réussite des différentes sondes et rovers envoyés sur Mars, et en particulier Curiosity, prouve que des études scientifiques précises peuvent être réalisées sur d'autres planètes. C'est donc en combinant les connaissances et la précision des équipements de laboratoire avec la portabilité des nouvelles technologies que l'on peut envisager les mesures de géochronologie *in-situ* sur une autre planète.

Depuis le début des années 2000, des projets ont été initiés et les premiers prototypes réalisés. C'est dans ce contexte, qu'en 2009 le CNES et le laboratoire GEOPS envisage le développement d'une méthode capable de dater les roches de la surface de Mars de manière *in-situ*.

Avant de développer le travail réalisé dans cette thèse, un bilan des alternatives de datations *in-situ* proposées par d'autres équipes est réalisé dans cette partie. Ce développement a pour objectif d'explorer les différentes expérimentations envisagées ces 15 dernières années. Cela permet d'établir un état de l'art à partir des informations les plus pertinentes de toutes les études réalisées. Les principes majeurs et la description du fonctionnement de certaines parties techniques (tels que La LIBS, la mesure de masse, etc.) seront décrits en détail plus loin dans le manuscrit.

C.1. Projets de datation in-situ basés sur la technique conventionnelle K-Ar

- Projet Beagle 2 et développement envisagé par [Talboys et al. \(2009\)](#) :

Beagle 2 est un atterrisseur développé en Grande-Bretagne sous la direction de Colin Pillinger de l'Open University en collaboration avec l'Université de Leicester. Il a été envoyé sur Mars le 3 juin 2003 mais rompt ses communications avant d'avoir atteint la surface (retrouvé par Mars Reconnaissance Orbiter (MRO) en janvier 2016). Ce fut une perte scientifique très importante. En effet, il comportait le premier spectromètre de masse spatialisé sur Mars. Plus précisément il était composé du **GAP** (gas analysis package) avec la présence d'un spectromètre de masse ayant 3 modes possibles : analyse et détection de la matière organique, analyse de l'émission lumineuse des éléments constitutifs de la cible et analyse atmosphérique ; de **spectromètres X-ray et Mössbauer** ; de **7 détecteurs environnementaux** (permettant de caractériser le site d'atterrissage du point de vue exobiologique et météorologique) ; d'une **caméra** et enfin d'un **microscope** ([Sims et al., 1999](#)). Tous ces instruments réunis avaient pour but de trouver des évidences de vie sur Mars et aussi de dater les roches de la surface. En effet, la combinaison de l'analyse à fluorescence

X (chimie des éléments majeurs présents dans la roche) avec le GAP (l'échantillon aurait été placé dans le four et chauffé en plateau jusqu'à $\sim 1000^{\circ}\text{C}$ afin de mesurer isotopiquement les gaz libérés progressivement, dont l' ^{40}Ar). Ainsi, les mesures d' ^{40}K et d' ^{40}Ar auraient permis de définir un âge K-Ar indicatif. Néanmoins cette technique de dégazage, allant jusqu'à 1000°C , ne s'avère pas adaptée pour la fusion d'un feldspath ou d'un basalte sauf à adjoindre un fondant (un dégazage complet est réalisé à plus de 1200°C). De plus, le GAP aurait pu être utilisé seul, dans le but de déterminer la composition isotopique du Néon (^{20}Ne , ^{21}Ne et ^{22}Ne) afin d'obtenir l'âge de la surface du site d'atterrissage grâce à la détermination des âges d'exposition aux rayons cosmiques ([Wright et al., 2003](#)).

[Talboys et al. \(2009\)](#) ont étudié (à postériori) la faisabilité d'une telle méthode. Dans ce but, 6 basaltes terrestres ont été mesurés avec ce dispositif et comparés à leurs âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ compris dans la gamme 171-1141 Ma. Cette étude obtient une précision de 30% en moyenne sur les âges K-Ar obtenus et met en évidence l'importance de la limite de détection pour cette méthode. Le spectromètre à rayons X est proche du modèle présent sur les atterrisseurs Viking ([Clark III et al., 1977](#)) et du modèle de Mars Pathfinder ([Rieder, 1997](#)). Le GAP présent dans cette installation est plus performant que celui qui était installé sur Beagle 2 (étant sur Terre il est forcément plus volumineux et plus efficace qu'un appareillage construit pour effectuer des mesures spatiales) il peut chauffer les échantillons au-dessus de 1400°C ce qui permet de libérer l'intégralité de l'argon radiogénique contenu dans les échantillons. Puis les gaz libérés sont attirés dans la section purification pour ensuite être envoyés au spectromètre de masse où les isotopes de l'argon sont mesurés. L'étude de [Talboys et al. \(2009\)](#) présente une précision de 10% sur la mesure du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

- Projet de développement d'un LIBS pour Mars (Stipe et al., 2012) :

Dans cette étude, la méthode LIBS est largement discutée dans le but de développer un instrument de géochronologie *in-situ* K-Ar pour la surface de Mars. L'utilisation d'un laser **Nd:YAG** pulsé (7 ns) transformé en UV (266 nm) permet d'obtenir un diamètre de plasma de 5 mm. Un objectif de microscope x5 est placé entre le plasma créé et le LIBS afin d'améliorer la qualité d'observation. La fibre optique est placée de façon oblique par rapport au plasma ($\sim 50^\circ$ d'inclinaison). Cette fibre est reliée à un spectromètre (Catalina Scientific model SE200 présentant une résolution $\lambda/\Delta\lambda \sim 1700$) couplé à une caméra iCCD.

Les échantillons utilisés pour calibrer le LIBS sont des verres basaltiques standards USGS (BIR-1G, BHVO-2G, BCR-2G, NKT-1G et TB-1G) et 4 de ces standards sont également analysés sous leur forme naturelle (BIR-1, BHVO-2, BCR-2, NKT-1). Le signal de K a été calculé à partir de l'intégration de l'aire du doublet du K (766,49 nm + 769,89 nm) normalisé à l'aire sous la base des pics, ce qui correspond à la zone en dessous des limites inférieures et supérieure des longueurs d'ondes utilisées pour obtenir l'aire d'intégration du K. Cela permet de réduire les variations causées par la fluctuation d'énergie du laser et des effets de matrices possibles dues à l'hétérogénéité de l'échantillon. Les mesures qu'ils obtiennent montrent des précisions variant de 0,5 à 5,5% (RSD) sur des concentrations en K allant de 3,63% à 0,025%. L'hétérogénéité des roches conduit à de grandes variations dans la teneur en K.

- Projet KArLE (suite du projet AGE par [Swindle et al., 2003](#)) par ([B. A. Cohen et al., 2013](#) ; [Cohen et al., 2014a, 2014b, 2012](#)) :

Le projet **AGE** (*Argon Geochronology Experiment*), porté par T.D. Swindle, débute en 2000 et les fonds utilisés pour le réaliser sont soutenu par la NASA PIDDP (*Planetary Instrument Definition and Development Program*) entre 2000 et 2003, par la NASA JPL (*Jet Propulsion Laboratory*) de 2001 à 2002 et par la NASA MIDP (*Mars Instrument Development Project*) entre 2003 et 2006 ([Swindle et al., 2003](#)). Cela permet de développer un appareil performant pour réaliser des âges, in situ, K-Ar et d'exposition aux rayonnements cosmiques (CRE). Leur appareillage se compose d'un **LIBS**, développé à Los Alamos National Laboratory, utilisant un **laser Nd:YAG** (Q-Switch, 1064 nm, 1 Hz, 20-25 mJ par pulse) afin de mesurer la teneur en potassium, dont la reproductibilité s'approche des 10% ([Knight et al., 2000](#)). Les mesures de gaz nobles sont réalisées à partir d'un **spectromètre de masse quadripolaire miniature** (QMSA), développé par le JPL, présentant une gamme spectrale de 1-300 amu avec une résolution de 0,1-0,5 amu ([Orient et al., 1997](#)). Afin de réaliser le dégazage des échantillons et d'analyser les gaz libérés ($^{36,38,40}\text{Ar}$ $^{20,21,22}\text{Ne}$ $^{32,34}\text{S}$ et $^{83,84}\text{Kr}$), un **four pouvant atteindre 1500°C** est présent dans l'instrumentation. Dans cette étude, la définition de la masse (indispensable au calcul d'âge) est obtenue par une méthode définissant le volume et la densité de l'échantillon fondu et présente une incertitude de plus ou moins 7% ([Swindle et al., 2003](#)). L'incertitude globale estimée sur les âges K-Ar et CRE est d'environ 20% pour des échantillons de plus de 1Ma ([Swindle et al., 2003](#)).

Depuis 2011, **KArLE** (*Potassium-Argon laser experiment*, [Figure II-11](#)), porté par B.A. Cohen (au Marshall Space Flight Center, Huntsville, Alabama), a pris la suite du projet de la NASA financé par le PIDDP. Le projet reste proche du programme AGE : KArLE est la

combinaison de composants déjà spatialisés afin d'obtenir une datation par isochrone K-Ar mais diffère au niveau du dégazage de l'échantillon (*Cohen et al., 2012*). En effet, KArLE utilise l'ablation laser (**Nd:YAG pulsé 1064 nm**) pour créer un plasma et extraire l'argon radiogénique (taille du spot focalisé $\sim 300 \mu\text{m}$). Le K est alors déterminé par **LIBS** (une fibre optique, placée verticalement par rapport au plasma, est reliée au spectromètre optique Ocean Optics d'ouverture spectrale 725-820 nm et avec une résolution de 0,1 nm) dont la limite de détection est estimée à 0,1% en poids. Les spectres LIBS sont normalisés à l'éclairement énergétique total du plasma afin de minimiser la fluctuation possible au cours de l'analyse (*Cohen et al., 2014b*). L' ^{40}Ar libéré est mesuré par un **QMS** (Hiden RGA ayant une gamme spectrale allant 1 à 50 amu avec une sensibilité de $1,7 \times 10^{-18}$ mol). Enfin, la mesure du volume, duquel ont été extrait le potassium et l'argon, est mesurée par interférométrie (**Keyence VK-X100 Laser Confocal Microscope** dont la résolution est de 0,5-3,7 μm par pixel) (*Cohen et al., 2014a*).

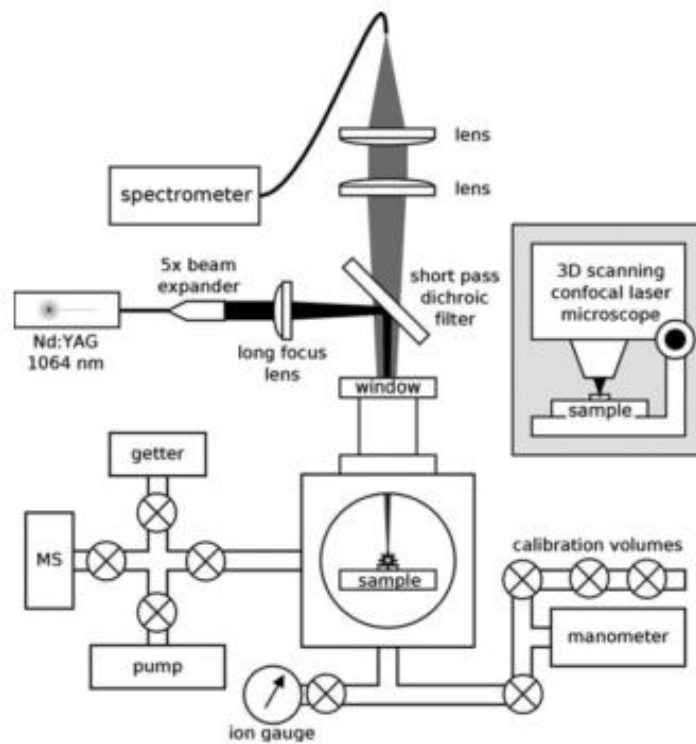


Figure II-11 : Schéma opérationnel de KArLE (*Cohen et al., 2014a*)

Des tests ont été réalisés sur microcline, rhyolite, des échantillons provenant du Fish Canyon Tuff (Colorado, USA) et des échantillons de granite provenant de Boulder Creek (Colorado, USA). Les premiers résultats ont montré une incertitude de 10% pour le LIBS, 5% pour le QMS, 5% pour le calcul de la densité, 10% pour la détermination du volume ablaté (dans le cas le moins favorable à la datation : roche jeune, peu de K et peu de Ar).

Les données sur le Fish Canyon Tuff donnent une estimation de l'âge à 25% d'incertitude (dû à la procédure d'analyse du blanc et aux courbes de calibration très dispersées) tandis que les valeurs obtenues sur le granite donnent un âge à 10% de la valeur acceptée pour l'âge de cristallisation (*Figure II-12*).

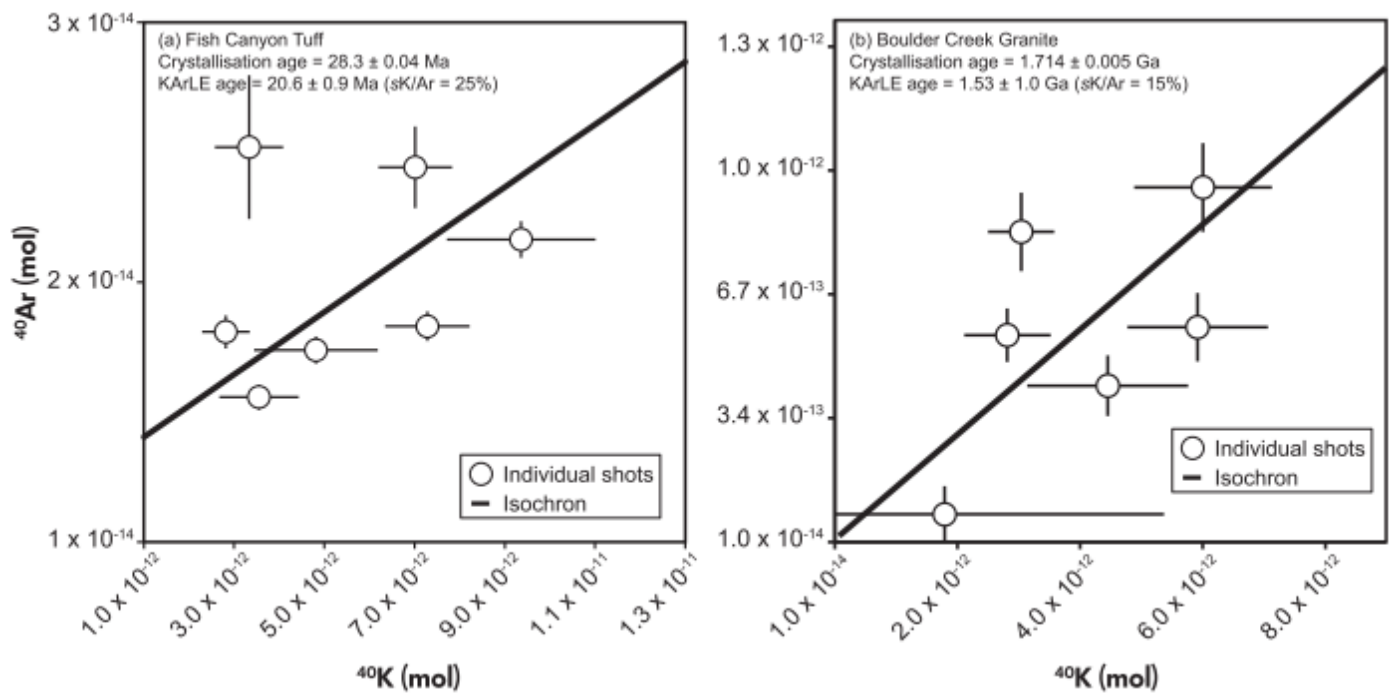


Figure II-12 : Isochrones obtenues par KArLe sur Fish Canyon et Boulder Creek Granite. Chaque point représente 200-500 mesures simultanées LIBS et QMS, ainsi que la mesure du volume des cratères par microscopie confocale laser. Les barres d'erreur sur chaque point sont définies par les incertitudes sur la détermination de K et Ar pour chaque mesure, qui ont des abondances, des blancs et des bruits de fond variables (*Cohen et al., 2014a*).

- Projet de l'Université de Tokyo porté par Y. Cho, Y.N. Miura et S. Sugita ([Cho et al., 2017, 2016, 2015, 2013](#)):

Y. Cho (Universités de Rikkyo et Tokyo), Y.N. Miura (Université de Tokyo) et S. Sugita (Université de Rikkyo) développent un système expérimental équivalent à KArLE. Le matériel et leurs configurations sont semblables ([Figure II-13](#)). Un **laser Nd:YAG** à lumière pulsée (6 ns, 20 Hz) de longueur d'onde **1064 nm** est utilisé afin d'ablater les échantillons (taille du spot focalisé $\sim 500 \mu\text{m}$). Le plasma créé durant l'impulsion laser est observé latéralement par une fibre optique reliée à une **LIBS** (HR2000+ dont la gamme spectrale observée se trouve entre 630 et 810 nm, avec une résolution à 0,45 nm) couplé à une **caméra CCD**. Un **QMS** (CANON ANELVA M-201QA-TDM) est utilisé pour mesurer l'argon libéré lors de l'ablation. Enfin un microscope (**Keyence VKX-100**) permet de déterminer le volume ablaté, qui, rapporté à la densité de l'échantillon définit la masse ablatée lors de l'analyse.

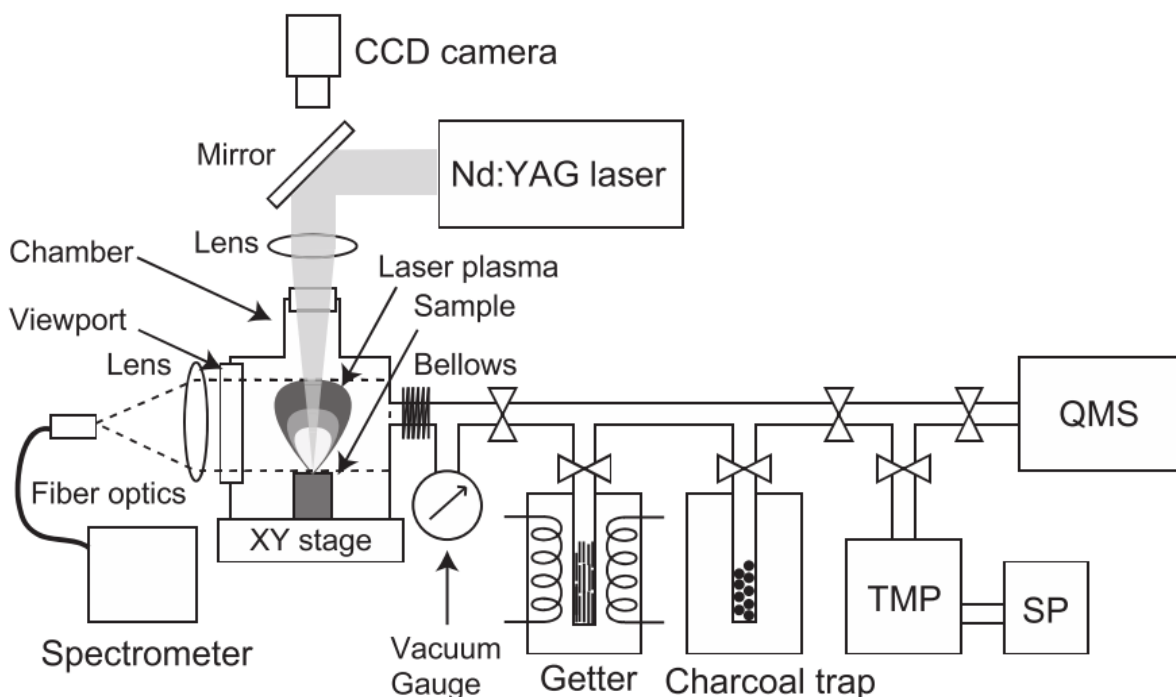


Figure II-13 : Schéma opérationnel du prototype développé à l'Université de Tokyo ([Cho et al., 2016](#))

Des expérimentations LIBS ont été réalisées sous vide secondaire (10^{-6} Pa soit 10^{-8} mbar) afin de développer un instrument de datation *in-situ* basé sur une isochrone K-Ar. Le vide secondaire est nécessaire afin de réaliser simultanément les mesures de K et d'Ar. L'équipe de Cho mesure le K à partir de la seconde raie d'émission du K (769,89 nm) car la première (766,49 nm) est très souvent anormalement élevée dû à des interférences d'une ligne d'émission Mg identifiée à 766,45 nm (Cho *et al.*, 2015). Afin de calibrer la raie d'émission étudiée et de diminuer les effets de fluctuation du plasma, une normalisation interne est réalisée à partir de la raie de l'oxygène (777 nm) ce qui permet d'ajuster le K à partir d'une loi de puissance basée sur l'oxygène.

La courbe de calibration (Figure II-14) a nécessité l'analyse de 23 standards géologiques avec des teneurs en K_2O connues allant de 30 ppm à 13% (la poudre est mise en pastille sous la pression de 4 GPa) [Standards utilisés : JF-1, GSP-2, JA-3, BIR-1, JB-2]. Une centaine de spectres individuels sont enregistrés pour chaque point, afin d'assurer la qualité des données, puis sont moyennés pour améliorer le rapport Signal/Bruit (S/B). Une centaine de tirs laser ablatent successivement la cible, généralement cela engendre une excavation d'environ 100 μm . Une centaine de spectres de bruit de fond ont été moyennés pour obtenir un spectre moyen de bruit de fond. Ce spectre est soustrait de la moyenne des spectres d'émission pour chaque échantillon. Puis la plage de 760-780 nm est plus particulièrement observée pour déterminer l'intensité des raies d'émission du K (766,49 nm et 769,89 nm). Les intensités des raies d'émission sont calculées à partir des aires des pics. Pour retirer avec précision la contribution des pics se chevauchant, de multiples analyses d'ajustement à partir des fonctions Voigt sont menées lorsque le rapport S/B de la ligne d'émission est suffisamment élevé. Cette courbe de calibration n'est pas linéaire et présente un seuil de freinage qui pourrait être dû à l'auto-absorption du plasma (Cho *et al.*, 2015).

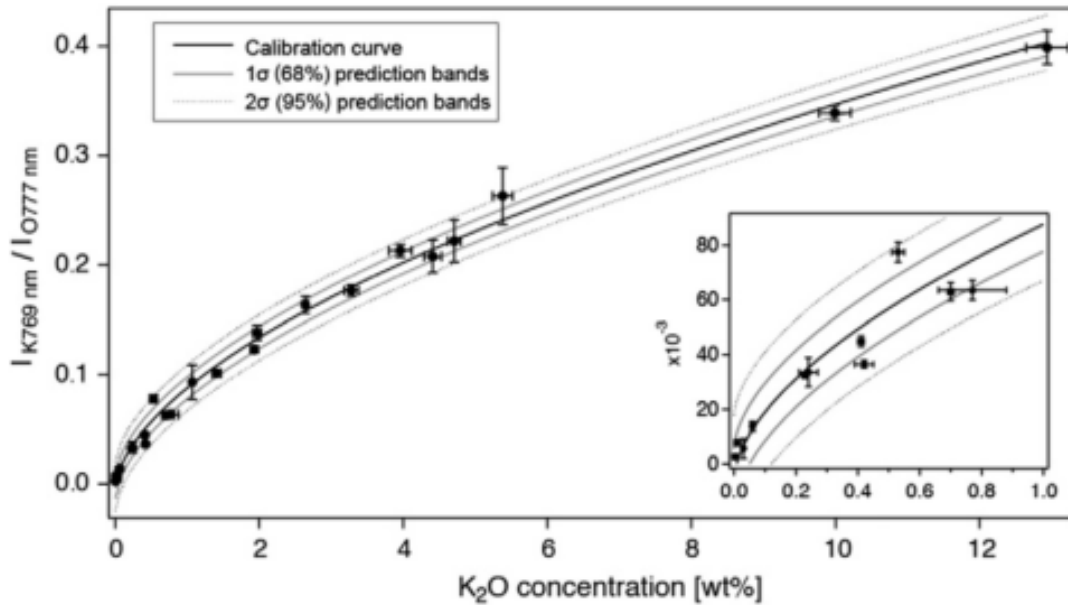


Figure II-14 : Courbe de calibration pour le K_2O . L'aire sous le pic à 769,89 nm (potassium) est normalisée à l'aire sous le pic à 777 nm (oxygène) (Cho *et al.*, 2015).

Selon la méthode des intervalles de prédiction, ils estiment que la limite de détection est de 300 ppm et celle de quantification est de 800 ppm. L'incertitude relative de l'étalonnage de K est de 20% pour 1% en poids et de 40% pour 0,3% de K_2O . Ainsi, s'ils obtiennent une incertitude de 15% sur la mesure de l'Ar pour une roche à 3,5 Ga contenant entre 1 et 0,3% en poids de K_2O alors l'âge K-Ar sera déterminé avec 10 à 20% d'erreur, respectivement.

Les âges $^{40}Ar/^{39}Ar$ obtenus sur les shergottites sont généralement plus anciens que les âges radiométriques déterminés à partir d'autres méthodes (telle que la méthode Sm-Nd) ce qui met en évidence un excès en ^{40}Ar , dérivé partiellement du manteau martien (Bogard, 2009 ; Bogard and Park, 2008). Il n'est cependant pas à exclure que cet excès provienne de la contamination atmosphérique de Mars, dont la pression atmosphérique au Noachien était de 2,3 Bar (Chassefière *et al.*, 2013). Ainsi, l'utilisation de la méthode de l'isochrone permet de s'affranchir de la correction de cet excès de ^{40}Ar mais aussi d'une perte possible (méthode détaillée dans la partie suivante du manuscrit).

En ce qui concerne la mesure de l'argon par le QMS, les études menées ([Cho et al., 2016, 2013](#)) montrent que l'ablation sous ultravide par un laser IR est efficace puisqu'avec une puissance de 100 mJ et 500 à 1000 pulses, le volume ablaté est entre $2,9 \pm 0,4 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ (plagioclase) à environ $4,5 \pm 0,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^3$ (Hornblende, biotite). Cependant, Y. Cho note que l'argon mesuré est supérieur à ce qui devrait être trouvé. Il attribue cet excès à la diffusion thermique du laser infrarouge dans le matériel. Il évalue aussi que la température monte au-delà de la température de fermeture (situé à environ 300°C pour la biotite et la hornblende) sur environ 100 à 200 μm (difficile à évaluer) autour de la zone ablatée ([Cho et al., 2013](#)).

- Projet de l'Université de Mexico porté par J. Solé ([Solé, 2014, 2009](#)) :

A l'Université de Mexico, J. Solé développe un instrument de datation *in-situ* K-Ar ([Figure II-15](#)) basé sur la méthode des isochrones. Un **laser ArF pulsé** (193 nm, pulsé à 4 ns et avec une énergie de 12mJ) est utilisé afin d'ablater les échantillons (taille du spot entre 103 et 172 μm). Le plasma créé durant l'impulsion laser est analysé par **LIBS** (HR-4000-CG-UV dont la gamme spectrale observée se trouve entre 350 à 900 nm). Cette étude montre qu'en travaillant sous ultravide et en intégrant dans le temps les mesures il est possible d'obtenir une incertitude proche du %. Un **spectromètre de masse à gaz noble** (MM1200B, non spatialisable) est utilisé pour mesurer l'argon libéré lors de l'ablation. Il présente une incertitude inférieure à 0,5% pour la mesure du ^{40}Ar et une incertitude d'environ 10% pour la mesure du ^{36}Ar .

Grâce aux caractéristiques instrumentales le calcul de la masse ablatée n'est plus nécessaire. En effet, J. Solé a pu déterminer un **paramètre de calibration des ablations (J), contrôlé par des facteurs internes et calculé à partir de mesures répétées sur des échantillons standards** (dans les mêmes conditions analytiques que les échantillons

inconnus). Ce paramètre a été déterminé à partir de l'échantillon le plus ancien de leur collection (une phlogopite de 937 ± 9 Ma pour 8,34%K) et dépend essentiellement des sensibilités instrumentales.

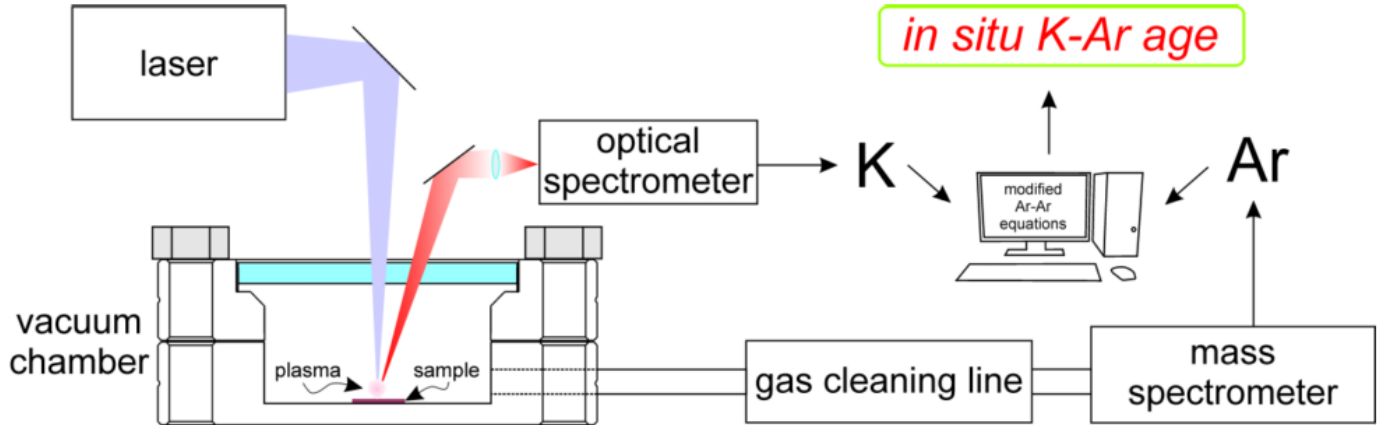


Figure II-15 : Schéma opérationnel du prototype développé à l'Université de Mexico (Solé, 2014).

Chaque analyse se compose de 1 à 12 impulsions laser (où 1 pulse laser équivaut à 30-50 coups). Cela permet d'avoir un meilleur rendement pour le signal LIBS où il faut 10000 coups pour obtenir une RSD inférieure à 1%.

Les échantillons sont triés et sélectionnés après routine de séparation des minéraux classiques. Ils présentent une épaisseur inférieure au millimètre puis sont placés dans la chambre sous ultravide ou ils vont être chauffés à 150-200°C par une lampe IR durant 24h afin d'éliminer les gaz atmosphériques dont ils se sont gorgés durant leur préparation. 13 échantillons ont été analysés dans ces conditions et l'âge ainsi obtenu varie entre 950 et 70 Ma avec moins de 5% d'écart à la valeur connue. La dispersion des valeurs augmente lorsqu'un correctif atmosphérique est appliqué (mesure du ^{36}Ar peu précise). Malgré ces résultats, il faut noter que seuls des phyllosilicates ont été analysés ce qui ne montre pas la reproductibilité de l'étude sur d'autres minéraux/roches et donc difficilement applicable à une étude pour Mars

- Comparaison de ces études avec celle décrite dans ce manuscrit (KArMars, [Cattani et al., 2017](#) ; [Devismes et al., 2016](#) ; [Gillot et al., 2009](#)) :

Notre travail de thèse se trouve dans la même thématique de recherche que ceux qui ont été décrits précédemment (un spectromètre optique pour définir le potassium et un spectromètre de masse pour mesurer l'argon libéré par fusion à haute température). Au niveau de leur conception et de leur méthode de datation, les prototypes de B.A. Cohen, Y. Cho et J. Solé sont les plus proches de KArMars. Néanmoins, à part le temps de purification des gaz libérés lors de l'ablation, la durée d'acquisition, la puissance laser, et les détails de la procédure analytique, trois points fondamentaux de la technique KArMars diffèrent des autres techniques de datation *in-situ* basées sur le chronomètre K-Ar :

1) La différence majeure se trouve dans la technique de dégazage des échantillons. En effet, KArMars utilise un laser UV émettant à 266 nm pour vaporiser une partie de l'échantillon (température pouvant atteindre 10^4 K). A l'inverse, la méthode AGE ([Swindle et al., 2003](#) ; [Talboys et al., 2009](#)) utilise un four pouvant atteindre 1500°C, ce qui peut empêcher le dégazage complet de l'échantillon. Cela est également très différent de l'étude de B.A. Cohen et Y. Cho qui utilisent un laser IR émettant à 1064 nm. L'utilisation d'un laser IR provoque une chauffe autour de la zone fondue de l'échantillon, ce qui entraîne de la diffusion thermique et donc augmente artificiellement le taux d'argon libéré lors d'une analyse ([Cabalin and Laserna, 1998](#) ; [Cho et al., 2013](#)).

2) La normalisation des spectres LIBS diffère selon le spectromètre optique utilisé : B.A. Cohen (Ocean Optics ; 725-820 nm ; résolution : 0,1 nm), normalise l'intensité du pic K (766,49 nm) à l'intensité totale intégrée du spectre entre 725 et 820 nm ; Y. Cho (HR2000+ ; 630-810 nm ; résolution : 0,45 nm) normalise par rapport au pic d'oxygène (777 nm) ; J. Solé

(HR-4000-CG-UV ; 350-900 nm) normalise en intégrant les spectres dans le temps et C.B. Stipe (Catalina Scientific model SE200 ; 600-800 nm ; résolution : $\lambda/\Delta\lambda \sim 1700$) normalise l'intégration de l'aire spectrale du doublet de K (766,49 et 769,89 nm) à l'aire présente sous les pics. La normalisation choisie pour la méthode KArMars est, quant à elle, basée sur le rapport entre l'intégration de l'aire sous le pic K (769,89 nm) et l'intensité totale pour chaque spectre LIBS obtenus.

3) La définition de la masse ablatée est le point le plus critique pour obtenir un âge K-Ar cohérent. Pour cela, B.A. Cohen et Y. Cho utilisent un interféromètre pour définir le volume ablaté, qui, par la suite doit être multiplié à la densité pour connaître la masse ablatée. J. Solé définit un facteur de détermination, à partir d'échantillons standard, afin de contraindre les paramètres analytiques qui caractérisent la masse ablatée. Finalement, la définition de la masse envisagée par KArMars se rapproche de celle développée par J. Solé. En effet, le but de KArMars est d'utiliser des échantillons de référence. Cela permettra d'établir une relation entre la masse ablatée et le temps d'ablation en fonction du type de minéral analysé.

C.2. Projets de datation in-situ basés sur les autres techniques utilisant l'argon

- Projet ID-KArD (Farley et al., 2013) :

Le projet **ID-KARD** (*Isotope Dilution K-Ar Dating*) développé au Jet Propulsion Laboratory est porté par K.A. Farley. Ce projet est toujours basé sur le chronomètre K-Ar mais présente une technique d'approche fondamentalement différente. En effet, la technique de **double dilution isotopique** est proposée dans cette étude. Cette méthode permet d'éliminer les contraintes de la datation *in-situ* tels que la complexité des instruments, la demande énergétique très importante de ces méthodes, la mesure de la masse ablatée et la fusion à ultra-haute température.

La clé est donc le mélange entre un échantillon et un verre enrichi artificiellement en ^{39}Ar et ^{41}K (dans des proportions bien connues) utilisé comme **traceur**, qui, mélangé à un flux de méthaborate de lithium et de tetraborate de lithium (**fondant**), peut être fondu à une température plus basse. Afin de réaliser une mesure dans de telles conditions, le mélange échantillon/traceur/fondant est placé dans une **cellule Knudsen**. Cela permet la mesure de la tension de vapeur à haute température. L'échantillon est à l'intérieur d'une cellule dite d'effusion dans laquelle la vapeur est en équilibre avec la phase condensée. La vitesse d'écoulement sous vide de la vapeur à travers un petit orifice dépend de la tension de vapeur de la phase condensée. On peut mesurer cette vitesse d'écoulement en mesurant la perte de poids total de l'ensemble en recueillant sur des écrans la vapeur condensée à la sortie de la cellule puis en analysant les dépôts. Autre solution, choisie dans le cas d'ID-KArD, la vapeur s'échappant de l'échantillon est purifiée et envoyée dans le spectromètre de masse afin de mesurer les masses 39, 40 et 41.

Ainsi, l'argon radiogénique est entièrement dégazé à des températures inférieures à 1000°C, plus particulièrement à **965°C durant 30 minutes**. Le rapport $^{40}\text{Ar}^*/^{39}\text{Ar}$ est alors mesuré, puis l'échantillon est **chauffé à nouveau jusqu'à ~1030°C** (à des températures inférieures la perte du K est négligeable) afin de volatiliser le K et mesurer le rapport $^{39}\text{K}/^{41}\text{K}$. Dans ces conditions, des températures de fusion très élevées et la détermination de la masse ablatée sont inutiles et l'utilisation d'un seul spectromètre de masse suffit. Néanmoins, dans cette étude préliminaire, deux spectromètres de masse ont été utilisés pour faciliter les analyses et les corrections.

Afin de valider cette méthode, des tests ont été réalisés sur des basaltes provenant des Traps de Viluy et ont donné un âge de 351 ± 19 Ma (résultat < 1% d'écart de l'âge connu). Cette approche donne une incertitude d'environ 6%.

Le problème de cette méthode réside dans le risque de ne pas dégazer entièrement l'argon radiogénique lors de la première phase de chauffe à 965°C, ou bien qu'une partie du potassium soit volatilisé durant le dégazage de l'argon. Cela provoquerait un fractionnement des rapports isotopiques mais aussi une sous-estimation de la quantité d'argon et de la teneur en K qui s'additionne au rapport Ar/K et induit une forte surestimation de l'âge.

- Projet de datation grâce à la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ([Morgan et al., 2017](#)):

Morgan et al. (2017) décident d'étudier la possibilité de développer une méthode de datation *in-situ* basée sur la technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dévolu à une exploration extraterrestre.

La méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ permet de distinguer les sites où l'argon est piégé. On place l'échantillon au cœur d'un réacteur nucléaire où il est irradié par des neutrons à un taux

connu, transformant une partie du potassium 39 en argon 39 (isotope radioactif n'existant pas naturellement, car d'une demi-vie de 269 ans). On irradie dans la même navette expérimentale des échantillons qui sont intercalés régulièrement avec des standards d'âge connu pour déterminer le facteur J qui quantifie le flux de neutrons reçu par les échantillons. L'échantillon est ensuite chauffé dans un four par paliers successifs de température, dégazant à chaque palier un peu plus l'échantillon. Ce dégazage progressif de l'échantillon permet de s'affranchir d'une fusion totale pour obtenir un âge. Par la suite, on mesure le rapport $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Si l'argon 40 est dans le même site que le potassium 40 dans la roche, il sera libéré en concordance avec l'argon 39 issu du potassium 39. S'il y a un héritage ou une perte d' ^{40}Ar , lié à l'histoire thermique de la roche, le rapport $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ variera pour certains paliers de températures. Si le dégazage démontre, par un plateau, la constance de l'âge sur plusieurs paliers de température, cela correspond vraisemblablement à l'âge de formation de la roche. Cette technique permet de déceler une histoire qui reste indétectable avec d'autres techniques (*McDougall and Harrison, 1999*).

Cette technique repose toutefois sur l'irradiation neutronique des échantillons, et donc la présence d'une source de neutrons sur un rover. Cette étude est donc tournée vers les défis et la faisabilité d'un déploiement d'une source de neutrons passive sur des surfaces planétaires pour l'application *in situ* du chronomètre $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. **Aucun prototype ni aucune démonstration ne sont envisagées pour le moment.** Les exigences pour générer les neutrons ainsi que pour protéger les appareils présents autour de cette source sont multiples. Pour cette méthode, le transport et l'exploitation d'une source passive de neutrons sont envisagés. La source de neutrons passive la plus viable est le ^{252}Cf , avec son flux de neutrons relativement élevé en masse (environ $2,33 \times 10^9 \text{ n.s}^{-1}$ pour chaque mg de matériau) et une production de chaleur spécifique relativement faible par rapport à d'autres sources de neutrons passive. Les

défis dans le déploiement de cette source sont : 1) la demi-vie relativement courte du ^{252}Cf (2,645 ans) ; 2) le ^{252}Cf est difficile à produire (typiquement 250 mg sont produits par an, *Martin et al., 2000*). Trouver une source neutronique suffisante à partir de quantités raisonnables de matériau est l'un des plus gros challenges de l'étude. De plus, le blindage neutronique est important pour prévenir les dégâts causés par les rayonnements sur le système du rover et également pour prévenir l'irradiation de la surface extraterrestre. Les exigences de protection contre les neutrons sont limitées par des tolérances fixées lors de la conception du rover. L'avantage de choisir le ^{252}Cf comme source de neutrons passive, c'est qu'il ne faut qu'une petite masse (43 mg) pour obtenir une source suffisamment puissante pour réaliser cette étude. Cependant, comme indiqué ci-dessous, le ^{252}Cf est un matériau rare et donc coûteux, 60000 \$/mg (*Martin et al., 2000*). L'utilisation du multiplicateur de neutrons constitué de ^{235}U est envisagée pour diminuer ce problème de production et de coût du ^{252}Cf . Néanmoins, malgré tous les avantages d'un multiplicateur (blindage moins important, durée de vie du ^{252}Cf augmenté, etc.) cela ajouterait une masse importante à l'instrument : 10 kg pour un facteur 2 sur la source et près de 50 kg pour un facteur 10.

Enfin, dans les applications terrestres, l'argon est dégazé à l'aide d'un four allant jusqu'à 1200°C et plus dans le cas d'un laser, suivant la température de fusion et la viscosité du magma produit. Ces températures seraient difficiles à atteindre compte tenu des capacités d'énergie récentes des fours spatialisés (par exemple, le four de SAM présent sur Curiosity peut atteindre 950-1100°C, *Mahaffy et al., 2012*). Travailler sur des grains plus petits ou utiliser un fondant (flux de méthaborate de lithium et de tetraborate de lithium, *Farley et al., 2013*) est envisagé pour travailler à faible température. Mais cela entraîne une dilution de l'échantillon et souvent une contamination en éléments alcalins. Des tests restent à réaliser pour prouver la fiabilité d'un tel dégazage.

C.3. Projets de datation in-situ basés sur d'autres géochronomètres

- Projet de datation utilisant la méthode Rb-Sr ([Anderson et al., 2015, 2012a, 2012b](#) ; [Anderson and Nowicki, 2010](#)) :

Un projet de datation basé sur le couple Rb-Sr, essentiellement porté par F.S. Anderson, K. Nowicki, V. Hamilton et T. Whitaker, est envisagé pour dater les surfaces planétaires. Les mesures *in situ* ^{87}Rb - ^{87}Sr sont souhaitables en raison de : 1) De nombreuses mesures sur des météorites SNC ont été réalisées en utilisant cette technique ([Meyer, 2011](#)) ; 2) Excellentes concordances des données ^{87}Rb - ^{87}Sr avec d'autres techniques de datation ; et 3) le système ^{87}Rb - ^{87}Sr , en comparaison avec le système K-Ar, est plus robuste contre les perturbations environnementales ce qui réduit la marge d'erreur potentielle.

Cette étude met donc en avant le développement d'un spectromètre de masse à désorption-résonance-ionisation laser (**LDRIMS**) afin de déterminer l'âge radiométrique des roches à partir du chronomètre ^{87}Rb - ^{87}Sr . Cette méthode utilise la **désorption laser** (source Nd:YAG pulsé ; à fréquence quintuplée à 213 nm ; 225 μJ ; diamètre du faisceau $\sim 100\ \mu\text{m}$) afin de vaporiser la matière et de créer un plasma, qui est par la suite irradié par différents lasers pulsés afin **d'exciter les résonances électroniques des éléments concernés** (ionisation par **résonance du Sr** : longueur d'onde = **461 nm** énergie = **1350 μJ** taille du faisceau = **4 mm** ; **554 nm 65 μJ 4 mm** et **1064 nm 2120 μJ 10 mm** / ionisation par **résonance du Rb** : **780 nm 3 μJ 0,5 mm** ; **776 nm 2,5 μJ 0,5 mm** et **1064 nm 2140 μJ 10 mm** ; cf. [Figure II-16](#) et [Figure II-17](#)). Une fois ionisés, le Rb et le Sr sont introduit dans un **spectromètre de masse à temps de vol multi-réfléchi** (MBTOF, conçu pour l'exploration spatiale) afin d'être mesurés.

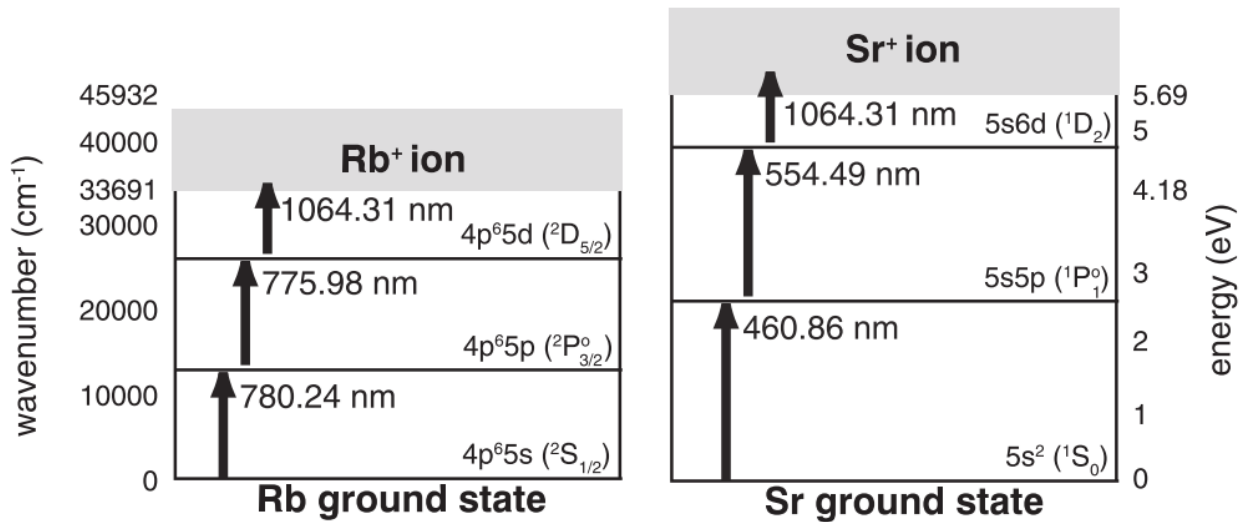


Figure II-16 : Systèmes d'ionisation de résonance utilisés pour exciter et ioniser le Rb et le Sr (*Anderson et al., 2015*). Les atomes de ces éléments sont excités par l'absorption successive de trois photons (représentés schématiquement sous forme de flèches) avec des longueurs d'onde indiquées, passant par deux états intermédiaires excités électroniquement (désignés par des lignes horizontales) avant d'atteindre le continuum d'ionisation (à 33691 cm^{-1} ou $4,18 \text{ eV}$ pour Rb et 45932 cm^{-1} ou $5,69 \text{ eV}$ pour Sr).

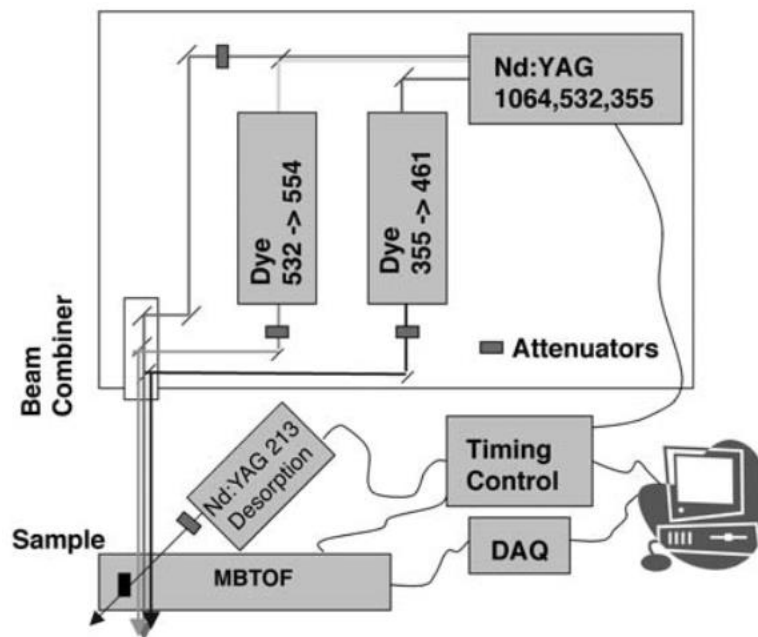


Figure II-17 : Schéma du dispositif LDRIMS (*Anderson et al., 2012b*).

Le prototype peut mesurer le rapport isotopique d'un standard présentant $10 \pm 0,05 \text{ ppm}$ de Sr (*Anderson et al., 2012b*). La vitesse de cette méthode permet de mesurer des milliers d'échantillons sur des périodes beaucoup plus courtes de temps que les méthodes

traditionnelles, avec peu ou pas de préparation de l'échantillon (l'échantillon est placé avec un standard vitreux GSD-1G, dilué pour avoir une composition basique, monté sur époxy puis il est poli pour présenter une surface plane). Les modèles sur l'erreur d'âge provenant d'isochrones datant des météorites SNC, en utilisant 100-1000 mesures de LDRIMS ($\pm 0,5\%$ (1σ) d'exactitude), montrent que pour ALH84001 et Zagami (âges entre 4,5 Ga et 165 Ma), la possibilité d'obtenir un âge présentant une incertitude analytique inférieure à 100 Ma. Cette prédiction a été démontrée avec la météorite Zagami ([Anderson et al., 2015](#)). Ce qui a permis d'obtenir un âge Rb-Sr de 360 ± 90 Ma ([Figure II-18](#)) pour un âge attendu entre 160 et 180 Ma ([Nyquist et al., 1995](#)) et un rapport initial $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de $0,72157 \pm 0,00008$ ([Borg et al., 2005](#)). Les prochains travaux à envisager pour cette méthode sont **d'évaluer les capacités de la technique**, à partir des roches les plus anciennes du Système solaire (Juvinas Eucrite) et avec une très faible gamme de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, et d'effectuer des tests sur des **analogues martiens**.

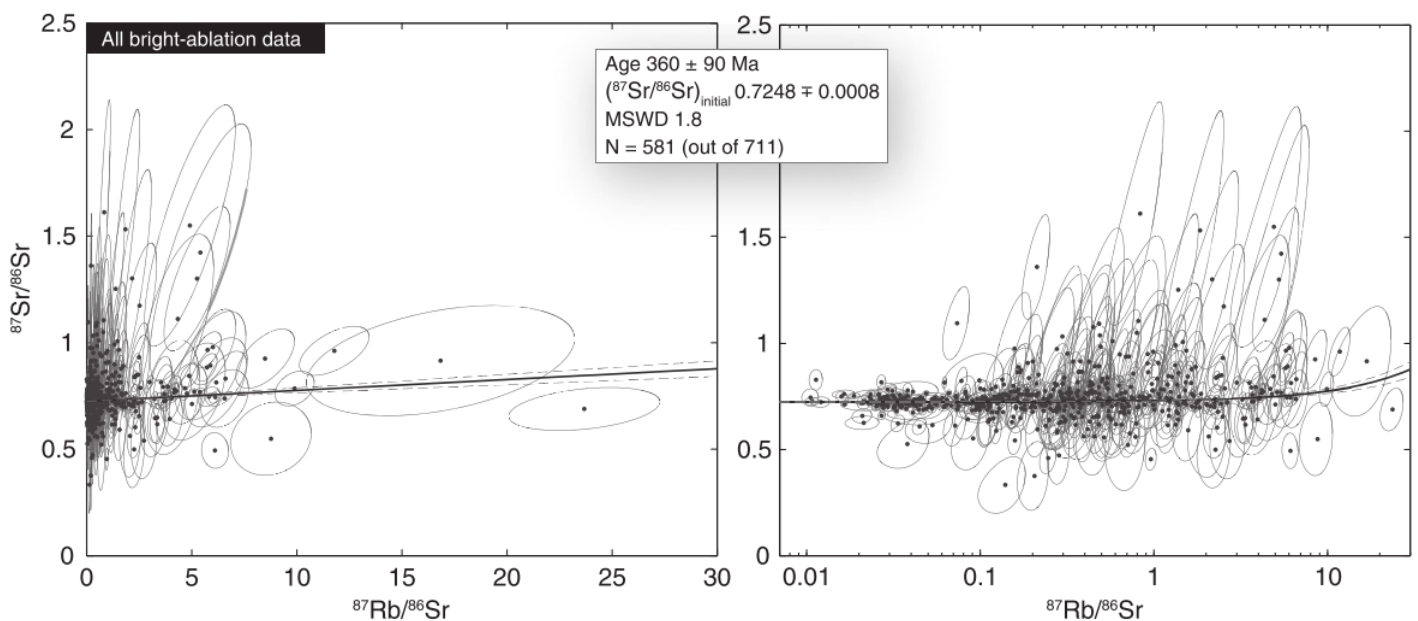


Figure II-18 : Isochrone obtenue grâce aux données de 4 analyses réalisées sur Zagami. Le graphique de droite montre les données (de gauche) avec une échelle logarithmique ([Anderson et al., 2015](#)). Les points définissant l'isochrone sont ceux qui présente un rapport $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} > 15$.

- Projet de datation à partir des isotopes du Pb (Riedo et al., 2013) :

Cette étude met en évidence la faisabilité du développement d'un instrument capable de déterminer avec précision les rapports isotopiques, en particulier les isotopes du Pb.

Pour cela, cette équipe a réalisé des analyses sur des standards NIST (SRM981) et des échantillons de galènes. Les mesures sont réalisées à partir d'un **spectromètre de masse à temps de vol multi-réfléchi** miniaturisé pour la spatialisation avec la présence d'un laser Q-switched quadruplé **Nd:YAG** (266 nm, 3 ns, 20 Hz, diamètre 20 µm). Les points soulevés par cette étude sont : l'analyse de l'irradiance laser, la méthode d'analyse et l'optimisation de résolution instrumentale. Des tests ont été réalisés sur des échantillons standards riches en Pb (SRM664, SRM981, etc.) et de galènes. Les résultats obtenus sont très proche de la méthode conventionnelle de mesure (TIMS).

La limite majeure de cette méthode et l'incertitude sur les différents isotopes du Pb, et en particulier sur le ^{207}Pb , due à de trop **faible abondance dans les roches**.

La solution que nous présentons dans ce manuscrit s'applique à simplifier au maximum le dispositif et le protocole de mesure afin de limiter les sources d'incertitude et de favoriser l'automatisation de l'appareil.

III Méthodologie et développement de la méthode KArMars

III-A. Principe de la méthode K-Ar

A.1. Présentation générale

Les méthodes de datation radiométriques sont basées sur la désintégration d'un isotope père radioactif (N) en un isotope fils radiogénique (F) qui s'accumule dans le minéral au cours du temps tandis que l'isotope père décroît. Le bilan en laboratoire du rapport F/N permet de situer dans le temps la formation du minéral (*Figure III-1*).

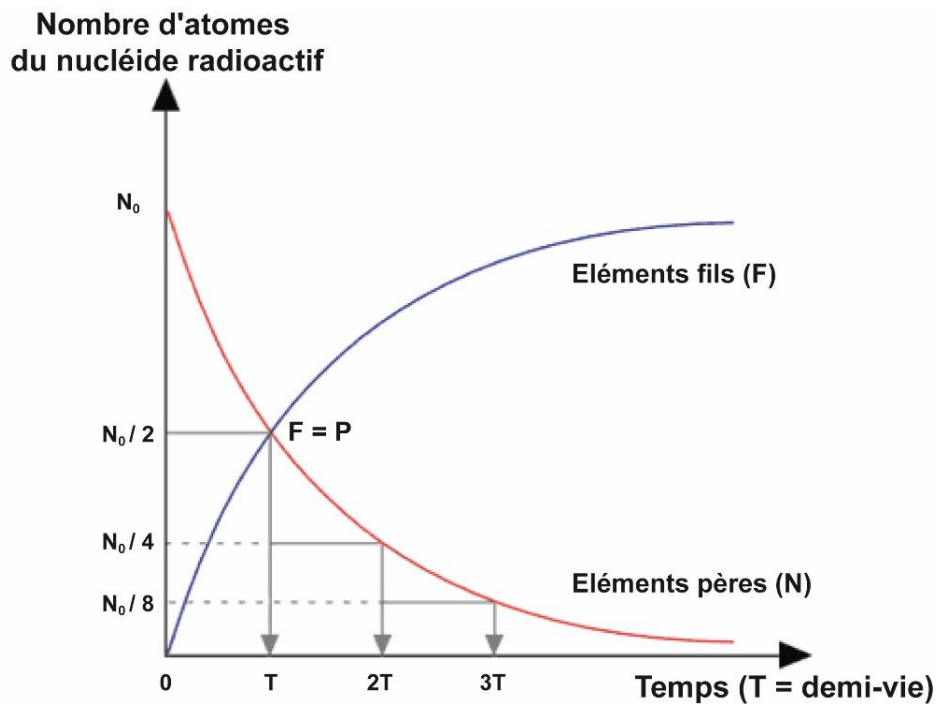


Figure III-1 : Loi de radioactivité générale.

Cette désintégration suit une loi de décroissance exponentielle qui n'est contrainte que par les propriétés de l'élément père. Cette loi donne la variation, par unité de temps (dt), du nombre d'atome désintégrés (dN) en fonction du nombre d'atomes radioactifs initial (N) :

$$dN = -\lambda \times N \times dt \quad \text{[III-A-1]}$$

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \times N \quad \text{[III-A-2]}$$

Où λ est la constante de désintégration, définie comme étant la probabilité, par unité de temps, qu'un atome père se désintègre. Il est également possible de définir la demi-vie (T) qui

définit le temps nécessaire pour que la moitié des noyaux de l'isotope père initialement présents se désintègrent naturellement :

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda} \quad \text{[III-A-3]}$$

En intégrant l'équation [III-A-2] on obtient alors :

$$N_t = N_0 \times e^{-\lambda t} \quad \text{soit} \quad N_0 = N_t \times e^{\lambda t} \quad \text{[III-A-4]}$$

Où N_t représente la quantité d'isotope père présent à l'instant t et N_0 défini la teneur initiale en isotope père.

Dans cette dernière équation, N_0 et t sont inconnus mais peuvent être déduits de l'accumulation synchrone de l'isotope fils radiogénique (F_t) produit par la désintégration à tout instant t , tel que :

$$F_t + N_t = N_0 \quad \text{[III-A-5]}$$

$$\text{Soit } F_t = N_t \times (e^{\lambda t} - 1) \quad \text{[III-A-6]}$$

Ainsi, l'équation d'âge liée à la datation radiométrique équivaut à :

$$t = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[\frac{F_t}{N_t} + 1 \right] \quad \text{[III-A-7]}$$

Parmi les nombreuses méthodes de datation, telles que le Rb-Sr ou l'U-Pb, celle du chronomètre K-Ar est la plus largement utilisée car elle présente l'avantage d'une **large distribution** du K dans les minéraux et roches de notre Système solaire, une période de 1,25 Ga adaptée à la mesure de l'échelle des temps géologique et surtout une séparation quasi systématique du père et du fils au cours des précédés géologiques.

A.2. Le couple K-Ar

Le potassium est l'un des éléments les plus abondants de notre Système solaire. C'est un des constituants majeurs des minéraux principaux présents dans les roches, tels que les micas, les feldspaths, les feldspathoïdes, les minéraux argileux, etc. (*Steiger and Jager, 1977*). Cet élément présente trois isotopes naturels (*Garner et al., 1975*) : ^{39}K ($93,2581 \pm 0,0029\%$), ^{40}K ($0,0117 \pm 0,00004\%$) et ^{41}K ($6,7302 \pm 0,0029\%$) où l'isotope ^{40}K se désintègre avec une demi-vie de **1,249 Ga** (*Renne et al., 2010*) en isotope $^{40}\text{Ca}^*$ et $^{40}\text{Ar}^*$ stables selon différents types de transitions caractérisées par un changement d'état nucléaire (*Figure III-2*).

- **Emission β^-** ($^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ca}^*$) : c'est la transformation d'un neutron en un proton au sein même du noyau avec l'émission d'un électron. La constante de désintégration dans ce cas est : $\lambda\beta = 4,962 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, ce qui équivaut à une demi-vie **T = 1,40 Ga**.

Ce processus, bien que majoritaire (89,52% des cas), n'est pas utilisé pour la datation. Le ^{40}Ca est l'isotope le plus abondant d'un élément solide, plus abondant et encore plus universellement distribué que le potassium. Ainsi, les variations isotopiques du calcium engendrées par la désintégration du ^{40}K sont négligeables.

- **Emission β^+** ($^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}^*$) : c'est la transformation d'un proton en un neutron au sein même du noyau avec l'émission d'un positron puis d'un photon gamma. Etant donnée la rareté de cette désintégration (0,001% des cas), elle peut être négligée.
- **Capture d'un électron** ($^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar}^*$) : c'est une capture électronique qui transforme un noyau en un autre sans émission de positron ou d'électron. Il existe deux types de capture, la première va transformer le ^{40}K en $^{40}\text{Ar}^*$ à l'état fondamental (0,16% des cas) et la seconde désintégration du ^{40}K passe d'abord par la configuration excitée de l'argon, qui, pour revenir à son état fondamental, se désintègre en émettant un photon

gamma (10,32% des cas). La constante de désintégration dans ce cas est : $\lambda_{\epsilon} = 0,581 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$, ce qui équivaut à une demi-vie égale à **T = 11,9 Ga**.

L'argon qui est un gaz rare, naturellement présent dans l'atmosphère, présente trois isotopes : ^{40}Ar (**99,600 %**), ^{38}Ar (0,063 %), ^{36}Ar (0,337 %) (*Steiger and Jager, 1977*). La désintégration en ^{40}Ar est propice à la datation de par le comportement radicalement différent de cette phase par rapport au potassium. En effet, le potassium est un élément solide, chimiquement très actif, à opposer à l'argon qui est un gaz inerte. Cela engendre une séparation totale des deux phases lors de la mise en place de roches en surface : le potassium sera incorporé dans une phase minérale tandis que l'argon sera libéré dans l'atmosphère. Il est donc possible de mesurer l' $^{40}\text{Ar}^*$, qui s'accumule dans le réseau cristallin lorsque le système se ferme et n'échange plus avec le milieu extérieur (roche est totalement refroidie et cristallisée), de l'isotope $^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$.

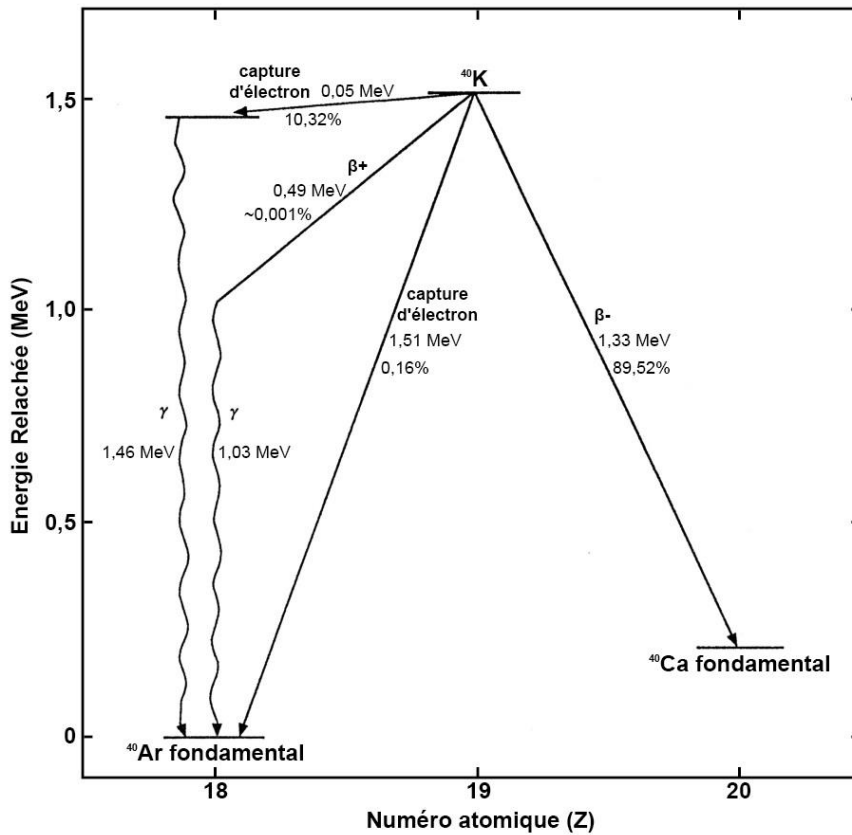


Figure III-2 : Schéma de la double désintégration du ^{40}K en $^{40}\text{Ca}^*$ et $^{40}\text{Ar}^*$ (*McDougall and Harrison, 1999*)

A.3. Equation d'âge K-Ar

Les désintégrations du ^{40}K présentent des périodes différentes et concernent des noyaux différents. Au total la constante de désintégration du $\lambda^{40}\text{K} = \lambda\beta + \lambda\varepsilon = 5,543 \times 10^{-10} \text{ a}^{-1}$ (Steiger and Jager, 1977). Il est alors possible de remplacer λ par $\lambda\beta + \lambda\varepsilon$ dans l'équation [III-A-7] :

$$t = \frac{1}{(\lambda\beta + \lambda\varepsilon)} \times \ln \left[\frac{F_t}{N_t} + 1 \right] \quad \text{[III-A-8]}$$

En considérant le rapport d'embranchement et les atomes pères fils dans notre cas, on obtient :

$$^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{K} \times [e^{\lambda\beta.t} - 1] \quad \text{et} \quad ^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{K} \times [e^{\lambda\varepsilon.t} - 1] \quad \text{[III-A-9]}$$

$$\frac{^{40}\text{Ca}^*}{^{40}\text{Ar}^*} = \frac{\lambda\beta}{\lambda\varepsilon} \quad \text{soit} \quad ^{40}\text{Ca}^* = ^{40}\text{Ar}^* \times \frac{\lambda\beta}{\lambda\varepsilon} \quad \text{[III-A-10]}$$

$$F_t = ^{40}\text{Ca}^* + ^{40}\text{Ar}^* = ^{40}\text{Ar}^* \times \left[1 + \frac{\lambda\beta}{\lambda\varepsilon} \right] \quad \text{[III-A-11]}$$

et l'équation d'âge K-Ar équivaut à :

$$t = \frac{1}{(\lambda\beta + \lambda\varepsilon)} \times \ln \left[\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \times \left(\frac{\lambda\varepsilon}{\lambda\varepsilon} + \frac{\lambda\beta}{\lambda\varepsilon} \right) + 1 \right] \quad \text{[III-A-12]}$$

$$t = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[\frac{^{40}\text{Ar}^*}{^{40}\text{K}} \times \left(\frac{\lambda}{\lambda\varepsilon} \right) + 1 \right] \quad \text{[III-A-13]}$$

$^{40}\text{Ar}^*$ et ^{40}K sont mesurées au laboratoire. Il faut noter que la proportion de potassium est déterminée par méthode spectrométrique, ce qui définit une valeur relative. Afin de définir le ^{40}K il faut obtenir la masse et donc utiliser l'équation suivante :

$$^{40}\text{K} = (\%K \times 0,01) \times (0,0117 \times 0,01) \times Na \times \left(\frac{m_a}{M_K} \right) \quad \text{[III-A-14]}$$

Avec N_a le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), M_K la masse molaire du Potassium ($39,0983 \text{ g.mol}^{-1}$), m_a la masse ablatée en gramme, %K la teneur obtenue par LIBS et 0,0117% la proportion d'isotopes ^{40}K dans le Système solaire (*Garner et al., 1975*).

Toutefois l'application du chronomètre K-Ar, régi par les équations [III-A-13] et [III-A-14], impose certaines conditions dans la nature et l'évolution des roches et des minéraux.

A.4. Limites du chronomètre K-Ar

Le chronomètre K-Ar commence de décompter quand une roche ou une phase minérale est passée sous sa température de fermeture/rétention et est devenue un milieu clos où s'accumule l'argon radiogénique. Ainsi, pour que l'âge calculé soit cohérent, des hypothèses doivent être vérifiées.

4.1. Constantes d'âge

Les constantes de désintégration du ^{40}K en $^{40}\text{Ca}^*$ ($\lambda\beta$) et en $^{40}\text{Ar}^*$ ($\lambda\varepsilon$) doivent être **parfaitement définies**, tout comme la composition isotopique du potassium qui doit, de plus, être la même **quel que soit le système analysé**. Ces deux hypothèses sont vérifiées expérimentalement sur Terre et les données obtenues semblent robustes malgré la nécessité d'être précisées (*Renne et al., 1998*).

4.2. Diffusion et réouverture

Diffusion

Pour obtenir un âge K-Ar représentant la mise en place de la roche, il ne doit y avoir **ni perte ni excès d'argon**. En effet, l'horloge atomique K-Ar est une horloge cumulative, c'est-à-dire que chaque atome d'argon 40 créé par désintégration du potassium 40 est retenu à

l'intérieur du réseau cristallin du minéral. L'argon ne peut s'en échapper que lorsque le minéral est fondu, recristallisé ou chauffé à une température au-dessus de 200-250°C (cette température dépend du minéral, *McDougall and Harrison, 1999*, ici on considère la température de fermeture théorique des plagioclases).

Ainsi, l'horloge K-Ar peut être décomposée en trois phases (*Figure III-3*) : 1) **Magma à haute température**, l'argon est entièrement dégazé ; 2) **Phase de refroidissement de la roche**, l'argon est partiellement retenu dans le réseau cristallin en formation ; Et enfin, 3) **Température de la roche inférieure à la température de fermeture du minéral** porteur de potassium, dans ce cas l'argon radiogénique est entièrement piégé dans le réseau cristallin (*Dalrymple and Lanphere, 1969*).

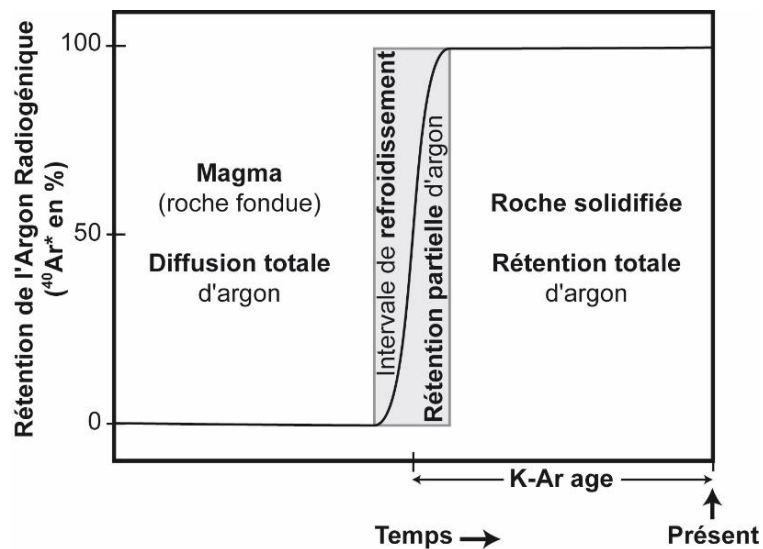


Figure III-3 : Rétention d'argon radiogénique au cours du temps dans une roche magmatique en cours de refroidissement (d'après *Dalrymple and Lanphere, 1969* et *McDougall and Harrison, 1999*).

La durée de la phase de refroidissement peut jouer un rôle important car elle influe directement sur la mesure de l'âge. En effet, dans le cas d'un refroidissement très lent, comme pour la mise en place d'un batholite granitique, cette phase peut durer plusieurs millions d'années. Ainsi, chaque minéral composant la roche présentera un âge différent correspondant à sa température de fermeture, à partir de laquelle 100% de $^{40}\text{Ar}^*$ est retenu, et qui, de plus,

varie en fonction de la vitesse de refroidissement (*McDougall and Harrison, 1999*). Ces différences d'âge entre minéraux ne reflètent pas l'âge de cristallisation de la roche mais le passé thermique du système, on obtient alors l'âge de fermeture pour le minéral considéré.

Réouverture

Dans le cas où l'échantillon considéré aurait subi, durant son histoire, des **épisodes susceptibles de provoquer une diffusion de l'argon**, l'âge déterminé n'a aucune signification géologique. Ces pertes peuvent être la conséquence de phénomènes variés tels que la fusion partielle, le métamorphisme (pouvant tout deux remettre le chronomètre à zéro en libérant entièrement l'argon accumulé), un réchauffement partiel (difficilement détectable sans observation pétrographique), une circulation hydrothermale à l'échelle locale, des effets tectoniques à l'échelle régionale ; encore faut-il tenir compte de la capacité de rétention du réseau cristallin (seul les tectosilicates, ou presque, ont les capacités utiles à la méthode).

4.3. Lessivage

La **perte du potassium par lessivage** est également une cause possible d'obtenir un âge aberrant. Le potassium est facilement soluble. Ainsi, sous l'action de l'eau (en particulier en présence d' HCO_3), le K est mis en solution et peut être entraîné en dehors du réseau cristallin. N'ayant pas le même comportement, l'argon reste dans la phase cristalline. Ainsi, cette perte de potassium, tardive si elle intervient lors de la mise en surface et de l'altération, entraîne une surestimation de l'âge K-Ar.

L'altération des minéraux par lessivage peut également produire une sous-estimation de l'âge. En effet, le K lessivé va se redéposer et cristalliser en une phase beaucoup plus riche en potassium. Cela reste facilement décelable par des observations pétrographiques qui

permettent la mise en évidence d'une argilisation, une sérinitisation et/ou une chloritisation éventuelle de l'échantillon analysé (*McDougall and Harrison, 1999*).

4.4. Contaminations

Initialement, le système ne doit pas contenir d'argon. En effet, pour considérer que l'âge K-Ar défini par cette méthode est bien l'âge de la mise en place de la roche, l'argon doit avoir entièrement diffusé lors du refroidissement de l'épanchement volcanique. Dans ce cas, deux origines majeures de contamination sont possibles :

- Lorsqu'il y a un héritage d'argon au moment de la fermeture du système, on parle d'excès d'argon. Cela peut se présenter sous forme d'**inclusions** fluides ou vitreuses contenant, soit de l'**argon mantellique hérité**, soit de l'argon résultant du **dégazage des roches encaissantes** réchauffées par le magma ou les fluides magmatiques (*Gardner et al., 2002 ; Kelley, 2002*). Cet excès provoque la surestimation de l'âge K-Ar.
- La contamination en **argon atmosphérique** est inévitable. En fonction de l'état de surface de la roche (fractures, défauts du réseau cristallin, etc.) l'échantillon va adsorber, à froid, l'argon atmosphérique. Une correction est alors indispensable pour obtenir un âge cohérent. Néanmoins, la correction peut être négligée dans le cas des échantillons d'âge élevé qui ont accumulé une quantité d'argon radiogénique très importante.

Le fonctionnement du géo-chronomètre K-Ar dépend donc de l'histoire de l'échantillon ainsi que de la capacité du réseau cristallin à retenir l'argon. A partir du moment où les contraintes précédemment citées sont respectées, l'application de la méthode K-Ar aux roches volcaniques permet de déterminer directement l'âge de mise en place d'un épisode

volcanique, car l'âge de refroidissement d'un épanchement basaltique est de quelques jours à quelques années, négligeable par rapport aux temps géologique.

Voyons maintenant les conditions pour une application viable de la méthode K-Ar sur Mars.

A.5. Application à Mars

Les études géochimiques réalisées à la surface de Mars (e.g., Curiosity) ont montré dans les roches présentes des teneurs en K variant de 0,2 à 1% (*Maurice et al., 2016*). Contrairement au K, les éléments pères radioactifs ne sont présents en général qu'en très faible quantité et se trouvent dans des phases minérales peu exprimées (rares et de taille infime). Par exemple, la datation U-Pb est le plus souvent obtenue à partir de zircons qui sont des minéraux peu abondants de roches plutoniques absentes de la surface de Mars. Ainsi, détecter, recueillir, extraire, préparer et mesurer in situ l'âge des zircons martien est difficilement concevable.

5.1. Phases minérales porteuses de potassium sur Mars

Les résultats obtenus par le Spectromètre à Emission Thermique (TES), présent sur Mars Global Surveyor, ont permis de déterminer les compositions et les distributions des différentes régions martiennes présentant un faible albédo et donc, une meilleure inertie thermique indispensable aux analyses TES (*Bandfield et al., 2000*). Le but de cet instrument était de déterminer et de cartier la minéralogie de la surface martienne. Pour cela les spectres d'émission thermique des roches martiennes ont été comparés aux spectres de minéraux et de roches terrestres de référence. Cela a mis en évidence 3 types de terrains avec une signature spectrale différente (*Figure III-4-A et B*) : 1) les grandes provinces volcaniques peu cratérisées et jeunes, aux niveaux des zones équatoriales, ne présentent quasiment aucune signature

spectrale due à leur albédo élevé ; 2) les surfaces de type-1 (ST1), présentent essentiellement dans l'hémisphère Sud, montrent une signature spectrale typique d'une composition basaltique dominée par des feldspaths de type plagioclase et des clinopyroxènes : 50% de feldspaths, 25% de clinopyroxène et 15% de feuillet de silicate (argiles ou micas) (*Bandfield et al., 2000*) ; 3) les surfaces de type-2 (ST2), situées au niveau des plaines de l'hémisphère Nord, présentent une composition sub-alkalin (c'est-à-dire trachy-basaltique, telle que l'andésite de Volvic) dominée par des feldspaths de type plagioclase et du verre volcanique : 35% de feldspaths, 25% de verre, 15% de feuillet de silicate (argiles ou micas) et 10% de clinopyroxènes (*Bandfield et al., 2000*). Les surfaces de type-1 et 2 semblent approximativement se répartir le long de la dichotomie martienne. La composition basaltique se limite aux surfaces anciennes des terrains cratérisés du Sud, et la composition plus siliceuse est concentrée dans les plaines nord, plus jeunes.

D'après les données obtenues par Mars Odyssey, grâce au spectromètre à rayon gamma à son bord, la répartition du potassium à la surface de Mars a été mise en évidence et varie entre 0,2 et 0,6% (*Figure III-4-C*). Ces résultats montrent une répartition hétérogène du potassium, particulièrement entre les terrains volcaniques jeunes qui présentent de faibles teneurs par rapport aux terrains cratérisés anciens. Cela pourrait indiquer la formation précoce d'une croûte enrichie en éléments incompatibles et les magmas produits par la suite dériveraient d'un Manteau appauvri (*Boynton et al., 2007 ; McLennan, 2003 ; Norman, 2002, 1999 ; Taylor et al., 2006*). De plus, un enrichissement important en potassium est observable au niveau des plaines situées dans l'hémisphère Nord. Cet enrichissement est fortement corrélé aux surfaces de type-2 décrites par *Bandfield et al. (2000)*.

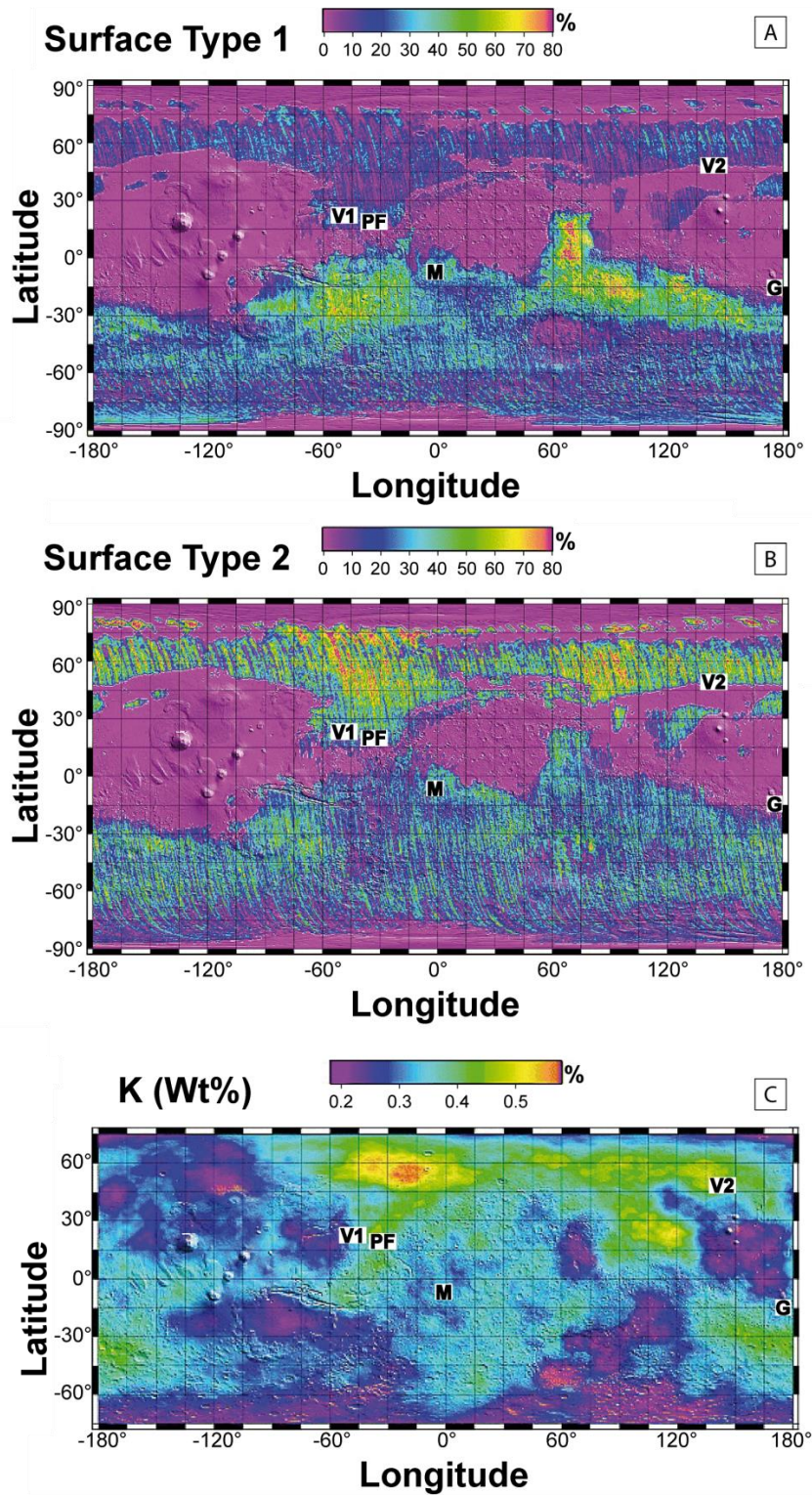


Figure III-4 : Les proportions globales (en %) : (A) des surfaces de type 1 ; (B) des surfaces de type 2 ; et (C) de la répartition du potassium présents à la surface de Mars (~10% d'incertitude), mis en évidence par Mars Global Surveyor (Karunatillake et al., 2007) et par Mars Odyssey (Boynton et al., 2007). Les sites d'atterrissage des instruments présent à la surface de Mars sont désignés par G (Gusev : Spirit Rover), M (Meridiani : Opportunity Rover), PF (Pathfinder), V1 (Viking 1) et V2 (Viking 2).

La composition des surfaces de type-2 est très discutée, elle est supposée andésitique (*Bandfield et al., 2000*) ou proche de basaltes partiellement altérés et recouverts d'une fine couche de silice (*Rogers and Christensen, 2007 ; Wyatt and McSween, 2002*). Néanmoins, les résultats acquis par Mars Odyssey montrent également une corrélation très forte entre le potassium et le thorium. Il est à noter que les données obtenues ne révèlent aucun enrichissement significatif du Si et montrent un rapport K/Th quasi constant entre les surfaces de type-1 et 2. Donc, malgré le manque de preuve tectonique, le modèle le plus cohérent pour définir la composition des surfaces de type-2 est une source mantellique différente de celle à l'origine des surfaces basaltiques de type-1 (*Karunatillake et al., 2006 ; Taylor et al., 2006*).

En complément des observations obtenues par les missions orbitales, les données obtenues par les missions présentes à la surface de Mars corroborent la présence prédominante de basaltes (type picrite) (*McSween et al., 2004*). Actuellement, le rover du Laboratoire Mars Science (MSL), Curiosity, explore les roches sédimentaires dans le cratère Gale avec la présence occasionnelle de fragments de roches ignées et de conglomérats (*Williams et al., 2013*), dont beaucoup peuvent provenir de régions associées à la bordure du cratère et peuvent apporter des précision sur la croûte magmatique ancienne (*Palucis et al., 2013 ; Sautter et al., 2014*). Certains instruments constituant Curiosité, comme ChemCam ou CheMin, permettent d'obtenir des analyses texturales et compositionnelles précises de ces roches. Les résultats montrent que les échantillons sont composés de mégacristaux de pyroxène, de mésostase à grains fins, d'aiguilles ou des cristaux millimétriques de plagioclases (andésine-bytownite) et d'oxydes.

Toutes ces études mettent en évidence la **prédominance de basaltes** composant la surface de Mars et une **forte présence de phases riches en feldspaths** (porteurs de potassium) constituant la croûte martienne (*Sautter et al., 2014*).

5.2. Stabilité relative des systèmes cristallins martiens

- **Diffusion thermique de l'argon par processus métamorphiques**

L'évolution tectonique de Mars, mise en évidence par un champ magnétique fossile (*Acuña et al., 2001 ; Bibring et al., 2006 ; Mitchell et al., 2001*), laisse envisager une activité légère mais stoppée très tôt dans l'histoire martienne (~ -3,7 Ga). Ainsi, la réouverture du système contenant l'argon radiogénique par des phénomènes de métamorphisme semble difficilement envisageable du fait de l'**absence d'une tectonique de plaques active**.

Dans ce contexte, aucune subduction, à l'origine de fort gradient métamorphique, pouvant dépasser au moins 200°C, n'est possible sur Mars. Le seul métamorphisme actif présent à la surface de Mars est le **métamorphisme de contact engendré par les collisions météoritiques**. Ce type de métamorphisme ne peut affecter qu'une zone restreinte et sera très utile pour la datation K-Ar, car il aura tendance à réinitialiser le géo-chronomètre. Ainsi, l'argon radiogénique accumulé dans les roches associées aux cratères d'impact correspondra à l'âge de la collision, ce qui aidera à contraindre les datations relatives.

- **Diffusion de l'argon par les réseaux cristallins**

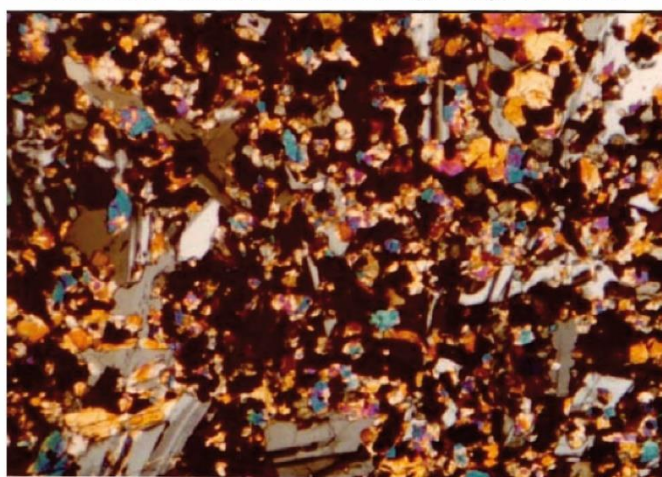
Le réseau cristallin piégeant l'argon radiogénique doit rester clos tout au long de l'histoire de l'échantillon. Cela n'est pas le cas pour le verre basaltique, qui a **tendance à se dévitrifier et à diffuser l'argon piégé avec le temps** (*Dalrymple and Lanphere, 1969*). Cela est commun à toutes phases vitreuses, que ce soit sur la Terre, sur la Lune ou encore sur Mars.

Par exemple, les analyses réalisées sur les échantillons lunaires ont mis en évidence ce phénomène de diffusion en utilisant la méthode de datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, qui permet d'obtenir une très bonne résolution de l'histoire thermique et de diffusion de l'échantillon. Cela a révélé une perte d'argon radiogénique sur les paliers de basse température (*Turner, 1970*) avec un

rapport K/Ca très faible. Cette faiblesse des paliers de basse température peut s'expliquer par une correction trop forte issue de la mesure très importante de la masse 37.

Les échantillons (rapportés par les missions Apollo 11 et 12) analysés sont des régolithes riches en clastes basaltiques avec présence de vésicules typiques des roches volcanique. De nombreuses études (*Albee et al., 1970 ; Beatty and Albee, 1978 ; James and Wright, 1972 ; Philpotts and Schnetzler, 1970 ; Tera et al., 1970*) ont mis en évidence deux types de roches à partir de la composition en K : le type low-K avec 600 ppm de teneur en K et le type high-K avec 2600 ppm de teneur en K (*Figure III-5*).

Echantillon basaltique lunaire de type High K : 10017



2,5 mm

Echantillon basaltique lunaire de type Low K : 10003



2,6 mm

Figure III-5 : Lames minces de basaltes de type High K et Low K échantillonnés par la mission Apollo 11.
Crédit : NASA.

- Le **type Low-K** est constitué essentiellement de : clinopyroxène (50%), plagioclase (34%), ilménite (13%), cristobalite (1%) et de phases mineures tels que du verre basaltique. Ce verre contient jusqu'à 4% de K mais ne représente que 0,03% du volume total de la roche (*Beatty and Albee, 1978*).
- Le **type High K** est constitué essentiellement de : clinopyroxène (45-53%), plagioclase (22-24%), ilménite (14-16%), mésostase (7-11%); cristobalite (1-2%), olivine (0-1%) pour l'essentiel. La mésostase est beaucoup plus présente et est

constituée de microlithes de plagioclases, de cristobalites et de verre qui contient près de 5% de K (*Beaty and Albee, 1978 ; James and Wright, 1972*).

Les spectres d'âge obtenus, sur roche totale, par la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ pour les échantillons de type high-K montrent une perte d'Ar radiogénique beaucoup plus importante que dans les échantillons de type low-K (HK : 17-45% vs LK : 12-25%) (*Figure III-6*). Les études ont montré que le type high-K est constitué de beaucoup plus de mésostase et donc de verre (*Beaty and Albee, 1978 ; James and Wright, 1972*). La perte majeure d'Ar radiogénique serait donc due à la réorganisation du verre qui a tendance à se dévitrifier facilement au cours du temps. La forte variabilité notée dans la perte d'argon serait directement corrélée à la dévitrification plus ou moins forte du verre basaltique (*McDougall and Harrison, 1999*). Au final, les résultats obtenus par l'étude des basaltes lunaires ont démontré que les basaltes bien cristallisés renaient mieux l'Ar radiogénique par rapport aux basaltes microcristallins et/ou vitreux. Le plagioclase semble être le minéral le plus fiable pour dater le sol lunaire, car il ne semble pas diffuser d'argon au cours du temps (*Figure III-6*).

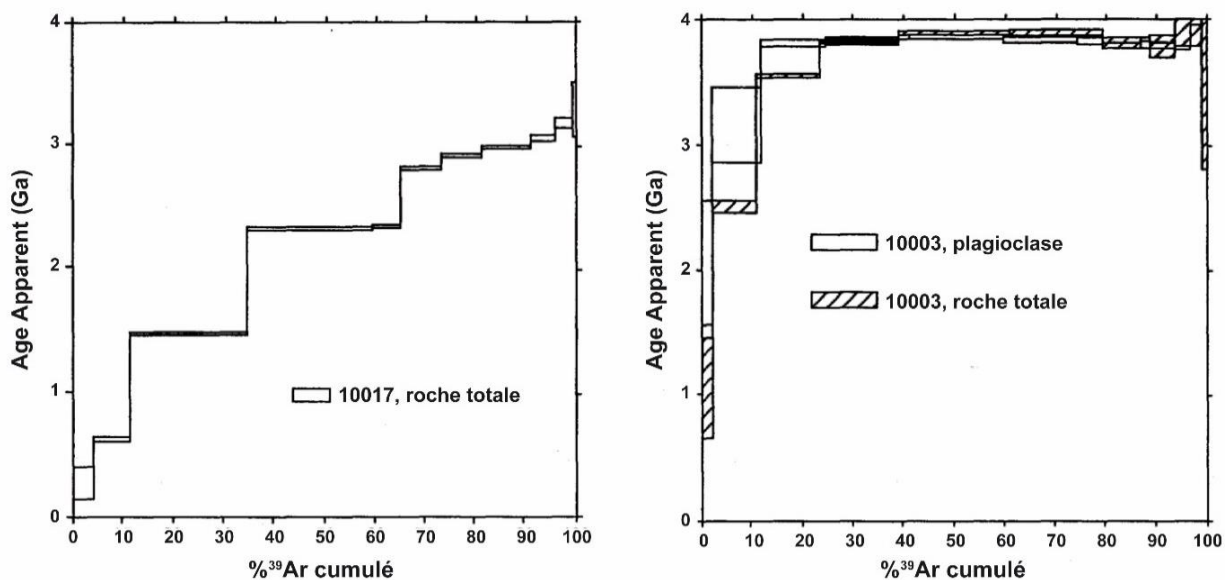


Figure III-6 : Spectres d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ correspondant aux basaltes lunaires de type High K (10017 roche totale) et Low K (10003 roche totale et plagioclase) (*McDougall and Harrison, 1999*).

5.3. Lessivage du potassium par des fluides aqueux et/ou acides

L'altération par les fluides a largement modifié la géomorphologie de Mars en creusant des vallées, mais aussi en produisant des minéraux caractéristiques, tels que des sulfates et des argiles, détectés par les missions orbitales et *in-situ* qui analysent la surface martienne. Ces minéraux formés par l'action de fluides sur la croûte martienne sont des marqueurs des conditions climatiques passées.

Les données obtenues par **OMEGA** (*Bibring et al., 2006*) et **CRISM** (*Mustard et al., 2008*) ont permis d'établir une échelle géologique de ces contextes d'altération s'appliquant à la surface de Mars : 1) **Le Phyllosien** (correspondant au Noachien) est l'ère des phyllosilicates hydratés, et plus précisément des argiles. Ces formations, issues d'une longue altération aqueuse, soulignent le climat chaud et humide de cette période (*Bibring et al., 2006 ; Ehlmann et al., 2011 ; Poulet et al., 2005*). 2) **Le Theiikien** (correspondant à l'Hesperien) est l'ère des sulfates. Ils se seraient formés dans un environnement acide, en surface, les sulfates détectés se formant préférentiellement par des processus d'évaporation. Leur formation requiert non seulement de grandes quantités d'eau mais aussi une importante source de soufre, sans doute liée aux fortes activités volcaniques de cette époque (*Bibring et al., 2006*). De telles conditions ont produit l'altération des minéraux mafiques et des phyllosilicates formés au cours du Phyllosien. 3) **Le Siderikien** (correspondant à l'Amazonien), est l'ère des oxydes ferriques anhydres formés par une lente altération atmosphérique, en surface, sans que l'eau ne joue un rôle majeur à l'échelle de la planète (*Bibring et al., 2006*).

Les données obtenues par les missions présentes sur le sol martien, et plus particulièrement Spirit, Opportunity et Curiosity, ont permis de mettre en évidence ces marqueurs de l'altération martienne. Ces rovers ont été déposés dans des zones correspondant

à l'Hesperien ou au début de l'Amazonien (âges obtenus par les densités de cratère). Les résultats acquis par **Spirit** et **Opportunity** ont souligné la présence de sulfates et d'hématites formés en présence d'eau (*Squyres et al., 2006*), ainsi que la présence de minéraux, et en particulier d'olivines (*McSween et al., 2006b*), fortement marqués par le passage de fluides acides produisant des vernis et veines d'altération (*McSween et al., 2006a*). Une telle altération a eu pour conséquence l'augmentation de l'état d'oxydation des roches et un changement dans la concentration des cations solubles : K, Na, Mg, Ca et Fe^{2+} (*Haskin et al., 2005*). **Curiosity**, combinant des instruments pouvant déterminer avec précision le taux d'hydratation des minéraux (CheMin et SAM), a mis en avant la présence importante d'argiles (entre 10 et 22%) dans différents sédiments de types mudstone rencontrés dans le cratère de Gale. Ces formations mettent en avant les processus d'altération intenses agissant à l'époque de l'Hespérien. De plus, la forte présence d'opale et de tridymite (minéral de SiO_2 cristallisant à faible pression et haute température ($> 870^\circ\text{C}$) à partir d'un matériel riche en SiO_2) a été mise en évidence. Sur Terre, la tridymite est associée au volcanisme silicique ou bien à l'altération de rhyolite par des gaz volcaniques et des fluides hydrothermaux acides. L'opale, quant à elle, pourrait être le résultat de l'altération d'un verre volcanique riche en SiO_2 ou le résidu provenant du lessivage de silicates par des fluides acides (*Morris et al., 2016*).

Ces différents résultats montrent l'altération indiscutable s'exerçant et pouvant lessiver le potassium présent dans les roches composant la surface martienne. Le degré d'altération dépend évidemment du site étudié.

5.4. Contamination mantellique et/ou atmosphérique sur Mars

Des études répétées sur les météorites martiennes ont montré un excès en ^{40}Ar systématique (*Bogard, 2009 ; Bogard and Park, 2008*). Au vu de l'histoire violente à l'origine de ces météorites, cet excès peut être attribué à plusieurs sources : 1) Cela pourrait correspondre à une **signature mantellique**, engendrée par le dégazage incomplet de la roche lors de sa mise en place à la surface de Mars ou, par le fait qu'un morceau de manteau ait été arraché lors de la collision ; 2) Une **contamination terrestre** est également à craindre lors de la traversée de notre atmosphère par la météorite ; 3) Une **contamination par l'atmosphère martienne** pourrait être envisagée grâce à la mise en évidence d'une pression atmosphérique martienne de 2 Bar au Noachien (*Chassefière et al., 2013 ; Kite et al., 2014*). Cet argon provenant de l'atmosphère martienne aurait pu être incorporé par différents processus lors de la collision à l'origine de la météorite : 1) cela a pu entraîner un **choc frontal très important entre l'atmosphère et la surface** ; 2) la **transformation d'une cavité contenant de l'argon atmosphérique en une zone de fusion** ; et 3) l'incorporation de l'argon qui était **piégé/absorbé au niveau des interstices** entre les minéraux et/ou au niveau de **micro-fractures** (*Walton et al., 2007*).

Sur Terre, afin de s'affranchir de la contamination atmosphérique, la mesure de l'isotope ^{36}Ar est réalisée. L'argon 40 est aujourd'hui l'isotope le plus abondant de l'argon : il est 296 fois plus abondant que l'argon 36 (isotope initialement le plus abondant sans origine radioactive) sur Terre (*Steiger and Jager, 1977*). Ainsi, à partir du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ déterminé à 296, il est possible de corriger la contamination atmosphérique. En multipliant la valeur du 36 mesuré par le rapport de cet isotope à l'argon 40 dans l'air ($40/36 = 296$) on peut déduire la quantité d'argon 40 liée à la contamination atmosphérique dans l'échantillon (*Figure III-7*), et ainsi la quantité d'argon 40 radiogénique par la relation : $^{40}\text{Ar}_{\text{tot}} = ^{40}\text{Ar}^* + ^{40}\text{Ar}_{\text{atm}}$.

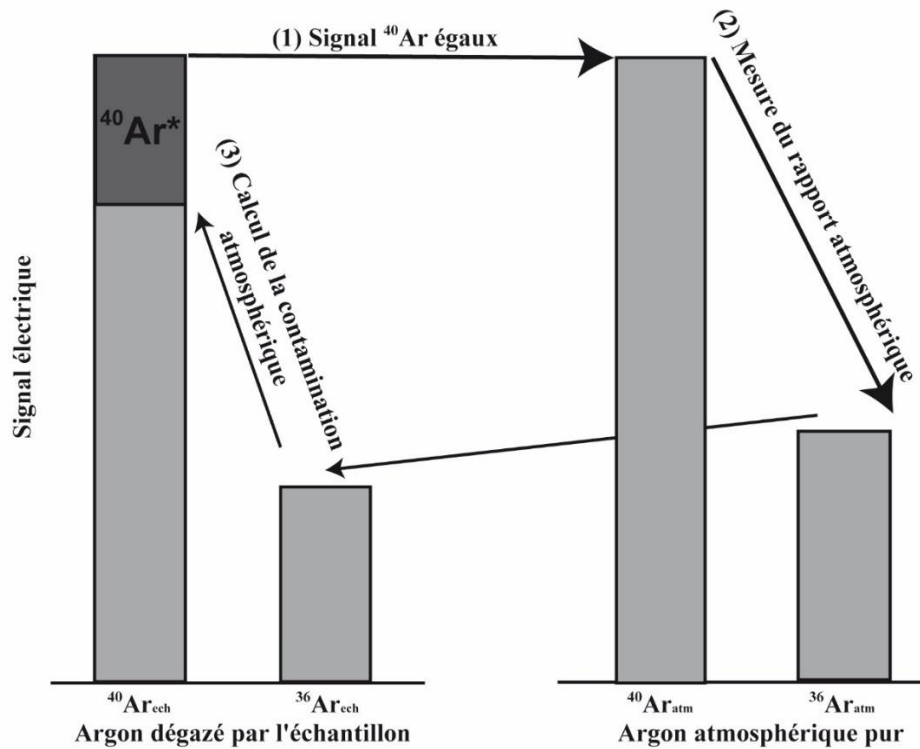


Figure III-7 : Principe de correction atmosphérique (Gillot *et al.*, 2006).

Actuellement, l'atmosphère martienne présente 1,93% d' ^{40}Ar (Bogard *et al.*, 2001 ; Mahaffy *et al.*, 2013 ; Owen *et al.*, 1977 ; Sprague *et al.*, 2004) mais montre un rapport 40/36 égal à $1,9 \pm 0,3 \times 10^3$ (Mahaffy *et al.*, 2013) contre 296 dans l'atmosphère terrestre. On peut également noter la forte présence de perchlorates à la surface de Mars (Glavin *et al.*, 2013) contenant du chlore et dont l'isotope 36, bien que très faible, pourrait fausser la mesure de l'argon 36, encore plus faible. Le problème qui se pose sur Mars est donc l'impossibilité de mesurer l'argon 36 et ainsi l'incapacité d'effectuer une correction par le biais de cet isotope. Néanmoins, dans la mesure où les âges des roches constituant la surface de Mars sont très anciens (> 2 Ga pour près de 80% de la surface) les contaminations atmosphérique et mantellique peuvent être négligées par rapport à la teneur en argon radiogénique accumulé par la désintégration du ^{40}K .

5.5. Ajustement du protocole de datation K-Ar sur Mars

5.5.1. Test préliminaire réalisé à la surface de Mars

K.A. Farley et son équipe, faisant parti de l'équipe NASA et CNES à l'origine du projet MSL (Curiosity), ont pu établir un premier âge K-Ar sur Mars démontrant la faisabilité de cette technique à la surface de Mars. Ils ont pu estimer la teneur en K_2O et la quantité en gaz nobles (argon, hélium, néon) présents dans une roche sédimentaire (mudstone ~ argilite) du cratère de Gale. L'âge K-Ar trouvé est de $4,21 \pm 0,35$ Ga ([Farley et al., 2014](#)). Cette observation concorde avec le dépôt du mudstone peu après l'impact à l'origine du cratère de Gale, 4,1-3,5 Ga ([Deit et al., 2013](#) ; [Thomson et al., 2011](#)).

Cette roche représente un mélange de minéraux détritiques et authigènes et cet âge confirmerait bien l'ancienneté des roches présentes sur Mars. Afin d'obtenir la quantification des gaz rares l'instrument SAM (samples analysis at Mars) a été utilisé. L'échantillon est placé dans une enceinte sous ultravide et chauffé, par un four à pyrolyse ([Mahaffy et al., 2012](#)), à environ $900^\circ C$ durant 25min puis les gaz sont purifiés et envoyés au quadrupôle pour l'analyse. Néanmoins, cette méthode n'assure pas un dégazage total de l'argon.

La teneur en K_2O de la roche totale est, quant à elle, déterminée à partir d'une moyenne entre les **données APXS** (*Alpha-Particle-X-ray-Spectrometer* : permet d'obtenir la composition chimique à partir de la dispersion de particules alpha, et de Rayons-X après irradiation radioactive) et la **composition des différents minéraux constitutifs** (résultats de *CheMin* : l'abondance est déterminée à partir de la diffraction de rayon X caractéristique du type de minéral et dont la chimie se réfère à des échantillons terrestres connus) ([Farley et al., 2014](#) ; [Vaniman et al., 2014](#)).

La cohérence et l'interprétation de l'âge ainsi obtenu sont peu significatives dans le sens où : 1) les conditions expérimentales n'assurent pas l'extraction totale de l'argon radiogénique ; 2) l'échantillon sélectionné est une roche sédimentaire, contenant des minéraux détritiques (sanidine, andésine et verre basaltique) et authigènes (argile et/ou saponite) proportions difficiles à déterminer précisément, qui ne définit pas un système fermé pour le géo-chronomètre K-Ar. Cela ne peut préserver une corrélation entre l'argon radiogénique mesuré et la teneur en K_2O de la roche totale. Dans ces conditions, la quantité estimée de potassium peut être modifiée par lessivage de la roche sédimentaire par des fluides (*Mahaffy et al., 2012 ; McSween et al., 2009 ; Morris et al., 2016 ; Neukum et al., 2010*).

5.5.2. Choix pour réaliser une datation optimale à la surface de Mars

Le choix des échantillons pour établir des âges K-Ar cohérents est très important. Il faut réaliser des prélèvements dans des zones constituées de roches basaltiques, dont le temps de refroidissement et de solidification est très court, et choisir des échantillons homogènes (sans un mélange entre phases authigènes et détritiques). Il faut minimiser les risques de lessivage et de réouverture du système (par réchauffement ou transformation minéralogique) en évitant les zones où des fluides auraient pu circuler. Néanmoins, les instruments qui étudient actuellement la planète permettent la distinction précise de ce type de surfaces altérées. Ainsi, les missions futures pourront, sans grandes contraintes, déterminer si une roche est trop altérée pour être datée par le géo-chronomètre potassium-argon.

Les échantillons choisis doivent être porteurs de potassium et être bien cristallisés pour retenir cet argon accumulé. Le plagioclase semble être le minéral le plus adéquat pour la datation K-Ar sur Mars, à l'inverse du verre basaltique, bien que riche en éléments incompatibles et donc en potassium, qui a tendance à laisser diffuser l'argon avec le temps. Il faut également noter que les valeurs en potassium, mises en évidence par Mars Odyssey,

dépassent rarement 1%. Ainsi, la limite de quantification instrumentale, pour définir de façon précise les teneurs en K nécessaires aux datations K-Ar, doit être très inférieure aux valeurs mesurées sur les roches de la surface de Mars (~ 0,2%).

5.5.3. Processus analytique pour une application K-Ar optimale sur Mars

Notre technique de datation combine le dosage de la teneur en potassium de l'échantillon et une quantité d' ^{40}Ar extraite de cet échantillon est mesurée par spectrométrie de masse. Dans ce cas, l'estimation précise de la masse, de laquelle est extrait l'argon, est nécessaire pour déterminer le nombre d'atome d' ^{40}K (équation [III-A-14]). A cette fin, la masse ablatée est estimée par mesure de l'argon extrait d'un minéral de référence dont la teneur en argon radiogénique **par gramme** est connue. Cela nous permet de définir une corrélation entre le temps d'ablation et la masse ablatée de chaque type de minéral. Dans ce travail, les données de potassium et d'argon sont obtenues à partir d'une seule ablation laser permettant de déterminer un âge. Afin d'augmenter la robustesse de l'âge K-Ar obtenu, nous définissons des droites de proportionnalité entre la quantité d'argon radiogénique et la teneur en potassium des différentes phases constituant l'échantillon. Cela s'approche de la méthode des droites isochrones qui s'appuie sur l'alignement d'échantillon ayant le même âge et dont la pente est fonction de l'âge. *Bogard (2009)* a mis en évidence la difficulté d'obtenir des âges isochrones fiables à partir d'analyses en roche totale, car la méthode des isochrones nécessite plusieurs échantillons de roche du même âge et présentant des concentrations variées de potassium.

Le principe fondamental de notre méthode consiste à analyser point par point l'échantillon par ablation laser. Cette méthode de datation *in-situ* permet d'établir une gamme de concentration en potassium suffisante pour définir une pente d'isochrone précise. Par conséquent, pour obtenir un âge pertinent et robuste sur un seul et même échantillon, sans excès d' ^{40}Ar , nous utilisons l'équation suivante :

$${}^{40}\text{Ar} = {}^{40}\text{Ar}_i + \left(\frac{\lambda_\varepsilon}{\lambda}\right) {}^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1) \quad \text{[III-A-15]}$$

Où ${}^{40}\text{Ar}$ et ${}^{40}\text{K}$ sont en nombre d'atomes, ${}^{40}\text{Ar}_i$ représente le nombre d'atomes ${}^{40}\text{Ar}$ de l'échantillon et qui ne provient pas de la désintégration du ${}^{40}\text{K}$ après la fermeture du système minéral (l'excès d'argon mis en évidence par *Bogard & Park, 2008*). En général, ${}^{40}\text{Ar}_i$ dépend de la composition isotopique de l'échantillon et est difficile à prévoir. Néanmoins, les phases porteuses du K qui coexistent dans la roche ont la même histoire géologique et doivent présenter un argon initial comparable. De plus, les phases composant l'échantillon présentent un âge similaire. Considérant ces conditions, l'équation [III-A-15] représente une famille de droite dont les coordonnées x et y sont ${}^{40}\text{Ar}$ et ${}^{40}\text{K}$. En comparant l'équation [III-A-15] à une équation de droite de forme pente-intercepte ($y = b + mx$) alors l'intercepte correspond à :

$$b = {}^{40}\text{Ar}_i \quad \text{[III-A-16]}$$

Et la pente est égale à :

$$m = \left(\frac{\lambda_\varepsilon}{\lambda}\right) \times (e^{\lambda t} - 1) \quad \text{[III-A-17]}$$

Par conséquent, dans une même roche, les minéraux coexistant qui présentent le même ${}^{40}\text{Ar}_i$ et le même âge sont représentés par des points qui définissent une ligne droite en coordonnées ${}^{40}\text{Ar}$ et ${}^{40}\text{K}$. La pente m de cette ligne droite peut être utilisée pour calculer cet âge en résolvant l'équation [III-A-17] :

$$\boxed{t = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[m \times \left(\frac{\lambda}{\lambda_\varepsilon}\right) + 1 \right]} \quad \text{[III-A-18]}$$

Si les points composant l'isochrone sont dispersés et ne suivent pas une seule ligne, un système fermé peut ne pas avoir été maintenu après la cristallisation des roches, ou bien, des minéraux d'origines différentes (détritiques et authigènes) sont mélangés et l'âge apparent ne reflète pas l'âge de cristallisation.

III-B. Développement d'une collection de roches de référence

B.1. Choix des échantillons

1.1. Intérêt d'un développement d'échantillons de référence

Calibrer et contraindre les limites de quantification et de détection d'un instrument nécessite des échantillons de référence. Cela permet de comparer les réponses instrumentales avec une valeur bien connue et reproductible dans le temps.

Développer un instrument dédié à la datation *in-situ* de la surface martienne nécessite que les références, utilisées pour le calibrer, soient les plus proches possibles des conditions des roches de Mars afin de : 1) définir et d'optimiser les paramètres critiques de l'instrument, 2) définir des méthodes de quantification adaptées à l'étude de roche de la surface de Mars et 3) évaluer la fiabilité à dater des échantillons analogues aux roches martiennes. Nous avons pour cela réalisé une collection d'échantillons de référence adaptés spécifiquement à ces objectifs.

L'acquisition LIBS, qui permet la mesure du potassium, dépend de nombreux paramètres, tels que : la puissance du laser, le vide dans la chambre d'ablation, la capacité de détection du spectromètre optique, etc. Ces différents paramètres doivent être testés sur des échantillons de référence et des standards internationaux afin de définir les conditions optimales de mesure. Ces mêmes échantillons, choisis spécifiquement pour présenter une gamme de teneur en K variée, permettent d'établir une courbe d'étalonnage robuste afin d'établir la chimie des échantillons analysés. Cela sera décrit précisément dans la partie **Principe et calibration de la technique LIBS**.

Afin de convertir l'intensité mesurée en nombre d'atomes, requis pour effectuer le calcul d'âge K-Ar, les sensibilités du QMS doivent être calibrées par rapport à des signaux absolus d'argon. Pour cela nous avons défini une quantité reproductible d'Ar atmosphérique (DC). La quantité d' ^{40}Ar de cette DC est calculée à partir d'argon atmosphérique détendu dans des volumes connus. Cela nécessite une vérification par comparaison avec des échantillons de référence dont le nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme est bien défini. Cette calibration est décrite en détail dans la partie **Principe et calibration du QMS**.

La définition de références est également nécessaire pour la détermination de la masse ablatée, indispensable pour quantifier les teneurs en argon radiogénique comparées à l'abondance du potassium. Elle dépend des conditions d'ablation et donc des paramètres laser, pour chaque type de minéral étudié. La masse ablatée est donc estimée par la mesure de l'argon extrait d'un minéral de référence avec une quantité connue d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$. Cela permet de créer une base de données en fonction de la puissance du laser, du temps d'ablation et du type de minéral ablaté. Cette méthode est développée dans la partie **Détermination de la masse ablatée**.

1.2. Stratégie d'échantillonnage

Les échantillons étudiés sont des **monocristaux** : biotite (Canada), muscovite (France) et orthoses (Portugal), ainsi que des **roches massives** : amphibolite (Canada) et des basaltes (Sibérie). Le **premier critère de sélection** est l'âge des formations d'origine de ces différents échantillons. Un choix précis doit être réalisé en vue d'analyser des échantillons contenant un nombre d'atomes d'argon radiogénique équivalent à celui présent dans les basaltes martiens. Les références doivent présenter une teneur en $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme comprise entre 3 et 95×10^{14}

atomes pour coïncider avec des basaltes dont la teneur en K se situe entre 0,2 et 0,6% pour des âges allant de 1 à 4 Ga (*Boynton et al., 2007 ; Carr and Head III, 2010*).

Le **second critère de sélection** est la minéralogie et la chimie de ces échantillons. Les différentes études décrivant les lithologies présentes à la surface de Mars ont mis en évidence la prédominance de basaltes et de phases riches en feldspaths (*Bibring et al., 2006 ; Sautter et al., 2014*). De plus, leur teneur en potassium doit être comprise entre 0,2 et 0,6% afin de s'approcher au mieux de la composition chimique des basaltes martiens décelée par les différentes missions orbitales et présentes au sol (*Boynton et al., 2007 ; Sautter et al., 2014 ; Stolper et al., 2013*).

Le **dernier critère** repose sur la texture de ces références. Des monocristaux ont été sélectionnés pour leur homogénéité à la fois chimique et cristallographique. Cette homogénéité permettra de définir la réponse instrumentale dans le temps. En parallèle, des analyses sont conduites sur des roches massives, composées de différentes phases minéralogiques, de différents réseaux cristallins et d'une grande variété chimique. Cela permet de définir l'applicabilité de notre méthode à travers des échantillons complexes et analogues aux roches martiennes.

1.3. Données de la littérature des échantillons choisis



Figure III-8 : Localisation des échantillons sélectionnés : 1) 15-yates-1-bio ; 2) 15-limou-1-musc ; 3) 107AE, 107AT et 107AD1 ; 4) AMP3.8 ; 5) VIL6, VIL13, TO35, TO41, TL18 et TL19.

Localisation 1 (*Figure III-8* et *Tableau III-1*): 15-yates-1-bio est un monocristal de phyllosilicate (mica noir) provenant de la mine de Yates à Otter Lake, Québec, au cœur de pegmatites dans la province de Grenville. Les apatites, localisées dans cette zone, présentent des âges U-Pb de 913 ± 7 Ma (*Barfod et al., 2005*). En parallèle, des titanites de la même zone ont été datées par la méthode U-Pb à 1002 ± 7 Ma (*Frei et al., 1997*).

Localisation 2 (*Figure III-8* et *Tableau III-1*): 15-limou-1-musc est un monocristal de phyllosilicate (mica blanc) provenant du Nord-Ouest du massif central (Haute-Vienne, Limousin, France) ; plus précisément d'une carrière (exploitation de minerais uranifères et d'éléments rares tel que le Li) au cœur des pegmatites des Monts d'Ambazac, roches intrusives dans le Complexe Granitique du Mont Saint-Sylvestre (SSGC) mises en place dans une période d'extension régionale (*Le Carlier de Veslud et al., 2000*). Ce magmatisme à éléments rares est daté à 310 Ma (*Marignac and Cuney, 1999 ; Raimbault and Burnol, 1998*). En effet, ce champ de pegmatites-REE du Mont d'Ambazac appartient à la ceinture magmatique à éléments rares, qui se prolonge au Nord du Massif Central (*Marignac and Cuney, 1999*). Cette ceinture a été datée en partie par l'étude du dike de Chedeville qui est le plus grand des corps différenciés de la zone d'Ambazac. Cette Li-Be-Nb-Ta-Sn-rich pegmatite, en intrusion dans le SSGC, a été daté à 309 ± 1 Ma par méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sur lépidolite (*Cheilletz et al., 1992*) et à 309 ± 5 Ma par méthode U-Pb sur les minéraux du groupe columbite-tantalite (*Melleton et al., 2011*), alors que le granite du SSGC a été daté à 324 ± 4 Ma par méthode U-Pb sur zircon et monazite (*Holliger et al., 1986*).

Localisation 3 (*Figure III-8* et *Tableau III-1*): 107AE, 107AT et 107AD1 sont des phénocristaux centimétriques de feldspath alcalin (orthose) provenant de différents cratons granitiques Hercynien du Portugal. 107AT provient de l'unité Agrela, des âges U-Pb ont été

réalisés sur des monazites et des zircons de cette unité par *Diasa et al. (1998)* et ont donné $307 \pm 3,5$ Ma. 107AE et 107AD1 font partie de l'unité granitique Late-D3 (3eme phase de déformation de la chaîne Varisque) (*Diasa et al., 1998*), cette unité a été mise en place entre 280 et 310 Ma (*Azevedo and Valle Aguado, 2013*).

Localisation 4 (*Figure III-8* et *Tableau III-1*) : AMP3.8 est une amphibolite provenant de la ceinture verte (greenstone belt) du complexe de Nuvvuagittuq, au Nord du Québec. Cet échantillon fait partie du complexe géologique le plus vieux de notre planète (*Bowring and Williams, 1999*). AMP3.8 est une roche grenue constituée essentiellement d'amphiboles et de plagioclase. Elle fait partie, plus exactement, de la lithologie appelée « faux-amphibolite ». *O'Neil et al. (2008)* ont daté ces faux-amphibolite grâce à la méthode $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ sur roche totale ce qui a donné : $4,2 \pm 0,3$ Ga (âge modèle) ; ils ont également réalisé des âges U-Pb (sur le même échantillon) ce qui a donné $2,4 \pm 0,4$ Ga. Cela indiquerait une réouverture du système ayant perturbé la dynamique isotopique U-Pb. Cet âge est confirmé par les travaux de *David et al. (2009)* qui définissent un âge U-Pb sur zircon à 2693 ± 3 Ma.

Localisation 5 (*Figure III-8* et *Tableau III-1*) : VIL-6, VIL-13, TO-35, 30-01, TL-18 et TL-19 sont des roches basaltiques échantillonnées au niveau des Trapps de Viluy, sur la marge Est du craton Sibérien à proximité des rivières Lena et Viluy (*Courtillot et al., 2010 ; Ricci et al., 2013*). Ces basaltes sont composés d'une mésostase vitreuse et de phénocristaux de plagioclases et de pyroxènes. Les âges ont été réalisés sur les minéraux de plagioclases grâce à la méthode Cassinot-Gillot et la teneur en potassium a été mesurée par spectrophotométrie et la technique de datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ a également été appliquée à ces échantillons (cf. *Tableau III-1*).

Tableau III-1 : Données de la littérature des échantillons de référence.

Localité	Nom de l'échantillon	Position	K (%)	Age $\pm 1\sigma$ (Ma)	Méthode	Phase analysé	Références
Otter lake (Québec)	15-yates-1-bio (Biotite)	45°57'50"N 76°32'27"W	-	913 \pm 7	U-Pb	Apatites	Barfod et al. (2005)
				1002 \pm 7	U-Pb	Titanites	Frei et al. (1997)
Limousin	15-limou-1-musc (Muscovite)	45°56'07.2"N 1°23'47.0"E	-	309 \pm 0,9 309 \pm 5	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar U-Pb	Lépidolite Coltan	Melleton et al. (2011)
Nuvvuagittuq (Québec)	AMP3.8 (Amphibolite)	58°17'18"N 77°36'42"W	-	2400 \pm 200	U-Pb	Roche totale	O'Neil et al. (2008)
			-	2693 \pm 3	U-Pb	Zircons	David et al. (2009)
Portugal	107AT (Orthose)	41°35'29.580"N 8°16'37.956"W	-	307 \pm 3,5	U-Pb	Zircons et monazites	Diasa et al. (1998)
	107AE (Orthose)	40°43'9.804"N 6°59'23.784"W	-	280 à 310	Rb-Sr	Roche totale	Azevedo and Valle Aguado (2013)
	107AD1 (Orthose)	40°45'52.1"N 6°51'34.7"W	-				
Sibérie (Viluy river)	VIL-6 (Basalte)	63°00'22.32"N 115°09'03.84"E	0,15	366,5 \pm 5,2 371,6 \pm 5,3	K-Ar ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Plagioclase	Courtilot et al. (2010) Ricci et al. (2013)
Sibérie (Viluy river)	VIL-13 (Basalte)	62°38'46.20"N 115°20'40.00"E	0,228	368,8 \pm 5,2 368,4 \pm 4,2	K-Ar ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Plagioclase	
Sibérie (Bolshoy patom river)	TO-35 (Basalte)	60°07'24.72"N 115°53'43.02"E	0,531	373,5 \pm 5,3 369,0 \pm 3,4	K-Ar ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Plagioclase	
Sibérie (Nord viluy river)	30-01 (Basalte)	64.5°N, 116.5°E	0,355	367,2 \pm 5,2 367,0 \pm 2,0	K-Ar ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Plagioclase	
Sibérie (Lena river)	TL-18 (Basalte)	59°50'14.70"N 113°26'14.70"E	0,351	380,7 \pm 5,4 379,6 \pm 3,7	K-Ar ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar	Plagioclase	
Sibérie (Lena river)	TL-19 (Basalte)	60°37'54.20"N 114°45'17.50"E	0,257	378,0 \pm 5,4	K-Ar	Plagioclase	
				374,9 \pm 3,6	⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar		

B.2. Pétrographie et chimie des échantillons de référence

Chaque échantillon sélectionné est décrit précisément grâce aux observations réalisées au microscope optique polarisant, aux analyses obtenues à partir de la microsonde (LMV, Clermont-Ferrand) et aux résultats sur leur chimie totale acquise à partir de l'ICP-OES (CRPG-SARM, Nancy). Nous présenterons d'abord les techniques utilisées pour leur caractérisation et par la suite, nous présenterons les résultats obtenus sur les monocristaux puis sur les roches massives.

2.1. Principe de la microsonde et de l'ICP-OES

La microsonde électronique a été utilisée pour réaliser l'étude chimique en éléments majeurs et pour déterminer avec précision les formules structurales des minéraux composant les échantillons sélectionnés pour notre étude. Les lames polies et métallisées des échantillons sont introduites dans l'appareillage mis sous vide. Ils sont ensuite bombardés par un faisceau d'électrons. Les atomes de la partie de l'échantillon bombardée émettent des rayons X. Les spectromètres WDS séparent leurs longueurs d'onde qui sont comparées à des standards pour déterminer la nature des atomes. Ensuite, pour quantifier les concentrations de ces atomes, on mesure le nombre de coups reçus. En effet, les rayons X ainsi créés vont être diffractés sur un cristal dont la position ainsi que celle du détecteur peuvent varier. L'angle θ du détecteur ainsi que la longueur d'onde des rayons X sont reliés par la loi de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$. Par la suite les détecteurs comptent le nombre de photons pour chaque élément et le convertissent en une intensité proportionnelle à la concentration de l'élément.

Les analyses microsonde ont été effectuées sur la microsonde CAMECA SX100 du laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand). Elle est équipée de quatre spectromètres WDS et de douze cristaux de diffraction. Les conditions d'analyse des éléments majeurs sont un courant de 15 kV, une intensité de 15 nA et un diamètre de faisceau d'électron utilisé de 5 μ m pour tous les minéraux sélectionnés pour notre étude. L'instrument a été calibré à partir de minéraux standards naturels et synthétiques : une wollastonite (pour Si et Ca), un minéral du corindon (pour Al), un minéral de pyrophanite (pour Ti et Mn), une forstérite (pour Mg), une fayalite (pour Fe), une albite (pour Na) et une orthose (pour K). Ces minéraux sont analysés à chaque session d'analyse afin de contrôler la dérive instrumentale. La détection limite de cette méthode se trouve entre 400 et 900 ppm pour le potassium.

L'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry) a été utilisée pour obtenir l'analyse chimique en éléments majeurs des échantillons sélectionnés (sur roche totale et sur certaines phases minérales). Les échantillons sont réduits en poudre puis mis en solution (dissolution acide). Une fois l'échantillon mis en solution, il est vaporisé au cœur d'un plasma induit d'argon, qui peut atteindre des températures de 8000°C. À une température aussi élevée, toute substance à analyser subit une atomisation, une ionisation et une excitation thermique. La Spectrométrie à Emission Optique couplée à l'ICP (ICP-OES) repose sur cette excitation thermique des ions dans le plasma et l'analyse de la lumière émise par ces ions excités. Chaque élément émet des longueurs d'onde caractéristiques. Les longueurs d'onde sont alors séparées, identifiées et leurs intensités sont mesurées par un spectromètre. La concentration élémentaire est ensuite déterminée grâce à une calibration externe à partir de minéraux standards.

Les analyses sont réalisées au Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (CRPG-SARM, Nancy) par un ICP-OES iCapQ ThermoFisher. La limite de détermination est calculée comme étant la moyenne + 6 fois l'écart type absolu sur 100 mesures de blancs de préparation. L'incertitude sur la mesure est calculée pour 200 mg d'échantillon préparé (incertitude relative en %, notée **%rel**). Les données ICP-OES communiquées par le CRPG sont en poids d'oxydes. Pour comparer ces résultats avec ceux de la microsonde, un calcul pour les convertir en % poids d'élément (**%elt**) a donc été réalisé. Par la suite, la somme des teneurs élémentaires, ainsi calculées, est retirée au budget total des oxydes communiqué afin de déterminer la concentration en oxygène.

2.2. Résultats obtenus sur les monocristaux

2.2.1. Biotite 15-yates-1-bio (localisation 1 Figure III-8)



Figure III-9 : Photo de 15-yates-1-bio.

Ce monocristal de mica noir est très homogène, aucune inclusion n'a été détectée au microscope optique polarisant. C'est un échantillon très fin avec une épaisseur ne dépassant pas les 200 μm (*Figure III-9*). Les résultats des analyses réalisées par le biais de la **microsonde électronique** (80 points d'analyse) et par l'**ICP-OES** sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-2 : Tableau regroupant les données microsonde et ICP-OES de 15-yates-1-bio en % poids d'élément (%elt). Les incertitudes sont données en relatif (%rel). La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue).

	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn	Na	K	O	PF	Total
Analyses microsonde (moyenne de 80 mesures)											
Mica noir (%elt)	19,3	0,3	5,0	7,5	12,1	-	0,1	8,5	39,5	-	93,5
Ecart type (%rel)	1,9	8,6	5,0	2,4	1,8	-	29,5	2,5	1,8	-	1,8
Analyses ICP-OES											
Mica noir (%elt)	19,1	0,3	6,2	8,8	12,2	0,1	0,1	8,4	44,1	3,0	99,3
Incertitude (%rel)	< 2	< 20	< 2	< 2	< 2	< 20	< 25	< 5	-	-	-

La teneur en potassium de cet échantillon est estimée à $8,5 \pm 0,2\%$ par la microsonde et à $8,4 \pm 0,4\%$ par l'ICP-OES. La **formule structurale** déduite des analyses microsonde est $\text{K}(\text{Mg}_{2,5}\text{Fe}_{0,5})(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$, ce qui correspond à une phlogopite. Ce résultat est en

accord avec les données ICP-OES. Les deux méthodes permettent d'obtenir des résultats quasi similaires sur la chimie de ce minéral. La différence observée sur le budget total des analyses entre les deux méthodes peut être expliquée par la perte au feu (PF = 3,0%) réalisée seulement avant les analyses ICP-OES. C'est la perte de masse qui résulte de l'échauffement d'un matériau par calcination. Cela consiste à chauffer l'échantillon sous air à haute température (typiquement 500 pendant 12 heures). Cela va vaporiser l'eau, brûler la matière organique, oxyder les métaux, décomposer les carbonates et vaporiser les éléments volatils. Cette méthode permet de quantifier la teneur en élément volatil présent dans l'échantillon. Dans le cas des analyses microsonde, les éléments volatils ne sont pas considérés dans le calcul du budget total, ce qui explique en partie la valeur totale très inférieure à 100%. Enfin, les éléments traces et halogènes présents dans phlogopite, n'ont pas été analysés, n'étant pas utiles à cette étude. En effet, seule la mesure des éléments majeurs, et en particulier du potassium, est utile pour identifier le minéral cible et pour définir l'âge.

2.2.2. Muscovite 15-limou-1-musc (localisation 2 Figure III-8)

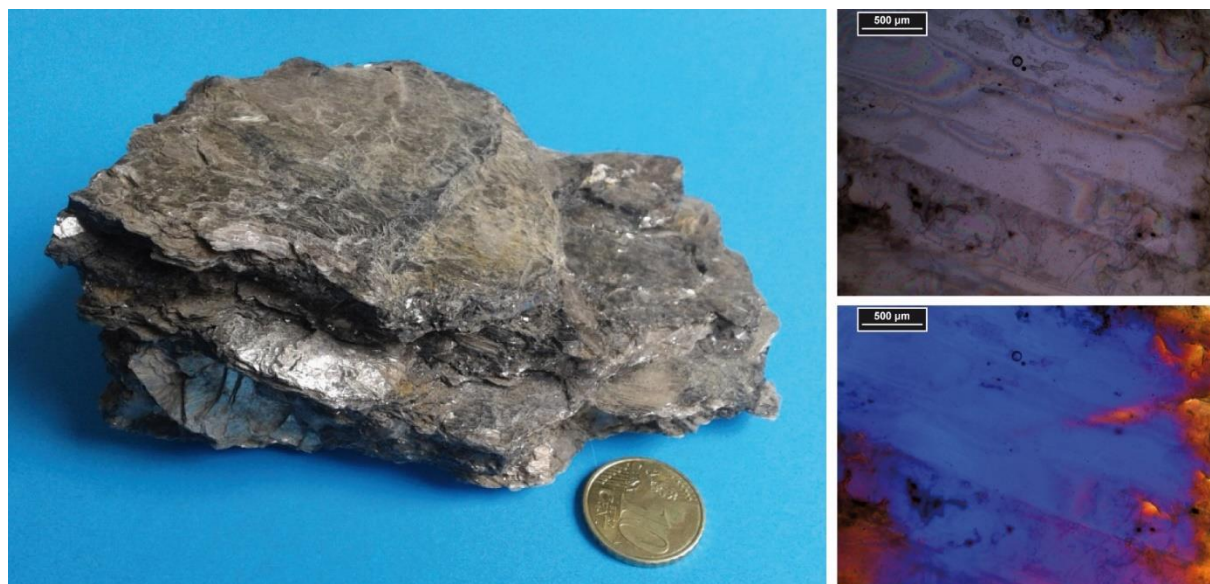


Figure III-10 : Photo de 15-limou-1-musc et microphotographie (en LPNA en haut à droite et en LPA en bas à droite) de la lame 15-limou-1-muscL.

Ce monocristal de muscovite est assez homogène (*Figure III-10*), malgré quelques inclusions de biotite détectées lors de la préparation pour les analyses. Il est plutôt massique, se débitant en feuillets millimétriques. Les résultats des analyses réalisées par le biais de la **microsonde électronique** (120 points d'analyse) et par l'**ICP-OES** sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-3 : Tableau regroupant les données microsonde et ICP-OES de 15-limou-1-musc. La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue).

	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn	Na	K	O	PF	Total
Analyses microsonde (moyenne de 120 mesures)											
Muscovite (%elt)	21,3	0,3	16,7	3,2	0,6	0,1	0,4	8,7	42,7	-	94,1
Ecart type (%rel)	2,8	14,9	6,1	38,3	19,7	42,1	25,9	4,8	3,1	-	2,9
Analyses ICP-OES											
Muscovite (%elt)	20,9	0,3	16,6	3,0	0,6	0,1	0,4	8,5	48,6	6,3	98,9
Incertitude (%rel)	< 2	< 20	< 2	< 10	< 20	< 20	< 15	< 5	-	-	-

Sa teneur en potassium est estimée à $8,7 \pm 0,4\%$ par la microsonde et à $8,5 \pm 0,4\%$ par l'ICP-OES. La **formule structurale** déduite des analyses microsonde est $\mathbf{KAl_2(AlSi_3)O_{10}(OH)_2}$, ce qui correspond à une muscovite. Ce résultat est en accord avec les données ICP-OES. Les deux méthodes permettent d'obtenir des résultats quasi similaires. La différence observée au niveau du budget total des analyses peut être expliquée par la perte au feu (PF = 6,3%) réalisée seulement avant les analyses ICP-OES, comme pour 15-yates-1-bio. Enfin, cet échantillon provient d'un gisement riche en REE (*Cheilietz et al., 1992*), non mesuré par la microsonde et l'ICP-OES, ce qui explique ces valeurs de budget total différentes de 100%.

2.2.3. Orthoses 107AE, 107AT et 107AD1 (localisation 3 Figure III-8)

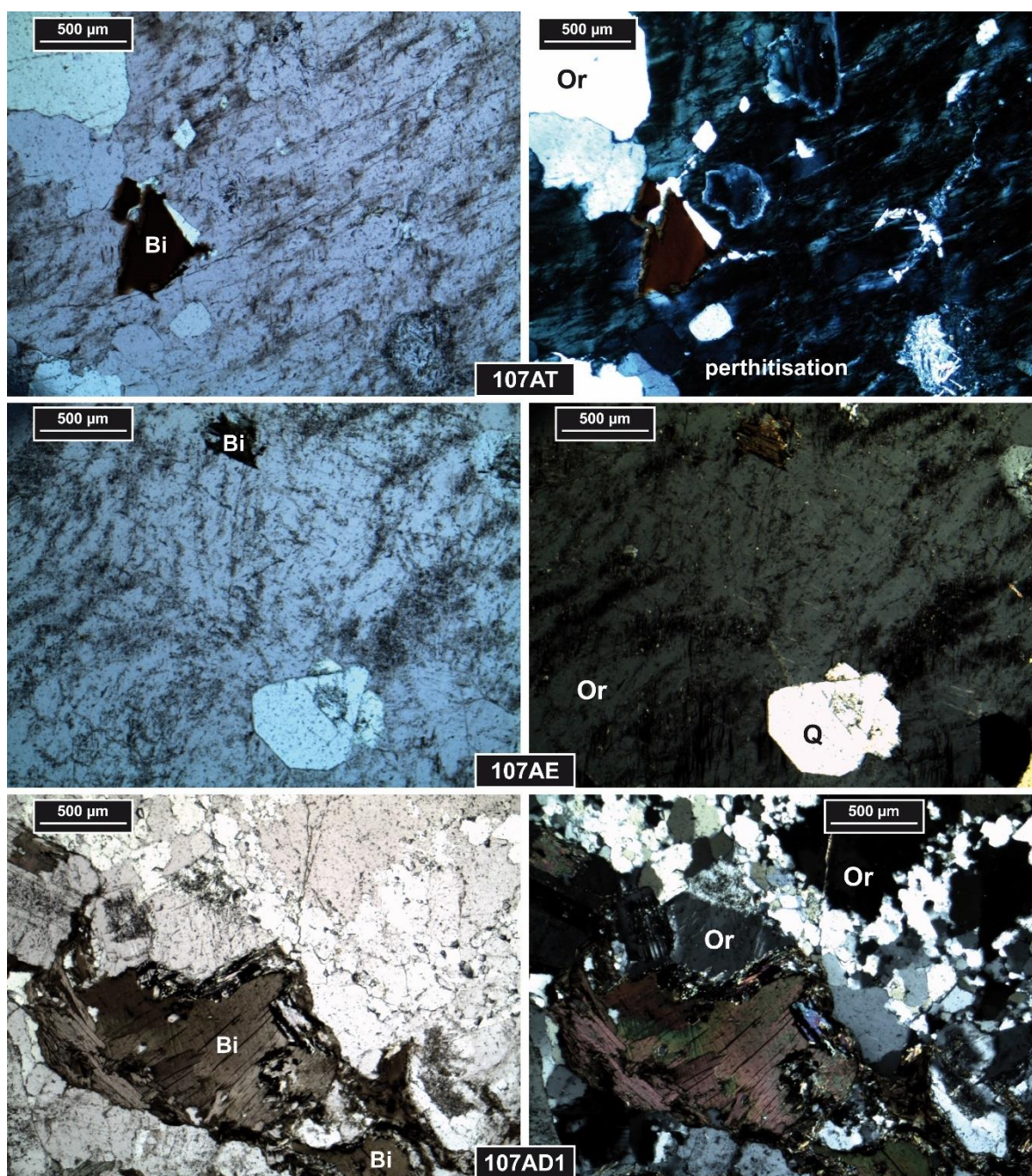


Figure III-11 : Microphotographie en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite) de 107AE, 107AT et 107AD1.
Les minéraux présents sont : Biotite (Bi), Quartz (Q), Orthose (Or).

Ces monocristaux d'orthose centimétriques ne sont pas tout à fait homogènes, des inclusions (biotite, muscovite, quartz) ont été mises en évidence. Les microphotographies réalisées grâce au microscope optique montrent ces inclusions, en particulier dans la lame

mince 107AD1 (*Figure III-11*). Il est également possible d'observer une perthitisation de ces cristaux de feldspath. La texture perthitique, visible en particulier dans la lame mince 107AT (*Figure III-11*), se forme par exsolution lors du refroidissement lent du feldspath alcalin ayant une composition intermédiaire entre l'orthose (pôle pur potassique) et l'albite (pôle pur sodique). Etant donné que ces minéraux sont issus de plutons granitiques, cette perthitisation a eu le temps de s'effectuer. Les résultats des analyses réalisées par le biais de la **microsonde électronique** (112 points d'analyse sur 107AD1 et 105 points d'analyse sur 107AE) et par l'**ICP-OES** (analyses réalisées sur minéraux « bruts » et sur une fraction dont la densité se situe entre 2,52 et 2,58, fraction séparée aux liqueurs denses : technique décrite en détail dans la partie suivante) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-4 : Tableau regroupant les données microsonde (N = nombre d'analyses réalisées par phase minérale) et ICP-OES de 107AE, 107AT, 107AD1. La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue). « nd » est noté lorsque la valeur n'a pas pu être déterminée avec précision, car elle se trouve sous la limite de détection de l'appareil ou l'écart type est trop élevé (> 50%).

	N	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	O	PF	Total
107AE												
Analyses microsonde												
Orthose (%elt)	80	30,2	-	10,1	-	-	-	0,6	13,1	46,3	-	100,3
Ecart type (%rel)		1,0	-	6,6	-	-	-	40	3,2	1,7	-	1,6
Albite (%elt)	17	32,0	-	11,1	-	-	-	7,9	nd	49,3	-	101,0
Ecart type (%rel)		1,4	-	16,1	-	-	-	7,9	-	3,3	-	3,1
Détection également de : biotite, muscovite, quartz, chlorite, sanidine												
Analyses ICP-OES												
Minéral brut (%elt)		31,5	0,2	8,9	1,2	0,2	0,6	2,3	7,4	48,0	0,8	100,5
Incertitude (%rel)		< 2	< 25	< 2	< 10	< 20	< 15	< 10	< 5	-	-	-
Densité < 2,6 (%elt)		30,4	-	9,9	nd	-	0,1	2,0	10,7	46,5	0	99,7
Incertitude (%rel)		< 2	-	< 2	-	-	< 25	< 10	< 5	-	-	-
107AD1												
Analyses microsonde												
Orthose (%elt)	77	30,2	-	10,0	-	-	-	0,6	13,3	46,2	-	100,2
Ecart type (%rel)		1,4	-	3,8	-	-	-	34,1	2,7	0,7	-	0,6
Albite (%elt)	29	31,8	-	10,9	-	-	-	8,1	nd	49,0	-	100,4
Ecart type (%rel)		0,2	-	4,0	-	-	-	7,3	-	0,7	-	0,9
Détection également de : biotite, muscovite, quartz, chlorite, sanidine, oligoclase												

Analyses ICP-OES												
Minéral brut (%elt)		30,5	0,1	9,8	0,5	0,1	0,5	2,6	8,7	47,4	0,6	100,3
Incertitude (%rel)		< 2	< 25	< 2	< 15	< 20	< 15	< 10	< 5	-	-	-
Densité < 2,6 (%elt)		30,6	-	9,9	nd	-	0,1	2,2	10,3	47,1	0,5	100,3
Incertitude (%rel)		< 2	-	< 2	-	-	< 25	< 10	< 5	-	-	-
107AT												
Analyses ICP-OES												
Minéral brut (%elt)		30,4	nd	9,8	0,2	nd	0,4	2,0	9,8	46,7	0,3	99,4
Incertitude (%rel)		< 2	-	< 2	< 20	-	< 15	< 10	< 5	-	-	-
Densité < 2,6 (%elt)		30,5	-	9,9	nd	-	0,2	1,6	11,1	47,0	0,4	100,4
Incertitude (%rel)		< 2	-	< 2	-	-	< 25	< 10	< 5	-	-	-

Les inclusions observées au microscope optique n'ont pas été ciblées lors des analyses microsonde. Des profils ont été analysés afin de mettre en évidence une potentielle hétérogénéité dans le minéral. Cela a permis de mettre en évidence des micro-inclusions et la transformation du feldspath alcalin en perthite. En effet, les données de la **microsonde électronique** ont permis de déterminer les **formules structurales** des phases présentes dans ces monocristaux : biotite $\mathbf{K(Fe_2Mg)(AlSi_3O_{10}(OH)_2)}$, muscovite $\mathbf{KAl_2(AlSi_3O_{10}(OH)_2)}$, quartz $\mathbf{SiO_2}$, orthose $\mathbf{K(AlSi_3O_8)}$, sanidine $\mathbf{(K_{0,6}Na_{0,4})(AlSi_3O_8)}$, anorthoclase $\mathbf{(K_{0,2}Na_{0,8})(AlSi_3O_8)}$, albite $\mathbf{Na(AlSi_3O_8)}$ et oligoclase $\mathbf{(Ca_{0,2}Na_{0,8})(AlSi_3O_8)}$. Malgré cette diversité minéralogique importante, on peut noter que près de 70% des analyses réalisées ont présenté une composition typique d'orthose.

Pour chacun de ces monocristaux de feldspath, deux types d'analyses ont été réalisées par l'ICP-OES : 1) une analyse sur le **minéral brut** (préparé comme pour une analyse en roche totale : fraction de minéral, non traitée, broyée en poudre) ; 2) une analyse sur une fraction de feldspath dont la densité se situe entre **2,52 et 2,58** ce qui permet d'analyser seulement l'orthose (densité albite > 2,6). Ces analyses montrent une différence importante entre la teneur en K du minéral dit « brut » (107AE 7,4 ; 107AT 8,7 et 107AD1 9,8) et celle obtenue sur la fraction présentant une densité entre 2,52 et 2,58 (107AE 10,7 ; 107AT 10,3 et 107AD1

11,1). La fraction d'échantillon dont la densité est inférieure à 2,6 présente une gamme de potassium systématiquement supérieure puisque purement orthosique. En parallèle, une différence importante est remarquable entre cette fraction, sélectionnée selon sa densité, et l'orthose analysée par microsonde (près de 3%K d'écart). Cela peut s'expliquer par la taille des phases analysées. La microsonde effectue des analyses ponctuelles à partir d'un faisceau d'électron dont le diamètre n'excède pas 5 μm . Cela permet d'analyser avec précision les micro-phases présentes. En revanche, les analyses ICP-OES sont effectuées sur une quantité importante de poudre d'échantillon, dont la taille se situe entre 50 et 100 μm , ce qui moyenne les hétérogénéités engendrées par la présence de micro-phases.

2.3. Résultats obtenus sur les roches massiques

2.3.1. Amphibolite AMP3.8 (localisation 4 Figure III-8)

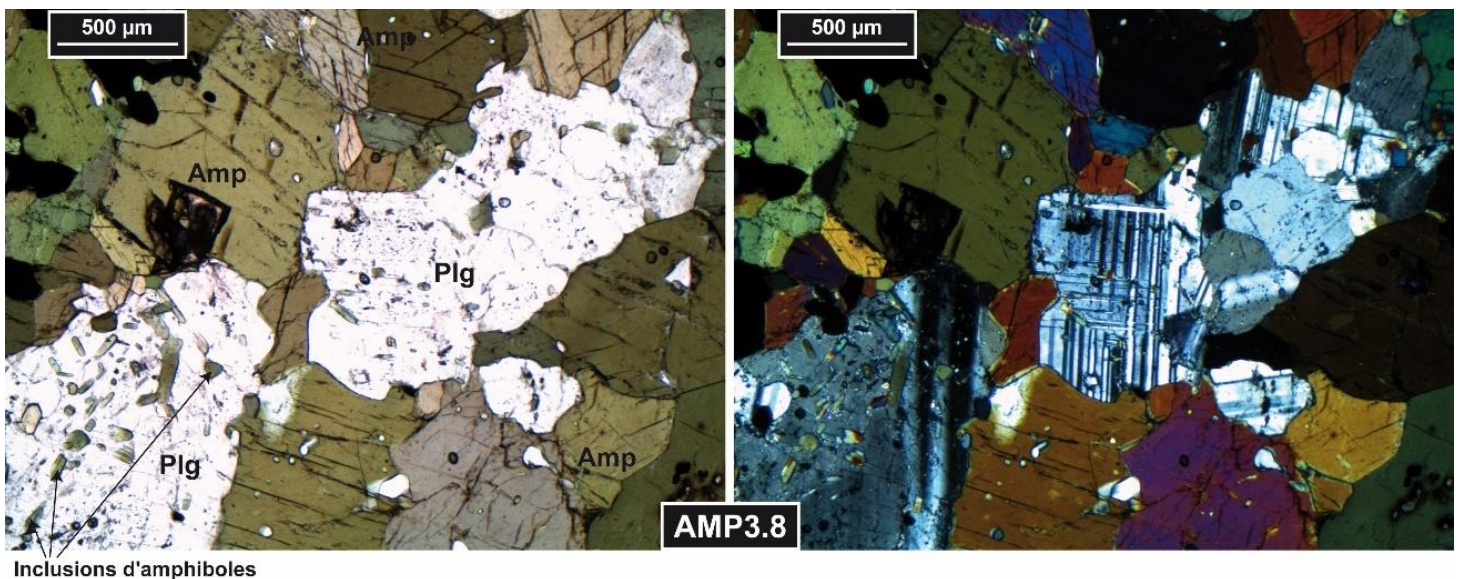


Figure III-12 : Microphotographie en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite) d'AMP3.8. Les minéraux présents sont : amphibole (Amp) et feldspath de type plagioclase (Plg).

Cet échantillon d'amphibolite présente une texture grenue (*Figure III-12*). L'étude réalisée au microscope optique a permis de mettre en évidence la présence d'amphiboles de type hornblende verte. Ces minéraux présentent des clivages à 120° , parfois très bien marqués, et

un pléochroïsme vert-brunâtre foncé à clair. Les observations au microscope ont également souligné la présence de feldspaths de type plagioclase, présentant une forme xénomorphe et des macles polysynthétiques (*Figure III-12*). Des minéraux très sombres, quasiment opaques, sont également observables et pourraient s'apparenter à des oxydes. Enfin, la présence de micro-inclusions d'amphiboles vertes dans les feldspaths semble systématique (*Figure III-12*).

Les résultats des analyses réalisées par le biais de la **microsonde électronique** (125 points d'analyse) et par l'**ICP-OES** (analyses réalisées sur roche totale (seulement broyée) et sur les amphiboles constituant la roche) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-5 : Tableau regroupant les données microsonde (N = nombre d'analyses réalisées) et ICP-OES de AMP3.8. La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue). La nature des minéraux secondaires détectés est précisée mais leur composition chimique n'est pas détaillée.

	N	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Mn	Ca	Na	K	O	PF	Total
Analyses microsonde													
Amphibole (%elt)	86	22,2	0,5	4,3	11,8	7,3	0,3	8,4	0,7	0,3	41,4	-	97,4
Ecart type (%rel)		1,0	11,1	11,6	1,6	3,0	10,2	1,6	6,7	10,8	0,9	-	0,7
Labradorite (%elt)	19	24,0	-	16,3	-	-	-	9,8	2,8	0,1	46,7	-	99,6
Ecart type (%rel)		0,8	-	0,9	-	-	-	2,9	4,0	46,6	0,5	-	0,5
Bytownite (%elt)	20	23,1	-	17,0	-	-	-	11,0	2,2	0,0	46,6	-	99,9
Ecart type (%rel)		1,3	-	1,1	-	-	-	3,0	9,5	43,4	0,8	-	0,8
Détection également de quartz													
Analyses ICP-OES													
Roche totale (%elt)		22,9	0,3	8,6	7,6	4,8	0,2	8,5	1,3	0,4	45,0	0,7	99,6
Incertitude (%rel)		< 2	< 20	< 2	< 2	< 2	< 20	< 2	< 10	< 25	-	-	-
Amphibole (%elt)		21,8	0,5	4,7	11,6	7,3	0,3	7,3	0,7	0,4	43,3	0,5	98,8
Incertitude (%rel)		< 2	< 20	< 10	< 2	< 2	< 20	< 2	< 10	< 25	-	-	-

Les analyses obtenues par microsonde électronique ont permis de déterminer les **formules structurales** des phases présentes dans cet échantillon : quartz SiO_2 , magnieso-hornblende $\text{Ca}_2[\text{Mg}_4(\text{Al}, \text{Fe}^{3+})]\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$ (d'après la classification de *Leake et al., 1997*) et feldspath de type plagioclase (composition chimique entre Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

noté en %An), plus précisément de la labradorite **50-70%An** et de la bytwonite **70-90%An** (*Deer et al., 1992*).

En présence d'une phase tampon titanifère (oxyde observé au microscope optique), la concentration en titane des amphiboles est corrélée à la température : le Ti est plus facilement incorporé à haute température par substitution dans le site octaédrique M2 à la place de Mg^{2+} et Fe^{2+} . Ce thermomètre est caractérisé par l'équation [III-B-1] proposée par Koepke (communication personnelle) à partir des travaux d'*Ernst et Liu (1998)*. Cette équation explicite la relation entre ces teneurs en titane et la température du minéral à l'équilibre. Elle constitue un bon thermomètre et est confirmée par de nombreux travaux expérimentaux :

$$T (^{\circ}C) = -22,1 \times (TiO_2)^2 + 220,74 \times TiO_2 + 480 \quad [III-B-1]$$

Les hornblendes présentes dans l'échantillon AMP3.8 ont cristallisé à une température de **655 ± 15°C** (incertitude liée à l'écart type des températures obtenues sur 86 analyses d'amphiboles). Avec un raisonnement similaire, la concentration en aluminium des hornblendes est corrélée à la pression. Ce baromètre a été caractérisé par de nombreuses études (*Anderson and Smith, 1995 ; Hammarstrom and Zen, 1986 ; Hollister et al., 1987 ; Schmidt, 1992*). Les conditions expérimentales utilisées pour définir le baromètre les plus proches de notre cas sont définies par *Schmidt (1992)* (étalonné expérimentalement dans des conditions saturées d'eau à des pressions de 2,5 à 13 kbar et des températures de 700 à 655°C). Ainsi, l'équation [III-B-2] définit la relation entre la concentration en aluminium total et la pression du minéral à l'équilibre :

$$P (\pm 0,6 \text{ kbar}) = -3,01 + 4,76 \times Al_{hbl}^{tot} \quad [III-B-2]$$

Les hornblendes présentes dans l'échantillon AMP3.8 ont cristallisé à une pression de **3,7 ± 0,6 kbar (0,37 ± 0,06 GPa)**. Les conditions de cristallisation de ce minéral obtenues grâce aux données microsonde permettent d'affirmer que la roche s'est formée dans les conditions du faciès amphibolite (basse pression, haute température), ce qui implique que cette amphibolite est un gabbro ayant subi un métamorphisme hydrothermal.

Les résultats obtenus par microsonde électronique et ICP-OES sont quasi identiques. La teneur en potassium de cette amphibole est estimée à **0,34 ± 0,10%** par la microsonde et à **0,35 ± 0,08%** par l'ICP-OES. Etant donné que les amphiboles sont des minéraux hydratés, le budget total obtenu par les résultats microsonde est donc inférieur à 100%. Enfin, les éléments traces et halogènes, présents dans la hornblende, ne sont pas analysés dans cette étude, ce qui peut contraindre fortement le budget total.

Les plagioclases détectés à la microsonde présentent très peu de potassium. Néanmoins, l'observation au microscope optique (*Figure III-12*), identifie des micro-inclusions d'amphibole présentes dans la structure du feldspath qui laissent envisager que l'analyse d'une aire supérieure à 5 µm donnerait un résultat supérieur à zéro (concentration du potassium moyenné). La présence de ces micro-inclusions peut s'expliquer par le fait que le feldspath a cristallisé tardivement par rapport à l'amphibole et a pu, dans ce cas, incorporer lors de sa croissance des microcristaux d'amphiboles, déjà formés.

Enfin, les analyses réalisées sur roche totale montrent la moyenne entre les compositions chimiques des plagioclases et des hornblendes. Cela reste peu remarquable pour les teneurs en potassium dû au fort taux d'inclusions d'amphibole présentes dans les plagioclases.

2.3.2. Basaltes VIL6, VIL13, TO35, 30-01, TL18 et TL19 (localisation 5

Figure III-8)

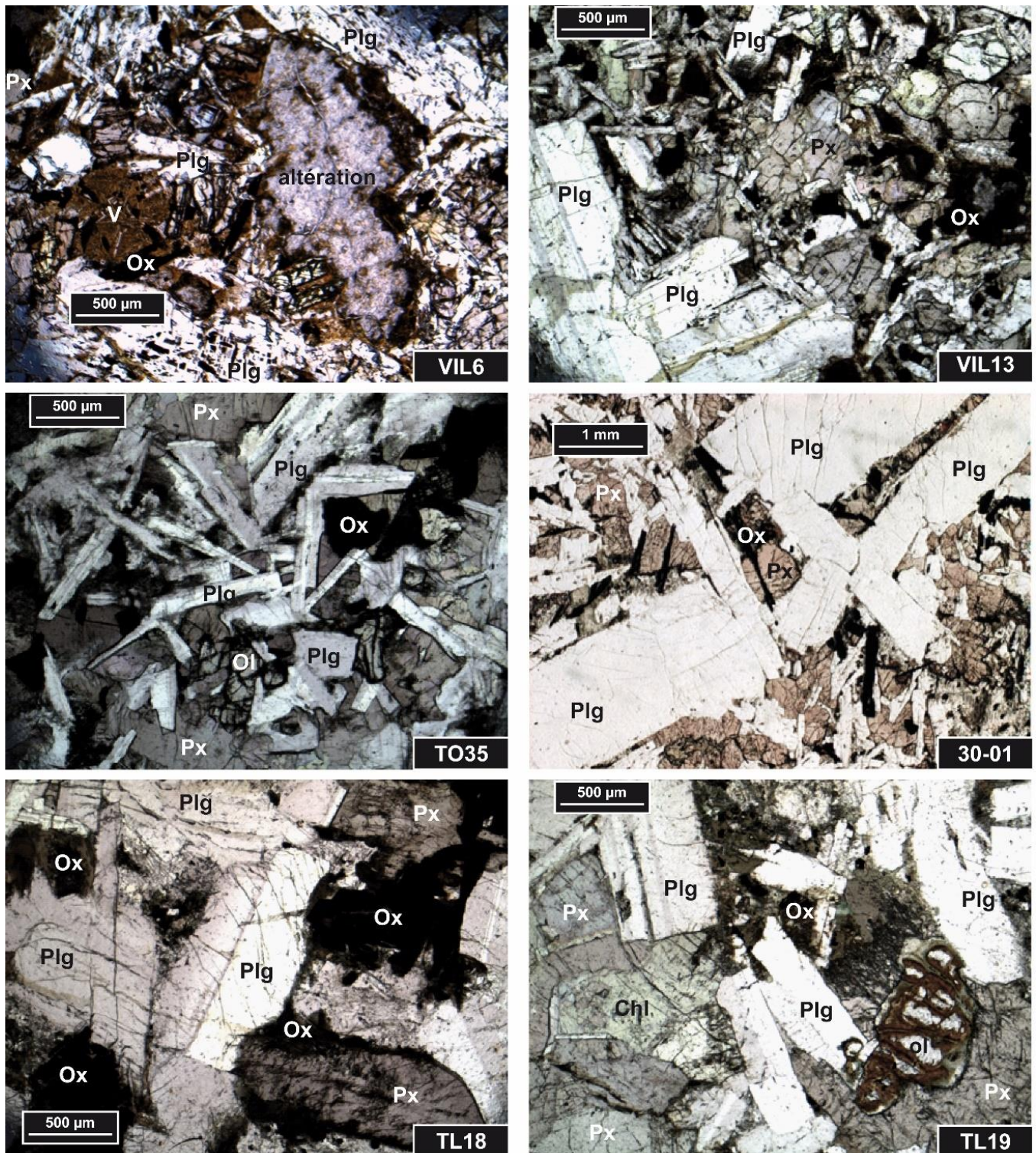


Figure III-13 : Microphotographie en LPNA de VIL6, VIL13, TO35, 30-01, TL18 et TL19. Les minéraux présents sont : plagioclase (Plg), pyroxène (Px), olivine (Ol), verre (V), oxyde (Ox) et chlorite (Chl).

Ces échantillons présentent une minéralogie similaire avec la présence de plagioclases, verre, pyroxènes et olivines. Les textures de ces basaltes sont très variées (*Figure III-13*). La taille des cristaux de plagioclase varie entre 100 µm (VIL6 et VIL13) et quelques millimètres (30-01) ; on passe donc d'une texture microlithique à phanéritique. L'étude au microscope optique a permis d'observer la présence d'oxydes bruns à opaques, souvent en bordure des pyroxènes et remplaçant par endroit le verre volcanique (TL18). Des preuves d'altération ont également été mises en évidence (particulièrement dans la lame TL19) : iddingsitisation des olivines (transformation en argile), chloritisation des pyroxènes, veines de chlorite traversant les plagioclases (VIL13 et VIL6), argilisation, oxydation et dévitrification du verre (VIL6). Cela montre la difficulté de trouver sur Terre des basaltes très bien conservés.

Les résultats des analyses réalisées par le biais de la **microsonde électronique** (66 points d'analyse sur VIL6, 25 sur VIL13, 51 sur TO35, 44 sur TL18 et 39 sur TL19 ; 30-01 n'a pas été analysé dans cette étude, les données obtenues par *Courtilot et al. (2010)* sont utilisées) et par l'**ICP-OES** (analyses réalisées sur roche totale - seulement broyée - et sur la phase feldspathique lorsque la quantité le permettait) sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-6 : Tableau regroupant les données microsonde (N = nombre d'analyses réalisées par phase minérale) et ICP-OES des basaltes de Viluy. La nature des minéraux secondaires détectés est précisée mais leur composition chimique n'est pas détaillée.

	N	Si	Ti	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	O	PF	Total
VIL6												
Analyses microsonde												
Labradorite (%elt)	23	24,3	-	15,4	0,5	-	9,5	2,8	0,2	46,4	-	99,1
Ecart type (%rel)		2,2	-	2,5	27,2	-	6,5	13,3	29,0	0,6	-	0,5
Bytownite (%elt)	25	23,6	-	16,0	0,5	-	10,4	2,3	0,1	46,2	-	99,1
Ecart type (%rel)		1,5	-	1,9	29,4	-	3,7	9,5	20,0	0,5	-	0,5
Augite (%elt)	16	24,2	0,5	1,1	8,3	9,2	13,1	0,1	-	42,7	-	99,6
Ecart type (%rel)		1,2	17,9	28,5	24,6	4,8	8,2	15,3	-	0,9	-	0,4
Détection également d'andésine, de pigeonite, de muscovite et d'oxyde Ti-Fe (ilménite)												
Analyses ICP-OES												
Roche totale (%elt)		22,8	1,0	8,6	7,6	3,5	7,7	1,8	0,5	46,0	2,1	99,7
Incertitude (%rel)		< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10	< 20	-	-	-

VIL13												
Analyses microsonde												
Labradorite (%elt)	7	23,3	-	16,7	0,5	-	9,4	2,5	0,1	46,2	-	98,9
Ecart type (%rel)		6,7	-	8,0	20,4	-	8,5	4,7	17,2	1,9	-	1,2
Bytownite (%elt)	9	21,7	-	18,7	0,5	-	9,6	2,0	0,1	46,2	-	99,0
Ecart type (%rel)		9,7	-	17,5	16,8	-	10,4	17,9	25,4	2,4	-	2,1
Augite (%elt)	9	24,3	0,5	1,1	8,0	9,3	13,3	0,2	-	42,9	-	99,9
Ecart type (%rel)		1,5	22,1	23,5	18,3	6,1	6,7	16,2	-	0,8	-	0,2
Analyses ICP-OES												
Plagioclase (%elt)		23,6	-	15,7	0,7	0,2	9,9	2,5	0,2	46,2	0,0	99,1
Incertitude (%rel)		< 2	-	< 2	< 10	< 20	< 2	< 10	< 25	-	-	-
TO35												
Analyses microsonde												
Labradorite (%elt)	27	24,8	-	15,6	0,4	-	9,1	3,0	0,2	47,0	-	100,3
Ecart type (%rel)		2,4	-	2,5	13,4	-	7,3	12,3	29,8	0,5	-	0,3
Augite (%elt)	21	24,3	0,5	1,3	9,4	9,4	12,2	0,2	-	43,1	-	100,7
Ecart type (%rel)		1,6	22,7	18,5	28,3	9,6	8,7	15,3	-	1,4	-	0,5
Détection également d'andésine, d'olivine, de quartz et d'oxyde Ti-Fe (ilménite)												
Analyses ICP-OES												
Roche totale (%elt)		23,0	1,2	7,0	9,8	4,4	7,8	1,6	0,5	43,6	- 0,7	99,2
Incertitude (%rel)		< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 2	< 10	< 20	-	-	-
TL18												
Analyses microsonde												
Labradorite (%elt)	23	22,3	-	17,8	-	-	6,9	3,0	0,3	45,3	-	96,5
Ecart type (%rel)		12,0	-	16,7	-	-	14,4	17,7	22,2	2,5	-	2,4
Augite (%elt)	16	23,7	0,6	1,0	12,6	8,0	11,5	0,2	-	41,9	-	99,8
Ecart type (%rel)		0,7	12,9	14,9	15,6	7,2	12,3	18,1	-	0,9	-	0,4
Détection également d'andésine, de bytownite et d'oxyde Ti-Fe (ilménite)												
Analyses ICP-OES												
Roche totale (%elt)		22,7	1,8	6,4	12,1	2,8	6,2	1,7	0,9	43,6	0,2	98,7
Incertitude (%rel)		< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 5	< 10	< 10	-	-	-
Plagioclase (%elt)		25,4	-	14,3	0,8	-	7,7	3,8	0,4	47,0	0,4	99,5
Incertitude (%rel)		< 2	-	< 2	< 10	-	< 2	< 5	< 20	-	-	-
TL19												
Analyses microsonde												
Labradorite (%elt)	18	22,4	-	17,6	0,5	-	8,4	2,7	0,2	45,6	-	97,4
Ecart type (%rel)		11,3	-	14,9	12,2	-	13,1	21,1	36,5	2,2	-	2,2
Augite (%elt)	9	24,1	0,5	1,0	10,2	9,1	11,7	0,1	-	42,5	-	99,7
Ecart type (%rel)		1,2	18,8	14,2	23,7	8,5	11,3	13,5	-	0,9	-	0,4
Olivine (%elt)	6	16,6	-	-	27,9	16,6	0,2	-	-	38,0	-	99,8
Ecart type (%rel)		3,3	-	-	18,1	18,7	11,2	-	-	3,2	-	0,4
Détection également de pigeonite, de bytownite, d'oxyde Ti-Fe (ilménite) et de chlorite												
Analyses ICP-OES												
Roche totale (%elt)		22,5	1,3	7,6	10,2	3,9	6,9	1,6	0,7	44,4	0,6	99,3
Incertitude (%rel)		< 2	< 10	< 2	< 2	< 2	< 5	< 10	< 20	-	-	-

Les analyses obtenues par microsonde électronique ont permis de déterminer les **formules structurales** des phases présentes dans ces basaltes : clinopyroxène de type Augite $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al})[(\text{Si,Al})\text{O}_3]_2$ et quelques traces de Pigeonite $(\text{Mg,Fe,Ca})_2(\text{SiO}_3)_2$; Olivine FeMgSiO_4 ; feldspath de type Plagioclase (composition chimique entre Albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et Anorthite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), plus précisément de la bytownite **70-90%An**, de la labradorite **50-70%An** et quelques traces d'andésine **30-50%An** (*Deer et al., 1992*) ; oxyde de type ilménite FeTiO_4 et enfin des traces de Quartz SiO_2 et de muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$. Le verre volcanique n'a pas été analysé par la microsonde.

Des images en électrons secondaires ont été obtenues à partir de la microsonde électronique (*Figure III-14*). Cette méthode permet d'obtenir des images de la topographie de surface des échantillons, avec une résolution de quelques dizaines de nanomètres. Ainsi, les phénocristaux de plagioclases présents dans VIL6 et VIL13 ont été observés (*Figure III-14*).

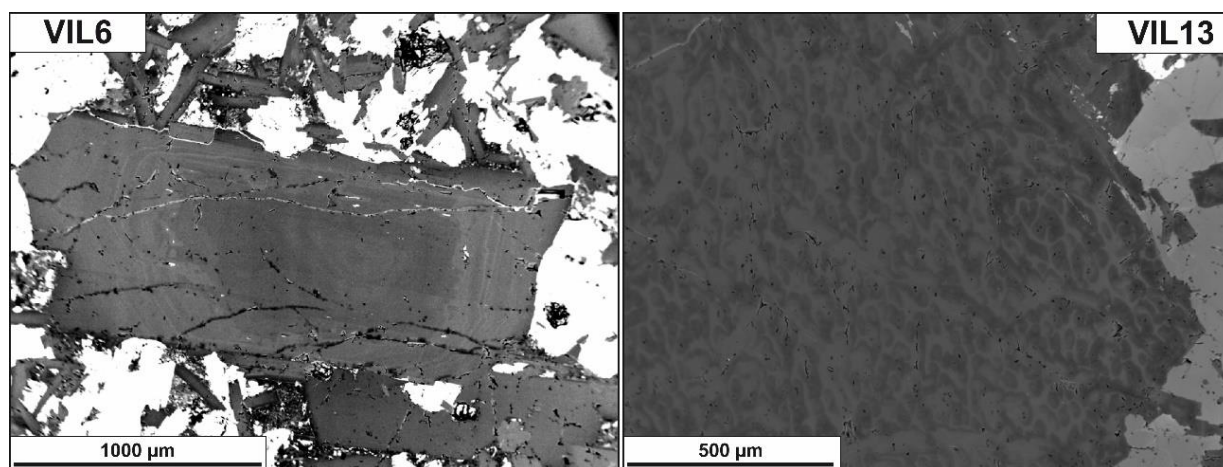


Figure III-14 : Images en électrons secondaires de VIL6 et VIL13.

Ces images mettent en évidence l'aspect zoné de certains feldspaths (VIL6). Dans ce cas le minéral peut présenter des teneurs en éléments incompatibles (comme le potassium) qui peuvent varier du cœur à la bordure. En effet, les éléments incompatibles, présentant une affinité avec les liquides, se concentrent à la bordure des minéraux qui cristallisent en dernier (*Singer et al., 1995*). Les phénocristaux de plagioclases présents dans VIL13 présentent des

aspérités typiques de minéraux altérés. Les résultats obtenus sur ce type de minéral doivent être bien considérés avant toute interprétation. De plus, de la muscovite a été détectée lors des analyses microsonde (VIL6), ce qui peut correspondre à de la séricite (variété de muscovite à grain très fin formée lors de l'altération du plagioclase ; *McDougall and Harrison, 1999*). Ainsi, les analyses microsondes de VIL6 et VIL13 ont été concentrées sur les microlithes de plagioclases, plus homogènes.

Les données microsonde sur les plagioclases des basaltes provenant des Trapps de Viluy sont très proches. Les résultats obtenus par microsonde électronique et ICP-OES sur les plagioclases sont identiques. La teneur en potassium est estimée à $0,14 \pm 0,02\%$ par la microsonde et à $0,15 \pm 0,04\%$ par l'ICP-OES pour les plagioclases de VIL13 et à $0,28 \pm 0,06\%$ par la microsonde et à $0,35 \pm 0,08\%$ par l'ICP-OES pour les plagioclases de TL18.

Les analyses ICP-OES réalisées sur roche totale montrent une moyenne de la composition chimique des différents minéraux constitutifs de la roche. Chaque élément est tamponné par la présence d'une phase minérale :

- Ti est fonction de la présence d'ilménite ;
- Al dépend de la proportion en plagioclase ;
- Fe provient en majorité de la présence d'olivine et de pyroxène ;
- Mg résulte de la composition des pyroxènes ;
- Ca est tamponné par la présence d'olivine et d'ilménite ;
- K est fonction de la présence d'andésine, de minéraux hydratés (muscovite et chlorite) et surtout de la proportion de verre volcanique (le potassium, élément incompatible, est concentré dans le liquide résiduel lors de la cristallisation ; il est donc concentré dans le verre volcanique malgré une altération possible).

2.4. Bilan

Les analyses quantitatives ponctuelles effectuées par microsonde électronique sur les échantillons, sélectionnés comme référence, ont permis de déterminer les différentes phases minérales présentes et d'obtenir leur stœchiométrie avec précision. La gamme de potassium des phases analysées par la microsonde varie entre 0,04 et 13,3%. De plus, ces analyses ont mis en évidence la grande variété de feldspaths, représentée dans le diagramme albite-orthose-anorthite défini par *Deer et al. (1992)* (Figure III-15), et en particulier la présence de bytownite dans l'amphibolite (AMP3. 8) et les basaltes de Viluy (VIL6, VIL13, TO35, TL18, TL19), phase également présente à la surface de Mars (*Sautter et al., 2014*).

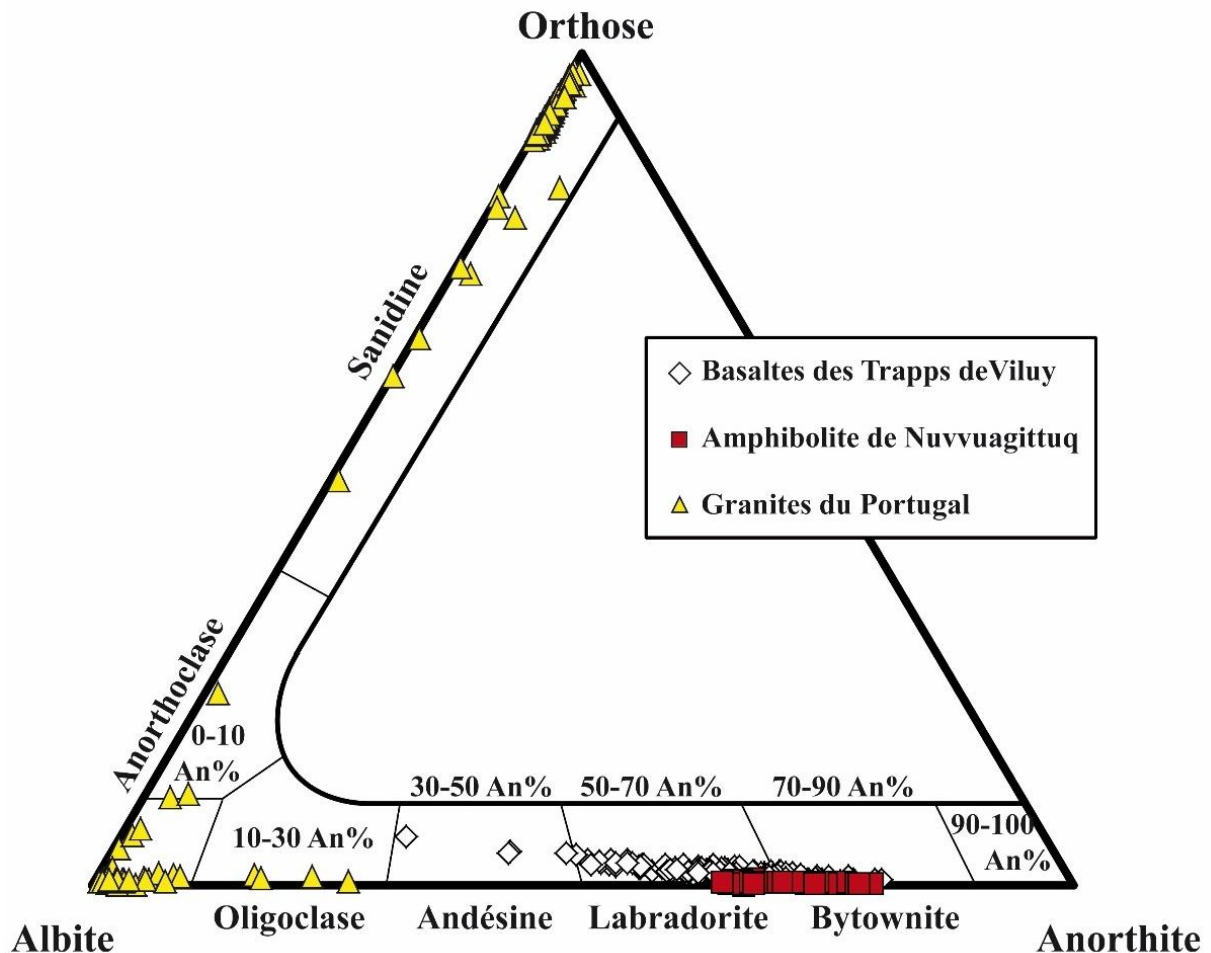


Figure III-15 : Composition des feldspaths présents dans les échantillons de référence en fonction de la classification de *Deer et al. (1992)*.

En complément, des analyses ICP-OES ont été effectuées sur roche totale et sur les phases minérales porteuses de potassium (biotite, muscovite, amphiboles et feldspaths) afin de définir avec précision leur chimie. Les résultats obtenus par cette méthode sur les phases porteuses de K montrent une large gamme de potassium entre 0,1 et 11,1%. Ces analyses permettent de moyennner les hétérogénéités présentes au sein même d'un minéral. Cela peut être comparé aux résultats obtenus lors d'ablation laser par un faisceau dont le diamètre est supérieur à la taille du minéral ablaté.

Les analyses réalisées par ces deux méthodes permettent de quantifier avec précision les hétérogénéités et les variations des teneurs en K dans chaque échantillon. Les analyses en roche totale combinées aux analyses sur les différentes phases minérales permettent de connaître le rôle de chaque phase minérale sur le budget total de potassium dans la roche.

B.3. Application des techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ pour définir l'âge et la teneur en $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ des échantillons de référence

3.1. Introduction

Afin d'utiliser les échantillons définis précédemment comme références dans la calibration de la technique développée dans ce travail de thèse, il est nécessaire de déterminer de façon précise leurs âges via la méthode K-Ar. Afin que cet âge ait plus de poids, nous avons utilisé deux techniques issues de cette méthode : K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. Ces deux techniques, complémentaires, vont nous servir à obtenir des résultats précis qui seront utilisés pour calibrer et comprendre les réponses instrumentales de KArMars.

Les analyses K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ont été effectuées au laboratoire de géochronologie de GEOPS (Université Paris Sud). Ces deux techniques ont été appliquées aux mêmes préparations minérales : les amphiboles et les plagioclases présents dans l'amphibolite (**AMP3.8**), la biotite provenant du Canada (**15-yates-1-bio**) et la muscovite provenant du Limousin (**15-limou-1-musc**). Seule la technique K-Ar a été effectuée sur les orthoses du Portugal (**107AE**, **107AT** et **107AD1**). Les basaltes de Viluy (**VIL6**, **VIL13**, **TO35**, **30-01**, **TL18** et **TL19**) étaient déjà datés en K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ au laboratoire ([Courtilot et al., 2010](#) ; [Ricci et al., 2013](#)).

L'utilisation couplée de ces deux techniques, complémentaires, est sans doute la meilleure façon de définir l'âge et l'histoire des échantillons avec précision :

- La technique K-Ar permet de s'affranchir des contraintes liées à l'irradiation et elle est rapide à mettre en œuvre par rapport à la technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. En parallèle, la technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ a l'avantage de mesurer les abondances relatives du K et de

l'Ar simultanément et sur la même aliquote. Cela permet de s'affranchir d'incertitudes instrumentales supplémentaires.

- Les âges obtenus par la technique K-Ar sont absolus, tandis que ceux obtenus par la technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sont relatifs (calculés sur la base d'une comparaison de rapports isotopique et dépendent de l'âge du standard). Néanmoins, le fait de travailler avec des rapports isotopiques permet de s'affranchir de la masse de l'échantillon (quelques mg suffisent), des problèmes d'inhomogénéité (puisqu'on peut détecter les populations d'âges différents) et des variations des conditions d'analyse au spectromètre de masse.
- La fusion totale de l'échantillon n'est pas nécessaire pour la technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, ce qui est un avantage certain au vu de la complexité de mise en œuvre d'une fusion à température élevée.
- Etant en grande partie définis à partir d'analyses K-Ar, les standards utilisés en $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ sont de ce fait entachés d'une incertitude de l'ordre du pourcent. Cette incertitude se reporte automatiquement sur le résultat de l'échantillon inconnu, avant même la prise en compte des incertitudes liées à la technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ (mesure, correction, dispersion du flux, etc.).
- La technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ permet de déceler avec précision toute perturbation thermique, ce qui donne des informations importantes sur l'histoire thermique de l'échantillon et sur les réouvertures potentielles du système. Les détails de l'histoire de l'échantillon permettent, dans ce cas, de mieux comprendre les résultats obtenus par la technique K-Ar. Néanmoins, cela n'intéresse en rien notre étude qui cherche à déterminer **l'argon radiogénique total** présent dans l'échantillon.

3.2. Préparation des échantillons

Des observations macroscopique et microscopique de l'échantillon sont indispensables pour déterminer l'état d'altération de la roche et pour désigner les phases les plus favorables à la datation K-Ar. Le chronomètre K-Ar est fiable sur les phénocristaux de feldspaths, amphiboles et micas, résistants à l'altération. Ainsi, les minéraux apotassiques et d'altération sont écartés des analyses.

Pour ce faire, les échantillons sélectionnés préalablement, pour leurs caractéristiques macroscopiques, microscopiques et leurs âges déterminés par des études antérieures, sont broyés et tamisés afin d'obtenir une gamme de taille de grain adéquate (125-250 μm dans cette étude). Les grains choisis sont lavés à l'eau pour enlever le maximum de poussière. Enfin, la poudre d'échantillon est mise dans une solution à 10% d'acide nitrique durant 15 minutes dans une cuve à ultrasons afin de détruire les carbonates et les phases pneumatolitiques. On termine le nettoyage à l'eau distillée, puis à l'alcool et enfin à l'acétone pour dessécher. L'étape suivante est la séparation des phases minérales. Des liqueurs denses sont alors utilisées : diiodométhane ($d = 3,30$), dilué dans l'acétone, pour les phases minérales lourdes (telle que l'amphibole entre 3,13 et 3,24 g/cm^3) et bromoforme ($d = 2,89$), dilué dans l'alcool absolu, pour les phases minérales à densités inférieures comme les feldspaths (2,64-2,72 g/cm^3 pour les plagioclases de AMP3.8 et 2,52-2,58 g/cm^3 pour les orthoses du Portugal). Cette séparation se fait par décantation des grains dans le liquide dans une ampoule adaptée ; les minéraux plus lourds que le liquide tombent, les plus légers flottent. On récupère successivement les phases lourdes dans un filtre en siphonnant l'ampoule à décanter, en ajoutant au liquide le solvant pour faire diminuer la densité de la liqueur. Enfin, les fractions obtenues sont observées à la loupe binoculaire afin de sélectionner la ou les fractions les plus homogènes.

3.3. Les techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

3.3.1. La technique K-Ar Cassignol-Gillot

Cette technique a été développée afin de pouvoir doser les proportions les plus faibles d' ^{40}Ar radiogénique possibles. Pour cela il faut limiter au maximum les sources d'incertitude, appliquer pour l'argon l'approche analytique la plus simple et éviter toute adjonction de traceur ou modification de la formule isotopique de l'argon de l'échantillon. La technique n'a donc recours à aucun spike d' ^{38}Ar ni activation neutronique pour créer des isotopes artificiels.

On mesure donc les deux isotopes naturels de l'argon nécessaires et suffisants pour dater l'échantillon (^{40}Ar et ^{36}Ar) en valeur absolue du nombre d'atomes présents dans l'aliquote analysée au lieu de travailler en comparaison de rapports. Cela n'est possible qu'à condition de maintenir des conditions parfaitement constantes pour l'analyse de l'argon : 1) stabilité de l'ionisation et des conditions d'accélération et de déflexion des faisceaux d'argon ; 2) constance de l'émission du filament ; 3) pureté de l'argon introduit dans le spectromètre de masse ; et 4) définition d'une quantité absolue d'argon 40 prélevée dans l'atmosphère et comparée à la quantité extraite de l'échantillon dans des conditions de mesure aussi identiques que possible (*Cassignol and Gillot, 1982 ; Gillot and Cornette, 1986*).

- **Mesure du potassium**

La mesure conventionnelle du potassium, élément solide, se fait par voie chimique (spectromètre de flamme en mode absorption). L'échantillon minéral doit être préalablement mis en solution avant d'être analysé. Dans ce but, la phase à dater doit subir une attaque acide afin de détruire le réseau silicaté du minéral et libérer les différents cations participant à l'assemblage (10 ml d'acide fluorhydrique, 10 ml d'acide nitrique et 2 ml d'acide perchlorique, durant ~12 heures). Après chauffage afin d'évaporer les acides et après deux

rinçages à l'eau distillée avec évaporation, le résidu solide hyperoxydé est mis en solution à un titre précis (100 mg/L en général). Cette solution est diluée afin d'obtenir une concentration de K entre 0,5 et 2 ppm (gamme de la courbe de calibration). La solution obtenue est injectée dans la flamme du spectromètre. La température de la flamme est ajustée par une combinaison de carburant (acétylène) et de comburant (oxygène) afin d'exciter l'élément potassium. L'excitation est suivie d'une émission photonique isolée par un monochromateur et amplifiée par un photomultiplicateur. On compare l'intensité de l'échantillon, proportionnelle à la teneur en potassium, à une courbe standard. Cette courbe est obtenue par la mesure répétée d'une série de solutions étalons de différentes concentrations en potassium (1,0%, 1,2%, ..., 2,0%). Cette calibration est répétée plusieurs fois au cours de la série d'analyses. Cela permet également de corriger la dérive temporelle de l'appareil. Enfin, on mesure, dans les mêmes conditions et au cours d'une même série d'analyses, plusieurs échantillons et standards internationaux dont on connaît la teneur exacte en potassium: MDO-G ($3,51 \pm 0,04$ %, *Gillot et al., 1992*) et BCR-2 ($1,49 \pm 0,04$ %, Standard USGS), qui ont subi le même protocole que l'ensemble des échantillons de la série. Dans ce cas, un calcul de la teneur exacte en potassium de nos échantillons est possible en tenant compte de leur masse, des volumes de dilution, et des comparaisons aux valeurs mesurées des standards. L'erreur relative de cette mesure est de $\pm 1\%$.

- **Mesure de l'argon**

L'argon 40 radiogénique produit par désintégration du ^{40}K au sein des minéraux est extrait par fusion dans des conditions d'ultravide ($<10^{-7}$ Torr). La ligne ultravide, en acier inoxydable, est divisée en plusieurs secteurs séparés par des vannes où sont effectués successivement (a) l'**extraction des gaz**, (b) leur **purification** et (c) la **mesure isotopique** de

l'argon et la **calibration** du signal d'argon mesuré. Entre chaque mesure, l'ultravide est maintenu par un système de pompes turbo-moléculaires et de getters Al-Zr.

L'extraction et la purification

Une aliquote (dans notre étude : 5 à 15 mg) du minéral est placée dans un creuset en molybdène contenu dans un tube de quartz sous vide secondaire. Le creuset en molybdène joue le rôle de conducteur de chaleur et a été préalablement dégazé sous vide à haute température. L'enceinte de quartz est refroidie par circulation d'eau à sa surface et placée au cœur d'un solénoïde parcouru par un courant à induction haute fréquence, généré par un four de 6000 W. Ceci induit un courant dans la structure métallique et crée un échauffement du creuset qui, par rayonnement, transmet sa température à l'échantillon. On peut ainsi atteindre des températures de près de 2000°C (températures de fusion de la plupart des minéraux : 800-1200°C), laissant échapper les gaz qu'ils contiennent : H₂O, CO₂ et les gaz rares (dont l'argon).

Il convient de séparer l'argon, gaz rare, des autres gaz en provoquant une réaction chimique des gaz actifs avec un métal chauffé au rouge. Pour cela, on utilise de la mousse de titane (structure vésiculaire offrant une grande surface d'adsorption) chauffée à environ 800°C. Le Ti est très réactif et ses composés (entre autres l'oxyde, le chlorure, le nitrure, le sulfure) sont stables en température. L'argon est par la suite piégé par condensation sur le charbon actif refroidi à la température de l'azote liquide durant une quinzaine de minutes afin de permettre l'extraction totale des gaz occlus dans l'échantillon, en maintenant un ultravide très poussé. Le gaz rare le plus abondant après l'argon est l'hélium qui pourra être éliminé par pompage, car sa température de condensation est très inférieure à celle de l'azote liquide. Les autres gaz rares (néon, krypton) sont en quantité si faible qu'ils n'ont aucune influence sur l'analyse, d'autant que leur inertie chimique n'affecte en rien les conditions de fonctionnement

du spectromètre de masse. Après une attraction de 15 minutes, on considère que tout l'argon issu de la fusion de l'échantillon a été condensé sur les charbons actifs, et on stoppe alors la fusion. On isole le secteur de purification afin de libérer les gaz par le réchauffement du charbon actif afin de parachever leur purification sur la mousse de titane durant 1 heure.

Le transfert des gaz

Avant l'introduction dans le spectromètre de masse, les gaz purifiés par la mousse de titane sont attirés depuis le secteur de purification vers le secteur de mesure par condensation à la température de l'azote liquide sur deux charbons pendant 15 minutes. Au cours de cette attraction, les gaz subissent une purification complémentaire par l'action successive de différents getters (alliage d'aluminium et de zirconium porté à haute température – 400°C - piégeant également les gaz actifs) permettant d'atteindre un vide meilleur. A ce stade, il ne reste en principe plus de gaz actifs, les gaz rares condensables, dont l'argon, sont alors isolés sur les deux charbons ; les gaz incondensables encore présents, tel que l'hélium, sont alors de nouveau pompés. Les gaz peuvent alors être relâchés et introduits dans le spectromètre de masse, la purification étant désormais maximale, bien qu'il puisse rester des gaz rares autres que l'argon, mais étant donné leur faible quantité, ils ne perturberont pas les mesures (*Gillot and Cornette, 1986*). Après introduction des gaz purifiés dans le spectromètre, un getter permet de purifier continuellement les gaz et évite l'évolution du signal d'argon, notamment celle du pic 40 qui est représentative de la quantité d'argon introduit.

La calibration et l'analyse isotopique par spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse permet de détecter, d'identifier et de mesurer les abondances isotopiques des éléments chimiques. Son principe réside dans la séparation en phase gazeuse des atomes d'argon ionisé (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). Le

spectromètre de masse utilisé comporte une source d'ions portée à une tension de 500 V pour leur accélération, suivie d'un analyseur équipé d'un aimant permanent à 0,35 Tesla qui permet la déviation circulaire des faisceaux d'ions et sépare les masses 36, 38 et 40 de l'argon. Les trois composantes du faisceau sont récupérées simultanément sur 3 collecteurs à coupelles de Faraday (*Gillot and Cornette, 1986*).

Dans notre cas, la mesure est aisée, car les échantillons d'âge élevé ont accumulé une quantité d'argon radiogénique importante et les contaminations par l'argon atmosphérique sont négligeables. Afin de convertir le signal électrique mesuré en nombre d'atomes de ^{40}Ar , il faut tout d'abord calibrer l'appareil. On compare ainsi l'argon de l'échantillon avec une dose d'argon atmosphérique de référence (dose calibrée : DC) dont la valeur est connue, calibrée par volumétrie et comparée à des standards internationaux, dont GL-O (glaucanie du Cénomanién basal datée à $95,03 \pm 1,11$ Ma, *Odin et al., 1982*). Cette DC de $0,1 \text{ cm}^3$ est détendue dans le même volume que le gaz issu de l'échantillon, après, bien sûr, avoir pompé et fait le vide dans la ligne entre chaque introduction. Le nombre d'atomes d'argon 40 d'une DC est estimé à $1,606 \times 10^{13}$. Ceci permet de connaître le nombre d'atomes d'argon 40 équivalent à une certaine valeur de signal électrique, et d'en déduire par comparaison la teneur en Ar total par gramme dans l'échantillon.

- **Calcul de l'âge et de l'incertitude**

On déduit la teneur d'Ar* en nombre d'atomes par gramme d'échantillon en multipliant simplement les deux valeurs Q (pourcentage d'argon radiogénique) et T (quantité d'argon par gramme d'échantillon) obtenues précédemment :

$$T = \text{Ar}_{\text{total/gramme}} = \frac{\text{Ar}_{\text{ech}}^* \times 1,606 \times 10^{13}}{\text{Ar}_{\text{ech}}^* \times \text{masse}_{\text{ech}}} \quad \text{[III-B-3]}$$

$$Q = \%Ar^* = \frac{R_{40/36ech} \times R_{40/36ATM}}{R_{40/36ATM}} \times 100 \quad \text{[III-B-4]}$$

$$Ar^* \left(\frac{\text{at}}{\text{g}} \right) = Q \times T = \%Ar^* \times Ar_{total/gramme} \quad \text{[III-B-5]}$$

Puis, connaissant la teneur en K mesurée par spectrométrie de flamme, et les constantes de désintégration du ^{40}K en ^{40}Ar par capture électronique, on introduit le résultat dans la formule de l'âge [III-A-13]. Dans notre cas, la valeur Q est négligeable au vu de l'âge ancien des échantillons analysés.

La mesure du potassium par spectrophotométrie permet de doser la teneur en élément avec une précision relative de l'ordre de 1% (σ_K) quelle que soit la concentration de notre minéral, teneur qui peut varier entre 0,1% et 15% (Gillot *et al.*, 2006). L'incertitude sur la mesure de l'argon dépend de l'erreur sur la valeur de la DC ($\sigma^{40}\text{Ar}_{DC} \sim 1\%$, définie par les échantillons standard), et de la teneur en argon radiogénique de l'échantillon analysé ($\sigma^{40}\text{Ar}^*$, négligeable dans le cas d'échantillons très anciens). Ainsi, l'incertitude relative de chaque âge est calculée selon :

$$\sigma_t = \sqrt{(\sigma_K^2 + \sigma_{40Ar_{DC}}^2 + \sigma_{40Ar^*}^2)} \quad \text{ou} \quad \sigma_{40Ar^*} = \frac{0,10}{\%^{40}\text{Ar}^*} \quad \text{[III-B-6]}$$

Et donc l'incertitude relative sur l'âge tend vers $\sqrt{2} = 1,4142$.

Enfin, le potassium et l'argon sont analysés au moins deux fois sur des aliquotes différentes afin d'obtenir un âge reproductible, en prenant en compte la barre d'erreur. De plus, des standards d'âge connus sont mesurés régulièrement afin de valider les différents appareillages utilisés.

3.3.2. La technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

- **Principe**

La technique $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ se distingue de la technique K-Ar par une mesure différente du K. Le principe de cette technique repose sur l'activation neutronique de l'échantillon. Le ^{39}K (isotope majoritaire) se transforme en ^{39}Ar (isotope artificiel d'une période de demi-vie de 269 ans) selon la réaction principale : $^{39}\text{K} + \text{neutron} \Rightarrow ^{39}\text{Ar} + \text{proton}$; le ^{39}K est lié au ^{40}K par le rapport d'abondance défini par (*Garner et al., 1975*). Cette transformation permet ainsi, la détermination simultanée du père ^{40}K (via l'irradiation du ^{39}K) et du fils $^{40}\text{Ar}^*$, lors d'une même mesure au spectromètre de masse.

Cette technique nécessite de connaître parfaitement le rendement de production du ^{39}Ar lors de l'irradiation. Cela est déterminé au moyen d'échantillons standards, d'âge et de teneur en K connus, placés simultanément dans le réacteur nucléaire, permettant l'activation neutronique, avec les échantillons à analyser.

Pour les standards considérés, la production de ^{39}Ar s'exprime par :

$$^{39}\text{Ar}_{std} = ^{39}\text{K}_{std} \times \Delta T \times I \quad \text{Où} \quad I = \int_0^\infty \Phi_E \sigma_E dE \quad \text{[III-B-7]}$$

Où Φ_E représente le flux d'énergie, σ_E la section efficace et ΔT la durée d'irradiation. En outre, l'équation [III-A-13] appliquée à ce standard donne :

$$^{40}\text{Ar}_{std}^* = ^{40}\text{K}_{std} \times \frac{\lambda_\varepsilon}{\lambda} \times (e^{\lambda ts} - 1) \quad \text{[III-B-8]}$$

Où ts est l'âge connu du standard et λ la constante de désintégration du K = $\lambda_\varepsilon + \lambda_\beta$. En combinant les équations [III-B-7] et [III-B-8] :

$$\frac{^{40}\text{Ar}_{std}^*}{^{39}\text{Ar}_{std}} = \frac{^{40}\text{K}_{std}}{^{39}\text{K}_{std}} \times \frac{\lambda_\varepsilon}{\lambda} \times \frac{(e^{\lambda ts} - 1)}{\Delta T \times I} \quad \text{[III-B-9]}$$

En posant le facteur correctif de la variation du flux de neutrons $J = \frac{{}^{39}\text{K}_{std}}{{}^{40}\text{K}_{std}} \times \frac{\lambda}{\lambda\varepsilon} \times \Delta T \times I$.

Ainsi, l'équation [III-B-9] s'écrit :

$$J = \frac{(e^{\lambda t_s} - 1)}{{}^{40}\text{Ar}_{std} * / {}^{39}\text{Ar}_{std}} \quad \text{[III-B-10]}$$

Ce paramètre J caractéristique du rendement de l'irradiation est le même pour une irradiation donnée. La détermination de J à partir de la mesure des standards permet donc de calculer l'âge (t_i) de l'échantillon.

$$t_i = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[1 + J \left(\frac{{}^{40}\text{Ar} *}{{}^{39}\text{Ar}} \right)_i \right] \quad \text{[III-B-11]}$$

- **Irradiation**

Les échantillons, ainsi que des moniteurs de flux, ont été irradiés dans le CLICIT (Cadmium-Lined in-Core Irradiation Tube) du réacteur nucléaire TRIGA, présent au Centre de Radiation de l'Université de l'Oregon (USA), durant 50 heures. Ce temps d'irradiation dépend, entre autres, de l'âge présumé des échantillons à analyser et de leur teneur en potassium afin d'obtenir un rendement en ${}^{39}\text{Ar}$ suffisant pour être mesuré avec précision.

Les moniteurs de flux sont les échantillons standards d'âge connu (HD-B1, *Fuhrmann et al., 1987*, avec un âge déterminé à 24,2 Ma par *Schwarz and Trieloff, 2007*), permettant la détermination du facteur J. Leur mesure s'effectuant en fusion totale, de faibles quantités (20 mg) sont suffisantes pour les conditions analytiques de ce travail. Le protocole de préparation de ces moniteurs de flux est exactement le même que celui des échantillons inconnus. Ainsi, dans un tube voué à être installé dans le réacteur nucléaire, les moniteurs de flux sont intercalés entre les échantillons de façon à pouvoir contrôler la distribution et l'efficacité du flux neutronique.

- **Corrections d'interférences**

Bien entendu, le flux de neutron agit sur l'ensemble des éléments constitutifs de la roche et, en ce qui concerne les mesures K-Ar, d'autres isotopes de l'argon vont être produits à partir d'autres éléments présents dans la roche (tels que le calcium, le potassium et le chlore), ce qui doit être minimisé et corrigé. La plupart de ces réactions n'ont qu'une influence mineure et peuvent être négligées (*McDougall and Harrison, 1999*). En revanche, celles du calcium se transformant en ^{39}Ar et ^{36}Ar et la contribution du potassium 40, doivent être prises en compte dans le calcul d'âge, cela correspond à la correction contagion isotopique :

- Etant donné que le ^{37}Ar mesuré ne provient que du calcium, cet isotope (d'une demi-vie de 35,1 jours) permet de corriger la contribution du calcium sur l'argon produit. Pour cela, un sel pur de calcium (CaF_2) est simultanément irradié avec les échantillons, afin de déterminer cette contribution.
- Pour les échantillons très potassiques, la contribution du K sur le ^{40}Ar doit être corrigée. Cela est possible via l'analyse d'un sel pur de potassium (K_2SO_4) irradié simultanément avec les échantillons. Dans ce sel, le ^{39}Ar produit ne provient que du potassium, cela permet de déterminer avec précision la production d' ^{40}Ar à partir du ^{40}K .

La discrimination de masse est également un point critique pour la détermination d'un âge cohérent. Ce phénomène est essentiellement provoqué par un rendement d'ionisation de la source, variable, selon les différents isotopes présents. Cela est corrigé en comparant la valeur du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ mesuré sur une aliquote d'argon atmosphérique, à celle théorique de 295,5 définie par *Nier (1950)*. La discrimination par unité de masse peut alors être calculée à partir d'une loi de linéarité entre le rapport théorique et le rapport connu.

Enfin, la sensibilité d'abondance, qui quantifie l'aptitude à pouvoir mesurer un pic de faible abondance, sans la contribution d'un pic adjacent plus abondant, doit être déterminée avec précision. Etant donné la géométrie très compacte du penta-collecteur utilisé lors de nos analyses (expliqué dans la section suivante) ce facteur peut être très limitant. Dans notre cas, l'âge très élevé de certains échantillons (AMP3.8), et donc la forte abondance de ^{40}Ar , influence directement la mesure précise de la masse ^{39}Ar particulièrement dans le cas des échantillons très peu potassiques (avec un rapport K/Ca très faible).

- **Mesures spectrométriques et calcul d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$**

L'extraction

Sur le même principe d'extraction des gaz de la technique K-Ar décrite précédemment, une fraction aliquote de la phase minérale irradiée est placée dans un creuset en molybdène contenu dans un tube de quartz. Un four, de 3000 W pouvant monter à une température de 2000°C, va chauffer le creuset en molybdène qui joue le rôle de conducteur de chaleur. La différence notable pour l'extraction de gaz lors d'analyses $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ est de procéder à la chauffe de l'échantillon par palier de température. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de réaliser la fusion totale pour établir un âge, car travaillant en rapport $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$, chaque extraction permet de définir une valeur d'âge. L'échantillon est dégazé palier par palier, analyse après analyse, jusqu'à épuisement total, ou non, de l'argon présent dans la structure du minéral analysé.

La purification

Tout comme la purification des gaz appliquée lors de la technique K-Ar, il convient de séparer l'argon des autres gaz en provoquant leur réaction chimique avec un métal chauffé au rouge. Pour cela, l'utilisation d'une mousse de titane chauffé à environ 800°C va permettre de

purifier les gaz actifs libérés. Ainsi, les gaz rares, inertes, restent libres dans la ligne. L'argon est par la suite piégé par le charbon actif refroidi à la température de l'azote liquide durant une quinzaine de minutes. Cela va rendre possible l'élimination de l'hélium par pompage, car sa température de condensation est très inférieure à celle de l'azote liquide. Après cette attraction, on considère que tout l'argon issu du dégazage de l'échantillon, pour un palier de température donné, a été condensé sur les charbons actifs, et on stoppe alors le four. Le secteur de purification est isolé afin de relâcher les gaz (réchauffement du charbon actif) pour terminer leur purification sur la mousse de titane durant 1 heure.

Le transfert des gaz

Avant l'introduction dans le spectromètre de masse, les gaz sont attirés dans le secteur de purification secondaire (présence d'un getter). Cette attraction se fait également par condensation à la température de l'azote liquide sur deux charbons pendant 15 minutes. Durant cette attraction le getter reste isolé du Ti, resté chaud, par une vanne manuelle. A la fin de l'attraction, le secteur de purification par titane est isolé. Les gaz non condensés sont alors évacués grâce à un secteur de pompage, situé entre les deux secteurs de purification. Le secteur de purification secondaire est à son tour isolé et les gaz piégés sont libérés sur getter pour terminer la purification durant environ 15 à 20 minutes. Cette purification parachevée, les gaz sont introduits dans le spectromètre.

La mesure isotopique grâce au penta-collecteur

Contrairement aux instruments mono-collecteurs, généralement utilisé pour la mesure des masses 36-37-38-39-40, un système analytique original pour la datation $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ a été développé au laboratoire GEOPS. Il comprend un spectromètre de masse à secteur magnétique de 180° équipé de cinq coupelles de Faraday supprimant le balayage des pics des

différents isotopes de l'argon pendant la mesure (Coulié *et al.*, 2004). Ce procédé garantit ainsi, au cours de l'analyse, des conditions analytiques identiques pour chacun des isotopes mesurés.

Avant l'analyse du gaz libéré par la chauffe de l'échantillon, la calibration des 5 analyseurs est réalisée. Elle se fait à partir d'un signal de dose calibrée atmosphérique présent dans le spectromètre qui va passer sur chaque amplificateur. Cela permet de connaître la réponse de chaque collecteur pour un signal donné.

- **Calcul d'âge**

En tenant compte des diverses contributions affectant la composition isotopique d'un échantillon irradié, la valeur de la mesure des isotopes de l'argon équivaut à :

$${}^{40}\text{Ar}_m = {}^{40}\text{Ar}^* + {}^{40}\text{Ar}_{atm} + {}^{40}\text{Ar}_K \quad \text{avec} \quad {}^{40}\text{Ar}_{atm} = 295,5 + {}^{36}\text{Ar}_{atm} \quad \text{[III-B-12]}$$

$${}^{39}\text{Ar}_m = {}^{39}\text{Ar}_K + {}^{39}\text{Ar}_{Ca} \quad \text{[III-B-13]}$$

$${}^{36}\text{Ar}_m = {}^{36}\text{Ar}_{atm} + {}^{36}\text{Ar}_{Ca} \quad \text{[III-B-14]}$$

Ainsi, en combinant ces équations de façon à faire apparaître les rapports isotopiques déterminés sur les sels purs (de potassium et de calcium), il est possible de définir le rapport ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}_K$ de l'échantillon inconnu (équation [III-B-11]) (McDougall and Harrison, 1999). Cette mesure nécessite de prendre en compte la sensibilité d'abondance, la discrimination de masse et la calibration des 5 analyseurs (Coulié *et al.*, 2004).

$$\frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{39}\text{Ar}_K} = \frac{\left[\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right]_m - 295,5 \left[\frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right]_m + 295,5 \left[\frac{{}^{36}\text{Ar}}{{}^{37}\text{Ar}} \right]_{Ca} \left[\frac{{}^{37}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right]_m}{1 - \left[\frac{{}^{39}\text{Ar}}{{}^{37}\text{Ar}} \right]_{Ca} \left[\frac{{}^{37}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right]_m} - \left[\frac{{}^{40}\text{Ar}}{{}^{39}\text{Ar}} \right]_K \quad \text{[III-B-15]}$$

La formulation de la propagation des erreurs (*Dalrymple and Lanphere, 1969 ; McDougall and Harrison, 1999*) est obtenue en dérivant l'équation [III-B-15] :

$$(\sigma_F)^2 = (\sigma_G)^2 + (C_1\sigma_B)^2 + [C_4G - C_1C_4B + C_1C_2]^2(\sigma_D)^2 \quad \text{[III-B-16]}$$

Où

$$\begin{aligned} F &= {}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}_K & C_1 &= ({}^{40}\text{Ar}/{}^{36}\text{Ar})_{\text{atm}} = 295,5 \\ G &= ({}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_m & C_2 &= ({}^{36}\text{Ar}/{}^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} \\ B &= ({}^{36}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_m & C_3 &= ({}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_K \\ D &= ({}^{37}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar})_m & C_4 &= ({}^{39}\text{Ar}/{}^{37}\text{Ar})_{\text{Ca}} \end{aligned}$$

L'erreur totale sur l'âge s'exprime par :

$$(\sigma_t)^2 = \frac{J^2(\sigma_F)^2 + F^2(\sigma_j)^2}{\lambda^2(1 + FJ)^2} \quad \text{[III-B-17]}$$

Dans un diagramme reportant l'âge apparent en fonction de la quantité d'argon 39 relâchée, si le chronomètre a bien été remis à zéro, et si le système est resté fermé depuis la cristallisation, les rapports ${}^{40}\text{Ar}^*/{}^{39}\text{Ar}$ et les âges calculés pour chaque palier doivent être constants et former un plateau (*Figure III-16*). Au contraire, si le système a hérité de l'argon ou s'il a été altéré, des paliers de température fournissent des âges différents.

La validité des âges ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ obtenus par le penta-collecteur a d'abord été testée par des mesures de minéraux standards (MMhb-1, FCT-San et HD-B1) fréquemment utilisés comme moniteurs de flux neutronique (*Coulié et al., 2004*). La reproductibilité des paliers successifs conduit à des incertitudes analytiques inférieures à 0,2% pour des échantillons favorables.

Néanmoins, la justesse du chronomètre ${}^{40}\text{Ar}/{}^{39}\text{Ar}$ est liée à la définition des âges des échantillons standards et aux constantes de désintégration utilisées, ce qui contraint cette technique à une incertitude d'au moins 1% (*Kuiper et al., 2008*).

3.4. Résultats et discussion sur les données K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$

- **Résultats et interprétations des mesures K-Ar**

Les résultats obtenus sur les échantillons d'amphibolite, de biotite, de muscovite et d'orthoses se trouvent dans le tableau suivant. 6 nouveaux âges ont été définis dans cette étude allant de $259,7 \pm 3,7$ Ma (107AT) à $2649,4 \pm 37,6$ Ma (amphibole of AMP3.8). Le nombre d'atomes d'argon par gramme a été défini par spectrométrie de masse (technique détaillée précédemment) et chaque teneur en potassium est déterminée par spectrophotométrie, dont la gamme varie entre 0,29 et 11,00%.

Tableau III-7 : Les données K-Ar obtenues dans cette étude.

Localité	Nom des échantillons	Phase (taille en μm)	K (%)	$^{40}\text{Ar}^*$ (10^{14} at/g)	$^{40}\text{Ar}^*$ (%)	Age \pm in. (Ma)	Moyenne \pm in. (Ma)
Nuvvuagittuq (Québec)	AMP3.8-15	Amphibole (125-250)	0,34	21,69 21,67	95,79 81,74	$2649,9 \pm 37,6$ $2648,8 \pm 37,6$	$2649,4 \pm 37,6$
	AMP3.8-15	Plagioclase (125-250)	0,34	13,40 13,76	79,69 79,59	$2021,8 \pm 28,7$ $2054,3 \pm 29,2$	$2037,7 \pm 29,1$
	AMP3.8-16			0,29	11,50 11,61	88,12 75,37	
Portugal	107AE	Orthose (250-500)	10,63	31,15 30,87	87,51 86,03	$260,7 \pm 3,7$ $258,5 \pm 3,7$	$259,6 \pm 3,7$
	107AT			11,00	35,63 36,45 35,11	84,25 87,36 91,99	
	107AD1		10,30	30,69 30,90	90,42 83,75	$265,0 \pm 3,8$ $266,6 \pm 3,8$	$265,8 \pm 3,8$
Otter lake (Québec)	15-yates-1-bio	Biotite (> 1000)	8,48	104,3 104,3	76,74 91,82	$906,2 \pm 12,9$ $906,5 \pm 12,9$	$906,4 \pm 12,9$
Limousin	15-limou-1-musc	Muscovite (> 1000)	8,49	29,95 30,07	87,82 92,61	$309,6 \pm 4,4$ $310,8 \pm 4,4$	$310,2 \pm 4,4$

Les âges obtenus sur les deux phases majoritaires d'AMP3.8 sont différents due à leurs températures de fermeture différentes. En effet, l'amphibole est plus rétentive vis à vis de l'argon que le plagioclase. L'argon quelle contient n'est affecté par le dégazage seulement à partir de 500°C (*Harrison, 1982*). En revanche, l'argon présent dans le plagioclase est affecté par le dégazage à partir de 200-300°C (*Berger and York, 1981*). Ainsi, un temps de refroidissement long ou un évènement de réchauffement, n'excédant pas 500°C, a pu se dérouler durant l'histoire d'AMP3.8.

L'âge défini par les amphiboles de AMP3.8 (2659 ± 38 Ma) est similaire à celui obtenu par la méthode U-Pb, mettant en évidence une déstabilisation du chronomètre induit par un métamorphisme régional vers 2,6 Ga (*David et al., 2009*). La teneur en K des plagioclases d'AMP3.8 varie selon la densité de la fraction analysée (2,71-2,64 donne 0,34% de K et 2,72-2,64 donne 0,29% de K). Cela semble être contrôlé par la proportion de micro-inclusions d'amphibole présente dans les plagioclases sélectionnés. En effet, la densité de l'amphibole étant plus grande que celle du plagioclase, une gamme de densité plus large sur la séparation des feldspaths va pouvoir incorporer plus de cristaux avec des micro-inclusions et donc augmenter le budget de potassium total.

En ce qui concerne les autres phases minérales analysées, les résultats K-Ar obtenus à GEOPS sont en parfait accord avec les données de la littérature (*Tableau III-1*) ainsi qu'avec les données microsondes et ICP-OES décrites dans la partie **Pétrographie et chimie des échantillons de référence**.

- **Résultats et interprétations des mesures $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$**

Toutes les données $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ réalisées sur AMP3.8, 15-yates-1-bio et 15-limou-1-musc sont reportées dans le **Tableau III-8** présentant les âges plateau (lorsqu'ils ont pu être déterminés) et les âges intégrés. 4 nouveaux âges $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ont été définis dans cette étude allant de $306,07 \pm 2,83$ Ma (15-limou-1-musc) à $2572,43 \pm 13,85$ Ma (amphibole of AMP3.8).

Tableau III-8 : Les données $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenues dans cette étude.

Localité	Nom de l'échantillon	Phase (taille en μm)	Age plateau \pm an. in. (\pm tot. in.) (Ma)	Age intégré \pm in. (Ma)
Nuvvuagittuq (Québec)	AMP3.8	Amphibole (125-250)	<i>None</i>	$2572,43 \pm 13,85$
		Plagioclase (125-250)	<i>None</i>	$2109,31 \pm 12,46$
Otter lake (Québec)	15-yates-1-bio	Biotite (> 1000)	$912,86 \pm 0,27 (\pm 7,17)$	$908,33 \pm 7,18$
Limousin	15-limou-1-musc	Muscovite (> 1000)	$305,76 \pm 0,17 (\pm 2,82)$	$306,07 \pm 2,83$

La **Figure III-16** montre les âges plateau parfaitement définis pour 15-yates-1-bio et 15-limou-1-musc, avec plus de 50% d' ^{39}Ar libéré et au moins 3 paliers de température consécutifs. De plus, tous les paliers sélectionnés pour calculer le plateau sont cohérents entre eux à $\pm 2\sigma$ (*Fleck et al., 1977*). 15-yates-1-bio présente un âge plateau de $912,7 \pm 7,2$ Ma et un âge intégré de $908,3 \pm 7,2$ Ma. 15-limou-1-musc, quant à elle, présente un âge plateau de $305,8 \pm 2,8$ Ma et un âge intégré de $306,1 \pm 2,9$ Ma. La similitude entre l'âge plateau et l'âge intégré observé sur ces échantillons prouve qu'il n'y a pas eu de réouverture du système.

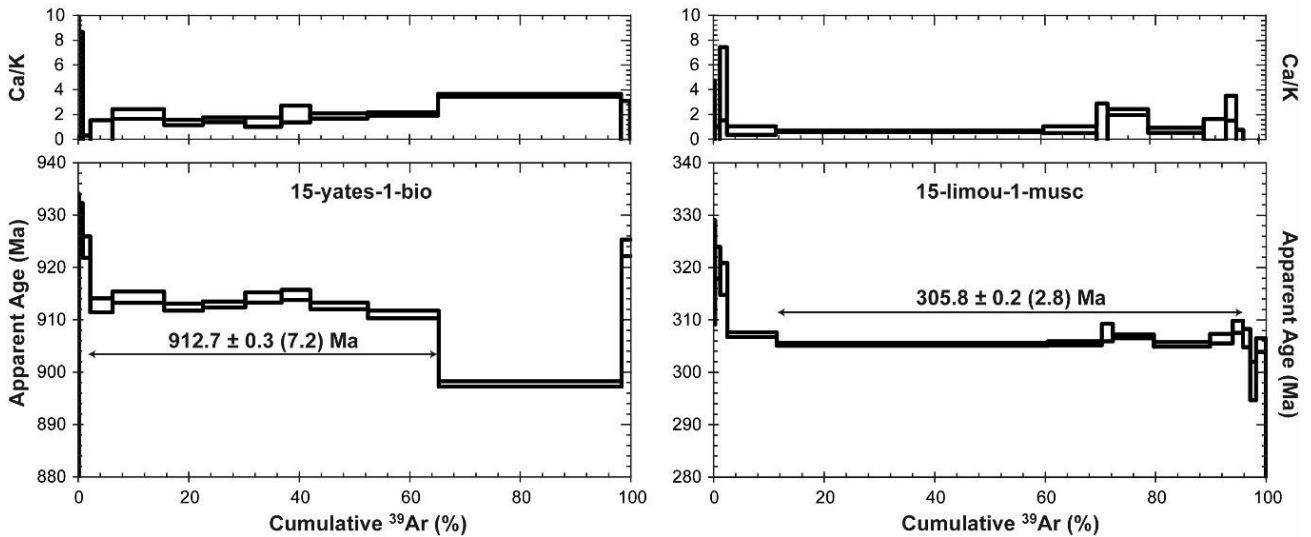


Figure III-16 : Spectres d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ et Ca/K de 15-yates-1-bio et 15-limou-1-musc. Les flèches montrent les paliers sélectionnés pour calculer l'âge plateau. Les âges plateau représentent la moyenne pondérée de l'âge individuel de chaque palier constituant le plateau. Les incertitudes analytiques sont données à 1σ (l'incertitude totale, comprenant l'incertitude sur standard à 1%, sont données entre parenthèses).

Les données $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenues sur le plagioclase et l'amphibole présents dans AMP3.8 ne sont pas cohérentes ([Tableau III-8](#)). En effet, aucun âge plateau n'a pu être défini sur ces minéraux. Ces deux phases minérales présentent des spectres d'âge très perturbés, les spectres **n'ont donc pas été reportés dans le manuscrit**. Cela peut être expliqué par l'âge très ancien de ces minéraux (plus de 2 Ga). Dans ce cas, la sensibilité d'abondance de la masse 39 est largement contrainte par l'intensité très élevée de la masse 40. De plus, les âges intégrés de ces minéraux ne concordent pas exactement avec les âges obtenus par la technique K-Ar. Cela montre bien l'incohérence de ces résultats contraint par la sensibilité d'abondance.

Pour notre application de datation *in-situ*, dédiée à l'étude de la surface de Mars, nous avons besoin seulement de deux informations : 1) définir avec précision le taux d' ^{40}Ar radiogénique total par gramme d'échantillon afin de calibrer la masse ablatée durant nos analyses et 2) définition précise de la teneur en potassium afin de calibrer la technique LIBS.

3.5. Conclusion

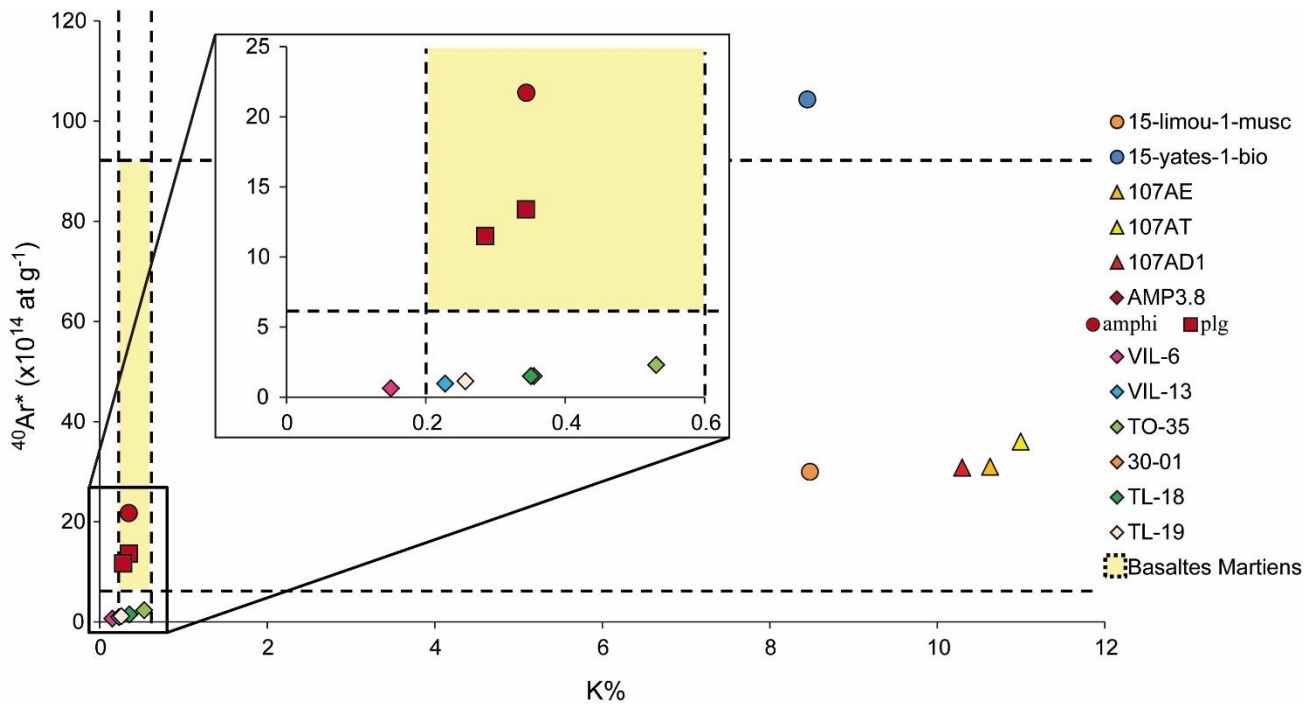


Figure III-17 : Nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme en fonction de la teneur en K des échantillons de référence. La barre jaune représente les valeurs martiennes espérées (Boynton et al., 2007)

Les résultats obtenus par la méthode K-Ar sur les échantillons choisis sont reportés dans le diagramme de la *Figure III-17*. Ce diagramme présente la teneur en potassium en fonction du nombre d'atome d'argon radiogénique par gramme des échantillons analysés. La zone jaune représente les données attendues des basaltes martiens, avec des teneurs en potassium entre 0,2 et 0,6% (Boynton et al., 2007) et un nombre d'atome d'argon radiogénique correspondant à des âges entre 1 et 4 Ga (Bibring et al., 2006). 15-limou-1-musc et les orthoses du Portugal (107AE, 107AT et 107AD1) présentent le même nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme que les basaltes martiens. Les basaltes de Viluy (en particulier VIL13, TO35, 30-01, TL18 et TL19) présentent la même composition en potassium que les roches martiennes. Enfin, AMP3.8 (amphibole et plagioclase) montre un taux d' $^{40}\text{Ar}^*$ et une teneur en K similaires aux basaltes martiens. Enfin, 15-yates-1-bio et VIL6 présentent des compositions extrêmes par rapport aux données martiennes attendues.

Ainsi les échantillons étudiés ont été sélectionnés pour calibrer notre technique car :

- **15-yates-1-bio** présente une quantité d' $^{40}\text{Ar}^*$ équivalente à 107×10^{14} atomes/gramme et une teneur en K égale à $8,45 \pm 0,1$ %. C'est un minéral important à analyser non seulement pour son homogénéité chimique et structurale (permettant de montrer la reproductibilité des expérimentations), mais aussi pour ses valeurs de potassium et d'argon qui permettront de définir les limites de quantification des instruments utilisés par notre technique.
- **15-limou-1-musc** présente des teneurs en %K de $8,48 \pm 0,1$. Cet échantillon a été choisi pour sa forte concentration en K, ce qui permettra de calibrer la LIBS pour des gammes de potassium très élevées, et pour son équivalence (par rapport au nombre d'atomes/g d' ^{40}Ar) avec un « échantillon martien » âgé de plusieurs milliards d'années.
- **107AE 107AT** et **107AD1** présentent respectivement des teneurs en potassium de $10,6 \pm 0,05\%$, $11 \pm 0,05\%$ et $10,3 \pm 0,09\%$. Ce sont des minéraux intéressants à étudier pour leur forte teneur en K afin de calibrer la LIBS. De plus, ces orthoses contiennent en théorie un taux d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ équivalent à un échantillon martien âgé de plus de 3 Ga. Cela permettra de contraindre les réponses instrumentales du quadrupôle pour des données proches de celles attendues sur Mars.
- **AMP3.8** présente une faible teneur en %K allant de $0,344 \pm 0,002\%$ pour les amphiboles et $0,287 \pm 0,006\%$ pour les plagioclases. En parallèle, ces minéraux d'amphibole et de plagioclase présentent une quantité d'argon radiogénique équivalente à 22×10^{14} at/g et 12×10^{14} at/g respectivement. Cet échantillon est l'un des plus intéressants à utiliser pour calibrer notre système analytique. En effet, cette roche, datant de l'Archéen, est notre plus proche équivalent des gabbros et basaltes martiens : la teneur en K très pauvre et le taux d'Ar/g très élevé présents dans les minéraux

constitutifs d'AMP3.8 sont les données les plus proches des compositions martiennes attendues.

- Les **basaltes des Trapps de Viluy** (VIL6, VIL13, TO35, 30-01, TL18 et TL19) sont intéressants de par leur composition en potassium similaire à la surface martienne, leur pétrologie proche des données obtenues par les différentes missions martiennes et enfin leur texture très variée qui permettra de tester la faisabilité de notre système à travers différentes tailles de minéraux. De plus, leurs teneurs très faibles en argon radiogénique permettront de définir les limites de quantification du QMS.

Ces roches ont été choisies pour leur diversité en %K allant de **0,15 à 11%** (pour la calibration du LIBS avec des données similaires à ce qui est attendu sur Mars [0,2 à 0,6%], mais aussi avec des valeurs extrêmes pour contraindre les limites de détection de l'appareil), pour leurs textures variées (grenue, microlithique, vitreux, etc.) démontrant la faisabilité de notre technique sur divers matériaux géologiques pouvant être présents à la surface de Mars et enfin, pour leurs âges supérieurs à 260 Ma et leur teneur en atomes d'Ar/g **équivalent à des roches martiennes âgées de 700 Ma à 3 Ga pour 0,4%K**. de plus, le nombre d'atomes d'Ar/g de nos standards permettra de déduire la masse ablatée en fonction du nombre d'atomes mesuré par le quadrupôle. Ces masses pourront, par la suite, être vérifiées via la technique de profilométrie. Cette technique est détaillée dans la partie **Détermination de la masse ablatée**.

III-C. Développement du prototype de datation *in-situ*

C.1. Description des différents composants du prototype



Figure III-18 : Dispositif expérimental KArMars développé durant cette thèse : **1.** Laser UV ; **1a.** Alimentation laser ; **1b.** Console de commande laser ; **2.** Spectromètre optique ; **3.** Boîtier optique ; **4.** Ligne de purification sous ultravide ; **5.** Spectromètre de masse quadripolaire (QMS) ; **6.** Alimentation du multiplicateur d'électrons du QMS et Keithley 6514 pico-ampèremètre ; **7.** Radiofréquence du QMS ; **8.** Volume d'argon calibré pour définir la sensibilité du multiplicateur d'électrons du QMS ; **9.** Volume d'argon calibré pour définir la sensibilité de la cage de faraday du QMS ; **10.** Système d'analyse d'échantillons standards pour vérifier les volumes calibrés ; **11.** Four à induction haute fréquence ; **D.** Contrôleur de la platine de déplacement x, y et z ; **V.** Interface contrôlant les vannes pneumatiques et l'obturateur laser ; **P.** Pompe turbo-moléculaire ; **J.** Affichage jauge de pression et **G.** Interface contrôlant les getters Al-Zr.

L'installation dédiée à la datation *in-situ* de la surface martienne, basée sur la méthode K-Ar et développée au laboratoire GEOPS depuis 2009, se divise en six grandes parties :

- **Laser UV [source Nd:YAG, quadruplé en 266 nm]** [Figure III-18-1, 1a et 1b]. Le laser permet l'ablation de l'échantillon, sans le chauffer en volume, ce qui engendre la création d'un plasma et la libération des gaz occlus dans la fraction ablatée en limitant toute diffusion thermique de l'argon des épontes du cratère.
- **Spectromètre optique [Ocean Optics HR2000+]** [Figure III-18-2]. Le plasma créé par l'ablation laser va se refroidir et émettre une lumière, caractéristique des éléments qui le composent ; cette lumière est analysée par le spectromètre optique.
- **Le boîtier optique** [Figure III-18-3]. Le système optique (qui permet de guider le laser vers l'échantillon et la lumière du plasma vers le spectromètre optique) ainsi que la cellule d'ablation (où les échantillons à analyser se trouvent) constituent ce boîtier. Cela permet de confiner l'échantillon dans le noir complet afin d'optimiser l'acquisition de la lumière du plasma. L'intérieur a été entièrement repensé durant ce travail de thèse et sera détaillé dans la partie **Développement nouveau et adaptation de la partie optique**.
- **La ligne de purification** [Figure III-18-4, G, P et J]. Ligne sous ultravide composée de plusieurs getters Al-Zr (chauffé à environ 400°C) afin de purifier les gaz libérés lors de l'ablation avant leur entrée dans le QMS.
- **Spectromètre de masse quadripolaire [QMS, SXP Elite system, Fisons Instrument]** [Figure III-18-5, 6 et 7]. Ce spectromètre permet d'analyser les gaz libérés et purifiés de l'échantillon ablaté. Un getter, positionné de façon directe sur le QMS, permet de purifier de façon continue les gaz présents dans l'enceinte du spectromètre.

- **Partie calibration du QMS** [Figure III-18-8, 9, 10, 11 et P]. Cette partie est dédiée à la calibration des sensibilités des différents détecteurs du QMS, ce qui permet de convertir le signal électrique perçu en nombre d'atome. Cette partie a été développée durant ce travail de thèse (partie **Définition des doses pour la calibration des signaux collectés**).

C.2. Principe et calibration de la technique LIBS

2.1. Principe

La spectroscopie sur plasma induit par laser (appelée LIBS pour « Laser-Induced Breakdown Spectroscopy ») est une technique en plein essor, utilisée dans de nombreux domaines, de la pharmacie à l'analyse d'œuvres d'art en passant par l'analyse des roches martiennes (ChemCam, mission Mars Science Laboratory, *Maurice et al., 2012*). Cette technique permet d'obtenir le spectre d'émission atomique d'un échantillon (solide, liquide ou même gazeux) **sans préparation**. La technique LIBS couple l'utilisation d'un laser pulsé et la spectrométrie d'émission atomique (*Cremers and Radziemski, 2006 ; Harmon et al., 2006*). Cela permet d'obtenir la **composition élémentaire** de la cible grâce à l'analyse de la lumière émise par un plasma, produit lors de l'ablation de quelques microgrammes d'échantillon. L'analyse LIBS se déroule en trois grandes étapes : 1) **l'ablation laser**, 2) **l'expansion du plasma** et 3) **la collecte du signal émis par le plasma au cours de son refroidissement**.

Le laser, focalisé sur l'échantillon à analyser, est le premier paramètre important dans la création d'un plasma. Lorsque le faisceau atteint la cible, les électrons libres présents dans le matériau interagissent avec l'onde électromagnétique. En absorbant les photons du faisceau, ces électrons réémettent une partie de l'énergie cinétique sous forme de rayonnement. Si la **puissance du rayonnement électromagnétique** (aussi nommé éclairement énergétique, densité surfacique de puissance ou irradiance) **dépasse le seuil d'ablation du matériau**

(généralement de l'ordre du GW/cm², *Chan and Russo, 1991*) alors la matière est vaporisée localement au niveau du point focal. Dans un second temps, le laser contribue à ioniser et exciter la vapeur au-dessus de l'échantillon, créant ainsi un plasma électriquement neutre où électrons, ions, atomes et molécules sont excités par **collision** (les électrons absorbent les photons incidents et sont ainsi accélérés pour entrer en collision avec les atomes neutres : processus en cascade nommé **phénomène de Bremsstrahlung inverse**), **effets thermo-ionique** (vibrations atomiques dues à l'énergie thermique) et **ionisation multiphotonique** (absorption simultanée de plusieurs photons par un atome neutre qui atteint son potentiel d'ionisation, favorisé par les courte longueur d'onde) (*Allmen and Blatter, 1995 ; Cremers and Radziemski, 2006*).

La vitesse d'expansion et la durée de vie du plasma ainsi créé dépendent de la **longueur d'onde** du laser (λ), de la **durée d'impulsion**, de l'**éclairage**, de la **nature de l'échantillon**, de la **pression** de l'environnement où le plasma se détend, etc. (*Cremers and Radziemski, 2006*). De plus, le taux d'ionisation du plasma va déterminer sa **capacité d'absorption**, ce qui influence grandement la façon dont le laser interagit avec la cible. L'efficacité d'ablation est déterminée d'une part par l'interaction entre le faisceau laser et la cible et d'autre part par l'interaction entre le faisceau et le plasma. Au-delà d'une certaine densité d'électrons dans le plasma, le plasma peut devenir **opaque** au faisceau laser et l'impulsion est réfléchi par le plasma, la vaporisation diminue et dans ce cas la densité critique est proportionnelle à $1/\lambda^2$ (*Cremers and Radziemski, 2006*).

Lorsque l'impulsion laser cesse, le plasma continue son expansion dans le milieu ambiant et se refroidit. En effet, le plasma dissipe son énergie par **pertes radiatives**, **échanges thermiques** et **collisions** avec le milieu environnant. Les ions, les atomes et les molécules

excités (ou ionisés) présents dans le plasma perdent ainsi leur excédent d'énergie par **émission de photons** (rayonnement) dont les énergies sont caractéristiques des transitions électroniques atomiques et moléculaires concernées (*Figure III-19*). Deux types de rayonnement sont observables :

- Un **rayonnement continu** (le continuum) provenant des électrons libres du plasma qui, lorsqu'ils passent au voisinage d'un ion, perdent une partie de leur énergie cinétique. La longueur d'onde de ces photons ne correspond donc pas à une différence d'énergie entre deux niveaux quantiques. Ce phénomène est appelé **Bremsstrahlung**, littéralement « rayonnement de freinage » en allemand. Il est très intense dans les premiers instants qui suivent la formation du plasma, lorsque la densité d'électrons libres est importante, puis il décroît rapidement.
- Un **rayonnement discret** de durée de vie beaucoup plus longue correspondant aux raies d'émissions caractéristiques des atomes (dont la longueur d'onde est quantifiée) et à certaines bandes moléculaires. C'est ce rayonnement qui nous intéresse dans l'analyse LIBS.

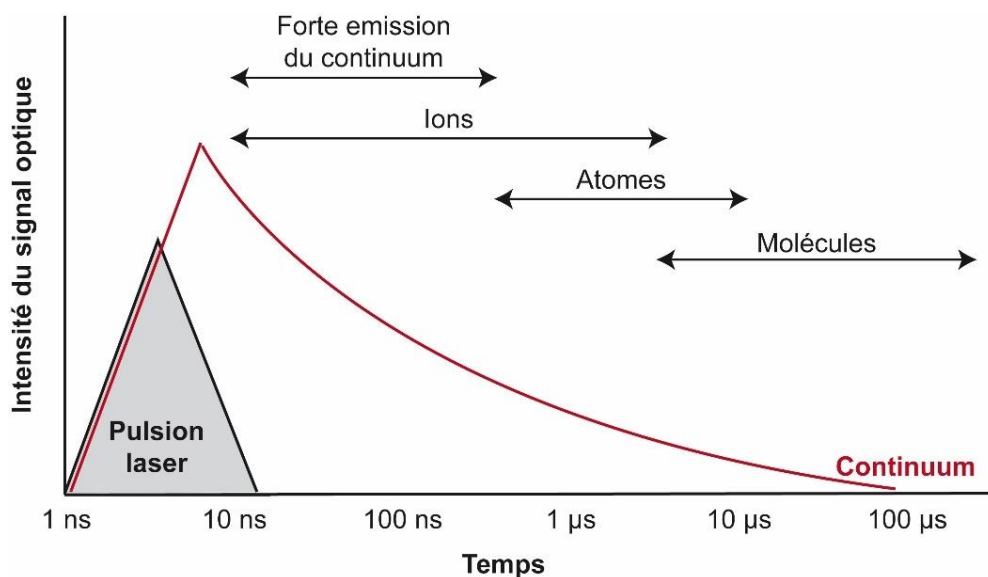


Figure III-19 : Schéma des différentes périodes d'émission des espèces se produisant après une ablation laser (d'après *Cremers and Radziemski, 2006*).

Une fibre optique permet de recueillir ces rayonnements et de les envoyer à un spectromètre optique où ils sont décomposés en un spectre de raies dans la gamme spectrale choisie (dans ce travail, 380-840 nm). La détection LIBS se fait par conversion des photons en courant électrique grâce à des tubes photomultiplicateurs ou un détecteur solide. Ce spectre de raies permet de déterminer qualitativement et quantitativement la composition élémentaire du plasma, donc de l'échantillon.

Pour obtenir une acquisition optimale, le plasma doit être en équilibre thermodynamique local (ETL). C'est la micro-réversibilité de tous les processus susceptibles de modifier la population des niveaux atomiques (excitation/déexcitation par collision ou rayonnement). C'est-à-dire que chacun de ces processus est censé être compensé par son effet inverse et cela dépend de la pression et de la température du milieu (*Barthélemy et al., 2005 ; Cremers and Radziemski, 2006 ; Ismaël, 2011*). Différentes lois s'appliquent à caractériser cet équilibre :

- **Loi de MAXWELL**, qui décrit la distribution des énergies cinétiques des électrons et permet de connaître la **température électronique du plasma**.
- **Loi de BOLTZMANN**, qui décrit la répartition de la population d'une espèce atomique sur ses niveaux électroniques et définit la **température d'excitation du plasma**.
- **Loi de SAHA**, qui décrit les populations de différents ions successifs d'un même élément chimique, cela dépend de la **température ionique** et de la densité d'électron.

On parle d'équilibre thermodynamique lorsque toutes ces lois sont vérifiées pour les **mêmes températures**. Mais il faut noter que le rayonnement du plasma n'est pas isotrope, le milieu n'est pas homogène, il n'existe pas de température thermodynamique unique dans le milieu. Néanmoins, si l'on prétend que l'ionisation est essentiellement causée par collisions entre électrons/atomes alors la micro-réversibilité est conservée (les processus radiatifs,

comme l'absorption d'un photon, l'émission spontanée ou la recombinaison radiative sont négligées).

Plusieurs causes rendent l'analyse quantitative en LIBS difficile. La spectroscopie LIBS repose sur l'ablation laser localisée d'une **faible quantité** de matériau qui doit être représentative de l'ensemble du matériau à analyser. L'ablation mène ensuite à la formation d'un **plasma spatialement hétérogène** dont les caractéristiques, température, densité électronique et composition, **évoluent très rapidement dans le temps**. Enfin, l'analyse de ce plasma par spectroscopie, engendre l'acquisition d'un spectre qui peut contenir des centaines de raies d'émission atomiques selon la **complexité de la composition de l'échantillon**. De plus, de nombreux phénomènes, et en particulier le phénomène de **Bremsstrahlung inverse**, présenté plus haut, est important à considérer dans l'analyse.

De nombreux paramètres, tels que la puissance laser utilisée pour l'ablation (*Barthélemy et al., 2005 ; Geertsen et al., 1994*), le temps d'ablation (*Cabalin and Laserna, 1998 ; Sirven et al., 2008*), la pression de la chambre d'ablation (*Effenberger and Scott, 2010*), les effets de matrice (*Eppler et al., 1996 ; Gornushkin et al., 2002 ; Goueguel et al., 2014*), les effets de bremsstrahlung et d'auto-absorption (*Cremers and Radziemski, 2006*), etc., sont donc à prendre en compte dans la compréhension des résultats.

2.2. Caractéristiques instrumentales utilisées dans cette étude

2.2.1. Le laser

En LIBS, le laser joue un rôle fondamental puisque c'est lui qui est à l'origine de la création du plasma. Il paraît donc évident que tous les paramètres liés au laser vont avoir une incidence sur le signal LIBS analysé.

Dans cette étude nous avons choisi de travailler avec un laser pulsé **Nd:YAG GCR-130 Spectra Physics pompé par lampe flash**, en mode **Q-Switch**, avec une fréquence de **10 Hz**, une durée de pulse de **14 ns**, une énergie par pulse d'environ **20 mJ**, une puissance moyenne de **200 mW**, une puissance crête à **1,4 GW** [Puissance moyenne / (Fréquence * Durée d'impulsion)], une fluence par pulse au niveau de la focale de **30 à 40 J/cm²** [Energie / Aire du faisceau focalisé] et une puissance surfacique (l'éclairement ou l'irradiance) entre **2,0 et 3,0 GW/cm²** [Puissance moyenne / (Aire du faisceau focalisé * Fréquence * Durée d'impulsion)]. La longueur d'onde de ce laser est de 1064 nm quadruplée par 2 cristaux non linéaires (KD*P : potassium dideuterium phosphate) pour atteindre **266 nm**. Ces cristaux offrent une bonne transmission UV de par leur bonne homogénéité, leur qualité optique, leur faible perte d'insertion du faisceau ~4%, leur faible seuil d'endommagement (1 GW/cm² à 1064 nm) et leur résistance aux effets de fréquence dans la gamme 0,1 à 10 Hz ([Hildenbrand, 2008](#)). Néanmoins ils présentent la propriété d'être hygroscopique (besoin d'être placé dans un endroit sec). Le faisceau sortant n'est pas monochromatique, malgré un système d'absorption des longueurs d'onde parasites, les longueurs d'onde 532 et 1064 nm sont en sortie. Néanmoins, ces longueurs d'onde ne sont que des "fantômes" et n'affectent en aucun cas l'intensité incidente, seule la longueur d'onde à 266 nm émet un signal énergétique, les autres ne sont que résiduelles (test réalisé avec un prisme de diffraction grâce auquel l'intensité de chaque raie émise a pu être observée). Ces paramètres permettent d'obtenir un diamètre de cratère ablaté entre **250 et 300 µm**.

Définir avec précision les paramètres laser est fondamental pour la compréhension des résultats LIBS. De plus, ces paramètres doivent être adaptés au mieux à l'application pour laquelle ils sont destinés. Le laser doit avoir un éclairement adéquat pour ablater la cible. Dans cette étude il est d'environ 2 GW/cm², largement suffisant pour dépasser le seuil

d'ablation d'une roche, estimé à au moins 1 GW/cm² (*Chan and Russo, 1991*). La longueur d'onde et la durée d'impulsion du laser ont une influence directe sur le processus d'ablation et sur l'interaction laser-plasma.

Dans le cas d'un laser pulsé à la nanoseconde, l'ablation est régie par des phénomènes thermiques (fusion puis vaporisation). En effet, l'apport important d'énergie du faisceau laser focalisée sur l'échantillon provoque un échauffement brutal à la surface du matériau. La chaleur n'a alors pas le temps d'être évacuée dans son intégralité par conduction thermique (par les phonons) et engendre une accumulation d'énergie dans une faible épaisseur de matériau. Cet excédent d'énergie induit la fusion puis la vaporisation de l'échantillon (*Cremers and Radziemski, 2006*). Dans ces conditions, la vaporisation du matériau intervient à des échelles de temps très courtes au regard de la durée de l'impulsion laser (les temps de vaporisation correspondent au temps de transfert d'énergie vers le réseau, soit quelques centaines de picosecondes). Ainsi, l'ablation démarre bien avant la fin de l'impulsion laser, ce qui implique une interaction entre le plasma en formation et le laser. La longueur d'onde de l'impulsion détermine la profondeur de pénétration optique du laser, qu'il faut comparer à la profondeur de diffusion thermique. Si l'on prend l'exemple du silicium, la profondeur de diffusion thermique est de l'ordre de 1 μm pour une impulsion de quelques nanosecondes, alors que la profondeur de pénétration optique vaut environ 10 nm à $\lambda = 266$ nm, quelques 100 nm à $\lambda = 532$ nm et 200 μm à $\lambda = 1064$ nm (*Sirven, 2006*). Par conséquent, dans l'UV-visible l'énergie du laser est dissipée dans le matériau par conduction thermique à partir de la surface. Dans l'infrarouge au contraire, **la cible est initialement chauffée en volume** (*Sirven, 2006*). La plupart des études utilisant la méthode LIBS travaille en UV pour les avantages suivants (*Geertsen et al., 1994 ; Ismaël, 2011 ; Sallé et al., 1999 ; Sirven, 2006*) :

- L'ablation UV est plus efficace et les cratères sont plus profonds. En effet, les photons IR sont fortement absorbés par bremsstrahlung inverse dans le plasma, ce qui ne permet qu'à une faible fraction d'énergie d'arriver à la cible pour contribuer à l'ablation.
- L'ablation UV conduit le plus souvent à la formation de cratères reproductibles. Le processus d'ablation peut donc être contrôlé plus facilement en UV qu'en IR.
- Enfin, la faible pénétration optique d'un faisceau UV assure le dégazage exclusif de la fraction ablatée et non d'un volume difficile à estimer. Cette propriété est fondamentale pour l'application de notre méthode. Cela sera détaillé dans la partie **Détermination de la masse ablatée**.

Tableau III-9 : Comparaison des paramètres laser utilisés par les différentes études développant le LIBS pour une étude martienne. ChemCam est la référence martienne étant donné qu'il fonctionne actuellement à la surface de Mars ([Maurice et al., 2012](#)), le Projet USA correspond à l'équipe de Stipe ([Stipe et al., 2012](#)), le Projet Japon correspond à l'équipe de Cho ([Cho et al., 2017](#)), le Projet NASA correspond à l'équipe de Cohen ([Cohen et al., 2014a](#)) et enfin le Projet Mexico correspond à l'équipe de Solé ([Solé, 2014](#)).

	ChemCam	Cette étude	Projet USA	Projet Japon	Projet NASA	Projet Mexico
Caractéristiques Laser pour la création et l'expansion du plasma						
Modèle laser	Nd:KGW	Nd:YAG	Nd:YAG	Nd:YAG	Nd:YAG	ArF laser
Longueur d'onde (nm)	1067	266	266	1064	1064	193
Distance de focalisation	2-7m	15 cm	-	20 cm	-	3 cm
Diamètre du faisceau focalisé (μm)	100 à 2m 300 à 7m	250-300	500	500	300	150
Durée du pulse (ns)	8	14	7	6	-	4
Fréquence (Hz)	1-10	10	10	20	-	30
Energie arrivant à l'échantillon (mJ)	15-30	20	35	15-30	-	1,2
Fluence (J/cm^2)	20-40	30-40	17,8	7-15	-	5,2
Eclairement (GW/cm^2)	2	2	2,5	-	-	1,3
M^2	< 3	2	-	2	-	-

Le [Tableau III-9](#) présente les caractéristiques lasers utilisés dans les différentes études développant actuellement une application LIBS dédiée à la surface de Mars. Les spécificités lasers de ChemCam (mission MSL, Curiosity), collectant actuellement des données à la

surface de Mars, servent de références pour sélectionner un laser dont les paramètres sont adaptés aux conditions martiennes. Deux différences importantes sont à souligner entre notre travail et ChemCam : 1) **La distance de focalisation** : ChemCam travaille à longue distance (entre 2 et 7m), tandis que nous travaillons très proche de l'échantillon à analyser (< 20 cm) et 2) **La longueur d'onde du laser** : ChemCam travaille en IR alors que nous travaillons en UV. Ces différences résultent des besoins de notre étude et en particulier afin de réduire au maximum les effets de diffusion et de fragmentation lors de l'extraction et l'analyse des gaz rares (en particulier l'argon) présents dans l'échantillon.

2.2.2. Focalisation du laser

Durant cette étude la focalisation est faite en surface du matériau ciblé. Les **paramètres de focalisation** (diamètre du faisceau sur la lentille, distance focale et distance entre la lentille de focalisation et la surface de la cible : Lens-To-Sample Distance ou LTSD en anglais) et l'**ouverture** numérique, qui contrôle l'angle d'incidence sur la cible et l'interaction laser-plasma (*Sirven et al., 2008*), sont très importants car ils déterminent les conditions d'ablation. Quand le diamètre du faisceau sur la lentille augmente, l'irradiance (en J/cm²) au niveau du point focal augmente. Une courte distance focale est préférable pour produire un plasma très localisé pour une mesure résolue spatialement (*Cremers and Radziemski, 2006*).

ChemCam, travaillant entre 2 et 7 m de distance de l'échantillon, utilise un télescope de type Cassegrain composé de 2 miroirs (*Figure III-20*) pour focaliser le faisceau laser sur la cible (cela permet de minimiser la taille du faisceau pour de grandes distances de focalisation). Pour le développement de notre technique, nous avons opté pour **la combinaison d'une lentille focale et d'un miroir diélectrique** (dont les caractéristiques sont détaillées dans la partie **Développement nouveau et adaptation de la partie optique**). Cette

configuration simple permet de réduire la distance de focalisation à quelques centimètres. Le miroir diélectrique permet de diffracter le faisceau laser vers l'échantillon, puis la lentille focale, placée quelques centimètres plus loin sur la trajectoire du faisceau, concentre l'énergie du laser sur l'échantillon.

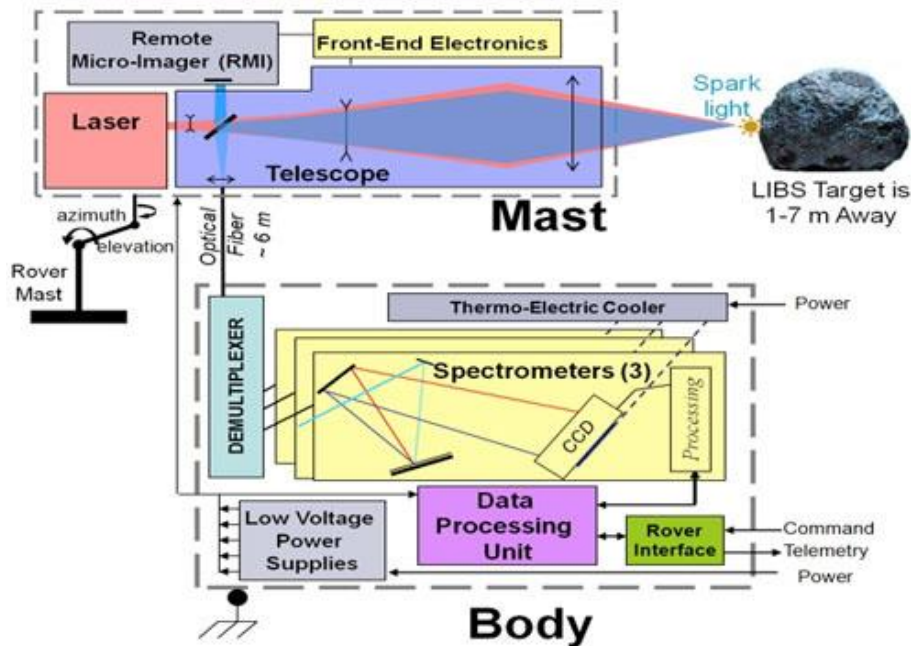


Figure III-20 : Schéma de ChemCam (Perez et al., 2011).

Il faut noter que l'influence de l'angle d'incidence, contrôlé par la position du miroir diélectrique et la position de l'échantillon, est importante sur l'évolution du plasma. Dans la plupart des cas, les utilisateurs LIBS choisissent une configuration d'ablation dans laquelle le faisceau se trouve à 90° par rapport à la surface de l'échantillon (option prise également pour notre travail). Néanmoins certaines études nécessitent un angle d'incidence différent (Sattmann et al., 1995). Multari et al. (1996) ont étudié l'influence de l'angle d'incidence sur l'émission du plasma. Lorsque l'axe du faisceau est perpendiculaire à la surface de la cible, le plasma s'étend le long de l'axe du faisceau. En faisant varier l'angle de 0 à 60° , ces auteurs ont observé une éjection de la matière ablatée dans la direction de la normale à l'échantillon. La variation de masse ablatée n'a pas été observée en fonction de l'angle d'incidence.

Cependant, le plasma se trouvant ou non sur l'axe du faisceau, il a été montré que sa température varie en fonction de l'angle. Par conséquent, l'émission des raies détectées par le spectromètre optique dépend de l'angle d'incidence.

Enfin, à fluences égales, plus le diamètre du faisceau sur la cible augmente, plus la surface de matière vaporisée est grande. La densité de matière sur le trajet du faisceau laser est donc plus importante dans le cas où le diamètre du faisceau est élevé, ce qui augmente les effets de bremsstrahlung inverse (Sallé, 1999). Il faut donc trouver un compromis entre un diamètre assez important qui permet la vaporisation d'une quantité élevée de matière mais qui limite l'absorption du rayonnement laser. Le choix de la taille du spot dépend également de l'utilisation envisagée. En effet, une analyse LIBS en vue de construire une cartographie de la composition de la cible implique une bonne résolution latérale, ce qui implique une taille de faisceau très petite ($\sim 5 \mu\text{m}$). Cependant, cette résolution spatiale n'est pas adaptée lorsque la composition globale de la cible est recherchée. Dans ce cas, l'analyse de la plus grande surface possible sera réalisée afin de s'affranchir des hétérogénéités de l'échantillon. C'est dans cette optique que nous utilisons un diamètre de faisceau sur la cible d'environ **300 μm** dans notre étude. Ce diamètre permet également d'extraire une quantité de gaz suffisante pour l'analyse QMS.

2.2.3. Système de collecte du signal

Deux géométries sont possibles pour collecter la lumière du plasma. Soit celle-ci utilise le même chemin optique que le laser (cas de ChemCam *Figure III-20*), soit celle-ci utilise un autre chemin, par l'intermédiaire d'une fibre optique. Cette dernière possibilité est plus compliquée pour les analyses LIBS lorsque la distance de la cible varie, nécessitant, comme l'autre technique, la focalisation du laser, mais également celle des optiques servant à

collecter la lumière. Dans notre étude, la distance ne varie que très peu. L'épaisseur de l'échantillon peut être l'un des facteurs limitants mais reste négligeable (< 1 mm). Avec notre configuration, le signal lumineux émis par le plasma est transmis à un spectromètre optique par une fibre optique Ocean Optics.

Nous utilisons une fibre optique de **1 m**. Elle est constituée de 3 éléments concentriques : **le cœur 1000 μm** (constitué de verre, c'est dans cette zone que la lumière est guidée et se propage le long de la fibre), **la gaine 1050 μm** (c'est une couche de verre entourant le cœur présentant un indice de réfraction différent, ce qui permet de confiner la lumière dans le cœur par réflexion totale à l'interface cœur-gaine ; le guidage de la lumière dans le cœur ne peut se faire que si l'indice de réfraction du cœur est supérieur à celui de la gaine, ici cœur/gaine = **1,05**) et **la couche de protection**. Le diamètre du cœur de notre fibre étant de **1000μm**, nous travaillons avec **une fibre multimode** (la lumière peut se propager suivant plusieurs « modes », elle peut suivre plusieurs trajets à l'intérieur du cœur).

L'ouverture numérique d'une fibre optique caractérise le cône d'acceptance de la fibre : si un rayon lumineux tente de pénétrer la fibre en provenant de ce cône, alors le rayon sera guidé par réflexion totale interne ; dans le cas contraire, le rayon ne sera pas guidé. En posant n_c , n_g et θ respectivement les indices du cœur, de la gaine et l'angle d'incidence, alors l'ouverture numérique (O.N.) de la fibre s'exprime par la formule (*Goure, 2011*) :

$$O.N. = \sin(\theta) = \sqrt{n_c^2 - n_g^2} \quad [\text{III-C-1}]$$

Ici $n_c = 0,72152278$ et $n_g = 0,68716455$. Cela définit une ouverture numérique (= sinus de l'angle d'entrée max de la lumière dans la fibre) de **0,22 ± 0,02** ou **24,8° ± 3**. Il faut également prendre en compte **l'atténuation linéaire dû à la loi de Beer-Lambert**. Cela correspond à la **décroissance exponentielle de la puissance en fonction de la longueur de la fibre** :

$$P_L = P_0 \times e^{-\alpha L} \quad \text{[III-C-2]}$$

Avec P_L la puissance de sortie, P_0 la puissance d'entrée, α le coefficient d'atténuation linéique (en m^{-1}) et L la **longueur de la fibre**.

Trois phénomènes, dont les effets se cumulent, participent à l'atténuation de la lumière dans une fibre optique : 1) **l'absorption** - une partie de l'énergie du rayonnement incident est absorbée par la fibre elle-même et l'interaction rayonnement-matière s'applique au constituant de la fibre et à ses impuretés ; 2) **les pertes par diffusion** – *a) diffusion de Rayleigh*, due à la variation de l'indice de réfraction des matériaux de la fibre, ce qui entraîne une perte de puissance lumineuse inversement proportionnelle à la longueur d'onde de la lumière *b) imperfections de la fibre*, les variations locales du diamètre du cœur de la fibre entraînent l'atténuation d'une partie de l'énergie par interaction avec la gaine *c) couplage des modes*, ensemble des phénomènes qui entraînent des échanges d'énergie entre les différentes directions de propagation des rayons ; 3) **les pertes d'insertion** - la liaison avec une fibre optique nécessite toujours un couplage source-fibre, fibre-fibre ou fibre-détecteur car ce couplage est réalisé par des connecteurs engendrant ces pertes (*Taylor, 1992*).

2.2.4. Le spectromètre optique

La fibre optique est reliée à un spectromètre optique **Ocean Optics HR2000+** (*Figure III-21*) qui permet la décomposition de la lumière du plasma en un spectre de raie. La lumière parcourt un trajet d'environ 1 m pour atteindre l'appareil de mesure. Ce spectromètre présente une ouverture spectrale allant de **390 à 840 nm** pour un détecteur de **2048 pixels**, ce qui définit une résolution de **0,23 nm**. La résolution spectrale est la séparation minimale (en nm) entre deux raies d'émission, afin de pouvoir les observer comme deux raies bien distinctes. Cette résolution spectrale a été évaluée pour assurer les objectifs de l'expérience, c'est-à-dire

pour que les raies d'émission du potassium (766,49 et 769,89 nm) soient le mieux définie sans interférences. Le signal lumineux est par la suite envoyé à un détecteur CCD dont la limite usuelle est de **16000 u.a.** (intensité en nombre de coups reçu par le détecteur).

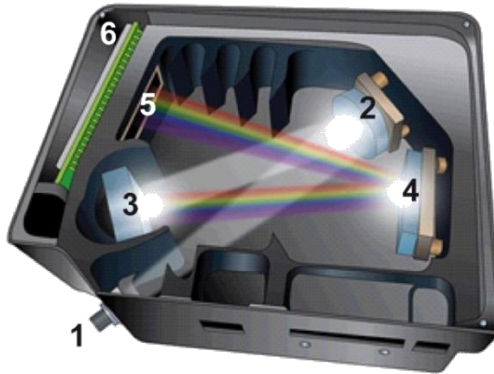


Figure III-21 : Schéma d'un spectromètre optique de type Ocean Optics : 1. Connecteur fibre optique ; 2. Miroir de collimation (permet l'alignement de la lumière) ; 3. Réfraction et choix de la gamme de longueur d'onde à analyser ; 4. Miroir permettant de focaliser les longueurs d'onde vers le détecteur ; 5. Lentilles de collecte et 6. Détecteur CCD et filtres de longueurs d'onde.

Néanmoins, la gamme spectrale observée n'est pas seulement focalisée sur les raies d'émission du K (contrairement aux projets du Japon et de la NASA, [Cho et al., 2017](#) ; [Cohen et al., 2014a](#) ; [Tableau III-13](#)) ce qui permet d'obtenir des informations sur les éléments majeurs composant la cible et donc de déterminer plus facilement sa nature.

Durant ce travail nous n'avons utilisé qu'un seul spectromètre, contrairement à ChemCam qui en utilise 3 afin de couvrir les gammes spectrales 240-340 nm (domaine de l'UV avec une résolution de 0,05 nm), 340-470 nm (domaine du violet avec une résolution de 0,04 nm) et 480-950 nm (domaine du visible et du proche IR avec une résolution de 0,19 à 0,23 nm) ([Wiens et al., 2012](#)). Ces spectromètres sont associés à un démultiplexeur qui permet de séparer la lumière émise par le plasma selon les domaines spectraux de chaque spectromètre. Ainsi, les 3 spectromètres acquièrent l'information du même plasma. Le fait de pouvoir couvrir toutes ces gammes spectrales permet de détecter quasiment toutes les raies **principales** d'émission de chaque élément d'intérêt.

2.2.5. Conditions de la chambre d'ablation des échantillons

Les conditions de la chambre d'ablation, en particulier les effets de la pression et de la nature du gaz ambiant, ont une grande influence sur la formation et l'émission du plasma. L'effet des conditions atmosphériques sur le signal LIBS est très étudié d'une part pour comprendre l'interaction des molécules de gaz ambiant avec le plasma et d'autre part pour certaines applications de la spectroscopie LIBS dans des atmosphères différentes de l'atmosphère terrestre. En règle générale, une analyse à pression réduite (< 1 bar) permet à la fois d'améliorer le rapport signal/bruit de fond (S/B) et la résolution des raies d'émission (*Effenberger and Scott, 2010*). Ceci est dû au fait qu'à faible pression, le plasma est moins confiné, il s'étend plus librement et le volume du plasma est plus élevé ce qui implique une densité électronique plus faible. Ainsi, l'absorption de l'énergie du laser par bremsstrahlung inverse est diminuée, ce qui permet d'augmenter le taux d'ablation. Par ailleurs, une diminution de la densité électronique a pour conséquence une diminution du phénomène d'élargissement des raies par effet Stark (élargissement des raies spectrales sous l'action d'un champ électrique) donc une meilleure résolution spectrale (*Bukin et al., 1998*). En-deçà de cette pression optimale, le plasma se refroidit rapidement par expansion libre dans le gaz, il n'est pas entretenu par les collisions. La composition chimique de l'atmosphère dans la cellule joue également un rôle très important. Les gaz rares sont une alternative très employée par rapport aux expériences classiques dans l'air en raison de leur caractère inerte (ne forment pas de composés stables avec les constituants de l'échantillon), ce qui favorise l'ablation et la résolution des raies d'émission (*Detalle et al., 2003*). Leur nature joue également un rôle important sur la composition du plasma. Par exemple, l'ablation sous hélium produit des éjectas plus fines que l'ablation sous argon (*Horn and Günther, 2003*).

La propagation optimale du plasma est réalisée sous atmosphère martienne (Colao *et al.*, 2004 ; Pavlov *et al.*, 2009). Les résultats obtenus par ChemCam à la surface Mars présentent un plasma plus brillant, des raies d'émission plus intenses et donc un signal plus élevé (Cousin *et al.*, 2011). Pour notre application, nous avons réalisé les ablations laser sous vide secondaire dans le but de réaliser l'analyse QMS simultanément.

2.3. Développement nouveau et adaptation de la partie optique

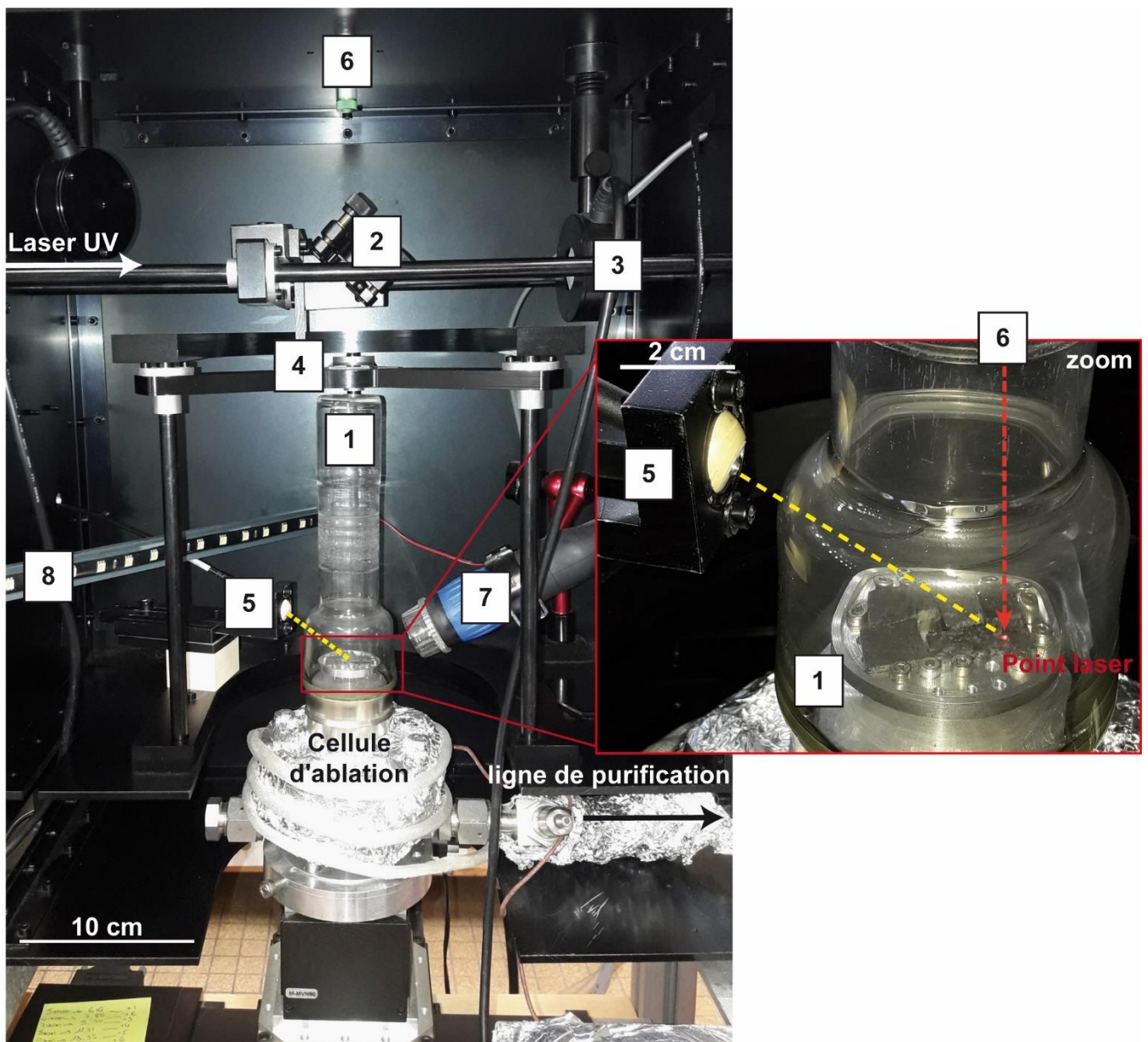


Figure III-22 : Nouvelle configuration du boîtier optique : 1. Nouvel hublot ; 2. Fibre optique ; 3. Miroir diélectrique ; 4. Lentille focale ; 5. Capteur de puissance laser ; 6. Pointeur laser ; 7. Caméra et 8. LED.

Comme expliqué précédemment, la partie optique focalisant le laser sur l'échantillon et celle transmettant la lumière du plasma au spectromètre optique sont fondamentales dans l'acquisition LIBS, et donc dans la détermination du potassium. Ainsi, durant cette thèse, le boîtier optique a été entièrement repensé dans le but d'optimiser au maximum le **conditionnement laser**, **l'observation de la cible** avant et durant les ablations et la **géométrie des optiques** (lentille, miroir et fibre optique).

2.3.1. Nouvel hublot

Travaillant sous ultraviolette, il est nécessaire de confiner les échantillons dans une **cellule adaptée**, dont l'étanchéité est assurée par un joint en cuivre. Cette cellule est connectée à la ligne de purification (*Figure III-22-1*) par un tube flexible (« **tombac** ») qui permet de suivre le mouvement x, y, z du système de déplacement (Newport EPS-300) positionnant l'échantillon à analyser sous le faisceau laser. Cette cellule est composée d'un hublot en **verre de silice** (« fused silica » en anglais) qui permet au faisceau UV d'atteindre la cible sans diffraction.

Durant ces travaux de thèse le hublot a été changé afin de s'affranchir de facteurs limitants liés à la configuration antérieure. En effet, le hublot était très proche du point de focalisation laser, et donc du plasma créé (distance hublot-plasma ~ 6 cm), ce qui engendrait plusieurs problèmes majeurs :

- L'opacification du hublot par le dépôt, lors de l'ablation laser, des particules sublimées sur la surface froide du hublot.
- L'impact du faisceau laser sur le hublot opacifié, ce qui créait des micro-brèches et des fuites affectant les résultats au niveau de l'argon par une contamination atmosphérique élevée. Cela obligeait à utiliser le laser à une puissance minimale.

- La fibre optique et la caméra d'observation, contraintes par la position du hublot, étaient proches de la trajectoire du laser et éloigné de l'échantillon.

Un hublot en verre de silice cylindrique (*Figure III-22-1*), présentant une distance entre la surface du hublot et le point focal supérieure à 15 cm, a été réalisé (sur nos plans par la société Verre Equipement, Collonges Mont d'Or). Cette configuration cylindrique a permis non seulement, de limiter l'opacification du verre mais aussi, la possibilité de travailler à plus forte puissance laser et d'être plus proche du plasma pour l'observer, ce qui influence sur la qualité de la lumière transmise au spectromètre optique (détaillé dans la partie **Position de la fibre optique**). Notons cependant que les bordures de ce cylindre, où la silice est beaucoup plus concentrée, diffractent une partie du rayon et l'ablation n'est pas perpendiculaire au plan de l'échantillon (*Figure III-23*).

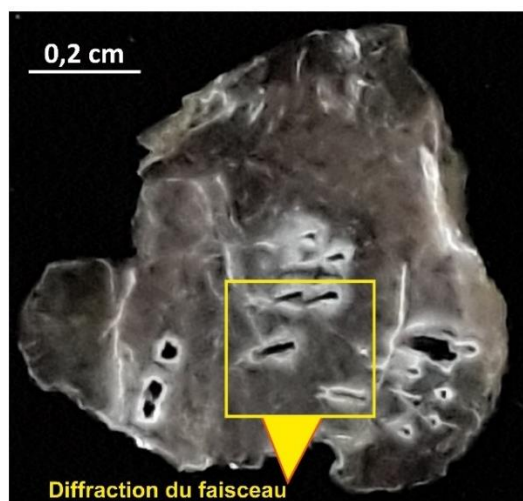


Figure III-23 : Image des cratères créés lors de l'ablation de la muscovite (15-limou-1-musc). La diffraction du faisceau laser par les bordures du hublot engendre une ablation latérale de l'échantillon. Le volume ablaté devient alors difficile à estimer dû à cette forme non régulière.

2.3.2. Miroir diélectrique et contrôle de la puissance laser

De façon à ajuster la position du point focal sur la surface de la cible un **miroir diélectrique** (*Figure III-22-2*), positionné à 45°, a été placé sur le trajet du laser. Cela permet au

faisceau laser d'être **dévié à 90°** afin d'atteindre la cible (*Figure III-24*). Durant cette thèse un nouveau miroir a été sélectionné. Ce miroir est transparent aux longueurs d'ondes IR et VIS ce qui permet de dévier uniquement l'UV vers la cible.

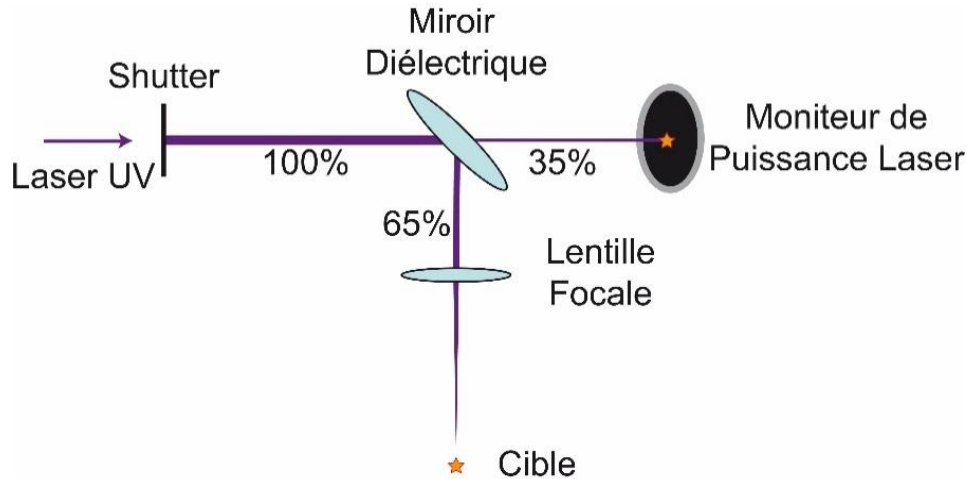


Figure III-24 : Schéma du chemin optique emprunté par le faisceau laser dans la configuration développée durant ces travaux de thèse. Le shutter permet de contrôler le flux radiatif du laser envoyé vers l'échantillon ; le miroir diélectrique permet de dévier une partie du faisceau vers la cible et laisse passer la fraction restante vers un moniteur de puissance laser ; la lentille focale permet de focaliser le faisceau laser sur la cible.

Dans la configuration choisie lors des travaux de thèse de *D. Devismes (2013)* le miroir diélectrique déviait l'intégralité du faisceau laser vers l'échantillon. Actuellement, le miroir sélectionné (référence Melles Griot : BS1-266-50-1012-45UNP), permet de ne dévier qu'une partie du faisceau et de rester transparent à la fraction restante. Cette configuration permet d'obtenir une mesure continue de la puissance du laser grâce à la présence d'un capteur pyroélectrique (*Figure III-22-3*) à seuil de dommage très élevé (Ophir Photonics, PE25BF-C, capteur présentant une gamme spectrale focalisée dans l'UV) placé sur la trajectoire du faisceau laser non diffracté et non focalisé (*Figure III-24*). Cette mesure en continue de la puissance laser permet de suivre en permanence les conditions des paramètres laser en mettant en évidence les éventuelles fluctuations.

Il faut noter que le miroir sélectionné, incliné à 45° par rapport au faisceau incident, est sensé transmettre parallèlement 50% du faisceau et réfléchir perpendiculairement les 50% restant. Néanmoins, les différentes mesures au niveau des faisceaux réfléchis (vers l'échantillon) et transmis (vers le capteur pyroélectrique) ont montré un rendement de 65 et 35%, respectivement. Cela peut s'expliquer par le fait que les caractéristiques du miroir sont données pour une lumière parfaite (ce qui n'est jamais le cas des faisceaux laser). Il est également possible que l'angle du miroir ne soit pas exactement à 45°. Néanmoins, cela reste négligeable du moment que ces caractéristiques de réflexion et de transmission demeurent stables au cours des analyses.

2.3.3. Lentille focale

Afin de concentrer le faisceau laser sur l'échantillon nous utilisons une lentille plano-convexe en verre de silice, de **diamètre 25 mm** et de longueur **focale de 200 mm** (Emund Optics Ltd ; référence : LENS PCX-UV 25 X 175 UNCTD TS ; *Figure III-22-4*). Cette configuration optique permet de créer des cratères d'ablation présentant un diamètre entre 250 et 300 μm . la profondeur du champ focal (DOF ; *Sallé et al., 2007*), qui indique un intervalle de distance dans lequel le laser va être focalisé au mieux sur la cible, avec par conséquent la plus forte puissance, est donné par l'équation :

$$DOF = \frac{8\lambda}{\pi} \times \left(\frac{r}{D}\right)^2 \times M^2 \quad [\text{III-C-3}]$$

Avec λ la longueur d'onde du laser, r la distance focale, D le rayon du faisceau laser sur l'optique de focalisation (estimé à 1 cm) et M^2 le paramètre de qualité gaussien du faisceau (estimé à 2 dans notre étude). Cela définit un intervalle d'environ 0,5 mm avec la configuration utilisée dans notre étude.

2.3.4. Position de la fibre optique

L'ancienne configuration du boîtier optique nécessitait de placer la fibre optique à la verticale du plasma et à une distance de 120 mm (*Devismes et al., 2016*). Grâce à la nouvelle configuration, apportée par le nouvel hublot, il a été possible de positionner la fibre latéralement au plasma (*Figure III-22-5*). Cela permet de rapprocher la fibre du plasma (distance fibre-plasma = **50 mm**) sans craindre d'être sur la trajectoire du laser. Cette nouvelle disposition permet d'obtenir une meilleure qualité lumineuse, essentielle dans les conditions d'ablation sous vide secondaire (refroidissement du plasma plus rapide), ce qui permet d'obtenir une meilleure acquisition LIBS d'autant que le laser peut maintenant être utilisé à puissance plus élevée.

2.3.5. Observations des échantillons et du plasma

Le boîtier optique permet de maintenir la cellule d'ablation dans le noir afin d'optimiser au mieux l'acquisition de la lumière du plasma. Une fois le boîtier fermé il est nécessaire de pouvoir observer les échantillons et la position du laser sur la cible afin de se repérer avant une analyse. Le développement d'un tel système d'observation a été réalisé avec H. Thomas, sujet de son stage de L3 (2015). Pour cela nous avons sélectionné un **pointeur laser** (*Figure III-22-6*), émettant dans le **visible** et dont la trajectoire est similaire à celle du laser lors d'une analyse. Cela permet de connaître la position du laser sur la cible sans dommage sur l'échantillon avant l'analyse. Une **caméra** (*Figure III-22-7*), avec grossissement x20 à x200 pouvant être optimisé manuellement, permet la **visualisation constante** du porte-échantillon avec un angle similaire à celui de la fibre optique. Enfin, une barre de **LED** (*Figure III-22-8*) a été placée afin d'éclairer l'intérieur du boîtier optique pour observer le déplacement des échantillons entre deux analyses.

2.4. Calibration LIBS

2.4.1. Choix des raies d'émission

Pour remonter à la composition élémentaire de l'échantillon, les raies d'émission doivent être attribuées aux éléments. Ainsi, la calibration en longueur d'onde de notre étude utilise deux bases de données :

- **La base de données de référence NIST** (*NIST atomic spectra electronic database*), la plus utilisée dans le domaine de la spectroscopie. Celle-ci regroupe des mesures de laboratoire ainsi que des calculs théoriques, faisant d'elle une base de données extrêmement complète avec près de 17553 raies observées. Celle-ci a été construite sous vide et à l'ambiante, néanmoins, elle est non spécifique au LIBS.
- **La base de données de raies élémentaires spécifiques à ChemCam**, sous atmosphère martienne a été réalisée par *Cousin et al. (2011)* (*Figure III-25*). C'est un sous-ensemble de la base NIST approprié à l'environnement martien et aux niveaux d'irradiance de ChemCam (irradiance similaire à celle utilisée dans notre étude), avec près de 1300 raies observées. Une station sol a donc été développée. Celle-ci a été construite à partir d'une réplique de ChemCam quasiment identique au modèle de vol, permettant alors d'observer les mêmes raies d'émission : le modèle EQM (pour « Engineering and Qualification Model ») présent à l'IRAP (Toulouse). Afin d'être dans les conditions les plus proches de celles du modèle de vol, les cibles ont été placées dans une chambre martienne recréant l'atmosphère et la pression sur Mars (95,7 % CO₂, 1,6 % Ar, 2,7% N₂ à 6 mbar). Les cibles utilisées correspondent pour la plupart à des cibles pures, permettant ainsi l'identification des raies observées plus simple.

	I	II	III	λ (nm) for brightest lines		
				UV (239.15 nm – 339.66 nm)	Violet (383.82 nm – 471.44 nm)	VIS/VNIR (490.61 nm – 928.02 nm)
H	2	-	-	-	-	656.46
Li	5	-	-	-	460.42	670.97 , 610.52, 812.88
Be	-	1	-	313.19	-	-
B	-	1	-	-	412.31	-
C	4	15	8	247.93, 283.75	426.82	657.99 , 589.14
N	4	11	-	-	-	500.65
O	7	1	-	-	-	777.41 , 777.63 , 844.86
F	11	3	1	-	393.53	601.75 , 603.97, 604.92
Na	4	4	-	312.53	-	589.16 , 589.76 , 819.71, 818.55
Mg	21	8	-	279.63 , 280.35, 279.88, 285.29	448.24	518.51, 517.41
Al	9	20	1	309.36 , 308.31	396.21 , 394.56	704.4, 705.85
Si	16	16	1	288.24	412.92, 413.42, 390.66	634.88, 637.31
P	-	4	-	-	-	537.97 , 550.87, 558.48
S	1	26	-	330.33	402.99, 468.26	639.91, 639.97
Cl	10	13	2	310.53	426.57	771.97 , 521.94, 507.97, 837.82
K	11	9	-	-	418.74	766.70 , 770.11
Ar	3	1	-	-	-	750.59 , 795.04
Ca	36	10	3	318.02 , 315.98	393.48 , 396.96, 422.79	616.3, 559.60
Ti	164	104	-	308.89, 307.3, 309.03, 307.95, 335.04	430.71, 439.51, 455.01	626.28, 503.73, 522.57
V	52	19	-	306.73 , 307.62	455.09, 439.65	626.03, 500.37
Cr	2	-	-	-	427.60 , 425.55	-
Mn	137	56	3	295.01 , 294.01, 289.04	446.32, 423.63	601.51, 537.91
Fe	242	64	11	275.01 , 275.65	438.48 , 427.23, 432.7, 404.69	516.89, 521.77, 522.86
Ni	45	8	-	310.28 , 301.29	440.28 510.14	-
Cu	25	33	8	324.85, 327.49	406.38	521.97 , 515.47
Zn	6	2	-	330.35 , 334.59, 328.32	468.15	780.15, 761.5, 776.0
As	-	1	-	-	450.89	-
Rb	3	-	-	-	-	794.98 , 780.24
Sr	16	4	-	-	407.88 , 421.67, 460.86	525.84, 689.45, 644.85, 515.75
Cs	-	1	-	-	460.51	-
Ba	1	2	-	-	455.53	-
Pb	15	6	3	280.28	405.89 , 424.61, 438.77	666.20

Figure III-25 : Base de données martienne pour les raies d'émission LIBS. Les trois premières colonnes représentent l'état d'oxydation. Les raies les plus brillantes sont en gras ; les raies les plus fréquemment utilisées pour la quantification des éléments majeurs sont encadrées en rouge (d'après *Cousin et al., 2011; Wiens et al., 2013*).

Les raies d'émission importantes pour notre application sont évidemment les raies spécifiques au **potassium**, mais aussi celles des éléments majeurs, tels que le **Ca, Na, Al, Mg, Fe, Si** et **O**, permettant de définir le type de minéral ciblé. Le spectromètre utilisé dans notre étude permet l'acquisition des raies d'émission comprises entre 390 et 840 nm. Ainsi, nous avons sélectionné les raies les plus lumineuses et les moins contraintes par des interférences spectrales (*Tableau III-10*).

Tableau III-10 : Raies d'émission choisies pour notre étude.

Elément	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	O
Base de données utilisées	NIST	NIST ChemCam	NIST ChemCam	NIST ChemCam	NIST ChemCam	NIST ChemCam	NIST ChemCam	NIST ChemCam
Raie (nm)	505,74	396,21	447,93	518,51	422,79	589,16	766,49 769,89	777,41

Les différences observées avec les raies d'émission choisies pour ChemCam (818 nm pour Na, 318 nm pour Ca, 288 et 390 nm pour Si, 285 et 448 nm pour Mg, 309 nm pour Al et 404 et 438 nm pour Fe ; *Figure III-25*) résident dans les différences des paramètres d'ablation, et en particulier instrumentaux (puissance et longueur d'onde du laser, lentille de focalisation, fibre optique, spectromètre optique utilisé, pression d'ablation, etc.).

La *Figure III-26* montre quelques exemples de spectres LIBS obtenus lors de ces travaux de thèses. L'observation des spectres de ces échantillons de référence, dont la composition chimique est parfaitement connue (cf. partie **Pétrographie et chimie des échantillons de référence**), a permis de confirmer la position des différentes raies élémentaires.

Afin de confirmer l'identification de la raie du potassium la plus brillante (766,49 nm) nous utilisons la présence de son multiplet (légèrement moins brillant) à 769,89 nm. Il faut également noter que certaines raies, et en particulier celle du Fe, ne sont pas optimales

puisque des raies d'autres éléments sont présentes aux mêmes longueurs d'ondes et sont susceptibles d'interférer fortement sur les résultats. Le choix instrumental est l'un des paramètres limitants. En effet, certains éléments émettent des raies beaucoup plus intenses et sans interférence possible dans l'UV mais dans notre configuration actuelle nous ne pouvons observer que les raies d'émission du visible et du VNIR.

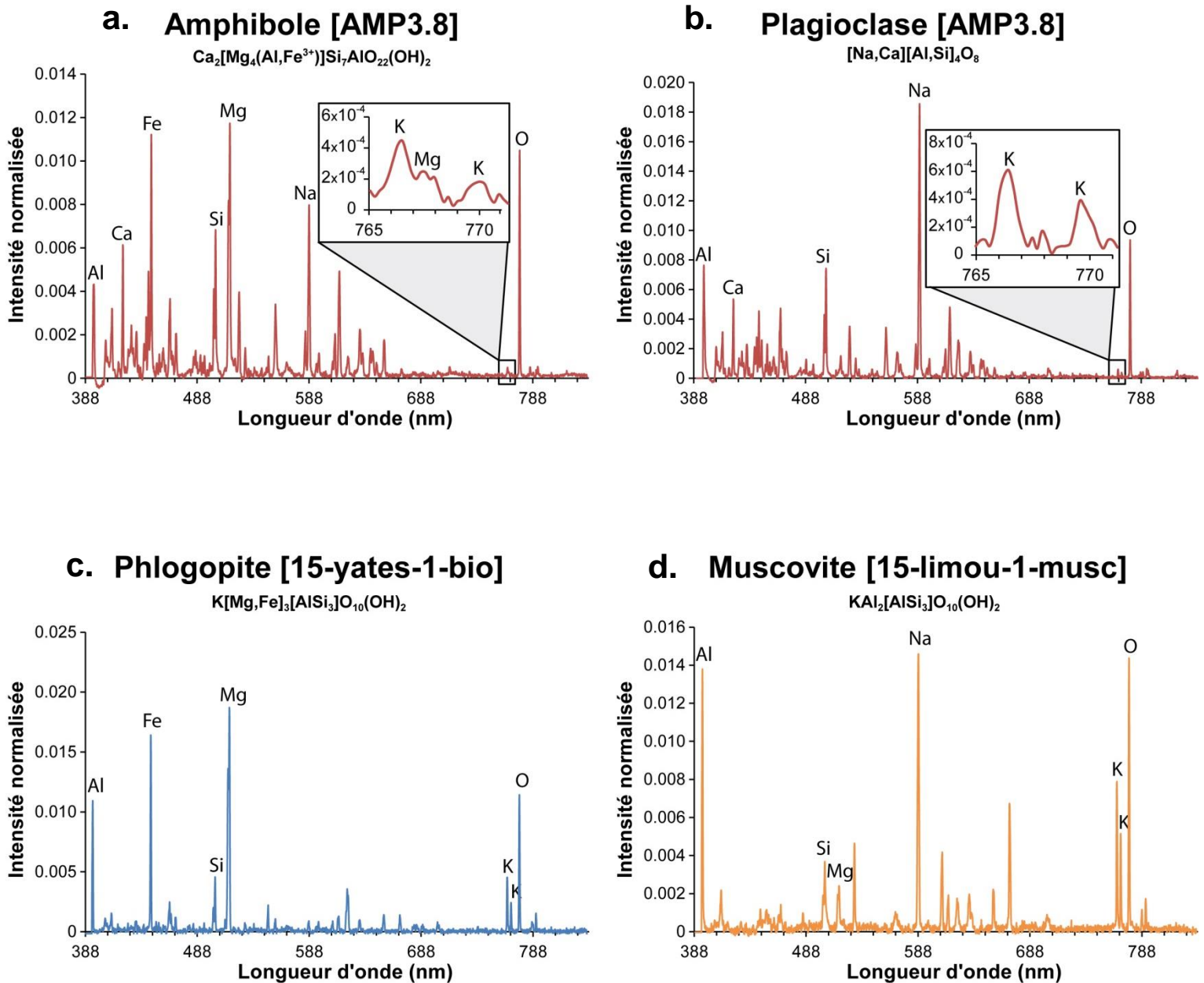


Figure III-26 : Spectres LIBS obtenus par l'ablation de **a.** une amphibole présente dans AMP3.8, **b.** un plagioclase présent dans AMP3.8, **c.** une phlogopite (15-yates-1-bio) et **d.** une muscovite (15-limou-1-musc).

2.4.2. Acquisition et traitement des données

La présence du continuum, provoqué par l'effet bremsstrahlung, peut fortement dégrader le signal. Comme l'intensité du continuum décroît plus rapidement que l'intensité de l'émission des différentes espèces (*Figure III-19*), certaines techniques **décalent le début** de l'acquisition du signal, en général de quelques μs , pour s'affranchir de l'émission du rayonnement blanc qui pourrait porter préjudice à l'analyse.

Dans notre cas l'acquisition du signal LIBS est réalisée **sans délai** après l'impulsion laser et le continuum est **retranché ultérieurement**, lors du traitement (comme pour ChemCam). Cela est expliqué par deux raisons :

- Les analyses LIBS sont réalisées **sous vide secondaire**, afin d'optimiser les mesure QMS réalisées sur les gaz libérés durant l'ablation. Ces conditions ne permettent pas d'obtenir un plasma fortement lumineux. Ainsi, le temps d'intégration, pendant lequel le détecteur accumule le signal, doit être plus long afin de sommer le signal de plusieurs plasmas.
- Un système permettant de décaler l'acquisition du signal nécessite une masse plus grande, une consommation d'énergie élevée et une tension élevée (*Cho et al., 2015*)

Enfin, on peut noter que sous vide secondaire le continuum et le bruit de fond sont réduits par rapport aux observations réalisées à l'ambiante. En effet, l'absence de gaz modifie la dynamique et la forme du plasma et surtout limite l'interaction avec les éléments chimiques présents sous forme de gaz. En conséquent, le S/B est amélioré (*Effenberger and Scott, 2010*).

Dans ces conditions, chaque spectre est obtenu par la **moyenne de 10 spectres** issus d'un temps d'intégration de 500 ms, ce qui correspond à la somme du signal lumineux de 5

plasmas. Cela permet de définir un spectre, dont le rapport signal/bruit, est optimisé toutes les **5 secondes** (moyenne de 50 plasmas).

Afin de traiter au mieux le signal brut obtenu, plusieurs étapes importantes doivent être appliquées :

- **Acquisition du spectre « dark »** : ce spectre dark est un spectre passif, c'est-à-dire obtenu sans l'utilisation du laser. Il enregistre uniquement la lumière réfléchie par la cible dans l'axe de la fibre optique, ainsi que le bruit propre du détecteur. Ce spectre est défini par la moyenne de 10 spectres dark acquis durant 500 ms. Par la suite, il est soustrait aux spectres LIBS acquis dans les mêmes conditions afin de minimiser l'influence du bruit instrumental.
- **Correction des aberrations instrumentales** : Chaque spectre contient 2 pics anormaux (liés à l'instrument – défauts de la fibre optique, bruit thermique du détecteur CCD, etc. - et pas assez constant dans le temps pour être soustrait de manière efficace par le dark ; *D. Devismes, 2013*). Afin de corriger ces aberrations, peu importantes quantitativement mais non négligeables pour l'étape de normalisation, les valeurs des pics adjacents sont substituées.
- **Soustraction du continuum** : la ligne de base est due à l'émission Bremsstrahlung et aux processus de recombinaison des ions et des électrons (*Bastiaans and Mangold, 1985*). Ce continuum ne contient que peu ou pas d'information spectrale, par rapport aux raies d'émission. Il est par conséquent enlevé pour chaque spectre selon la procédure automatique, mais à paramétrage manuel, d'OriginPro (logiciel permettant une analyse détaillée et la mise en graphique des données) définie lors des travaux de *D. Devismes (2013)*.

- **Correction des valeurs aberrantes** : suite à la soustraction du continuum, **les 25 premiers pixels des spectres sont retirés** car ils correspondent à du bruit et l'algorithme appliqué précédemment les rend inexploitable (valeurs négatives).
- **Normalisation des données et quantification** : le signal LIBS est contraint par de nombreuses **sources de fluctuations** (dus à l'ablation et aux variations des conditions expérimentales), ce qui affecte la précision et la fiabilité des résultats. Normaliser le spectre LIBS permet d'apporter une **stabilité**, et donc l'amélioration de la répétabilité entre les mesures et la possibilité de comparer les spectres entre eux. Après toutes ces étapes de traitement il est possible de **calculer la composition élémentaire de la cible**. Ce résultat peut être acquis en utilisant la méthode des **courbes de calibration** (méthode univariée présentée dans la partie **Construction des courbes de calibration**), qui utilise des cibles de référence, contenant des teneurs variables pour chacun des éléments d'intérêt. Une droite d'intensité selon la concentration est alors obtenue pour chacun des éléments.

2.4.3. Normalisation des spectres

Comme expliqué précédemment, les fluctuations importantes des conditions d'ablation (fluctuation des paramètres laser, pression dans la cellule d'ablation, temps d'ablation, etc.), ainsi que celles du plasma (températures, densité électronique, vaporisation sélective, composition non stœchiométrique, etc.) affectent directement la justesse des résultats. De plus, ces paramètres sont différents entre deux plasmas produits sur deux échantillons différents à deux instants différents.

En parallèle, les fluctuations de la mesure de l'intensité de la raie ciblée, dues en particulier aux variations d'énergie et les fluctuations du laser ou bien à l'hétérogénéité de l'échantillon, vont affecter la répétabilité des mesures.

Afin de s'affranchir de ces fluctuations du signal spectral, les données sont normalisées, et pour cela plusieurs solutions peuvent être utilisées (*Sallé et al., 2006 ; Tognoni et al., 2006*). La méthode de normalisation la plus courante est celle effectuée à partir d'une **raie de la matrice** (*Aragon et al., 1999 ; Cremers and Radziemski, 1983*). Elle permet de s'affranchir de tout effet de matrice regroupant l'ensemble des effets liés à l'ablation et à l'excitation des éléments qui conduisent à obtenir une réponse différente d'un échantillon à l'autre. Nous développerons ce point dans la partie **Optimisation des paramètres d'acquisition**. Les effets de matrice peuvent être reliés à l'entrée de la matière dans le plasma et à la fluctuation des paramètres du plasma. Par conséquent, les trois plus importants paramètres pour normaliser l'intensité d'une transition spectrale donnée sont la masse ablatée, la température du plasma et la densité électronique (*Hahn and Omenetto, 2010*). Ainsi, l'approche la plus courante est de supposer qu'un autre élément de l'échantillon va subir rigoureusement les mêmes fluctuations, mêmes ablations (pas de vaporisation sélective entre l'élément à doser et l'étalon interne), mêmes phénomènes d'atomisation et d'excitation et enfin mêmes types d'émission. Dans le cas des échantillons géologiques, il est rare de trouver un élément pouvant servir d'étalon interne, c'est-à-dire de trouver un élément dont la concentration est constante dans tous les échantillons, de telle sorte que les intensités des raies d'émission peuvent être utilisées pour la normalisation (*Dyar et al., 2011*).

Ainsi, d'autres méthodes de normalisation ont été développées. Par exemple, la normalisation par rapport à l'**énergie du laser** ou au **fond continu** (*Carranza and Hahn, 2002 ;*

Chaléard et al., 1997 ; Cremers and Radziemski, 1983 ; Fornarini et al., 2005), au **signal acoustique** résultant du processus d'ablation (*Conesa et al., 2004*), à la **masse ablatée** (*Gornushkin et al., 2002*), à la **température** ou à la **densité électronique** (*Feng et al., 2010 ; Lazic et al., 2004*), à l'**aire totale du spectre** (*Mosier-Boss et al., 2002 ; Mosier-Boss and Lieberman, 2005*) ou encore à l'**émission spectrale totale** (*Body and Chadwick, 2001*). Ces tentatives de normalisation ne suffisent cependant pas toujours à contourner les problèmes d'effet de matrice.

La normalisation utilisée pour traiter les données obtenues par ChemCam diffère en fonction de l'élément à doser. En règle générale, la normalisation par l'émission totale du spectre est effectuée pour comparer les spectres entre eux (*Fabre et al., 2014 ; Maurice et al., 2016 ; Tucker, 2009 ; Wiens et al., 2013*). Cette méthode de normalisation pose de sérieux problèmes liés aux effets de matrice. Ainsi, la normalisation par une raie de la matrice (par exemple celle de l'oxygène à 777 nm ou celles du carbone à 248 et 658 nm) a également été testée (*Fabre et al., 2011 ; Rapin et al., 2016*). La méthode de normalisation interne semble être la plus appropriée, même si les précisions sont moins bonnes (*Cousin, 2012*).

Lors des travaux de thèse de *D. Devismes (2013)* la normalisation des spectres par la raie du Na (589 nm) a été choisie. Néanmoins, lors d'analyses sur des échantillons dépourvus, ou presque, de sodium, cela n'était pas possible. Ainsi, dans le cadre de cette étude, nous avons choisi de normaliser l'aire des pics d'intérêt à l'intensité totale du spectre. Nous pouvons noter que cette normalisation a la particularité d'être facile à appliquer et surtout a l'avantage de minimiser les fluctuations du volume ablaté d'une cible à l'autre (*Fabre et al., 2014*). Bien sûr une amélioration est toujours possible, toutes les possibilités de normalisation n'ont pas été testées. Cela sera discuté dans la partie **Développements futurs**.

2.4.4. Optimisation des paramètres d'acquisition

Afin de calibrer et d'optimiser les mesures LIBS, des poudres basaltiques et andésitiques de matériaux standard (**JA-3** et **JB2** qualifiés par l'AIST - National Institute of Advanced Industrial Sciences and Technology - ; **SRM278** et **AGV-2** définis par l'USGS - United States Geological Survey -), ainsi que les échantillons de référence qualifiés durant ces travaux de thèse (le plagioclase et l'amphibole d'**AMP3.8**, les plagioclases présents dans **TL18** et **TO35**, la biotite **15-yates-1-bio**) ont été analysés. Cela a permis, entre autres, de tester plusieurs paramètres influents sur les résultats tels que : 1) l'**intensité laser** ; 2) la **pression de l'environnement d'analyse** ; 3) la **focalisation du faisceau sur la cible** ; 4) la **durée d'ablation** ; et 5) le **choix de la raie du K utilisée pour l'acquisition**.

- **Optimisation de l'intensité laser**

Ce paramètre est essentiel lors de l'analyse et de l'interprétation LIBS. Il joue un rôle majeur sur le mécanisme d'ablation de la cible. De plus, il faut noter que la masse ablatée issue de ce processus est l'une des composantes principales dans la détermination de l'âge K-Ar défini par notre technique. Il faut également noter que l'ablation est à l'origine de la libération des gaz occlus dans l'échantillon, qui sont par la suite analysés par le QMS. La quantité de gaz libérée par l'ablation doit être assez conséquente afin d'obtenir une intensité au-dessus de la limite de détection du QMS (détaillé dans la partie **Reproductibilité et limite d'acquisition du QMS**). Enfin, la fluctuation laser est très importante lorsque l'on travaille en sous-régime. En effet, plus la puissance du laser est faible et plus sa stabilité sera détériorée. Des observations lors de différents cycles d'analyse ont montré que la déviation standard de la puissance laser, réglée à 100 mW, était d'environ 10% pour 100 pulses laser (*Devismes et al., 2016*). Grâce au nouvel hublot installé sur KArMars (*Figure III-22-1*), il nous

est possible d'augmenter significativement la puissance du laser sans craindre la détérioration du matériel (impact sur la glace du hublot et/ou dépôt de sublimés sur la paroi du hublot ; plus la puissance laser est élevée et plus il y aura de particules en suspension susceptibles de se déposer). De plus, la présence du miroir diélectrique, déviant seulement 65% du faisceau laser, permet d'obtenir une puissance laser optimale sur la cible avec une plus forte puissance laser en sortie du laser, ce qui stabilise significativement le laser : la déviation standard de la puissance laser, réglée au moins à 200 mW, avec la configuration actuelle est d'environ 5% pour 100 pulses laser.

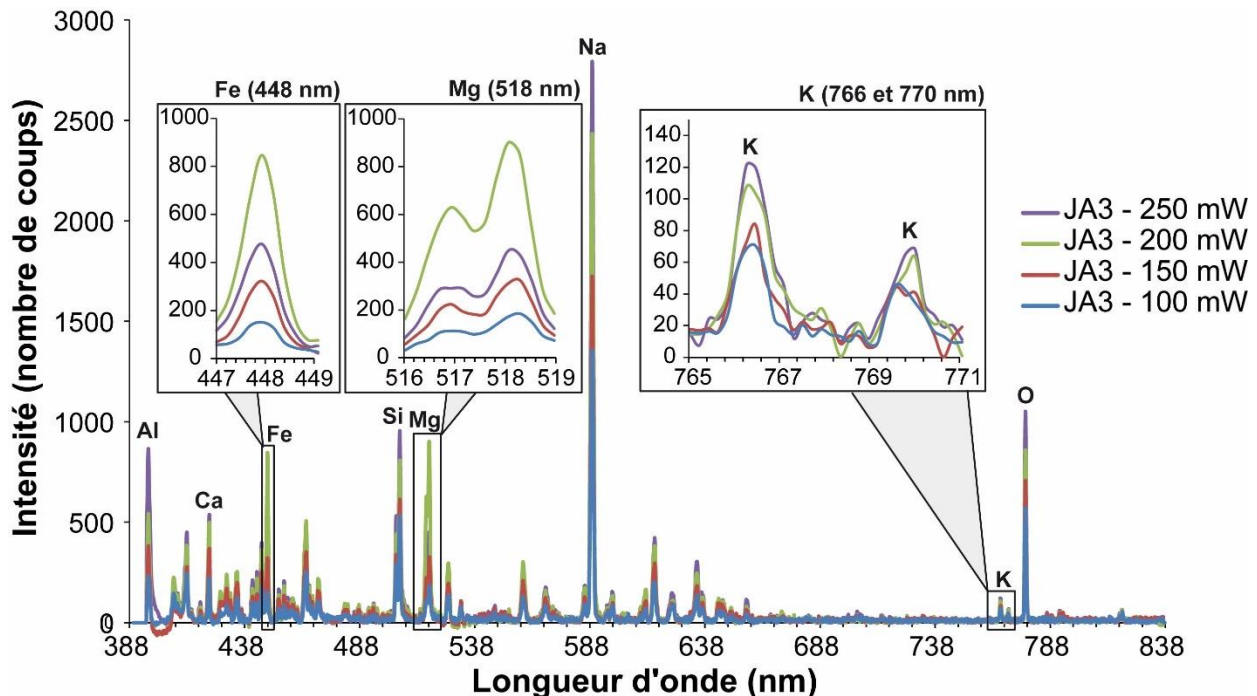


Figure III-27 : Spectres obtenus par l'ablation de JA3 (1,2%K) à différentes puissances laser.

La **Figure III-27** montre la différence d'intensité observée en fonction de la puissance laser, et donc de l'irradiance, transmise à l'échantillon. Ces spectres ont été acquis lors d'une même série de mesure (mêmes conditions de pression, de température, etc.), seule la puissance laser a été modifiée. Il est clair que plus la puissance laser est élevée, plus l'intensité des raies élémentaires analysées par le spectromètre optique est importante. Cela permet une meilleure détermination du signal lumineux. Néanmoins, la différence observée au niveau des pics Mg

(518 nm), Fe (448 nm) et K (766 et 770 nm) est peu significative entre les puissances de 200 (spectre vert de la *Figure III-27*) à 250 mW (spectre violet de la *Figure III-27*). En conséquence, afin de limiter toute possibilité de saturation du détecteur, nous avons choisi de travailler avec une puissance de 200 mW sur la cible.

- **Optimisation de la pression dans la chambre d'ablation**

Le second paramètre essentiel lors des analyses LIBS est la pression dans la chambre d'ablation, détaillé dans la partie **Conditions de la chambre d'ablation des échantillons**. Comme le montre la *Figure III-28* la détermination des pics du potassium (766 et 770 nm) est très affectée par la pression à laquelle l'ablation est réalisée.

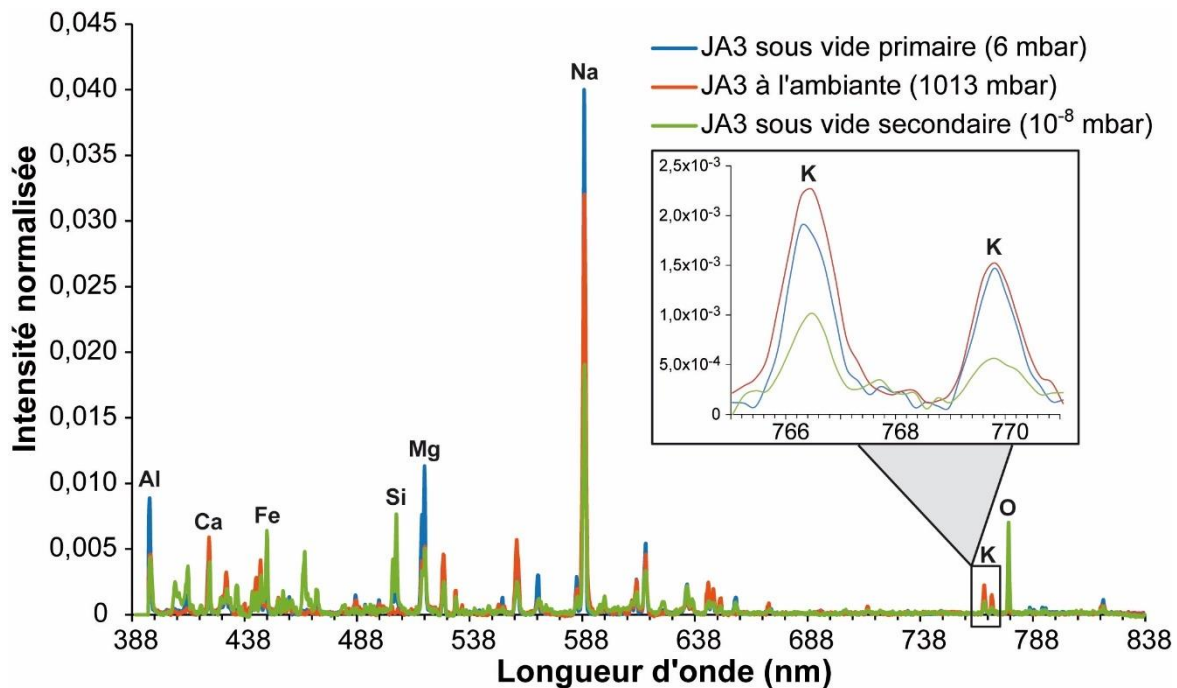


Figure III-28 : Spectres obtenus par l'ablation de JA3 (1,2%K) à différentes pressions.

En effet, entre les données obtenues sous vide secondaire (10^{-8} mbar) et celles obtenues sous vide primaire (6 mbar) il y a facteur 2. Pour l'application optimale de notre technique, il est nécessaire de travailler sous vide secondaire afin de confiner les gaz relâchés durant l'ablation pour ensuite les analyser au QMS sans risque de contamination atmosphérique. Un

moyen de s'affranchir de ces signaux très faibles, obtenus sous vide secondaire, serait de réaliser une étude préliminaire de l'échantillon sous vide primaire puis de passer sous vide secondaire pour les analyses QMS.

- **Optimisation de la distance focale de l'échantillon**

Lors de la détermination des paramètres optiques, permettant de focaliser le faisceau laser sur l'échantillon, la profondeur du champ focal (DOF), indiquant l'intervalle de distance optimale de focalisation du laser sur la cible, a été estimé à 0,5 mm. Cela implique d'être correctement focalisé afin d'obtenir le meilleur plasma. Le problème est que lors de la préparation des échantillons, il est difficile d'obtenir une épaisseur constante à plus ou moins 0,5 mm pour les différents échantillons, et ce qui est vrai ici le sera encore plus sur Mars. La différence d'épaisseur entre 2 échantillons n'excède que rarement 2 mm dans notre étude. Ainsi, pour déterminer si l'épaisseur de l'échantillon ciblé joue un rôle important, des tests à différentes distances de focalisation ont été réalisés (*Figure III-29*). Ces tests ont permis de démontrer que la distance focale ne joue pas, ou très peu, sur la détermination du signal de potassium (ainsi que celle des autres éléments majeurs). Lors de notre application, la profondeur du cratère d'ablation ne dépasse jamais 1 mm. Ainsi, des analyses faisant varier le point de focalisation entre 0 (au niveau de la surface de l'échantillon) et -2 mm (à une profondeur de 2 mm dans l'échantillon) ont été réalisées (*Figure III-29*). Cela a montré que les conditions d'ablation restent les mêmes sur une gamme de 1 ± 1 mm. Ainsi, la re-focalisation du laser (grâce à l'axe z contrôlé par Newport EPS-300) lors d'une ablation n'est pas utile. Néanmoins, si l'on change d'échantillon, l'épaisseur de ce dernier peut être différente et dans ce cas l'axe z permettra de mettre à niveau la surface au point de focalisation (à ± 1 mm).

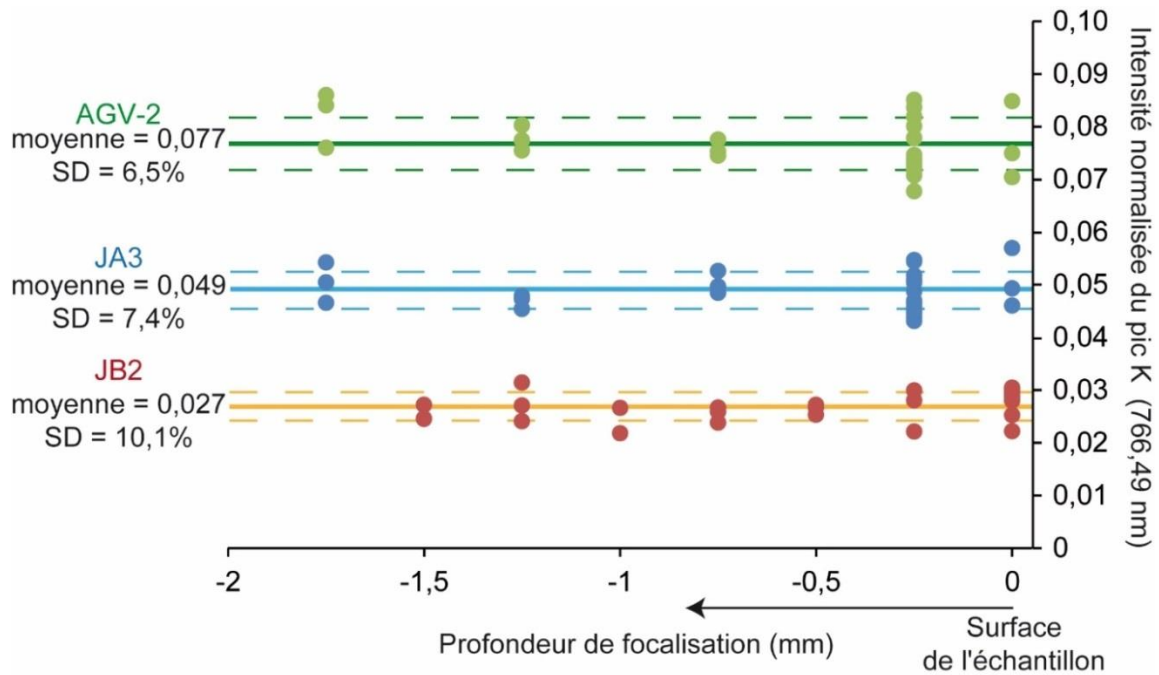


Figure III-29 : Valeurs du pic de K (766 nm) obtenues lors de l'ablation d'AGV-2, JA3 et JB2 à différentes distances focales (entre 0 et -2 mm de différence avec la focale conseillée à 200 mm). La lentille est fixe, c'est l'échantillon qui est rapproché grâce à l'axe z contrôlé par Newport EPS-300.

- **Optimisation du temps d'ablation**

Hétérogénéité de l'échantillon

Un des avantages de la LIBS est la possibilité d'analyser les échantillons avec peu ou pas de préparation. Cependant, ce manque de préparation implique que l'échantillon peut être hétérogène. Le temps d'ablation est un point critique lors des analyses sur des roches massives présentant une matrice composée de différents minéraux. En effet, le risque de traverser un minéral et de commencer l'ablation d'une nouvelle phase minérale peut avoir une incidence très importante sur les résultats. La *Figure III-30* montre l'évolution du signal de K (766 nm) et de Mg (518 nm) lors d'une ablation de 30 secondes sur AMP3.8. Au début de l'ablation la cible analysée est un plagioclase (dépourvu de Mg), puis durant les 10 dernières secondes d'ablation l'intensité en Mg augmente, ce qui caractérise l'ablation d'une phase riche en Mg, l'amphibole.

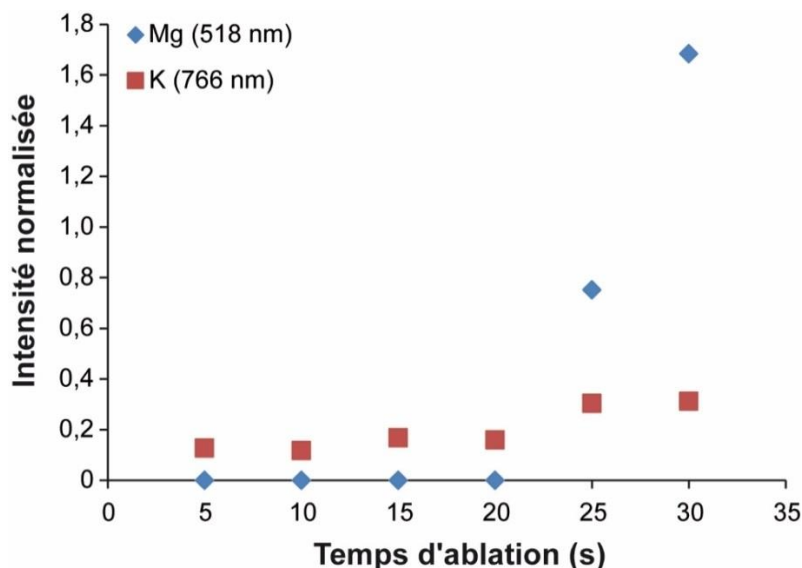


Figure III-30 : Evolution de l'intensité du pic de Mg (518 nm) et du pic de K (766 nm) lors d'une ablation de 30 secondes sur AMP3.8.

Effet de matrice

Les effets de matrice dépendent des propriétés physiques et chimiques de l'échantillon à analyser, c'est à dire que le signal d'un élément donné ne réagira pas de la même manière à l'excitation du laser selon la nature physique et chimique de la matrice dans laquelle il se trouve (*Panne et al., 1998*). Pour une même concentration, les pics de certains éléments seront plus ou moins affectés par la présence d'un autre élément, comme en spectrophotométrie. Mais contrairement à ces méthodes par voie humide, qui permettent l'adjonction de correcteurs d'interférences, en LIBS ce n'est pas envisageable car il n'y a aucune préparation préalable à la mesure. Ceci est essentiellement dû aux variations des propriétés thermodynamiques, physiques et optiques des matériaux (*Cremers and Radziemski, 2006; Eppler et al., 1996*). De ce fait, les propriétés d'absorption, de conductivité thermique et la température de vaporisation, qui interviennent directement sur le processus d'ablation, varient d'un matériel à l'autre. Il existe aussi l'effet de matrice chimique (*Cremers and Radziemski, 2006*), qui s'explique par la présence d'un certain élément qui affecte l'émission d'autres éléments. Dans notre étude, le temps d'ablation accentue de façon importante ce phénomène.

En effet, la température d'excitation et surtout la densité d'atomes dans le plasma augmente fortement avec le temps ce qui a une incidence non négligeable sur l'intensité des différentes raies que l'on mesure.

Effet de confinement du plasma

Enfin, les bords du cratère peuvent contraindre l'acquisition LIBS. En effet, plus l'ablation sera longue, plus le cratère d'ablation sera profond. Cela va avoir pour effet de diminuer l'irradiance, ce qui implique une ablation moins efficace à moins de refocaliser le laser (*Borisov et al., 2000*). De plus, le plasma sera confiné et donc moins lumineux, ce qui aura pour effet une perte d'information qui peut avoir des effets importants sur les résultats (*Figure III-31*).

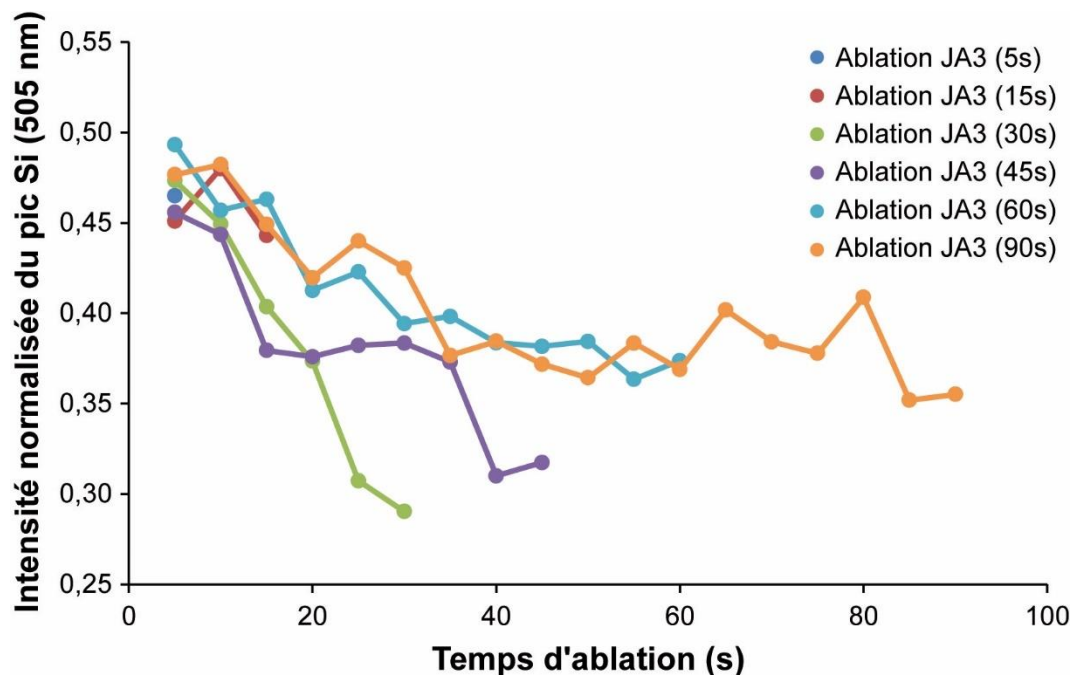


Figure III-31 : Evolution de l'intensité du pic de Si (506 nm) lors d'analyses réalisées sur AGV-2 à différents temps d'ablation.

Afin de s'affranchir des effets de matrice, de confinement, d'hétérogénéité de l'échantillon il est préférable de travailler, pour l'analyse de la chimie, avec des temps d'ablation courts (ne dépassant pas 15 secondes).

- **Choix de la raie du K utilisée pour l'acquisition**

Les interférences spectrales sont une autre conséquence des effets de matrice. Elles sont nombreuses et peuvent fausser l'analyse si la raie d'un autre élément se superpose à la raie d'émission qui nous intéresse. Par exemple, le dosage du potassium est influencé par la présence de Mg dans la matrice, car la raie du Mg à **766,45 nm** se superpose à la raie la plus brillante du K à **766,49 nm** (*Cho et al., 2015*). C'est ce que montre la *Figure III-32* où est représentée la concentration de Mg (quantifiée à partir d'une courbe d'étalonnage dont la détermination est détaillée dans la partie suivante) en fonction du ratio d'intensité des raies du K formant le doublet (766,49 et 769,89 nm), estimé théoriquement à $K_{766}/K_{770} = 2$ (*Devismes et al., 2016*).

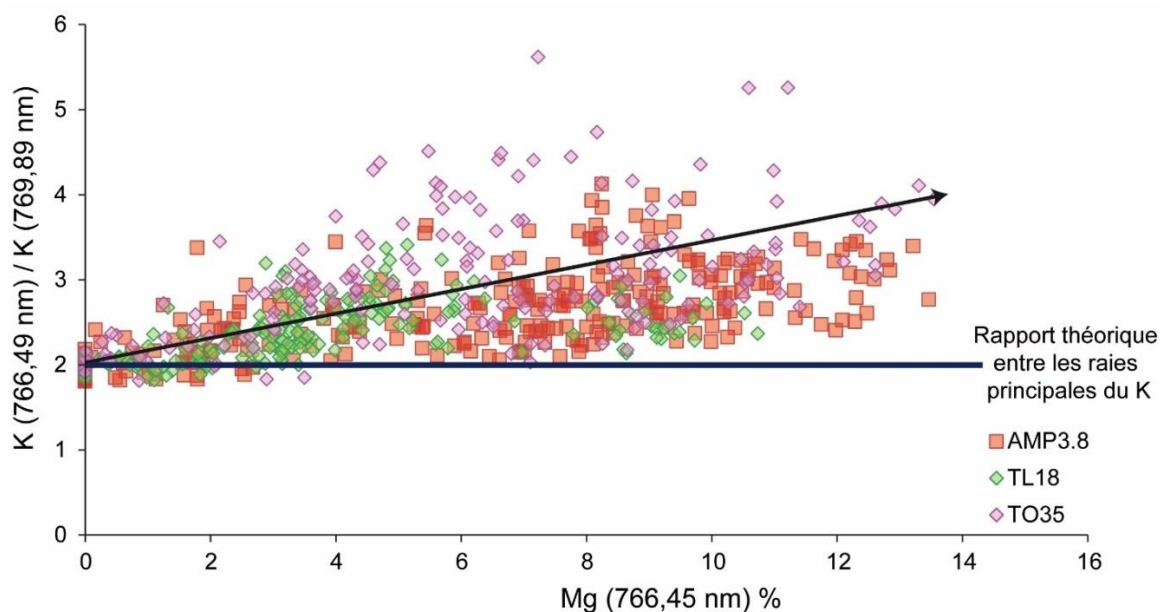


Figure III-32 : Interférence de la raie du Mg (766,45 nm) sur la raie du K (766,49 nm)

Ce rapport augmente fortement avec la concentration en Mg, ce qui indique une augmentation de l'intensité de la raie à 766,49 nm du fait de la contribution de la raie à 766,45 nm du Mg. Afin de s'affranchir de cette interférence nous travaillons avec la **raie du K à 769,89 nm** lorsque le Mg est détecté dans l'échantillon (raie principale à 518 nm).

2.4.5. Construction des courbes de calibration

L'analyse quantitative consiste à déterminer la concentration d'un élément à partir du signal émis par cet élément. Pour cela, nous avons construit des **courbes d'étalonnage** (signal LIBS normalisé en fonction de la concentration de l'élément dans l'échantillon) pour chaque élément majeur (K, Mg, Na, Ca, Si et Al – le fer n'est pas présenté dans notre étude car nous n'avons reconnu aucune raie satisfaisante pour sa quantification).

Chaque courbe permet de définir la concentration de l'élément dans l'échantillon inconnu par **étalonnage inverse** (en connaissant y – l'intensité normalisée- il est possible de définir x – la concentration connue de l'élément). Il s'agit ici de ce que l'on appelle une **analyse univariée** : la corrélation entre le signal provenant d'un unique élément et sa concentration est étudiée sans tenir compte de l'interaction des autres éléments présents dans la matrice. C'est la méthode la plus classique et la plus simple car elle ne requiert pas la connaissance des paramètres physiques du plasma.

Cependant elle dépend fortement des **conditions expérimentales** et demande **l'acquisition d'un grand nombre de données**. En effet, en règle générale, chaque échantillon étalon ainsi que l'échantillon inconnu sont analysés plusieurs fois de façon à augmenter la précision du résultat analytique.

Afin de définir la concentration de l'élément à doser, nous avons fixé les **conditions expérimentales** (puissance laser à 200 mW, temps d'ablation à 15 s) ainsi que les **méthodes d'acquisition**, de **traitement** et de **normalisation**. De plus, chaque point permettant la construction des courbes d'étalonnage est issu de **10 à 30 spectres** (soit de 500 à 1500 plasmas, car chaque spectre est issu en moyenne de 50 plasmas).

[a] Courbe d'étalonnage pour le doublet du potassium (766,49 et 769,89 nm)

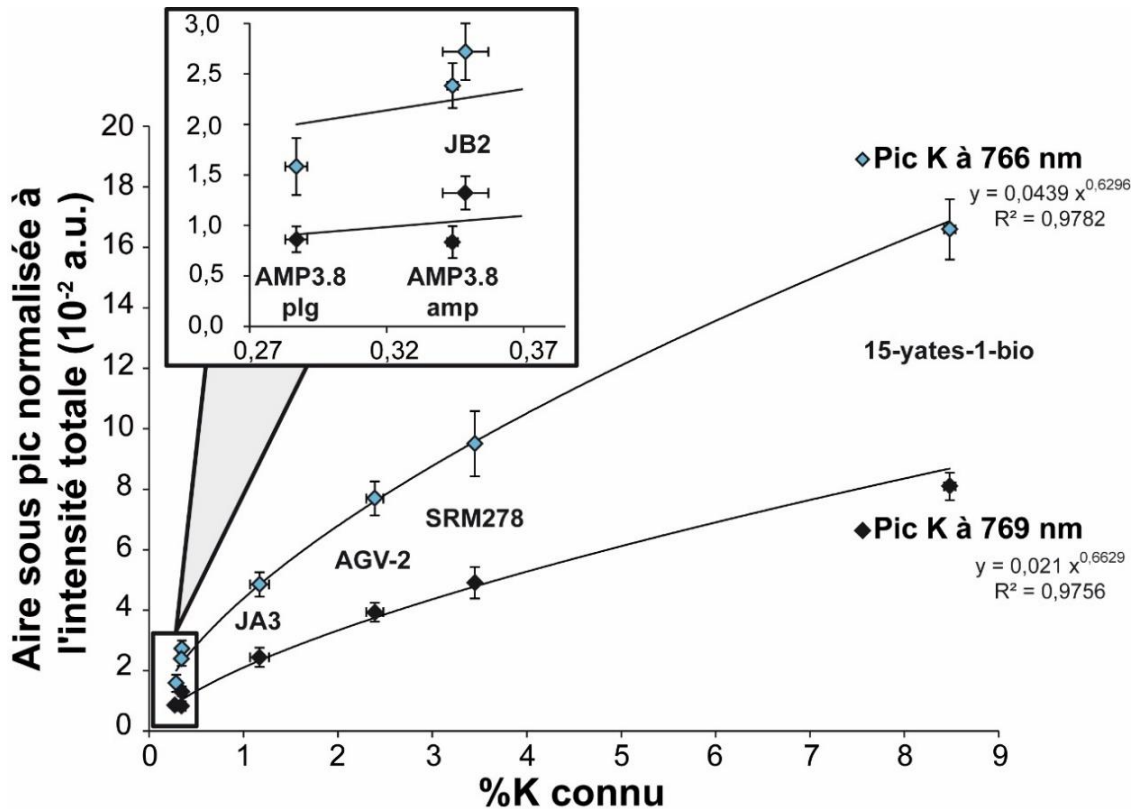


Figure III-33 : Courbes de calibration obtenues pour les deux raies majeures du potassium.

Pour limiter le plus possible les effets de matrice et la perturbation des données expérimentales (Eppler et al., 1996 ; Sallé et al., 2006), cette courbe a donc été tracée à partir de poudres basaltiques et andésitiques standard et d'échantillon massiques de référence : le plagioclase de AMP3.8 (0,29%K), l'amphibole d'AMP3.8 (0,34%K), JB2 (0,35%K), JA3 (1,17%K), AGV-2 (2,39%K), SRM278 (3,45%K) et 15-yates-1-bio (8,48%K).

Cela permet de définir une loi de puissance entre l'aire présente sous le pic à doser (obtenue à partir de la méthode des trapèzes), normalisée à l'intensité total du spectre (N_{766} et N_{770}), de l'échantillon et la concentration connue (C_K) de ce dernier.

$$N_{766} = 0,0439 \times C_K^{0,6296}, \text{ et} \quad \text{[III-C-4]}$$

$$N_{770} = 0,0210 \times C_K^{0,6629}. \quad \text{[III-C-5]}$$

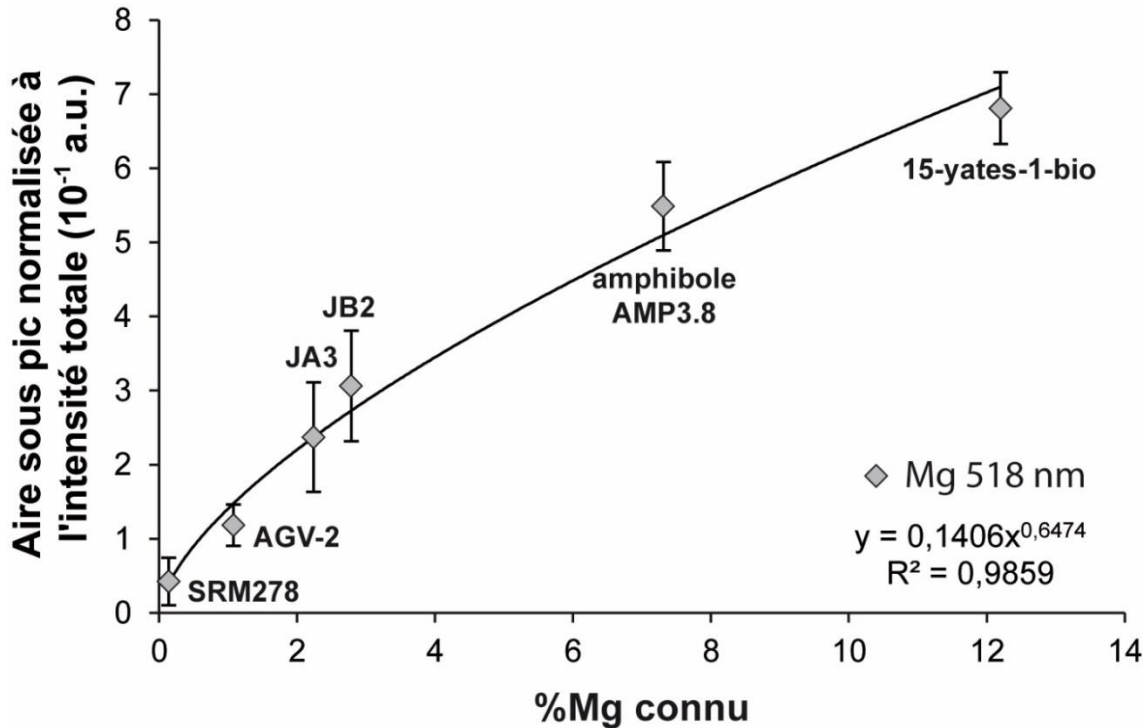
[b] Courbe d'étalonnage pour le pic du magnésium (518,51 nm)

Figure III-34 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure du magnésium.

Pour définir la droite de calibration du Mg, les poudres basaltiques et andésitiques standard, ainsi que des échantillons massiques de référence ont été utilisées : **SRM278** (0,14%Mg), **AGV-2** (1,08%Mg), **JA3** (2,24%Mg), **JB2** (2,79%Mg), **l'amphibole d'AMP3.8** (7,31%Mg) et **15-yates-1-bio** (12,20%Mg). Notons que le plagioclase d'AMP3.8 n'a pas été utilisé pour construire cette courbe car il ne présente pas de Mg dans sa composition chimique.

Cela permet de définir une **loi de puissance** entre **l'aire présente sous le pic à doser** (obtenue à partir de la méthode des trapèzes), **normalisée à l'intensité total du spectre** (N_{518}), de l'échantillon et **la concentration connue** (C_{Mg}) de ce dernier.

$$N_{518} = 0,1406 \times C_{Mg}^{0,6474} \quad \text{[III-C-6]}$$

[c] Courbe d'étalonnage pour le pic du sodium (589,16 nm)

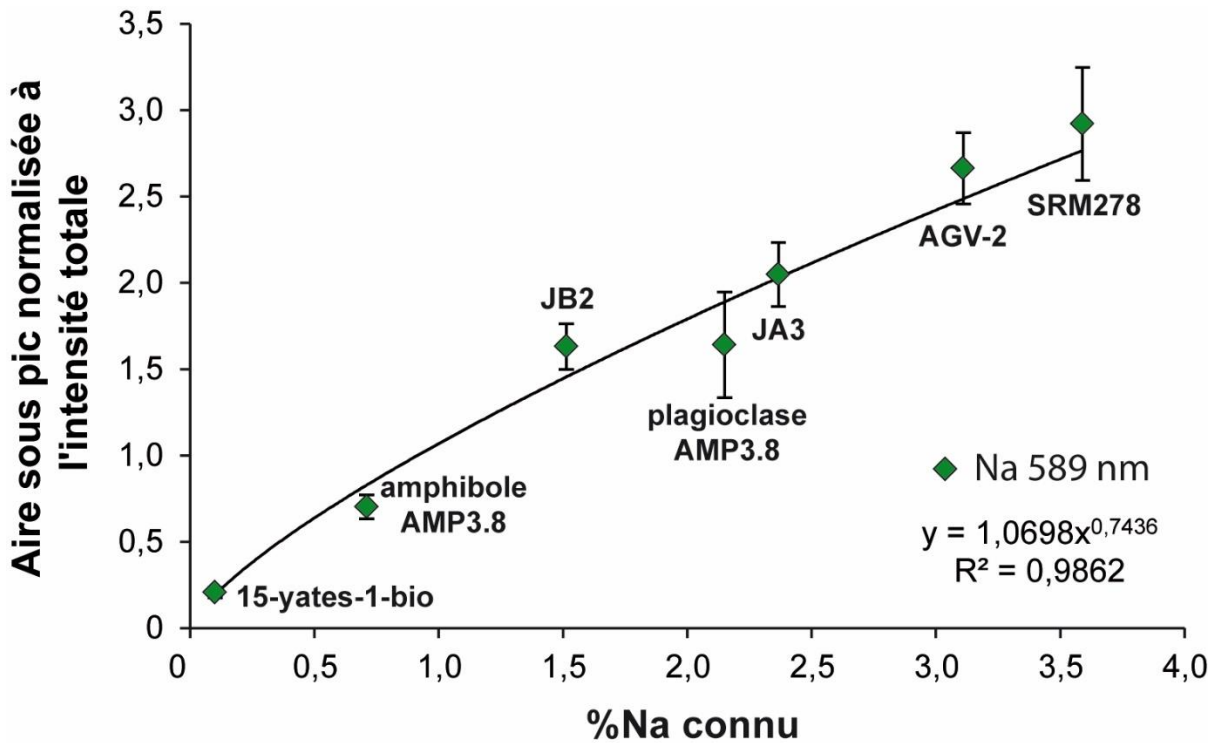


Figure III-35 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure du sodium.

Pour définir la droite de calibration du Na, les poudres basaltiques et andésitiques standard, ainsi que des échantillons massiques de référence ont été utilisées : **15-yates-1-bio** (0,10%Na), **l'amphibole d'AMP3.8** (0,71%Na), **JB2** (1,51%Na), **le plagioclase d'AMP3.8** (2,15%Na), **JA3** (2,37%Na), **AGV-2** (3,11%Na) et **SRM278** (3,59%Na).

Cela permet de définir une loi de puissance entre l'aire présente sous le pic à doser (obtenue à partir de la méthode des trapèzes), normalisée à l'intensité total du spectre (N_{589}), de l'échantillon et la concentration connue (C_{Na}) de ce dernier.

$$N_{589} = 1,0698 \times C_{Na}^{0,7436} \quad \text{[III-C-7]}$$

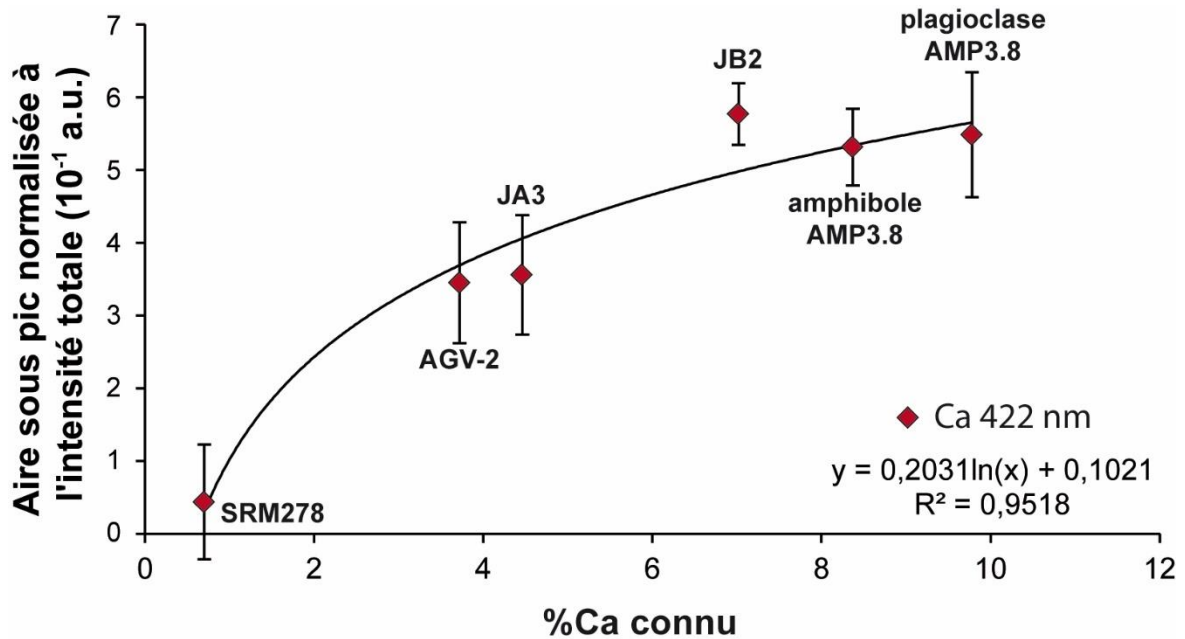
[d] Courbe d'étalonnage pour le pic du calcium (422,79 nm)

Figure III-36 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure du calcium.

Pour définir la droite de calibration du Ca, les poudres basaltiques et andésitiques standard, ainsi qu'un échantillon massique de référence ont été utilisées : **SRM278** (0,70% Ca), **AGV-2** (3,72% Ca), **JA3** (4,46% Ca), **JB2** (7,02% Ca), **l'amphibole d'AMP3.8** (8,37% Ca) et **le plagioclase d'AMP3.8** (9,78% Ca). Notons que l'échantillon de référence 15-yates-1-bio n'a pas été utilisé pour construire cette courbe car il ne présente pas de Ca dans sa composition chimique.

Cela permet de définir une **loi logarithmique** entre **l'aire présente sous le pic à doser** (obtenue à partir de la méthode des trapèzes), **normalisée à l'intensité total du spectre** (N_{423}), de l'échantillon et **la concentration connue** (C_{Ca}) de ce dernier.

$$N_{423} = 0,2031 \times \ln(C_{Ca}) + 0,1021 \quad \text{[III-C-8]}$$

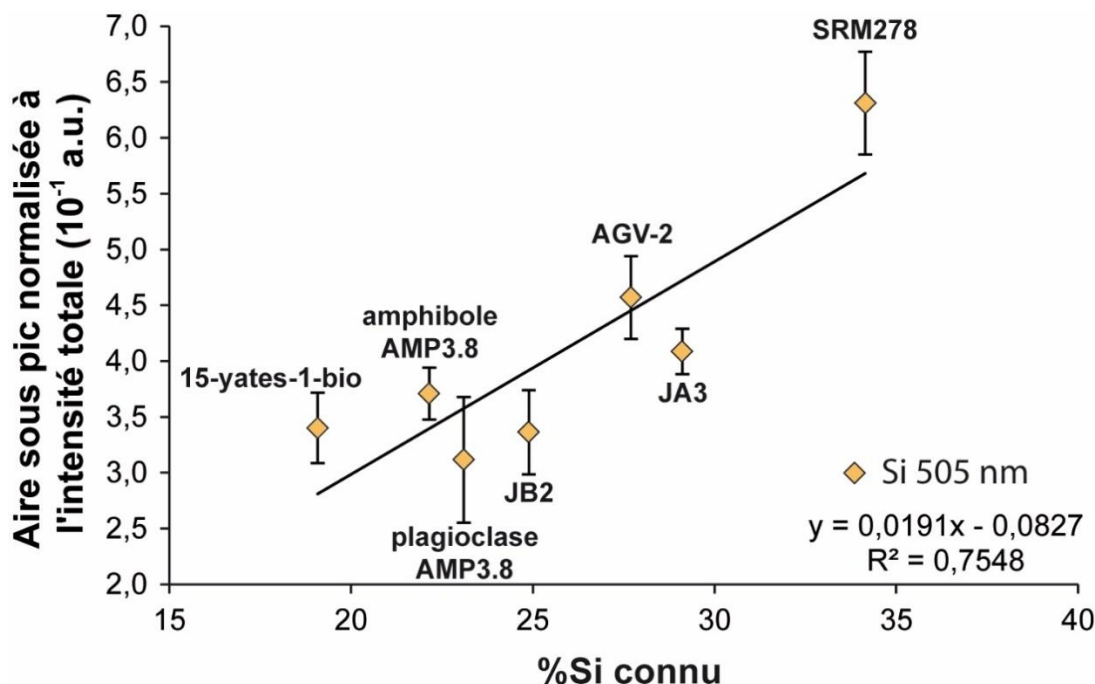
[e] Courbe d'étalonnage pour le pic du silicium (505,74 nm)

Figure III-37 : Droite de calibration obtenue pour la raie majeure du silicium.

Pour définir la droite de calibration du Si, les poudres basaltiques et andésitiques standard, ainsi que des échantillons massiques de référence ont été utilisées : **15-yates-1-bio** (19,08%Si), **l'amphibole d'AMP3.8** (22,15%Si), **le plagioclase d'AMP3.8** (23,10%Si), **JB2** (24,89%Si), **AGV-2** (27,70%Si), **JA3** (29,11%Si) et **SRM278** (34,15%Si).

Cela permet de définir une **régression linéaire** entre **l'aire présente sous le pic à doser** (obtenue à partir de la méthode des trapèzes), **normalisée à l'intensité total du spectre** (N_{506}), de l'échantillon et **la concentration connue** (C_{Si}) de ce dernier. Notons que les valeurs de Si sont plus dispersées que celles du Na ou du Mg par exemple. De ce fait, la régression n'est pas optimale mais elle permet de donner une bonne **approximation** de la concentration en Si lorsque celle-ci est supérieure à 20%.

$$N_{506} = 0,0191 \times C_{Si} - 0,0827$$

[III-C-9]

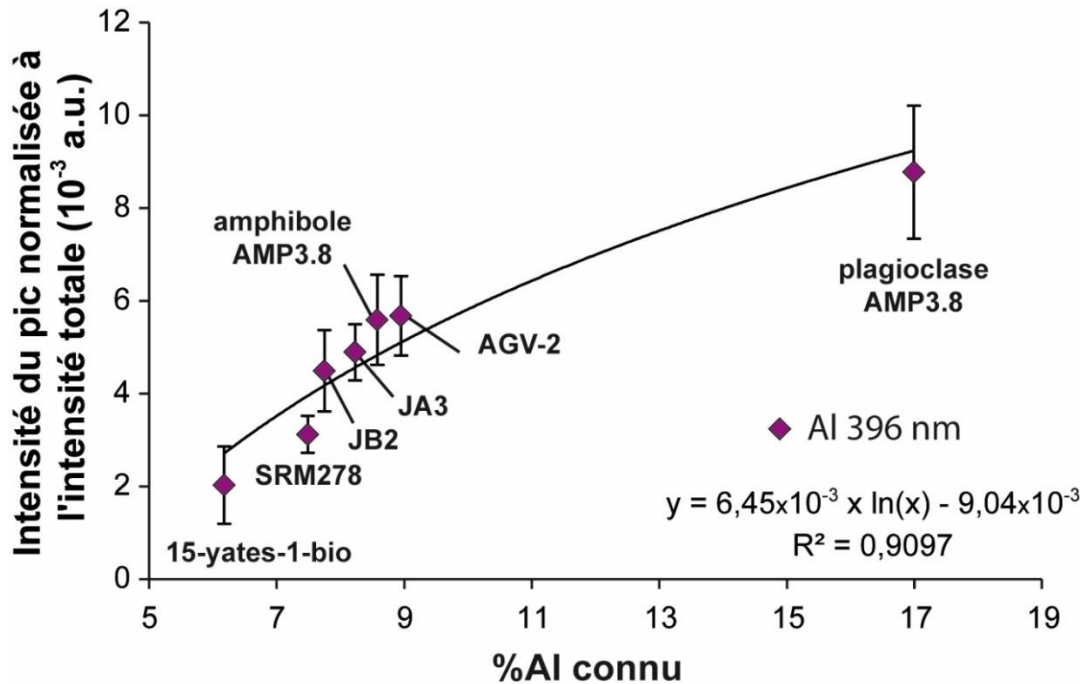
[f] Courbe d'étalonnage pour le pic de l'aluminium (396,21 nm)

Figure III-38 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure de l'aluminium.

Pour définir la droite de calibration du Al, les poudres basaltiques et andésitiques standard, ainsi que des échantillons massiques de référence ont été utilisées : **15-yates-1-bio** (6,18% Al), **SRM278** (7,49% Al), **JB2** (7,75% Al), **JA3** (8,23% Al), **l'amphibole d'AMP3.8** (8,58% Al), **AGV-2** (8,95% Al) et **le plagioclase d'AMP3.8** (16,99% Al).

Cela permet de définir une **loi logarithmique** entre **l'intensité maximum du pic à doser, normalisée à l'intensité total du spectre (N_{396})**, de l'échantillon et **la concentration connue (C_{Al})** de ce dernier.

$$N_{396} = 6,45 \times 10^{-3} \times \ln(C_{Al}) - 9,04 \times 10^{-3} \quad \text{[III-C-10]}$$

Notons que chaque élément se comporte différemment dans le plasma et certaines raies d'émission peuvent être plus ou moins auto-absorbées. Le fait que la courbe de calibration de l'Al soit plus précise lorsque l'intensité maximum du pic (et non l'aire sous pic) est normalisée à l'émission totale peut signifier une auto-absorption plus importante sur ce pic.

2.4.6. Bilan des calibrations

Il est important de remarquer que les courbes d'étalonnage ne sont pas des droites (mis à part la droite de calibration du Si). En effet, vers les hautes valeurs, la progression de ces courbes est de plus en plus faible (effet de saturation), ce qui peut être attribué à l'**auto-absorption** des raies d'émission des différents éléments (K, Mg, Na, Ca, et en particulier pour Al) pour les teneurs les plus élevées (*Cho et al., 2015*). Ce phénomène traduit le fait que le plasma n'est pas optiquement mince et qu'un photon émis au cœur du plasma peut parfois être réabsorbé avant d'avoir pu quitter le plasma. En effet, la configuration particulière du plasma produit par laser favorise ce phénomène : un cœur plus chaud et dense où les atomes sont majoritairement dans un état excité à opposer à une périphérie où ils sont préférentiellement dans une configuration correspondant à leur état fondamental (*Aguilera and Aragón, 2004*). Ce phénomène est naturellement lié à la concentration de l'élément et se traduit par le fait que l'étalonnage à partir d'une gamme étalon, au-delà d'une certaine concentration, ne sera plus linéaire, ce qui peut nuire à la justesse des mesures quantitatives, principalement pour les plus fortes concentrations (*Aragón et al., 2001*). La normalisation par l'émission totale du spectre a l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais a l'inconvénient de prendre en compte les raies les plus intenses et donc les plus auto-absorbées. Dans ces conditions, **la courbe de calibration est donc mieux définie pour les concentrations peu élevées.**

Les effets de matrice sont non négligeables avec la méthode choisie dans notre étude. Cela induit des pentes associées aux droites d'étalonnages différentes pour chacune des matrices. Les différentes stratégies pour réduire les effets de matrice sont donc réparties en trois groupes : utiliser des étalons de matrice correspondante (**ce qui oblige à prévoir une collection variée de matrice ; option prise pour notre travail**), réaliser un étalonnage interne (**difficile dans les roches car peu d'éléments présentent une composition assez**

constante pour être utilisée comme étalons internes) ou corriger en mesurant directement l'écart à la valeur produit afin d'établir une fonction de correction (**dans notre cas, nous n'avons pas assez d'échantillons présentant ces effets pour déterminer avec précision une fonction de correction**).

Pour caractériser quantitativement les données obtenues par ChemCam deux approches sont utilisées : 1) un **étalonnage univarié pour la quantification des éléments mineurs et traces** (*Payré et al., 2017*), qui utilise les standards embarqués avec le rover (ChemCam Calibration Target, CCCT) ; et 2) une **technique multivariée combinant les algorithmes de type PLS** (Partial Least Squares) **et ICA** (Independent Component Analysis) est utilisé afin de s'affranchir des effets de matrice (*Clegg et al., 2017*). La technique PLS est une méthode statistique qui permet d'obtenir aussi bien la composition d'une cible inconnue en fractions atomiques qu'en poids d'oxydes. Pour cela, cette technique compare le spectre inconnu à un modèle linéaire multivarié, contenant les spectres de calibration et leurs compositions, qui correspondent à la base de données spectrale. Il est possible de sélectionner l'intégralité de la base de données, ou seulement la partie la plus significative pour créer le modèle de prédiction. Le logiciel choisit le nombre de composantes nécessaires pour obtenir les prédictions élémentaires avec l'écart-type minimum sur l'erreur de prédiction, comme calculé à partir de la base de données. Cependant, cette méthode est très dépendante de ce que contient la base de données à laquelle on compare le spectre inconnu. Ainsi, il est possible d'observer un décalage important entre les analyses de laboratoire, qui définissent la base de données, et les conditions réelles sur Mars (*Fabre et al., 2014*). La technique de l'ICA permet de discriminer différents types de roches, telles que les basaltes et les grès. En effet, c'est une méthode de séparation de sources aveugle. Cet algorithme permet de déterminer un certain nombre de composantes indépendantes représentatives d'un ou de plusieurs éléments

chimiques. Les spectres mesurés sont plus ou moins bien corrélés avec les composantes, ce qui permet alors de distinguer les spectres entre eux et donc de construire des groupes différents. Si les spectres utilisés sont des spectres de référence, alors les différents groupes ainsi créés sont bien identifiés. Afin de classer un spectre inconnu, la distance entre celui-ci et les différents groupes de roches est calculée. Le spectre est alors assigné au groupe le plus proche et le type de roche auquel il appartient peut être déterminé (Clegg *et al.*, 2017; Cousin, 2012).

Dans notre cas, seul un étalonnage univarié est réalisé. Lorsque des effets de matrice sont détectables, les données sont **écartées** afin de ne pas avoir de biais sur le résultat. En règle générale, les valeurs LIBS montrant une **déviatiion standard de plus de 30%** sur l'ensemble des spectres acquis durant l'ablation ne sont pas sélectionnées. Cela peut traduire soit des **effets de matrice**, d'**auto-absorption** ou bien une ablation de **phases mixtes**. Seules **10 à 15%** des données ont ainsi été rejetées au cours de ce travail.

2.5. Résultats obtenus

2.5.1. Tests de précision et de justesse

La **justesse** et la **précision** de la mesure LIBS, définie à partir des **courbes d'étalonnage**, sont des critères analytiques clés pour vérifier la **capacité de la LIBS pour notre application**. En effet, réaliser une **analyse quantitative utile** est un des principaux enjeux de la technique LIBS en raison des nombreux problèmes d'**inhomogénéité** des échantillons et des **effets de matrice** évoqués plus haut.

La précision des mesures est **caractérisée par la RSD** (Relative Standard Deviation) qui peut être exprimée en % et calculée sur un ensemble de mesures successives du même échantillon :

$$\%_{RSD} = \frac{\text{ecart-type}}{\text{moyenne}} \times 100 \quad \text{[III-C-11]}$$

La justesse de la méthode est évaluée grâce au biais (RMSE en anglais pour « root-mean-square deviation »). Ce paramètre représente l'**écart entre la valeur mesurée par la méthode LIBS et la valeur connue donnée pour l'échantillon, dite « vraie »**. La valeur vraie dans notre cas est la valeur certifiée par l'AIST, l'USGS et ce travail. Le biais relatif B est déterminé grâce au calcul de la différence entre la moyenne des mesures de concentration de l'échantillon test x, obtenue dans des conditions de répétabilité, et la concentration de référence x₀, le tout divisé par cette même concentration de référence :

$$\%B = \left| \frac{(x - x_0)}{x_0} \right| \times 100 \quad \text{[III-C-12]}$$

Afin d'évaluer la précision et la justesse du dosage des éléments majeurs (K, Na, Mg, Ca, Al et Si) **des analyses répétées** ont été réalisées. Pour ce faire, **6 échantillons** standards et de référence (SRM278, JA3, AGV-2, le plagioclase de TL18, le plagioclase d'AMP3.8 et l'amphibole d'AMP3.8) ont été utilisés.

Au minimum, 4 ablations distinctes ont été réalisées sur chaque échantillon lors de campagnes de mesures réparties sur un période de 7 semaines (du 15 mai au 28 juin 2017). Les conditions expérimentales sont celles définies lors de la construction des courbes d'étalonnage, à savoir un délai d'ablation **inférieur à 15 secondes**, une puissance laser à **200 mW**, un **vide secondaire** dans la chambre d'ablation (10⁻⁸ mbar) et une focalisation à **-0,25 mm** sous la surface de l'échantillon (il a été démontré que le signal est plus important en focalisant dans l'échantillon ; *Aguilera et al., 1998 ; Novotný et al., 2007*).

Chaque spectre obtenu est la **moyenne de 10 spectres** (soit la moyenne de 500 plasmas) afin de réduire la fluctuation du S/B. La **normalisation** (détaillée dans la partie **Normalisation des spectres**) et l'**étalonnage** (détaillée dans la partie **Construction des**

courbes de calibration), selon l'élément à doser, sont strictement les mêmes pour chaque échantillon analysé durant cette étude de répétabilité.

Dans le but de s'affranchir des effets de matrice, de confinement, d'hétérogénéité de l'échantillon, seul **le premier spectre** obtenu durant l'analyse est utilisé pour définir la précision et la justesse des mesures. Autrement dit, seules les **5 premières secondes** sont considérées. Notons cependant qu'il y a peu de différence entre les spectres obtenus sur 15 secondes d'ablation mais cela permet de simplifier l'interprétation et le calcul d'incertitude.

Tableau III-11 : Biais relatif (%B) et déviation standard résultant de l'étude de répétabilité sur 7 semaines pour les échantillons SRM278, JA3, AGV-2, TL18 (plagioclase) et AMP3.8 (plagioclase et amphibole). Les concentrations vraies de chaque élément majeur constituant les échantillons sont reportées dans la colonne %connu et les résultats obtenus par la LIBS sont dans la colonne %LIBS. Les résultats supérieurs à 25% sont notés en gras orangé.

Nombre d'analyse	SRM278				JA3				AGV-2			
	6				4				6			
Élément (pic en nm)	%connu	%LIBS	%B	RSD	%connu	%LIBS	%B	RSD	%connu	%LIBS	%B	RSD
K (766,49 nm)	3,45	4,09	18,7	8,4	1,17	1,07	8,9	16,8	2,39	2,48	3,8	9,4
K (769,89 nm)	3,45	4,23	22,7	6,1	1,17	1,17	0,2	12,8	2,39	2,44	2,2	10,0
Mg (518,51 nm)	-	-	-	-	2,24	2,12	5,5	28,6	1,08	1,25	16,1	10,2
Na (589,19 nm)	3,59	4,37	21,8	8,6	2,37	2,13	10,0	15,5	3,11	3,39	9,0	7,2
Ca (422,79 nm)	0,70	0,74	6,3	33,8	4,46	3,42	23,3	7,9	3,72	3,29	11,4	11,1
Si (505,74 nm)	34,15	34,54	3,7	3,8	29,11	26,99	7,3	4,9	27,70	28,71	3,7	2,3
Al (396,21 nm)	7,49	6,96	5,5	8,7	8,23	7,64	6,8	10,5	8,95	9,72	8,6	5,9

Nombre d'analyse	TL18 plagioclase				AMP3.8 plagioclase				AMP3.8 amphibole			
	4				3				4			
Élément (pic en nm)	%connu	%LIBS	%B	RSD	%connu	%LIBS	%B	RSD	%connu	%LIBS	%B	RSD
K (766,49 nm)	0,35	0,27	22,6	16,6	0,29	0,27	4,5	15,3	0,35	0,37	5,7	11,6
K (769,89 nm)	0,35	0,39	12,3	11,6	0,29	0,34	18,9	23,3	0,35	0,32	7,8	21,4
Mg (518,51 nm)	-	-	-	-	-	-	-	-	7,30	7,06	3,3	14,0
Na (589,16 nm)	3,80	3,12	17,9	27,3	2,40	1,71	28,8	15,9	0,70	0,49	29,4	17,0
Ca (422,79 nm)	6,90	5,45	21,0	27,0	10,50	7,93	24,5	27,2	8,50	7,36	13,7	28,6
Si (505,74 nm)	22,30	21,55	3,4	3,2	23,50	22,70	3,4	5,4	22,50	23,42	4,1	7,5
Al (396,21 nm)	15,00	10,73	28,5	13,6	16,50	16,76	0,9	32,0	8,60	8,24	4,2	16,4

Les résultats reportés dans le *Tableau III-11* permettent de définir une précision moyenne des mesures LIBS **entre 2,3 à 33,8 %** selon l'élément, pour une justesse relative de **0,2 à 29,4%**. Plus précisément, ces résultats montrent que les courbes d'étalonnage pour le doublet du K (*Figure III-33*) permettent d'obtenir une précision comprise entre 6 et 23% couplée à une justesse relative de 0,2 à 23%.

Les résultats montrent également que la quantification du Si est optimale avec une précision et un biais inférieurs à 10%. Les données obtenues pour l'aluminium montrent une dispersion plus importante avec les teneurs élevées, ce qui peut être causé par l'effet d'auto-absorption (mis en évidence par la courbe de calibration). Il en est de même pour les résultats obtenus pour le calcium. En ce qui concerne le Mg et le Na, les résultats sont un peu plus discordants mais présentent une précision et une justesse relative meilleures que 30%.

Mis à part le potassium, dont la précision doit être optimale pour les mesures de datation, les autres éléments sont simplement estimés pour permettre de définir quelle phase minérale est ablaté. Ainsi, **une RSD et un biais inférieurs à 30%** sont suffisants pour effectuer des analyses semi-quantitatives.

2.5.2. Limites de détection et de quantification

La **limite de détection** (limit of detection : LOD) est estimée, avec un niveau de confiance de 95% (soit 2σ), selon la définition de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC ; *McNaught et al., 1997*) d'après laquelle la courbe du signal en fonction de la concentration est **considérée comme une droite** dans la partie linéaire des basses concentrations soit : $y = ax + b$. Pour cela, nous avons retiré la valeur de 15-yates-1-bio, affectée par l'effet d'auto-absorption. Dans ce cas la LOD est estimée par l'équation :

$$\text{LOD} = \frac{2 \times t \times sb}{a} \quad \text{[III-C-13]}$$

Où sb représente l'écart-type obtenu pour l'ordonnée à l'origine de la droite d'étalonnage, a est la pente de la droite d'étalonnage et t est le coefficient de Student proche de 1 (coefficient tabulé, qui dépend du nombre de points moyenné et du niveau de confiance, c'est-à-dire de l'écart type σ). La **limite de quantification** (limit of quantification : LOQ), aussi proposée par l'IUPAC, est la concentration au-delà de laquelle l'écart type relatif de la mesure est significativement différent de la LOD. En d'autres termes, elle représente la valeur de concentration **en dessous de laquelle l'incertitude de prédiction à 95% (soit pour 2σ) est supérieure à 30%**. Elle correspond en général à **3 fois la LOD**. En dessous de la LOD, on peut considérer que l'élément ciblé est **absent de la matrice**. Entre la LOD et la LOQ, l'élément est bien **présent** dans la matrice mais **ne peut pas être quantifié avec exactitude** (analyse qualitative). Enfin, au-dessus de la LOQ, la concentration de l'élément est **quantifiable**. La détermination des limites de détection et de quantification à partir de cette technique a l'intérêt de **prendre en compte l'incertitude de la régression, définie par nombre d'étalons utilisés et de leur concentration**.

Sur ce modèle, le *Tableau III-12* présente les LOD et LOQ déterminées pour les éléments majeurs considérés dans cette étude avec un **niveau de confiance de 68,3%** (soit à 1σ), ce qui permet de comparer ces valeurs aux données obtenues par notre application **définies également à 1σ** .

Tableau III-12 : Limites de détection et de quantification définies à partir des courbes d'étalonnage (niveau de confiance $1\sigma = 68,3\%$).

Elément	K (766)	K (769)	Na (589)	Mg (518)	Ca (422)	Al (396)	Si (505)
LOD (%)	0,11	0,11	0,14	0,45	0,29	0,97	6,13
LOQ (%)	0,33	0,33	0,42	1,33	0,87	2,91	18,41

Dans le cas du potassium, la LOD est de **0,11%** et la LOQ est égale à **0,33%** pour la raie à 766,49 nm et pour la raie à 769,89 nm on obtient une LOD de **0,11%** avec une LOQ de **0,33%**. Ces limites sont fortement contraintes par la courbe d'étalonnage, en particulier par les échantillons permettant sa définition (teneur en K jamais < 0,2%). Ainsi, pour améliorer ces limites, un **étalonnage pour les très faibles teneurs doit être réalisé**.

2.6. Bilan

Toutes les études réalisées en exploitant la LIBS démontrent son utilité pour les analyses *in-situ*, en particulier :

- **Analyses multi-élémentaires**, donnant des informations essentielles pour la détermination de la phase minérale ablatée ;
- **Rapidité des analyses**, permettant d'obtenir un grand nombre de données nécessaire pour une détermination quantitative significative ;
- **Sans préparation d'échantillon**, seul une surface plane est requis afin d'optimiser l'ablation laser, cela permet un gain de temps et une facilité dans l'application de la technique considérable ;
- **Peu couteux et aisée de mise en œuvre** (par rapport aux systèmes de type ICP-MS ou ICP-OES) ;
- **Compacte** : un système d'analyse par LIBS associe un laser et un spectromètre ; Chacun de ces deux éléments existe aujourd'hui sous forme très compacte, permettant de mettre au point des systèmes portables et d'envisager des mesures *in situ*.

La partie LIBS demeure cependant un des points les plus critiques de notre technique. En effet, beaucoup de paramètres entrent en jeu pour obtenir une acquisition juste et reproductible. De plus, des contraintes majeures, telles qu'une limite de détection haute et une

reproductibilité des mesures mauvaise, sont difficilement compensables (variations de l'énergie laser, de l'homogénéité de la cible et de la sensibilité du signal aux effets de matrice).

Lors de ces travaux de thèse, nous avons cherché à développer un protocole d'optimisation du système pour l'analyse quantitative du **potassium**. Chaque paramètre a été testé et fixé afin de minimiser la variation des résultats (laser, pression, focalisation, acquisition, traitement et normalisation des données, etc.) tout en prenant en compte les besoins spécifiques pour notre application. Par exemple, les analyses doivent être réalisées sous vide secondaire pour optimiser la mesure de l'argon. Ainsi, les analyses se déroulent sous **vide secondaire**, avec une distance de focalisation de **200 mm**, une puissance laser stabilisée à **200 ± 10 mW**, chaque spectre est issu de la moyenne de **50 plasmas**, une normalisation de l'aire de chaque pic élémentaire est réalisée par l'intégration de **l'émission totale du spectre**. Par la suite la détermination quantitative du potassium est réalisée à partir d'une courbe d'étalonnage permettant d'obtenir des limites de détermination à **0,11%** et de quantification à **0,33%** fortement contraints par les échantillons étalons.

Le **Tableau III-13** présente les caractéristiques des spectromètres optiques utilisés dans les différentes études développant actuellement une application LIBS dédiée à la surface de Mars. Le type de normalisation appliqué et les paramètres spécifiques à la détermination du potassium sont également reportés dans le tableau. Toutes ces études montrent des différences sur la définition du potassium qui dépendent fortement des **échantillons analysés**, de leur **teneur en potassium** et des **paramètres instrumentaux**.

La comparaison entre les différentes études (**Tableau III-13**) montre que, malgré les améliorations apportées durant ce travail, il est nécessaire de chercher à progresser encore, en

particulier au niveau de la **normalisation** afin de quantifier avec précision les valeurs **inférieures à 0,2%**. Dans ce cas, il nous est indispensable d'étendre notre collection de référence aux teneurs en potassium inférieures à 0,2%.

Notons que le calcul d'incertitude réalisé durant ce travail est plutôt **conservatif** et détermine la **limite maximale** pouvant être appliquée aux résultats. En effet, la précision et la justesse des données obtenues à partir de cette normalisation sont en règle générale **bien meilleures que 20%**.

Tableau III-13 : Comparaison des paramètres du spectromètre optique, des choix instrumentaux et des limites de détection du potassium utilisés par les différentes études développant le LIBS pour une étude martienne. ChemCam est la référence martienne étant donné qu'il fonctionne actuellement à la surface de Mars ([Clegg et al., 2017](#); [Maurice et al., 2012](#)), le Projet USA correspond à l'équipe de Stipe ([Stipe et al., 2012](#)), le Projet Japon correspond à l'équipe de Cho ([Cho et al., 2017](#)), le Projet NASA correspond à l'équipe de Cohen ([Cohen et al., 2014a](#)) et enfin le Projet Mexico correspond à l'équipe de Solé ([Solé, 2014](#)).

	ChemCam	Cette étude	Projet USA	Projet Japon	Projet NASA	Projet Mexico
Modèle	Ocean Optics HR2000	Ocean Optics HR2000+	CS model SE200	Ocean Photonics HR2000+	Ocean Optics HR2000+	Ocean Optics HR4000
Axe de la fibre optique	Télescope	Latéral	50°	Latéral	Vertical	Vertical
Délai d'acquisition	non	non	1,5 µs	non	-	2 µs
Temps d'intégration (ms)	5 à 65000	500	0,5	1	-	500 à 1200
Gamme spectrale (nm)	240-340 380-470 480-950	390-840	190-1100	760-780	725-820	350-900
Résolution (nm)	0,049 0,043 0,19	0,23	0,45	0,45	0,1	-
Type de normalisation	PLS et Raie d'Oxygène (777 nm)	Emission totale	Aire du doublet K	Raie d'O (777 nm)	Irradiance totale	-
Raie de K choisie (nm)	766,7	766,4 769,9	766,4 769,9	769,9	766,4	766,4 769,9
Incertainitude sur K (%)	1-10	5-20	~10	20 à 40	10	~5%
Limite de détection K	0,4%	0,1%	471 ppm	300 ppm	0,1%	500 ppm
Limite de quantification K	1,2%	0,3%	920 ppm	800 ppm	0,3%	-

C.3. Principe et calibration du QMS

3.1. Principe

Le spectromètre de masse quadripolaire est un appareil **adapté à la spatialisation par sa structure compacte et robuste**, comme le montrent de nombreuses missions (par exemple, l'instrument SAM qui constitue une partie du rover Curiosity, [Mahaffy et al., 2012](#)). Le QMS est un instrument capable **d'identifier** et de **quantifier** l'abondance des différents atomes constituant le mélange de gaz analysé. Ces atomes sont ionisés et accélérés vers un champ électrostatique qui varie au cours du temps. Cette variation permet de sélectionner les ions en fonction de leur rapport masse/charge (m/z) et de les diriger vers le détecteur ([Figure III-39](#)). Cela permet une **mesure isotopique** des gaz présents.

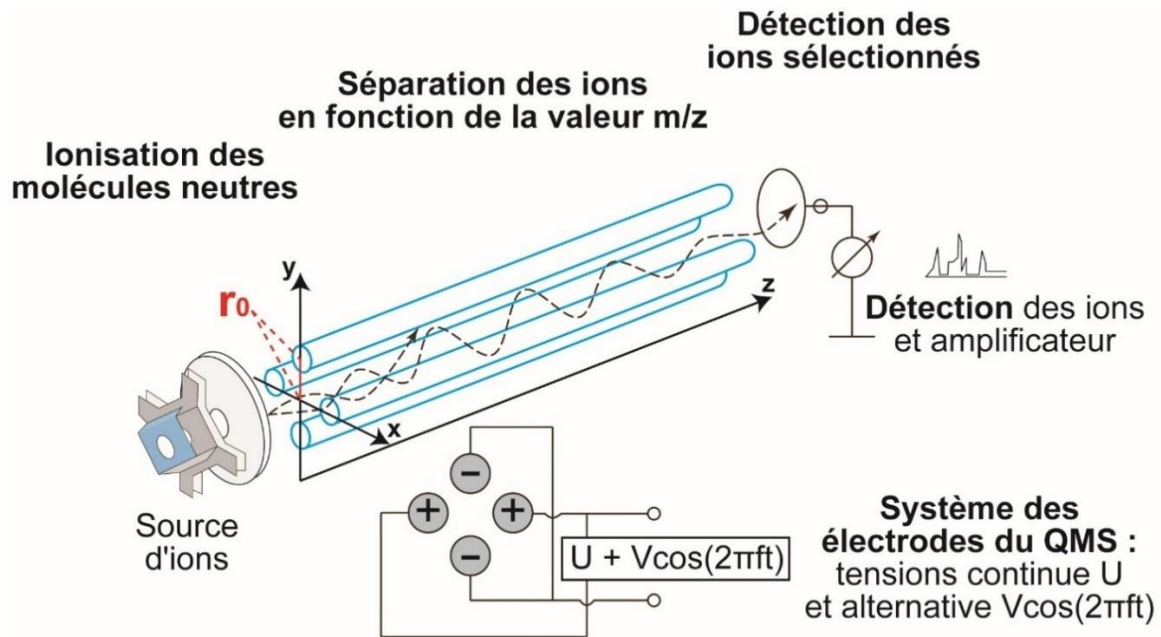


Figure III-39 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire.

Pour cela le QMS est constitué de **quatre barreaux métalliques** parallèles de section cylindrique. Les électrodes opposées à une distance notée $2r_0$ sont reliées entre elles 2 à 2 et soumises à un même potentiel U continu, positif pour les unes négatif pour les autres ([Figure III-39](#)). On surajoute à ce potentiel une tension alternative V de haute fréquence que l'on peut

faire varier. Les électrodes sont aussi portées 2 à 2 à des potentiels de même valeur, mais opposés. Ce potentiel Φ_0 est donc composé de la combinaison de tensions continue (U) et alternative (V) de haute fréquence f tel que :

$$\Phi_0 = U - V \times \cos(2\pi ft) \quad \text{[III-C-14]}$$

Un champ électrostatique quadripolaire est ainsi créé dans la zone entre les quatre électrodes et un point de coordonnées (x, y, z) situé dans ce champ sera soumis au potentiel :

$$\Phi = \Phi_0 \times \frac{x^2 - y^2}{r_0^2} \quad \text{[III-C-15]}$$

Les ions formés dans la source ionisante (*Figure III-39*) entrent dans l'analyseur et subissent l'effet de ce champ quadripolaire. Leur trajectoire oscillante obéit aux équations de Mathieu (détaillées dans les travaux de *March, 1997*). Ainsi, pour U et V fixées, seuls les ions d'une valeur m/z donnée auront une trajectoire stable jusqu'au détecteur et seront collectés : un ion positif, pour une m/z donnée, entre dans le quadrupôle avec une certaine énergie cinétique dans la direction z, il est attiré par l'électrode portée un potentiel négatif mais avant de toucher l'électrode, celle-ci change de signe à temps et l'ion est envoyé vers la barre adjacente qui à son tour porte un potentiel négatif, ce qui donne au faisceau d'ion une trajectoire hélicoïdale ; le changement est réglé de telle manière que l'amplitude du mouvement des ions suivant l'axe x ou y ne doit pas dépasser r_0 , si le changement n'est pas bien réglé, l'ion touche l'électrode et se décharge. Ce principe de fonctionnement est décrit par *Paul and Steinwedel (1953)*. Pour chaque valeur de m/z une zone de stabilité différente peut être définie. Pour laisser passer les faisceaux d'ions séparément, les uns après les autres et ainsi enregistrer un spectre, Il faut que les valeurs U et V soient modifiées successivement, de telle sorte que le faisceau d'un type d'ion donné présente une trajectoire stable pour une valeur Φ_0 donnée. On balaye pour cela toutes les valeurs successivement (*Figure III-40*).

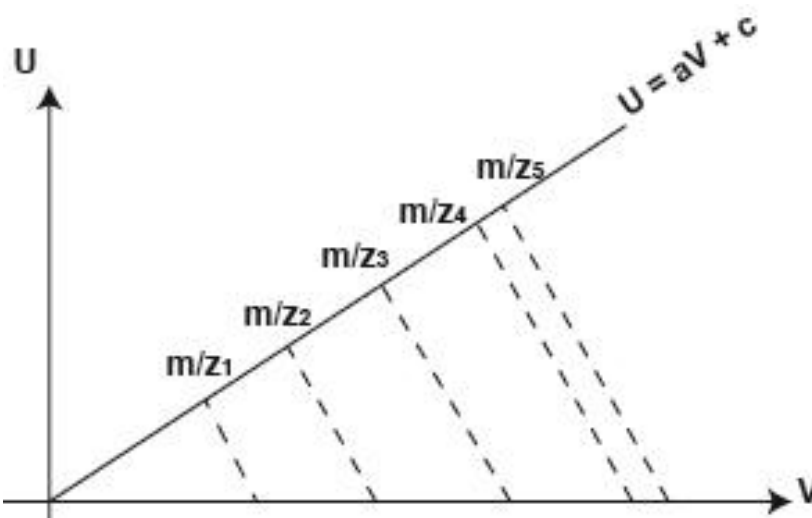


Figure III-40 : Diagramme de stabilité des ions ayant un rapport m/z différents.

Néanmoins, avant de pouvoir envoyer sur Mars ce type d'instrument, pour réaliser des datations absolues, il est important de le calibrer et donc de déterminer la relation entre l'intensité mesurée par les détecteurs et le nombre d'atomes présents dans l'appareil. L'ablation laser permet de libérer une quantité d' ^{40}Ar bien précise mais extrêmement faible ce qui influe directement sur l'incertitude de la mesure du ^{40}Ar . Afin de minimiser cette incertitude et d'obtenir des données exploitables, nous devons estimer les limites de l'appareil et définir les paramètres d'ablation optimale (puissance laser et temps d'ablation). Pour ce faire, les échantillons de référence, dont la teneur en ^{40}Ar par gramme est bien connue, sont analysés pour définir la linéarité, la reproductibilité, l'exactitude de notre mesure et pour convertir l'intensité obtenue en nombre d'atomes et ainsi qualifier le QMS.

3.2. Conditions instrumentales pour cette étude

La partie de notre appareillage consacré à la spectrométrie de masse quadripolaire se compose de 4 secteurs : 1) la **ligne ultravide** consacrée au transfert et à la purification de l'argon ; 2) le **spectromètre de masse** ; 3) un **système d'amplification** et de **mesure du signal collecté** et 4) la **calibration** du signal du QMS.

- **Ligne sous ultravide**

Le quadrupôle permet de quantifier la composition gazeuse présente dans la ligne. Afin d'obtenir une acquisition optimale, la ligne est **maintenue sous ultravide**, ce qui permet l'extraction, la purification, la calibration et la mesure isotopique de l'argon libéré lors de l'ablation de l'échantillon limitant à un très bas niveau la contamination par la résiduelle de la ligne et les autres gaz. La ligne est pompée avec une pompe turbo-moléculaire pour établir un vide secondaire, de l'ordre de 10^{-8} mbar. Lors de l'acquisition des gaz libérés par l'ablation, la pompe est isolée et trois getters vont permettre non seulement de maintenir un vide optimal dans la ligne, mais aussi de purifier les gaz actifs (alliage d'aluminium et de zirconium porté à -400°C par le rayonnement d'un filament chauffé par effet joule). Le premier est placé sur la **ligne de purification** (*Figure III-18-4*), le second se situe au niveau de la **partie calibration du QMS** (*Figure III-18-8 et 9*) et le dernier est **directement positionné dans l'enceinte du QMS** afin de purifier en permanence l'argon mesuré (*Figure III-18-5*).

Malgré la présence de ces getters, la résiduelle de gaz dans la ligne demeure sensible, avec en majorité de **H, He, O, H₂O, N₂, O₂, Ar et CO₂** (*Figure III-41*), qui peut influencer le signal. Ces molécules proviennent en majorité de la désorption au cours du temps des composants de la ligne, mais surtout ceux du QMS (la source, sa structure métallique mais aussi ses isolants). En effet, lorsqu'un ion présente une trajectoire instable, il est dévié et se décharge sur les parois du QMS, ce qui laisse une signature spectrale dans le QMS. Cet argon peut être évacué facilement par pompage (*Figure III-41*). Néanmoins, cette désorption joue un rôle lors des analyses, qui nécessite que le QMS soit isolé durant plusieurs minutes. La description et la correction de ce phénomène de désorption sont détaillées dans la partie **Evolution du signal lorsque le QMS est en mode statique**.

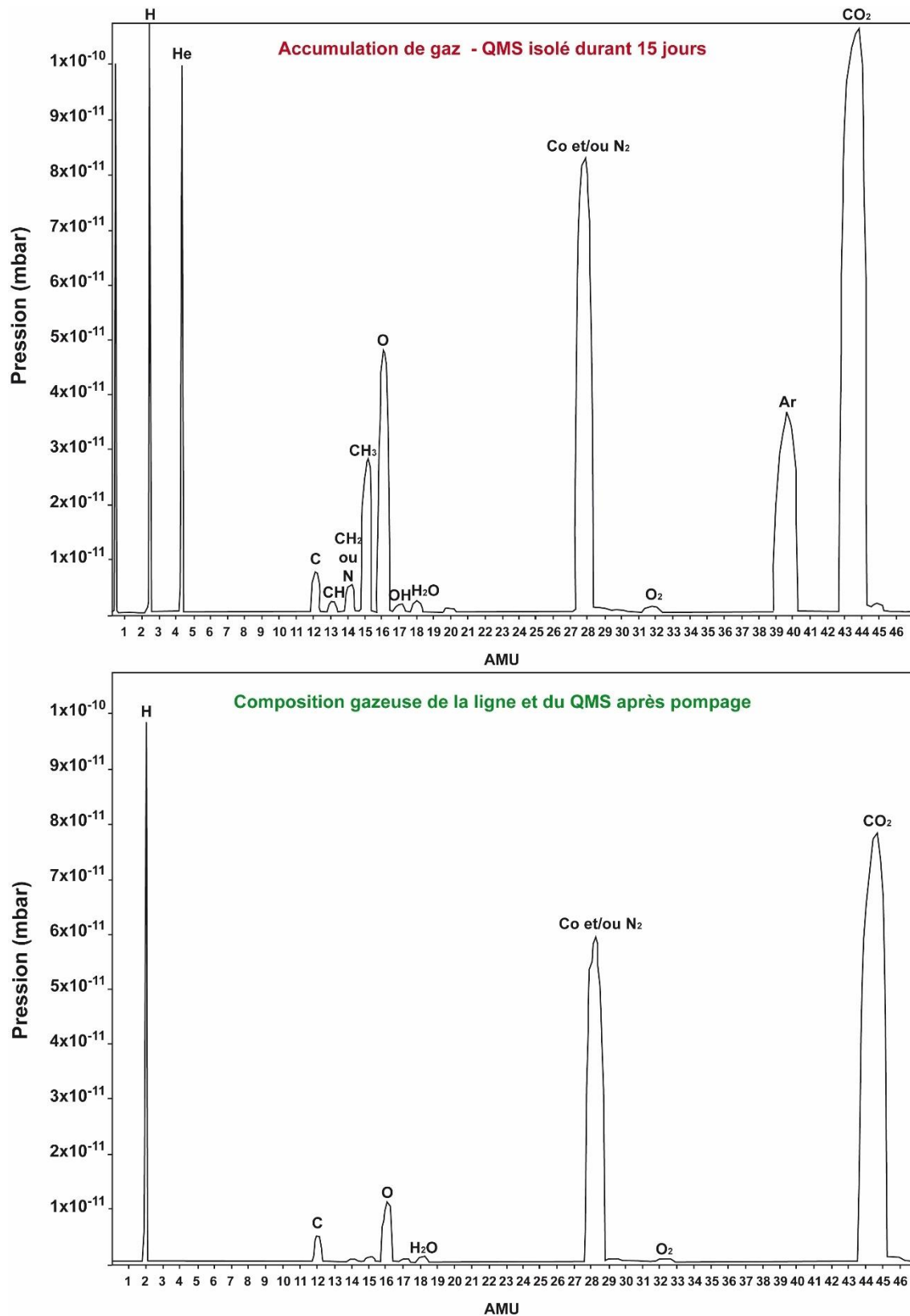


Figure III-41 : Signal spectral de la composition gazeuse présente dans le QMS obtenue par QuadUSB (logiciel d'origine du QMS). Le premier spectre montre la composition et la pression de chaque élément composant le gaz présent dans le QMS après 15 jours d'isolement. Le second spectre montre la composition gazeuse dans le QMS après le pompage de quelques minutes par pompe turbo-moléculaire.

- **Spectromètre de masse quadripolaire et ses détecteurs**

Le spectromètre utilisé a été développé à partir d'un **SXP Elite System** produit par VG Micromass (racheté par Fisions Instruments en 1994) et utilisé lors des travaux de *Rouchon et al. (2008)* et *Devismes et al. (2016)*. Le volume du quadrupôle a été estimé lors du travail réalisé par *Rouchon et al. (2008)* à environ 1 L.

Le générateur de radiofréquence a été ajusté afin de mesurer les gammes de m/z allant de **1 à 50 unités de masse atomique (amu)**. La résolution au niveau de la masse 40 est de $m/\Delta m = 400$. Le QMS est composé d'une source d'ions par bombardement électronique (EI) constituée d'un **filament en Ir-Th**. Les ions ainsi créés sont ensuite accélérés et orientés vers l'analyseur par un extracteur d'ions. L'analyseur (**VG AN-9N**) présente une longueur de 262 mm et une largeur de 56 mm, il est composé de 4 électrodes cylindriques en molybdène de 12 mm de diamètre (filtreur de masse quadripolaire). La tension appliquée aux électrodes, qui contrôle la valeur m/z analysée, se trouve dans la gamme **0-10 V**. Les conditions de la source du QMS sont contrôlées par l'électronique d'origine VG-SXP-Elite. La production d'électrons est contrainte par le **courant d'émission des électrons égal à 0,3 mA**. L'efficacité d'ionisation de l'argon dépend de la **tension d'accélération** des électrons réglée à **47 V**, ce qui évite les effets de double ionisation (*Rouchon et al., 2008*).

La collection des ions se fait soit sur **coupe de faraday** ou sur **multiplicateur d'électrons (SEM)** placés dans l'axe du filtre, à sa sortie. La **haute tension appliquée au SEM** est délivrée par un générateur Brandenburg 477HV, porté à **1300 V** ; ce générateur engendre une précision meilleure que 15 ppm sur les mesures (*Rouchon et al., 2008*). Concernant nos mesures de l'argon extrait par les ablations, le nombre d'atomes d'argon collectés est très faible et impose **une détection systématique par le SEM**.

- **Amplification et mesure du signal collecté**

Tout d'abord les paramètres d'acquisition sont réglés à partir du logiciel d'origine du QMS, QuadUSB (Vision ESS-RGA-USB software). Cela permet de **choisir le mode de détection** (coupelle de faraday ou SEM), de définir le **nombre de lecture** par amu et surtout de déterminer le **champ spectral à balayer**, ce qui permet de se focaliser au sommet du pic de la masse 40. Durant les analyses, deux techniques d'acquisition sont possibles.

Afin d'assurer une meilleure sensibilité de mesure, nous avons substitué au système d'acquisition proposé, QuadUSB en place sur le QMS, une mesure par un électromètre plus performant. Cet électromètre est un **Keithley 6485** branché directement au QMS ; il mesure l'intensité électrique, dans notre cas en nA, du signal collecté. Il communique avec une interface LabVIEW ce qui permet le contrôle de la durée d'acquisition et l'enregistrement des données. Cette mesure est plus sensible et apporte donc une meilleure précision. Toutefois, une seule masse peut être analysée à la fois.

Seule **la masse 40** nous intéresse pour l'application de notre technique de datation *in-situ* car les échantillons de référence sélectionnés présentent un taux d'argon radiogénique important, ce qui permet de **s'affranchir de la correction atmosphérique** et donc la mesure précise de la masse 36. On mesure donc ainsi le **courant d'ions collecté**. C'est cette valeur que l'on compare au signal obtenu dans les mêmes conditions pour une quantité d'argon connue : **la dose calibrée**.

- **La calibration du signal du QMS**

Dans le but de convertir le signal électrique mesuré en nombre d'atomes d' ^{40}Ar , valeur indispensable pour le calcul de l'âge K-Ar, il faut tout d'abord calibrer le QMS. On compare ainsi l'argon de l'échantillon avec une **dose d'argon atmosphérique de référence (DC)**.

Pour réaliser cette dose d'argon **définie** et **reproductible**, nous avons développé un système de calibration volumétrique. Un volume bien défini d'air est pipeté par un système de double vanne et détendu dans une **bonbonne d'environ 57L (B1)**, équipée d'une pompe getter Al-Zr qui piège les gaz actifs et purifie l'argon. Ce système se trouve à l'aval d'un deuxième système de pipetage à double vanne qui nous permet de prélever une quantité d'argon reproductible destinée à calibrer la mesure des signaux sur **coupelle de faraday**. En parallèle, une dose de calibration beaucoup plus petite, pour la calibration des mesures par le **SEM**, a été développée sur le même principe. Pour ce faire, un prélèvement dans la première bonbonne (B1) est réalisé par un système de double vanne et détendu dans une **bonbonne d'environ 57L (B2)**, équipée également d'une pompe getter Al-Zr afin de maintenir la pureté de l'argon atmosphérique.

Il est important de noter que cette partie n'est pas destinée à être envoyée sur Mars. Le spectromètre de masse sera calibré au laboratoire avant son embarquement. La **mesure de l'argon sur des échantillons de référence** (dont la teneur en argon pour un temps d'ablation donnée est connue) permettra de **quantifier** et de **corriger** la **dérive instrumentale** possible du QMS au cours du temps.

3.3. Définition des doses pour la calibration des signaux collectés

Afin de connaître avec précision le nombre d'atomes délivrés par une dose nous avons mesuré précisément tous les volumes (via la *Figure III-42* et les formules **III-C-16 à 20**) puis ces données ont été comparées à des standards. Sachant que B2 est dérivée d'une dose de B1 (une GDC), nous avons calibré précisément le nombre d'atomes d'argon présents dans une GDC, puis le nombre d'atomes d'argon d'une dose de B2 (PDC) a été déduit de cette GDC détendu dans la seconde bonbonne.

3.3.1. Mesures volumétriques

8,34 cc d'air sec (volume mesuré pour l'inter-vanne de pipetage, *Figure III-42*) ont été prélevés puis détendus dans une bonbonne d'environ 57 L (B1). Une fois détendus, les gaz actifs sont piégés par un getter afin de purifier l'argon présent (0,934% dans l'air) :

$$8,34 \times 10^{-3} \times \frac{0,934}{100} = 7,79 \times 10^{-5} \text{ L d'Ar prélevé et introduit dans B1} \quad \text{[III-C-16]}$$

Sachant que 22,4 L équivaut à une mole :

$$7,79 \times 10^{-5} \div 22,4 = 3,48 \times 10^{-6} \text{ moles d'Ar présents dans B1} \quad \text{[III-C-17]}$$

Sachant qu'une mole équivaut à $6,022 \times 10^{23}$ atomes :

$$3,48 \times 10^{-6} \times 6,022 \times 10^{23} = \mathbf{2,09 \times 10^{18} \text{ atomes d'Ar présents dans B1}} \quad \text{[III-C-18]}$$

Une dose GDC prélevée dans B1 (57,4 L) par pipetage d'un inter-vanne a de $8,34 \times 10^{-3}$ L (*Figure III-42*) contient donc :

$$2,09 \times 10^{18} \times \frac{8,34 \times 10^{-3}}{57,4} = \mathbf{3,04 \times 10^{14} \text{ atomes d'Ar}} \quad \text{[III-C-19]}$$

Sachant que l'on détend une GDC dans B2, il y a $\mathbf{3,04 \times 10^{14}}$ atomes d'Argon présents dans **B2**. Ainsi, une petite dose (PDC) est équivalente au nombre d'atomes présents entre l'inter-vanne **b** (*Figure III-42*) prélevé dans B2 :

$$3,04 \times 10^{14} \times \frac{8,34 \times 10^{-3}}{57,4} = \mathbf{4,42 \times 10^{10} \text{ atomes d'Ar}} \quad \text{[III-C-20]}$$

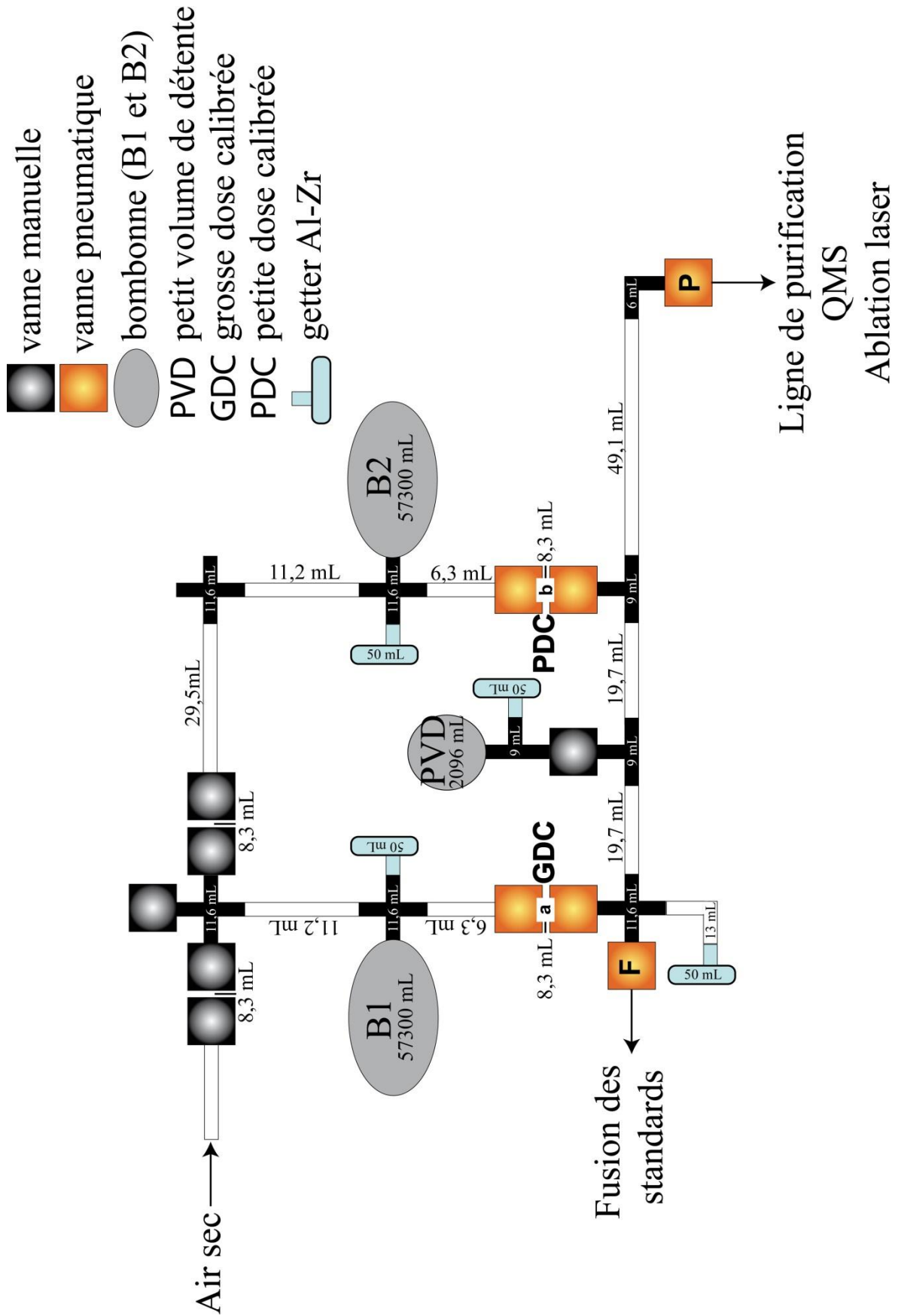


Figure III-42 : Schéma détaillé de la partie calibration du QMS.

Cette détermination volumétrique indépendante de tout standard minéral a été comparée à des mesures d'échantillons standards. Pour cela nous avons mesuré le signal obtenu par l'analyse d'échantillons dont le nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme est parfaitement connu. En effet, nous avons **introduit dans la ligne l'argon extrait d'une masse bien spécifique de ces échantillons afin d'obtenir un nombre d'atomes d'argon proche de celui attendu pour une GDC ($3,04 \times 10^{14}$ atomes).**

3.3.2. Comparaison à des standards internationaux

- **Echantillons de référence utilisés**

Afin de vérifier les données obtenues par les calculs volumétriques, des échantillons standards et certains échantillons de référence, qualifiés durant ce travail par rapport à HD-B1 (trop jeune pour être utilisé dans notre application de datation *in-situ*), ont été utilisés. Nous avons donc sélectionné **15-yates-1-bio** (biotite contenant $1,04 \times 10^{16}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$; ce travail), **15-limou-1-musc** (muscovite présentant $3,00 \times 10^{15}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$; ce travail), **l'amphibole constituant AMP3.8** ($2,17 \times 10^{15}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$; ce travail), **GL-O** (glaucosite avec $6,68 \times 10^{14}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$; *Odin et al., 1982*) et **LP6** (biotite contenant $1,16 \times 10^{15}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$; *Baksi et al., 1996 ; Odin et al., 1982*)

- **Protocole utilisé**

Mesure des échantillons standards et de référence

Dans le but d'analyser avec précision l'argon 40 radiogénique présent dans les échantillons standards et de référence, sans risque de contamination atmosphérique, l'extraction des gaz est réalisée **sous vide secondaire au niveau du dispositif de fusion des standards (par un four HF) présent sur la ligne expérimentale** (*Figure III-18, Figure III-42*).

Une aliquote - **entre 10 et 200 mg ($\pm 0,01$ mg) selon l'échantillon à analyser, afin d'obtenir une teneur en argon radiogénique proche de celle d'une GDC** - de chaque échantillon minéral est introduite dans une capsule en cuivre. Cette capsule est ensuite placée dans un creuset en molybdène contenu dans un tube en quartz sous ultravide. Un four, de 3000 W pouvant monter à une température de 2000°C, porte à incandescence le creuset en molybdène qui, par rayonnement, chauffe l'échantillon en grain, ce qui permet de libérer les gaz occlus dans l'échantillon (similaire à l'extraction des gaz lors des mesures K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ décrite dans la partie **Les techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$**).

Durant la fusion, les gaz actifs libérés sont purifiés par réaction chimique sur la mousse de titane chauffée à 850°C, alors que les gaz inertes (tel que l'argon) restent libres. Puis ces gaz inertes sont piégés sur le charbon actif refroidi à la température de l'azote liquide durant **15 minutes**. Ainsi, l'hélium (gaz rare majoritaire après l'argon) est séparé de l'argon et pourra être éliminé par pompage (température de condensation de l'hélium = 4°K). Le four est ensuite éteint et isolé jusqu'à la fin du protocole. L'ensemble du secteur attraction/purification est isolé du reste de la ligne, puis en réchauffant le charbon actif, les gaz sont libérés et l'on poursuit leur purification sur la mousse de titane **durant 1 heure**.

Avant l'introduction dans le QMS, les gaz purifiés sont détendus dans toute la ligne (entre la partie fusion des standards et la ligne de purification), où deux getters accomplissent une purification complémentaire durant **6 minutes**. La vanne **P** (*Figure III-42*) est ensuite fermée afin d'isoler la partie ligne de purification - QMS de la partie fusion - DC. La vanne du QMS est ouverte durant 30 secondes, et, **au moment de sa fermeture, l'acquisition débute**.

Mesure du blanc de ligne

Avant toute série de mesures, un blanc de ligne est réalisé. Les **étapes de ce blanc sont exactement celles réalisées pour la mesure des échantillons**, mis à part qu'aucun échantillon n'est placé dans le creuset : les temps de purification et de détente sont strictement les mêmes et l'acquisition du signal se fait dans les mêmes conditions que celui des gaz libérés par l'échantillon. Une fois ce signal acquis, il est retranché aux résultats obtenus pour les échantillons. Ce blanc de ligne est régulièrement mesuré entre les analyses.

Mesure d'une GDC

Le signal obtenu pour les gaz libérés lors de la fusion de l'échantillon de référence est **directement comparé** à celui d'une GDC. Cela permet de contrôler le **nombre d'atomes** présents dans une GDC.

Une fois le signal de l'échantillon acquis, la ligne et le QMS sont entièrement pompés afin de limiter toute contamination. La pompe turbo-moléculaire est isolée et une GDC est libérée. Cette dose est détendue exactement dans le **même volume** que celui où l'argon de l'échantillon a été libéré.

La vanne **P** (*Figure III-42*) est ensuite fermée afin d'isoler la partie ligne de purification - QMS de la partie fusion - DC. La vanne du QMS est ouverte durant 30 secondes, et, **au moment de sa fermeture, l'acquisition débute**.

Acquisition du signal

Durant le **pompage de la ligne**, avant la mesure du signal, le logiciel QuadUSB est mis en route et les paramètres d'acquisition sont sélectionnés. Pour la calibration de la GDC nous avons sélectionné le mode de détection par cage de faraday. Un balayage entre les masses **35**

et 41 amu est fixé afin d'analyser la masse **36** et **40** durant la même série de mesure. Dans cette configuration, la masse **37**, où aucun signal n'est détecté par la cage de faraday, est sélectionnée pour représenter le bruit de fond (dans le cas où le zéro électrique n'a pu être enregistré avant l'analyse du gaz de l'échantillon).

Dans un second temps, une **analyse focalisée sur la crête du pic 40** est réalisée afin de définir une valeur d'intensité pour la masse 40 plus précise.

Une fois ces paramètres fixés, **le zéro électrique** du keithley est acquis **sous pompage** et avec les mêmes conditions d'acquisition définies pour les gaz de l'échantillon, ce qui permet de définir **le bruit instrumental**. Ensuite, les gaz à analyser sont détendus jusqu'au QMS et **l'analyse en mode statique** peut débuter. L'ampèremètre transmet alors les données qu'il reçoit **toutes les secondes** à une interface LabVIEW, via laquelle il est possible d'observer le signal. Deux analyses au minimum sont réalisées afin de s'assurer que le signal n'a pas évolué.

- **Résultats obtenus**

Le résultat de chaque échantillon de référence est comparé à celui obtenu pour une GDC mesurée durant la même journée d'analyse et dans des conditions expérimentales identiques (*Tableau III-14* et *Figure III-43*). Cela a permis de définir avec précision le nombre d'atomes présents dans une GDC, estimé à **$3,05 \pm 0,04 \times 10^{14}$ atomes d'⁴⁰Ar**. Cette valeur coïncide parfaitement avec la valeur calculée par volumétrie, déterminée à **$3,04 \times 10^{14}$ atomes d'Ar**. Une fois le nombre d'atomes d'argon présents dans une GDC fixé à $3,04 \times 10^{14}$ atomes, il est possible d'obtenir un âge à partir des données acquises par le keithley pour les masses 40 et 36 des gaz libérés lors de la fusion d'une aliquote d'échantillon minéral (masse connue).

Tableau III-14 : Tableau regroupant les données obtenues sur les échantillons standards et la GDC associée. Le signal électrique (10^{-10} A) d' ^{40}Ar de chaque échantillon est issu d'une moyenne de 10 valeurs acquises durant 5 minutes. Le nombre d'atomes d' ^{40}Ar d'une GDC et l'incertitude associée (In. %) ont été calculés à partir des valeurs connues des standards.

Date (2016)	Echantillons standards et de référence				1 GDC			
	Echantillon (masse analysée)	$^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ connu (nbr at.)	Signal ^{40}Ar (10^{-10} A)	RSD %	Signal ^{40}Ar (10^{-10} A)	RSD %	Nbr at. déduit ^{40}Ar	In. (%)
06-août	AMP3.8 (0,10287 g)	$2,17 \times 10^{15}$	3,82	0,18	4,82	0,60	$3,02 \times 10^{14}$	1,71
08-août	AMP3.8 (0,13659 g)	$2,17 \times 10^{15}$	5,05	0,20	5,02	0,04	$3,10 \times 10^{14}$	1,62
13-sept	GLO (0,20398 g)	$6,68 \times 10^{14}$	2,67	1,14	5,35	0,87	$3,02 \times 10^{14}$	2,93
16-sept	LP6 (0,20073 g)	$1,17 \times 10^{15}$	4,44	0,80	5,36	0,41	$3,05 \times 10^{14}$	2,39
27-sept	15-limou-1-musc (0,1052 g)	$3,00 \times 10^{15}$	6,00	1,05	5,45	0,25	$3,03 \times 10^{14}$	2,69
03-oct	AMP3.8 (0,13856 g)	$2,17 \times 10^{15}$	5,41	0,60	5,32	0,49	$3,09 \times 10^{14}$	2,16
Moyenne							$3,05 \times 10^{14}$	
Ecart type							$3,69 \times 10^{12}$	
RSD %							1,21	

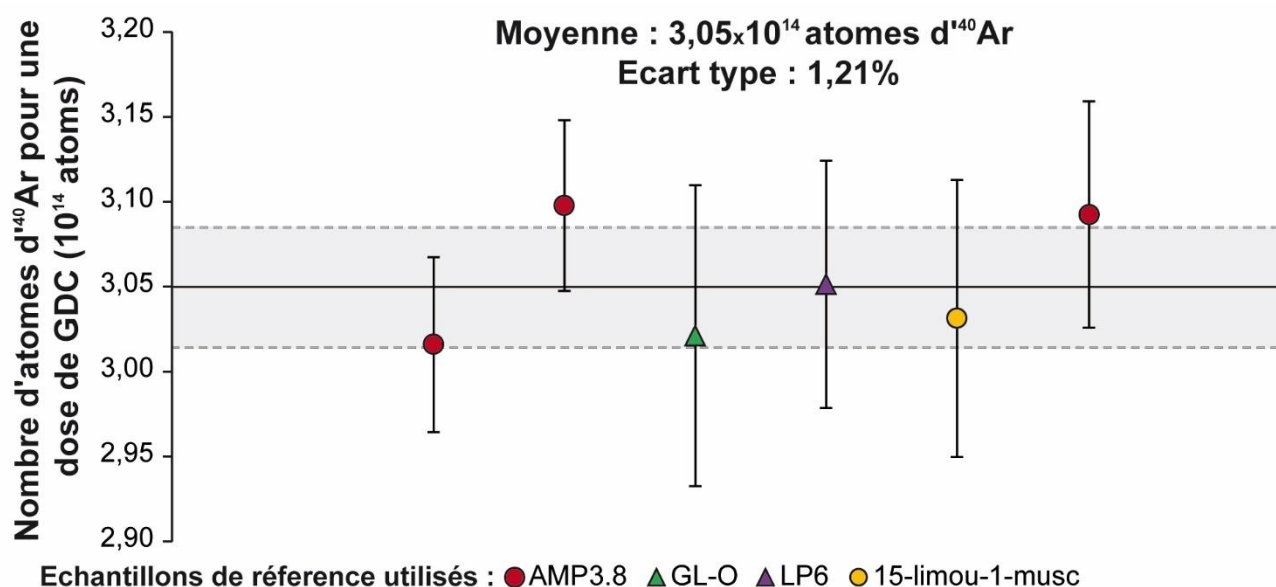


Figure III-43 : Représentation graphique du *Tableau III-14*.

3.3.3. Application de la dose calibrée

Afin de tester la calibration de GDC, 4 aliquotes différentes de 15-yates-1-bio ont été analysées. A partir du potassium connu (ce travail) et du nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$, **défini par la comparaison avec une GDC**, l'âge a été déterminé pour chaque aliquote. L'incertitude calculée pour ces âges est issue de la moyenne quadratique des incertitudes sur le **potassium** (estimée à 1% lors des analyses par spectrophotométrie), sur la valeur de l'**intensité de la masse 40** (RSD inférieure à 0,5% lors des mesures QMS ; *Tableau III-15*) et sur la détermination du **nombre d'atomes contenus dans une GDC** (estimée précédemment à 1,21%). Ces âges ont ensuite été comparés à l'âge obtenu par la technique Cassinog-Gillot (*Tableau III-15*). La justesse relative (ou biais, noté **%B**) des âges obtenus lors de ces analyses est **inférieure à 5%**.

Tableau III-15 : Tableau regroupant les données obtenues sur 15-yates-1-bio après calibration de la dose GDC. Les âges K-Ar obtenus par la technique Cassinog-Gillot et ceux obtenus dans cette étude sont comparés afin de déterminer la justesse de nos mesures (colonne %B).

			Masse (g)	Signal ^{40}Ar (10^{-10} A)	Signal ^{36}Ar (10^{-14} A)	% $^{40}\text{Ar}^*$	Nombre d'atomes $^{40}\text{Ar}^*$ libéré	Age (Ma)	In.	%B
15-yates-1-bio	%K	8,45	0,01001	$1,99 \pm 0,01$	$7,21 \pm 1,58$	89,4%	$1,08 \times 10^{16}$	942	15	3,40
	Age K-Ar (Ma)	911 ± 13	0,02007	$3,75 \pm 0,01$	$7,53 \pm 2,69$	94,1%	$1,09 \times 10^{16}$	950	15	4,28
	$^{40}\text{Ar}^*$ (at/g)	$1,04 \times 10^{16}$	0,03061	$5,50 \pm 0,01$	$9,39 \pm 2,36$	94,9%	$1,06 \times 10^{16}$	927	15	1,76
	1 GDC	$3,05 \times 10^{14}$	0,0304	$5,77 \pm 0,01$	$9,40 \pm 2,18$	95,2%	$1,04 \times 10^{16}$	912	14	0,11

Le signal perçu sur coupelle de faraday est ainsi calibré grâce à la mesure de la GDC (conversion du signal électrique en nombre d'atome). Le nombre d'atomes d'argon présents dans une PDC, résultant de la détente d'une GDC dans la seconde bonbonne, sert à la calibration du SEM. Ainsi, une GDC et une PDC contiennent respectivement $3,04 \times 10^{14}$ et $4,42 \times 10^{10}$ atomes.

3.4. Mesure de l'argon (**Keithley 6415**)

Lors des mesures effectuées sur la coupelle de faraday, un pico-ampèremètre est suffisant (**Keithley 6485**), dont le bruit instrumental est estimé à 1×10^{-14} A. Le blanc mesuré (signal du bruit de fond lié au dégazage de la ligne) et le signal de GDC, ou des échantillons de calibration, sont similaires à la masse 36 (**rapport S/B proche de 1**). Ainsi, la mesure à la masse 36 ne peut être significative. Dans notre application seule la détermination de l'argon 40 est utile pour la définition du nombre d'atomes présents dans une GDC.

Lors des analyses effectuées sur le SEM, pour la détermination du **signal de PDC** et des **gaz libérés lors de l'ablation laser**, le Keithley 6485 ne peut être utilisé de façon fiable. La limite instrumentale du Keithley ne permet pas la détection de la masse 36 et la masse 40 ne peut être déterminée avec fiabilité. En effet, la comparaison entre le signal du bruit de la ligne et le signal d'une PDC (proche du signal des gaz libérés lors de l'ablation) montre un rapport S/B au niveau de la masse 40 **inférieur à 10** (**Tableau III-16**). Problème reconnu par **D. Devismes (2013)** dont les mesures d' ^{40}Ar étaient limitées par un rapport S/B très faible (~ 10).

Tableau III-16 : Séries de mesures effectuées par deux électromètres différents, Keithley 6485 et Keithley 6514. Les analyses de différentes PDC intercalées par la mesure du blanc de ligne permettent d'obtenir le rapport S/B.

	Mesures via Keithley 6485 (A)			
Bruit de ligne	$8,92 \times 10^{-12}$	$8,98 \times 10^{-12}$	$8,35 \times 10^{-12}$	$8,48 \times 10^{-12}$
RSD	$2,88 \times 10^{-13}$	$2,35 \times 10^{-13}$	$1,22 \times 10^{-13}$	$9,44 \times 10^{-14}$
Signal 1 PDC	$6,99 \times 10^{-11}$	$7,03 \times 10^{-11}$	$7,10 \times 10^{-11}$	$6,80 \times 10^{-11}$
RSD	$5,74 \times 10^{-13}$	$9,69 \times 10^{-13}$	$6,62 \times 10^{-13}$	$4,05 \times 10^{-13}$
Rapport S/B	7,84	7,83	8,51	8,02
	Mesures via Keithley 6514 (A)			
Bruit de ligne	$1,90 \times 10^{-13}$	$1,74 \times 10^{-13}$	$1,88 \times 10^{-13}$	$2,10 \times 10^{-13}$
RSD	$6,30 \times 10^{-16}$	$4,77 \times 10^{-16}$	$5,89 \times 10^{-16}$	$5,36 \times 10^{-16}$
Signal 1 PDC	$6,64 \times 10^{-11}$	$6,83 \times 10^{-11}$	$6,80 \times 10^{-11}$	$6,80 \times 10^{-11}$
RSD	$2,35 \times 10^{-14}$	$2,47 \times 10^{-14}$	$2,37 \times 10^{-14}$	$2,24 \times 10^{-14}$
Rapport S/B	349,96	392,74	361,58	323,80

Pour la mesure de l'argon on a donc équipé le QMS d'un femto-ampèremètre, le **Keithley** (bruit instrumental estimé à 1×10^{-16} A). La comparaison entre le signal du bruit de la ligne et le signal d'une PDC montre un rapport S/B au niveau de la masse 40 **entre 350 et 400** (*Tableau III-16*). Ce dispositif permet d'obtenir une meilleure sensibilité instrumentale et donc une **détection optimale du signal de la masse 40**. Cette fois le signal de la masse 36 peut être détecté mais reste peu significatif car proche du bruit de fond (rapport S/B ~ 1).

3.5. Evolution du signal lorsque le QMS est en mode statique

Le principal inconvénient du QMS est la forte implantation/désorption de la fraction de gaz introduite, ce qui entraîne un **effet de mémoire** important. Le grand volume (environ 1L) et les nombreuses céramiques isolantes fournissent une **surface d'adsorption importante** (*Rouchon et al., 2008*), ce qui conduit à des échanges élémentaires et isotopiques importants entre l'argon gazeux (introduit pour être analysé) et l'argon adsorbé entraînant un effet mémoire. Ainsi, le signal introduit dans le QMS a tendance à **varier au cours de l'analyse** (*Figure III-44*). Afin de minimiser au maximum les conséquences de cette évolution, une régression polynomiale du second ordre est effectuée pour obtenir la **valeur initiale** (à $t = t_0$), lorsque le signal est en équilibre dans le QMS isolé du reste de la ligne. Cela permet de s'assurer que les effets de désorption (*Figure III-44-a*) et d'implantation (*Figure III-44-b*) ne produisent pas plus de 1% de variation du signal ^{40}Ar .

La *Figure III-44-c* montre le temps de stabilisation électrique du SEM après l'introduction, la stabilisation du signal est acquise en 20 secondes. Afin de minimiser cet effet, les analyses QMS débutent systématiquement 30 secondes après l'entrée du gaz dans l'instrument (à compter de l'ouverture de la vanne pneumatique du quadropôle).

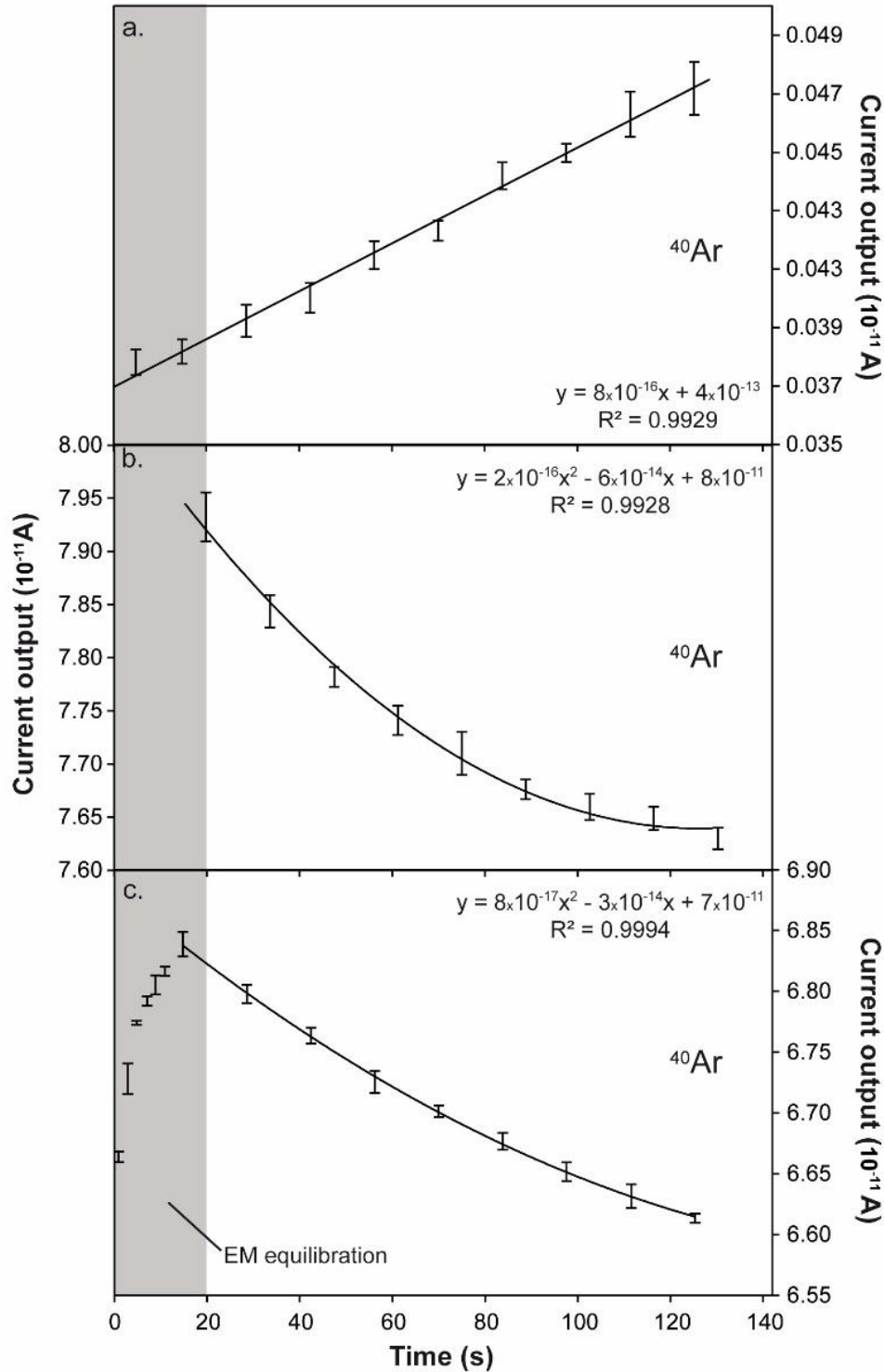


Figure III-44 : Evolution du signal dans le QMS au cours du temps en fonction de : a) désorption de ^{40}Ar lors d'une mesure du blanc de ligne instrumentale ; b) diminution du signal d' ^{40}Ar en raison de l'implantation ionique sur les parois du QMS lors de l'analyse d'une PDC ; c) augmentation du signal d' ^{40}Ar du SEM à l'introduction lors d'une mesure de gaz libérés par ablation laser (temps d'équilibration). La tendance linéaire (a) est due au dégazage superficiel de l'argon adsorbé. La tendance polynomiale d'ordre 2 (b) est due à un effet d'implantation. Toutes les valeurs du signal sont mesurées par SEM. Pour chaque point, ^{40}Ar est déterminé en faisant la moyenne de 14 secondes de signal continu du SEM. Les barres d'erreur représentent l'incertitude (1σ) des données SEM durant ce temps de mesure.

3.6. Linéarité de la réponse du SEM

Les paramètres étant désormais réglés et fixés pour garantir des conditions analytiques optimales, la réponse du système analytique à des signaux croissants doit être testée.

- **Incrémentation de doses**

Tester la linéarité de l'instrument, pour de **forts signaux**, consiste à comparer les valeurs à l'incrément de PDC successivement introduites. Dans cette étude 5 incréments ont été réalisés successivement (*Figure III-45*). La régression linéaire ainsi obtenue entre les signaux mesurés et le nombre de dose incrémenté est reportée dans la *Figure III-45*, avec un **coefficient de corrélation de 0,9988**.

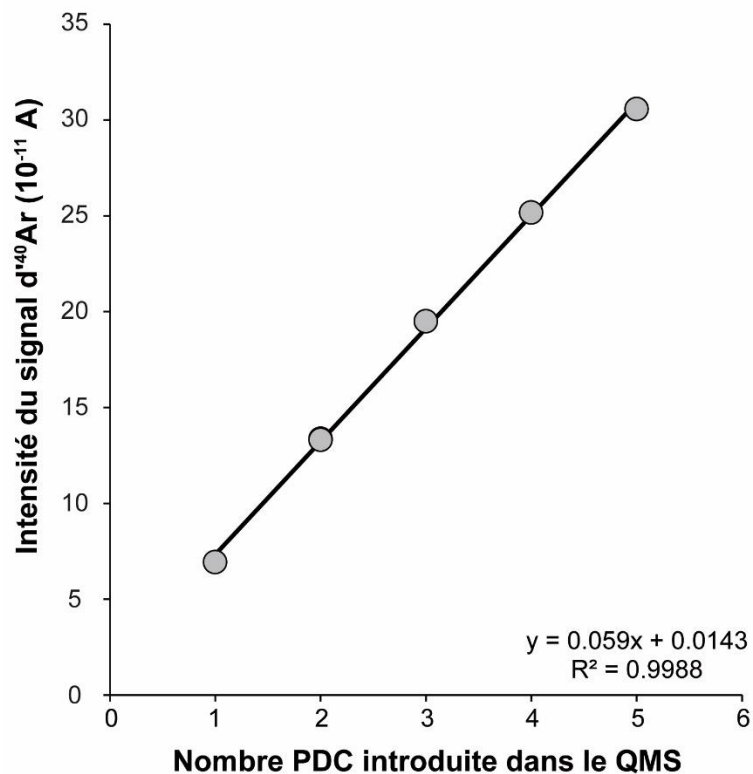


Figure III-45 : Incréments de doses calibrées.

- **Influence sur la linéarité des décroissements**

Pour tester la réponse de l'instrument, pour de **faibles signaux**, on compare les valeurs obtenues, lors de l'analyse de **détentes successives**, avec les valeurs calculées pour une **modélisation compte tenu du rapport des volumes**. Pour réaliser ce calcul, il faut tout d'abord déterminer la valeur du **rapport de volume** entre le volume du réservoir initial (comprenant la ligne de purification) et le volume du spectromètre, cette valeur étant une constante physique imposée par la géométrie du système. Comme le montre le **Tableau III-17**, la détermination de cette grandeur dépend également de la hauteur du signal mesurée.

Tableau III-17 : Modélisation d'un signal de décroissement théorique pour la masse 40 d'une PDC.

⁴⁰ Ar mesuré (x10 ⁻¹¹ A)	Rapport vol.	Nb. Décroissements	⁴⁰ Ar théorique (décr. = 1,31)
9,27596		1	
6,74267	1,38	2	7,07002
5,04104	1,34	3	5,38868
3,83543	1,31	4	4,10719
2,91723	1,31	5	3,13045
2,20963	1,32	6	2,38599
1,67541	1,32	7	1,81857
1,28685	1,30	8	1,38609
0,98007	1,31	9	1,05646
0,75182	1,30	10	0,80522
0,56926	1,32	11	0,61373
0,43690	1,30	12	0,46778
0,34021	1,28	13	0,35653
0,25757	1,32	14	0,27175
0,19937	1,29	15	0,20712

La mesure du rapport de volume a donc été fixée arbitrairement à **1,31** ; elle représente l'estimation la plus probable du rapport vrai (moyenne obtenue en écartant la première valeur, associée à une RSD de **1%**). Le calcul de la hauteur de signal de l'isotope 40 lors d'un décroissement théorique parfait, suit alors une loi de type « suite géométrique de raison q = 1,31 », tel que :

$$S_n = \left(\frac{1}{1,31}\right)^{n-1} \times S_i \quad \text{[III-C-21]}$$

Où S_n est la valeur du signal du décrétement « n » calculé à partir de la valeur du signal initial S_i mesuré. Chaque décrétement expérimental (**signal mesuré**) est ainsi associé à une modélisation d'un décrétement parfait (**signal théorique**). Le **Tableau III-17** en illustre l'exemple pour l' ^{40}Ar lors d'un décrétement d'une PDC.

Trois décrétements ont été réalisés sur des PDC différentes. Les régressions linéaires ainsi obtenues entre les signaux théoriques modélisés et les signaux mesurés (**Figure III-46**) sont très bien **corrélées**, très proche de la droite **$y = x$** et parfaitement **reproductibles**.

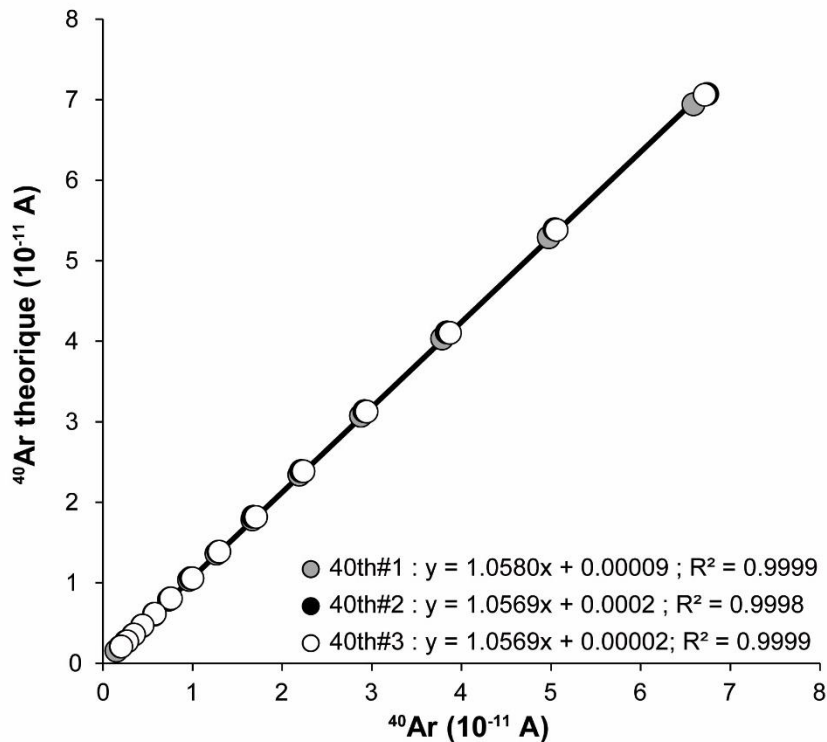


Figure III-46 : Régressions linéaires sur l' ^{40}Ar à partir de décrétements de trois PDC différentes.

Les tests réalisés dans cette étude montrent la possibilité d'un travail significatif sur des signaux de 10^{-12} A.

3.7. Reproductibilité et limite d'acquisition du QMS

La **Reproductibilité du SEM**, et donc celle des analyses QMS, a été testé durant ce travail. Afin d'évaluer la reproductibilité de la mesure des masses 40 et 36, des analyses de 8 PDC ont été réalisées sur une période de **15 jours** (*Figure III-47*).

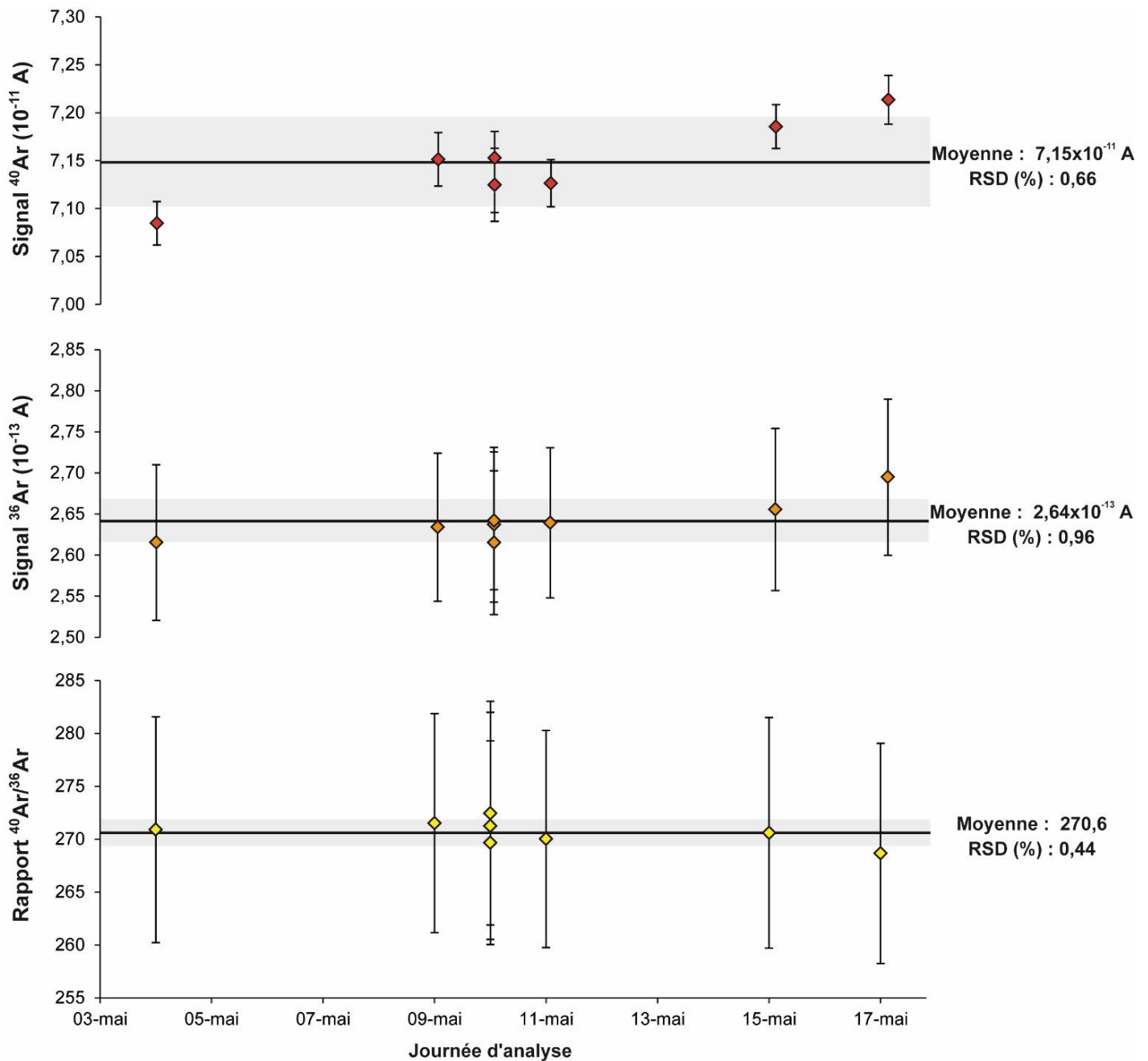


Figure III-47 : Représentation de l'étude de répétibilité sur l'analyse de PDC durant 15 jours.

Chaque mesure a été réalisée dans des **conditions expérimentales similaires**, à savoir une qualité de vide à 10^{-8} mbar, une tension appliquée au SEM de **1300 V**, un temps d'analyse de **150 secondes**, des amu analysées pour la masse 40 (**39,9**) et 36 (**35,9**) toujours identiques et un **volume d'analyse**, où la dose est détendue avant l'ouverture du QMS, **inchangé** au cours du temps.

Chaque point représente le signal **corrigé du blanc de ligne** et l'incertitude associée à ces points est calculée à partir de la dispersion du signal brut et celle du signal du blanc. On peut noter que les incertitudes liées aux valeurs de la masse 36 sont élevées (de l'ordre du pourcent) et traduisent la mauvaise définition du signal (rapport S/B ~ 10). Cela joue directement sur les incertitudes mesurées pour le rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$. On peut noter également que ce rapport, malgré sa reproductibilité remarquable dans le temps (RSD inférieure à 1% sur 15 jours d'analyse - *Figure III-47*), est différent du rapport atmosphérique connu de 295,5 (*Nier, 1950*). Cette différence est liée à la **discrimination de masse** qui s'opère lors des analyses, ce qui favorise les masses lourdes au détriment des masses légères. Ce phénomène est **récurrent** lors des analyses réalisées par spectromètre de masse quadripolaire (*Rouchon et al., 2008 ; Schneider et al., 2009*).

La moyenne des 8 analyses réalisées sur 15 jours est reportée dans la *Figure III-47*, la dispersion des valeurs ainsi comparée est **inférieure à 1%**, ce qui montre une **reproductibilité excellente** au niveau des analyses acquises par le SEM.

Durant cette étude la sensibilité des détecteurs a été mesurée grâce aux doses d'argon atmosphérique calibrée. GDC a permis de définir la sensibilité de la cage faraday à $1,75 \times 10^{-24}$ A/atome et PDC a permis de déterminer la sensibilité du SEM à $1,47 \times 10^{-21}$ A/atome.

Les analyses répétées sur le SEM, détecteur utilisé pour l'analyse des gaz libérés lors de l'ablation, montrent un **bruit électrique** compris entre **1 et 2×10^{-13} A** (zéro instrumental mesuré lorsque le QMS est **sous pompage**). Ce bruit influe sur la mesure de la dose calibrée mais pour les analyses de datation, par ablation laser, le **blanc de ligne** devient la limite de quantification du SEM.

En effet, ce blanc est systématiquement **retiré** au signal brut afin d'obtenir une **valeur significative** de signal pour l'argon extrait par l'ablation. L'adsorption des différentes parties de l'instrument (QMS et tubes en acier inoxydable), les conditions analytiques définies et surtout les temps de purification des gaz libérés par l'ablation contribuent au blanc de ligne. Ce blanc varie en général entre **4 et 5×10^{-13} A** au cours d'une journée d'analyse. Cela fixe la limite de quantification du SEM à **$3,1 \times 10^8$ atomes**, soit **5×10^{-16} moles**.

3.8. Correction de contamination atmosphérique

Lors des analyses des gaz libérés par l'ablation laser, la **masse 36** est mesurée durant quelques secondes. Cela permet de vérifier qu'il n'y a aucun signal et donc de **garantir qu'il n'y a aucune contamination atmosphérique** (due par exemple à l'ablation d'une cavité, présente au sein de la roche, contenant de l'argon atmosphérique). Durant cette étude nous n'avons pas cherché à réaliser de correction de contamination atmosphérique pour deux raisons : 1) la détermination fiable de la masse 36 est **impossible compte tenu des faibles quantités ablatées** ; 2) par analogie avec Mars l'âge des échantillons de référence choisis pour calibrer l'instrument de datation *in-situ* sont très vieux, ce qui implique un **taux d'argon 40 radiogénique très élevé** et donc une contamination atmosphérique négligeable.

3.9. Bilan

Le QMS est un instrument très bien adapté pour la détermination des isotopes de l'argon, indispensable au calcul d'âge K-Ar. De plus, sa **miniaturisation** et son **application sur Mars** sont tout à fait possibles (cf. SAM présent sur Curiosity ; *Mahaffy et al., 2012*). Sa calibration est simple et il présente une **linéarité** ainsi qu'une **reproductibilité** dans les mesures parfaitement adaptées pour l'application de la méthode de datation K-Ar. Néanmoins, cet instrument présente une forte **discrimination de masse** (*Rouchon et al., 2008; Schneider et al., 2009*). De plus, la **dérive des paramètres** instrumentaux doit être prise en compte lors des analyses, par exemple le sommet de la masse 40 peut évoluer au cours du temps. Enfin, l'**implantation** et la **désorption** des ions est une contrainte importante à quantifier afin d'obtenir une acquisition significative.

Cette étude a permis de définir la sensibilité du SEM à **$1,47 \times 10^{-21}$ A/atome** et une limite de quantification de l' ^{40}Ar à **$3,1 \times 10^8$ atomes**. La linéarité du QMS a été testée pour la masse 40 sur une gamme comprise entre **2×10^{-12} et $3,5 \times 10^{-10}$ A**. Pour les données présentant des valeurs en dehors de cette gamme ce travail ne garantit pas la linéarité du détecteur. De plus la mesure significative de la masse 36, malgré une reproductibilité avérée, ne peut être déterminée dans les conditions expérimentales décrites dans ce travail car sa valeur est trop proche du bruit de fond du QMS. Néanmoins, l' ^{36}Ar est mesuré pour s'assurer qu'aucun signal n'est détectable, dans le cas contraire, cela aurait pour signification une contamination atmosphérique anormale.

Le **Tableau III-18** présente les caractéristiques des spectromètres de masse utilisés dans les différentes études développant actuellement une application pour la datation *in-situ* dédiée à la surface de Mars. Les paramètres de détection, en particulier la limite de détection des

instruments, sont reportés dans le tableau. Cela montre que malgré une sensibilité et une limite de détection inférieures aux autres études, notre approche d'**acquisition**, de **calibration** et de **traitement des données** permet d'obtenir **une incertitude sur la mesure de l'argon bien meilleure**.

Tableau III-18 : Comparaison des paramètres du spectromètre de masse utilisés par les différentes études développant une technique de datation *in-situ* dédiée à la surface de Mars. SAM est la référence martienne étant donné qu'il fonctionne actuellement à la surface de Mars (*Mahaffy et al., 2012*), : le Projet Japon correspond à l'équipe de Cho (*Cho et al., 2016*), le Projet NASA correspond à l'équipe de Cohen (*Cohen et al., 2014a*) et enfin le Projet Mexico correspond à l'équipe de Solé (*Solé, 2014*).

	Curiosity	Cette étude	Projet Japon	Projet NASA	Projet Mexico
Modèle	SAM QMS	SXP Elite System by VG	M-201QA-TDM Canon-Anelva	Hidden RGA	MM1200b Micromass-VG
Gamme spectrale (amu)	2-535	1-50	-	1-50	-
Résolution	0,1 amu	0,1 amu	-	1 amu	-
Tension SEM (V)	1500	1300	1200	-	1500-2000
Limite de détection d' ⁴⁰ Ar	10 ⁻¹⁸ moles	10 ⁻¹⁶ moles	2x10 ⁻¹¹ cm ⁻³ STP	2x10 ⁻¹⁸ moles	10 ⁻¹⁶ moles
Incertitude sur la mesure de l' ⁴⁰ Ar	-	~ 1%	15-30%	5-20%	< 0,5%

C.4. Détermination de la masse ablatée

4.1. Introduction

La détermination de la masse ablatée est primordiale pour l'obtention d'âges **K-Ar** car, contrairement à la méthode $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ qui compare les rapports isotopiques de la roche à ceux d'un standard irradié dans les mêmes conditions, cette technique de datation compare des **valeurs relatives de potassium** (%K) avec un **nombre absolu d'atomes d' ^{40}Ar par gramme**. La masse ablatée permet donc de **quantifier le nombre d'atomes d' ^{40}K** associé à la teneur en argon radiogénique libérée lors de l'ablation. Cette masse **dépend des paramètres d'ablation** pour chaque type de minéral étudié.

Durant ce travail, la masse ablatée est estimée à partir de la mesure de la quantité d' ^{40}Ar extrait d'un **minéral de référence dont la teneur en $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme est bien connue**. Cela permet de créer une **base de données** en fonction de la **puissance du laser**, du **temps d'ablation** et du **type de minéral ablaté**. De plus, cela permet d'éviter tous problèmes de détermination de volume liés aux **irrégularités des cratères d'ablation**.

Afin de s'assurer de la précision des résultats définis à partir de cette relation, l'estimation de la masse est comparée à la masse déduite à partir de la mesure du **volume du cratère**, effectuée de manière indépendante par la **technique de profilométrie** permettant un **profilage 3D** sans contact et donc sans détérioration de l'échantillon.

4.2. Observations par profilomètre et MEB

4.2.1. Principe du profilomètre et du MEB

Les analyses par profilométrie et MEB des cratères d'ablation, effectuées sur les échantillons de référence, ont été réalisées au **CNES**, à Toulouse, avec **Kateryna Kiryukhina**

et **Djemel Lellouchi**. Cette étude a permis d'estimer les **volumes ablatés** et d'observer avec précision l'**aspect des cratères** d'ablation. Durant ces travaux, diverses matrices (monocristaux et roches polycristallines) ablatées dans des conditions variées (puissance laser, pression d'ablation et disposition optique) ont été comparées.

- **La profilométrie**

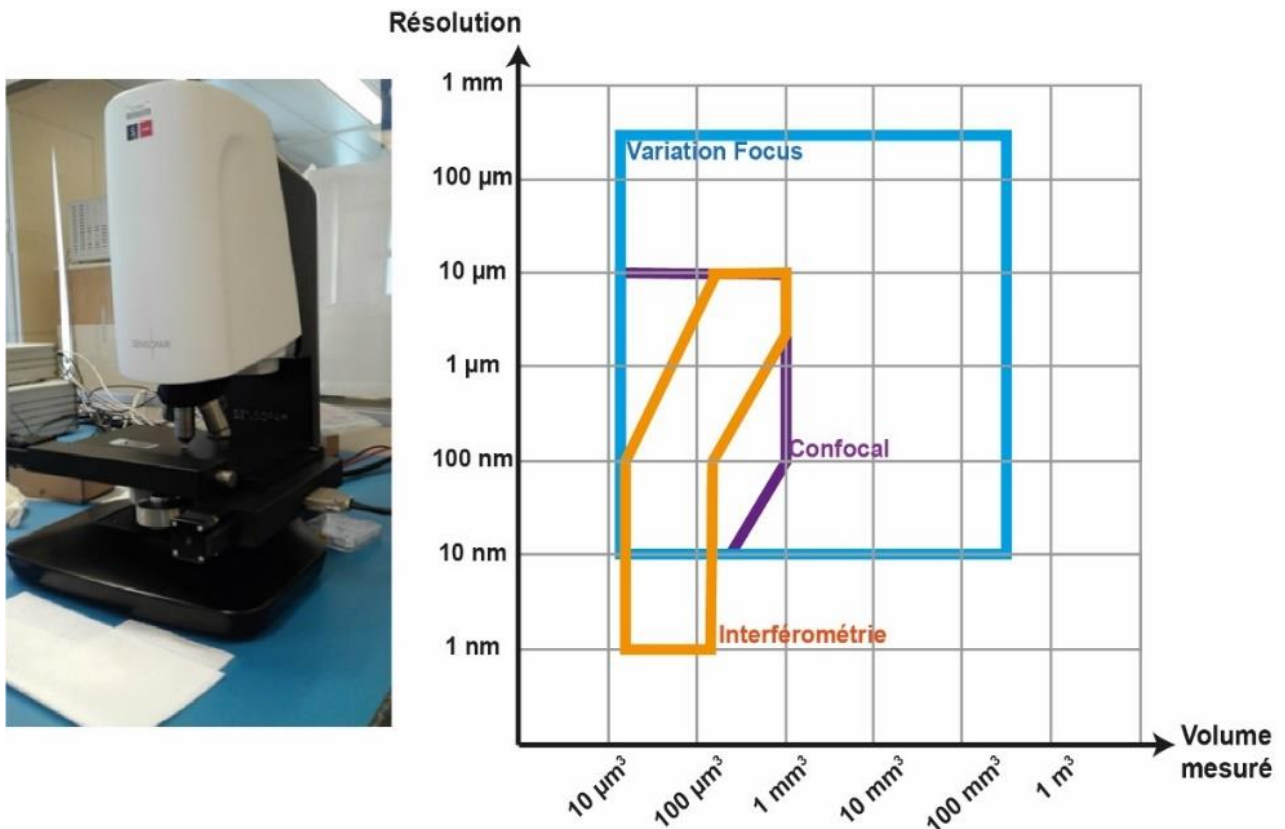


Figure III-48 : Photo du profilomètre utilisé et graphique présentant les différents domaines de résolution (indiqué par le constructeur) en fonction de la mesure de volume à partir des différents modes d'acquisition : confocal, interférométrie et variation de focus.

Le profilomètre utilisé (**Sensofar S Neox** - *Figure III-48*) permet un profilage 3D sans contact et donc sans détérioration de l'échantillon. Cette technique est basée sur la réflexion d'un signal lumineux sur une surface. Cela permet d'observer la topographie de la surface sur des échelles micro à nano-métriques. La profilométrie optique peut se décliner sous différentes méthodes : **la microscopie confocale**, **l'interférométrie** ou **la variation focus**.

La **microscopie confocale** permet d'imager tout type d'échantillons (plats ou **très rugueux**, pentes allant jusqu'à **70 %**) avec une précision verticale entre 10 nm et 10 μm sur un **champ étendu** (Figure III-48). L'**interférométrie**, utilisée sur des échantillons **moins perturbés**, permet d'atteindre des résolutions verticales entre 1 nm et 10 μm (Figure III-48). Et enfin, la **variation focus** permet d'obtenir la **forme de la surface** (profondeur de champ très faible) avec une résolution verticale entre 10 nm et 500 μm (Figure III-48). Pour notre étude nous avons sélectionné le **mode confocal** car les surfaces étudiées sont rugueuses et l'analyse des cratères nécessite une profondeur de champ élevée.

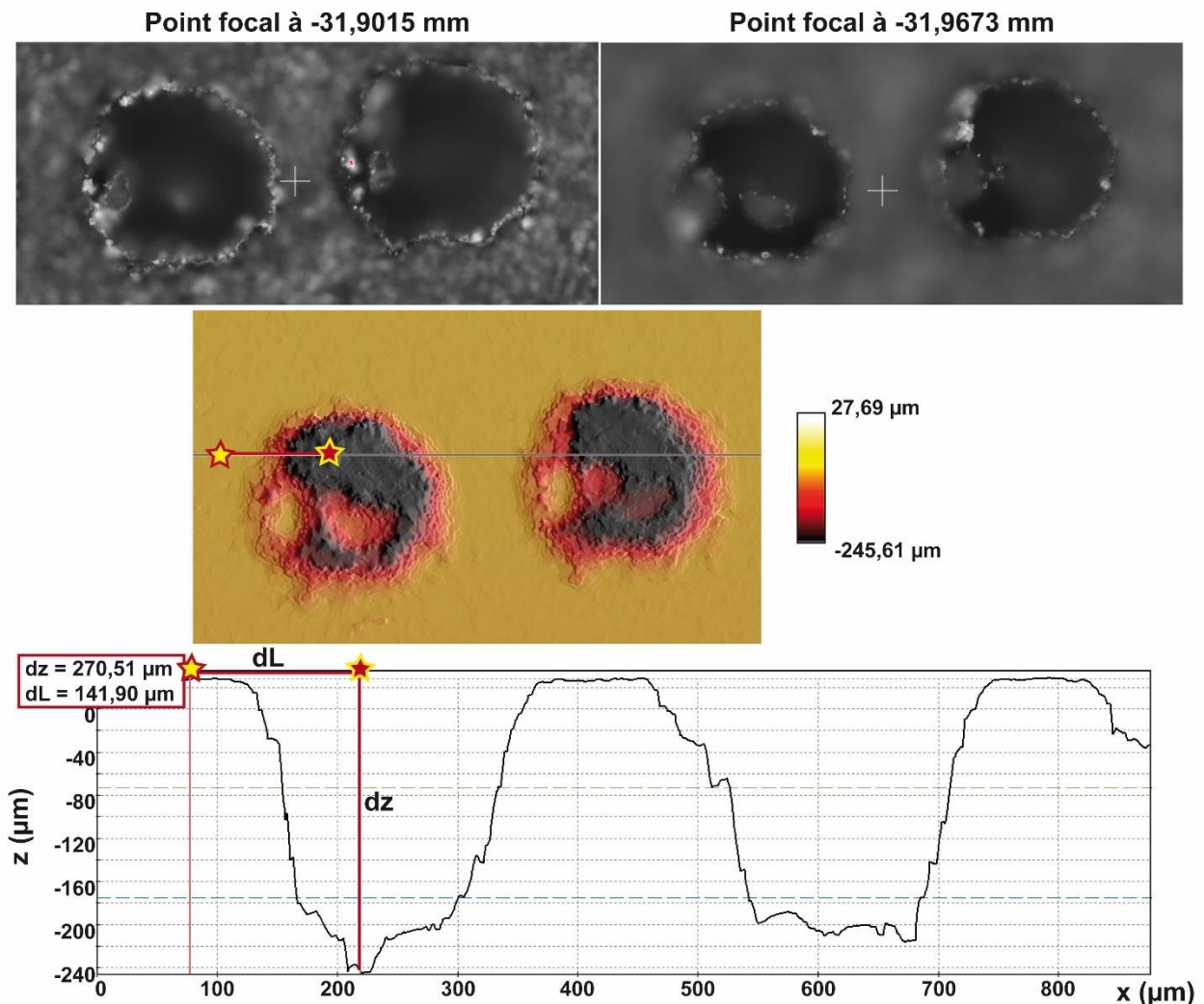


Figure III-49 : Exemple d'images obtenues par le profilomètre et reconstruction du profil par SensoMap. Ces cratères ont été formés par ablation à l'air libre sur un basalte provenant de la Creuse.

Le profilomètre va prendre des images à **différents points de focalisation**, puis ces images sont **assemblées** et **reconstituées** afin d'obtenir le **profil** des cratères, en utilisant le **logiciel SensoMap**. Cela permet d'obtenir une vue 3D des cratères et d'obtenir le volume ablaté. La *Figure III-49* montre les images prises à différentes profondeurs (-31,9015 mm et -31,9673 mm) ainsi que la reconstruction du profil des cratères déduite de ces images.

Cette technique est toutefois délicate sur nos échantillons car nous travaillons avec un **laser UV** qui ablate l'échantillon de façon mécanique, sans chauffer en volume l'échantillon, ce qui forme des **bords de cratères très abrupts**. Or, le profilomètre rencontre des difficultés à faire la mise au point sur des pentes supérieures à **70%**.

- **MEB**

Le MEB est une technique capable de produire des images de la **surface d'un échantillon** avec une résolution pouvant atteindre **quelques nm** et une très **grande profondeur de champ**. Un **faisceau électronique primaire** balaye la surface à analyser, ce qui provoque des interactions **électrons-matière** à l'origine de l'émission d'**électrons secondaires** (émis par les couches superficielles de l'échantillon et très sensible aux variations topographiques), d'**électrons rétrodiffusés** (résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon, ce qui montre les variations chimiques à la surface de l'échantillon) et de **rayons X** (émis lors de la désexcitation des atomes ionisés par le faisceau primaire permettant la microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'échantillon par technique EDAX). La **microscopie électronique à balayage** permet donc une analyse détaillée de l'échantillon (*Figure III-50*).

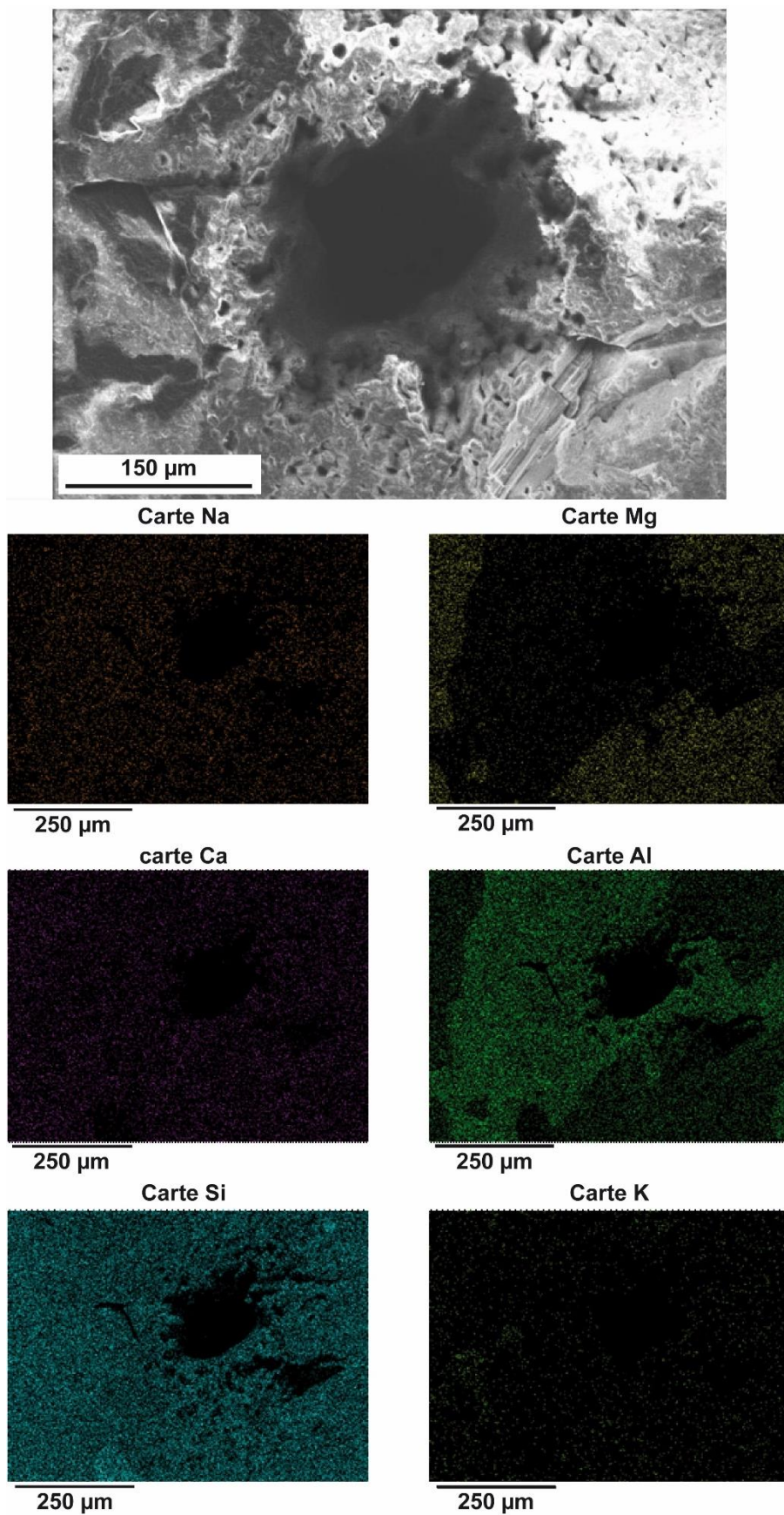


Figure III-50 : Image MEB et cartographies EDX d'un cratère réalisé par l'ablation d'AMP3.8 sous ultravide.

Le MEB a été utilisé particulièrement pour observer la **topographie** des cratères d'ablation (au niveau de leurs bordures et de leur fond) et les **variations chimiques** au niveau de la surface de l'échantillon (*Figure III-50*). Cela permet de mettre en évidence la **forme des cratères** mais aussi le **type de phase ablatée**. Par exemple, *Figure III-50*, un cratère formé dans AMP3.8 est analysé par MEB et EDX. La carte du Mg met en évidence que le cratère a été réalisé dans un minéral de plagioclase (car sa surface est dépourvue de Mg).

4.2.2. Résultats selon pression dans la chambre lors de l'ablation

A l'ambiante

Vide primaire (6 mbar)

Ultravide (10^{-8} mbar)

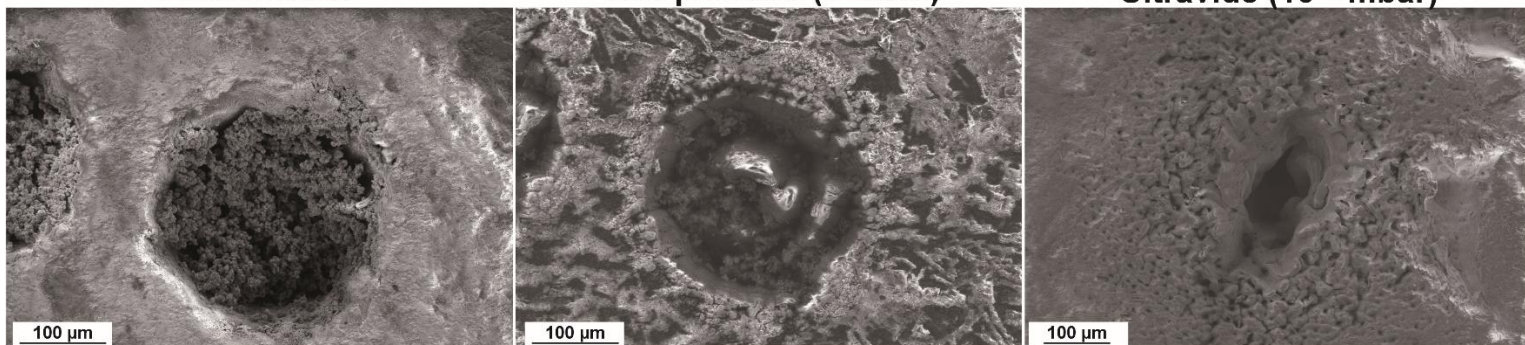


Figure III-51 : Comparaison de l'aspect des cratères d'ablation en fonction de la pression d'ablation.

Les différents échantillons étudiés ont subi des ablations à des pressions différentes : à l'**ambiante** (1013 mbar), sous **vide primaire** (6 mbar) et sous **ultravide** (10^{-8} mbar). Dans la *Figure III-51* nous comparons l'aspect des cratères obtenues sur un **basalte** à l'ambiante et sous vide primaire et sur une **amphibolite** sous ultravide.

Les observations de ces cratères au MEB (*Figure III-51*) montrent des **parois très abruptes**. De plus, selon la pression de la chambre d'ablation, l'aspect du fond des cratères **varie** énormément. A l'**ambiante** il est possible d'observer des **particules** comblant une partie du cratère d'ablation, cela peut être expliqué par l'**accrétion** des éjectas, formés lors de l'ablation laser. Sous **vide primaire**, cette accumulation au fond du cratère est également

remarquable mais semble **moins prononcée**. Enfin, le cratère formé sous **ultravide** ne montre **aucune évidence d'accrétion** post-ablation. Ces observations obtenues à partir des résultats MEB permettent de mettre en évidence l'importance des **effets de la pression** sur la formation des cratères d'ablation.

Dans notre étude, la masse ablatée doit être déterminée afin de définir l'âge K-Ar. Dans les conditions à l'ambiante et sous vide primaire la détermination de cette masse est quasi impossible dû à ce **remplissage partiel** du cratère, ce qui contraint l'estimation du volume vrai. Dans la suite de cette étude seules les analyses réalisées sous ultravide sont discutées.

4.2.3. Comparaison des résultats selon les paramètres d'ablation

La *Figure III-52* met en avant la **comparaison de deux ablations** réalisées sur le monocristal de muscovite (15-limou-1-musc) selon des paramètres d'ablation différents (paramètres laser, nouvelle disposition optique, conditions dans la chambre d'ablation). La *Figure III-52-1* montre une ablation avec les **paramètres antérieurs** (*D. Devismes, 2013*) et la *Figure III-52-2* montre une ablation avec les **paramètres définis durant ce travail** (détaillés dans la partie **Développement nouveau et adaptation de la partie optique**).

Le **temps d'ablation est 6 fois moins important** dans le cas de l'ablation avec les paramètres de **ce travail** (5s contre 30s). Néanmoins, cela engendre l'ablation d'un **volume**, estimé à partir de SensoMap, **deux fois plus important** ($2 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ contre $1 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ - *Figure III-52*). Cela permet de démontrer **l'efficacité de l'ablation** définie par les paramètres déterminés durant cette étude. En effet, avec un **temps d'ablation plus courts** (ce qui limite les effets de matrice sur les résultats LIBS) ces paramètres permettent d'ablater un **volume plus large** que dans les conditions antérieures, ce qui est important pour la **détermination de l'argon**, qui nécessite de dégazer un volume de roche assez important pour atteindre la **sensibilité optimale des détecteurs** du QMS.

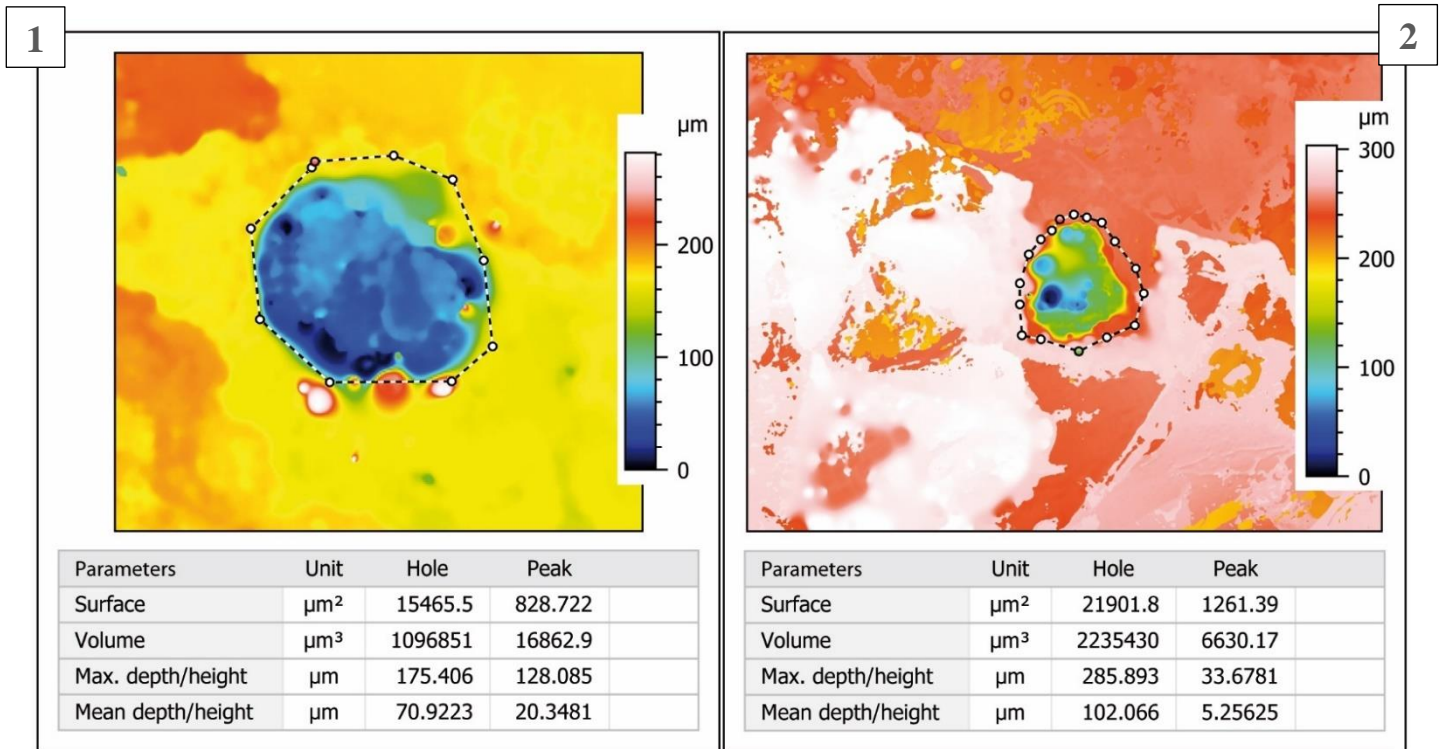


Figure III-52 : Comparaison des résultats obtenus par profilométrie sur une muscovite (15-limou-1-musc) : 1) ablatée durant 30 secondes avec les paramètres d’ablation antérieurs de l’instrument expérimental et 2) ablatée durant 5 secondes avec les paramètres d’ablation définis durant cette étude.

4.3. Limites des mesures par profilométrie

4.3.1. Difficulté d’obtenir une acquisition optimale par profilométrie

Les données MEB et les acquisitions réalisées par le profilomètre ont permis de mettre en évidence les **difficultés de focalisation des instruments**. Selon la phase minérale ablatée, l’acquisition au profilomètre peut être **compliquée**. La **profondeur** du cratère, la **pente** des parois et la **couleur** de la phase minérale étudiée peuvent jouer sur la **détermination d’une image 3D** réalisée par le profilomètre (valeurs NM *Figure III-53*). En effet, plus le cratère sera **profond** et plus le profilomètre aura du **mal à se focaliser** ; plus la pente du cratère sera **abrupte** et moins le profilomètre aura de **points de focalisation permettant la reconstruction 3D** ; si la phase est trop sombre ou trop claire, la réflexion lumineuse (signal détecté par le profilomètre pour évaluer la surface analysée) sera **faible due à l’absorption du signal et au manque de contraste**.

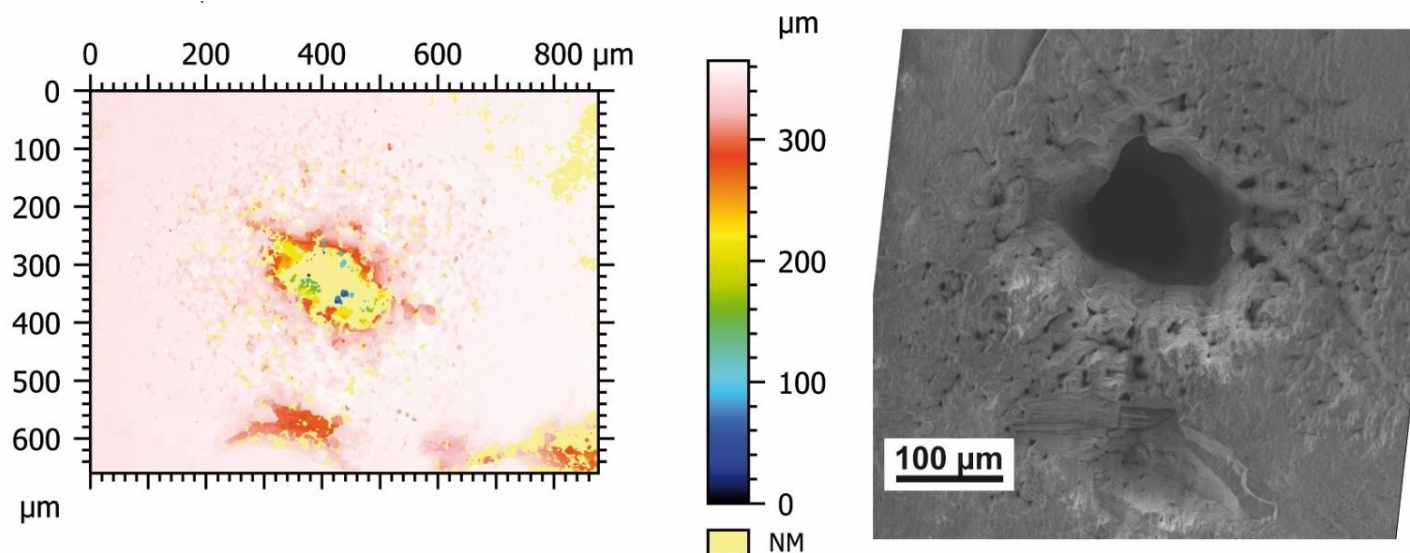


Figure III-53 : Résultat brut obtenu par le profilomètre d'un cratère d'ablation d'une amphibole d'AMP3.8 (pas de traitement de reconstruction par SensoMap). Le fond du cratère n'est quasiment pas défini (NM).

4.3.2. Difficulté de définir le volume ablaté

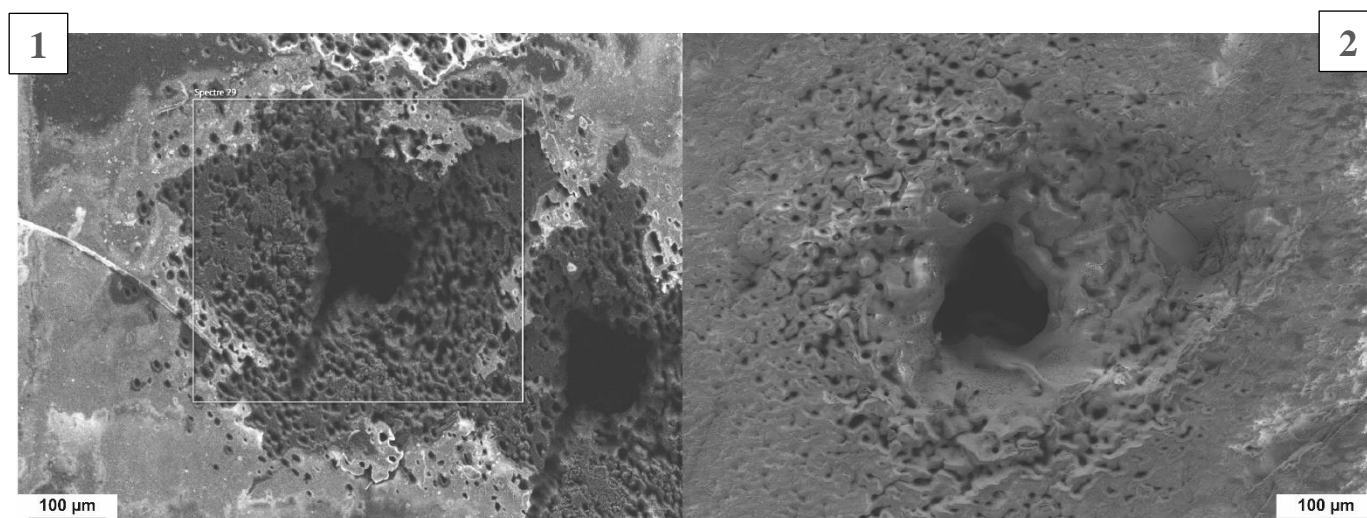


Figure III-54 : Images MEB de cratères d'ablation formés sur AMP3.8 présentant des aspects très chaotiques dû, entre autres, à la puissance laser et à la diffraction du faisceau laser par le hublot. L'image 1 représente l'effet de la diffraction du faisceau laser par le hublot. L'image 2 représente quant à elle la formation de cratères secondaires liée à la retombée des éjectas autour du cratère d'ablation

La forme des cratères d'ablation est fortement contrainte par les **paramètres laser**. En effet, lorsque le faisceau laser est partiellement **diffraqué** par le hublot (épaisseur de silice plus forte au niveau des bordures du hublot) cela entraîne une ablation qui n'est pas perpendiculaire à l'échantillon (*Figure III-54-1*).

De plus, il est possible d'observer la formation de **cratères d'ablation secondaires** autour du cratère lorsque la puissance du laser est **supérieure à 200 mW** (la *Figure III-54-2* présente les ablations obtenues avec une puissance laser de 260 mW). Les **éjectas chauds** produits lors de l'ablation laser vont retomber autour du cratère et engendrer une **surfusion** de l'échantillon. La *Figure III-55* montre la différence d'**estimation du volume en fonction de la surface considérée**, c'est-à-dire avec ou sans ces cratères secondaires. Les résultats montrent un **facteur deux** sur le volume estimé en fonction de la surface analysée ($2 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ contre $4 \times 10^6 \mu\text{m}^3$ - *Figure III-55*).

Ces phénomènes vont influencer directement la **quantité d'argon total libéré lors de l'ablation**.

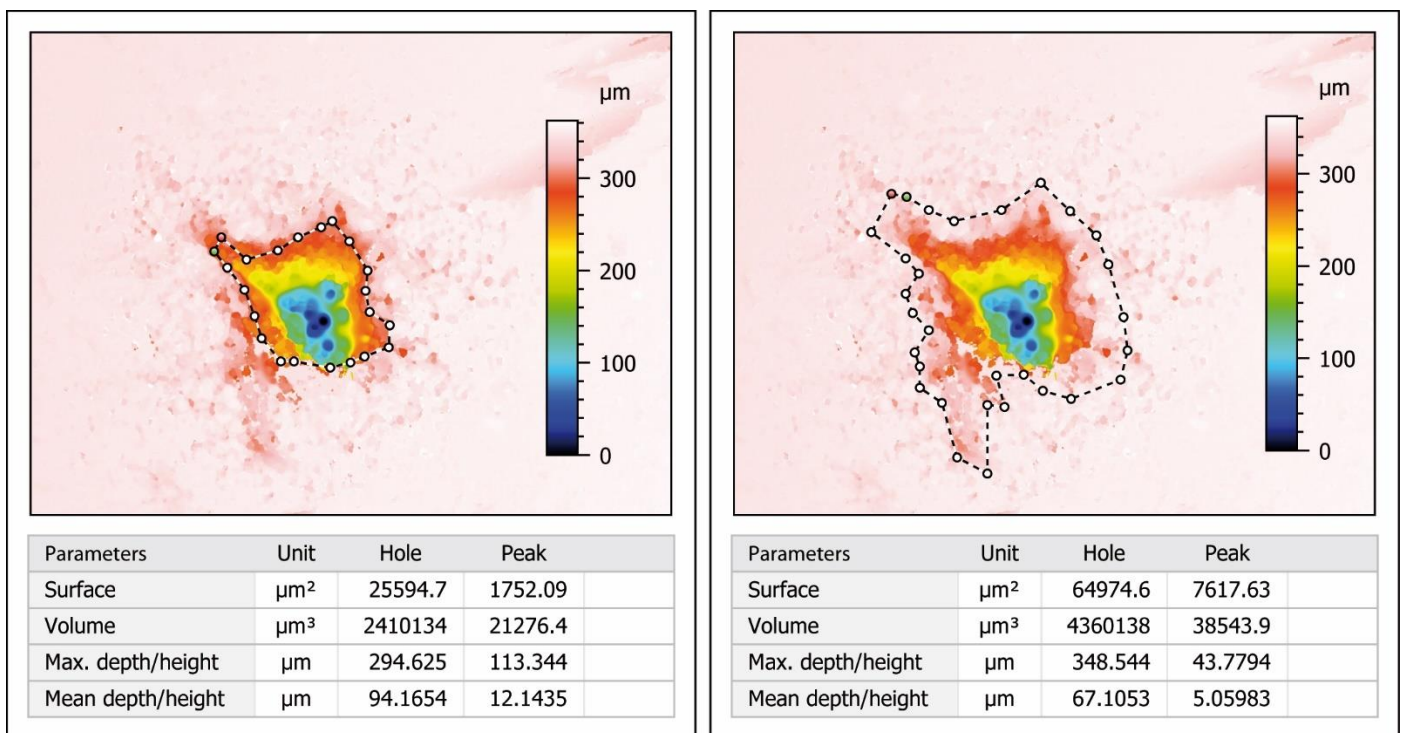


Figure III-55 : Résultats obtenus par SensoMap d'un même cratère en fonction de la surface à analyser.

4.3.3. Incertitude difficile à estimer

Les phénomènes de **diffraction** du faisceau laser et de **cratères secondaires** engendrés lors de l'ablation rendent difficile l'estimation précise de la surface à analyser. De plus, la difficulté de **focaliser** le profilomètre sur les cratères d'ablation de nos échantillons massifs et les **caractéristiques minérales** (par exemple la couleur) ajoutent des contraintes supplémentaires à l'estimation précise du volume ablaté. Toutes ces difficultés ne permettent pas de définir avec précision l'incertitude liée à cette technique. Il faut donc prendre en compte les données de profilométrie comme **des indications** et non des résultats absolus.

Elles ont servi de contrôle pour confirmer les valeurs du QMS déduites de l'ablation de minéraux standards de teneur en $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ connu. De plus, utiliser les valeurs du QMS permet d'obtenir la masse et donc de **s'affranchir de la détermination de la densité** de la phase ablatée.

4.4. Comparaison données obtenues par profilométrie et celles acquises par le QMS

Les **masses obtenues par le profilomètre**, définies à partir du volume estimé par SensoMap et de la densité connue des échantillons, ont été comparées aux **masses déterminées à partir du QMS**, définies à partir de la comparaison entre le nombre d'atomes mesuré et le nombre d'atomes d'argon par gramme connu de l'échantillon. Pour cela, nous avons analysé plus particulièrement **15-yates-1-bio**, monocristal homogène de phlogopite (densité d'environ 2,8 et $1,04 \times 10^{16}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$), et **AMP3.8**, roche polycristalline constituée essentiellement d'amphiboles (densité d'environ 3,2 et $2,17 \times 10^{15}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$) et de plagioclases (densité d'environ 2,6 et $1,15 \times 10^{15}$ atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$).

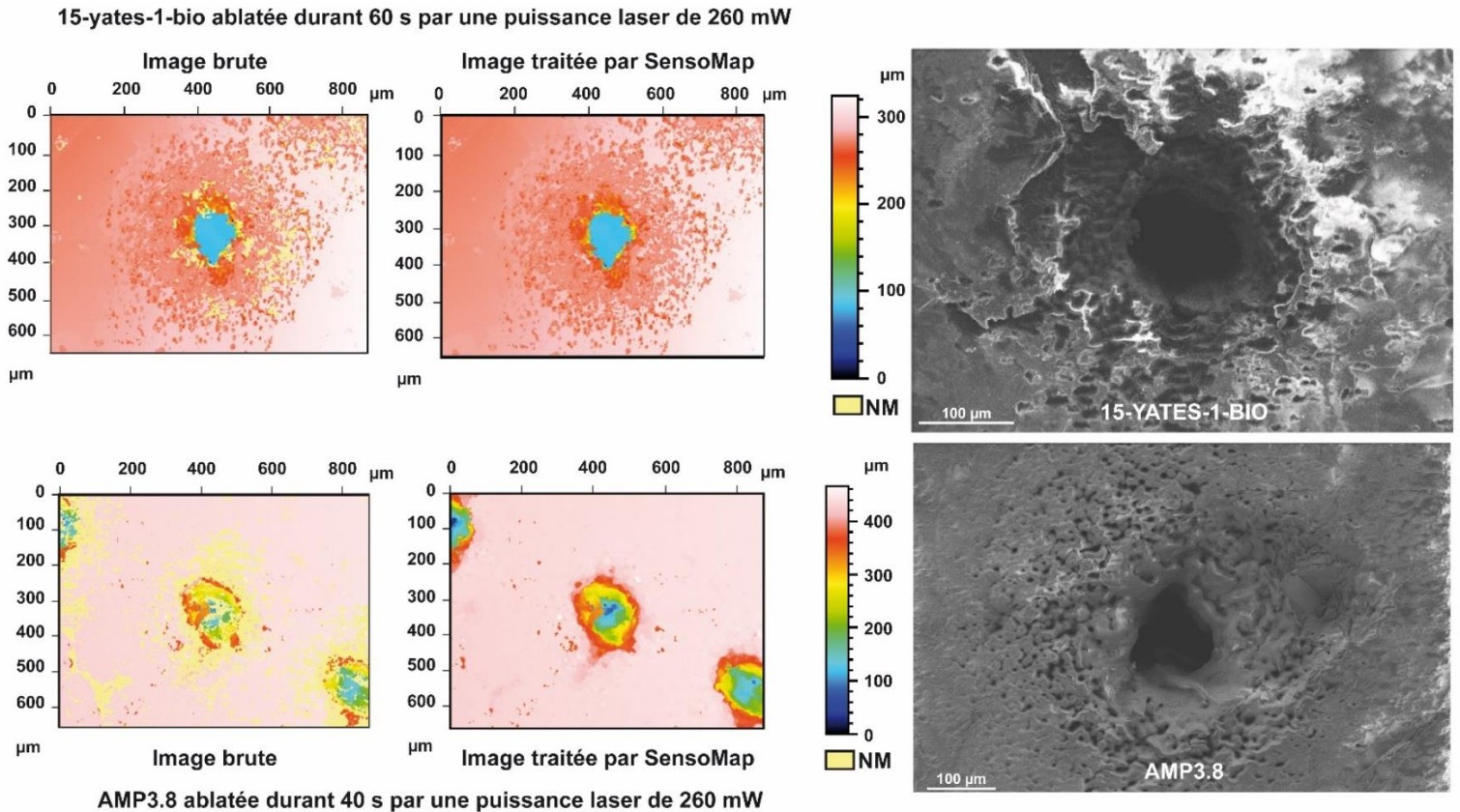


Figure III-56 : Comparaison des résultats MEB et de profilométrie entre la biotite 15-yates1-bio et une amphibole d'AMP3.8. « NM », en jaune pâle, représente les zones qui n'ont pu être détectées par le profilomètre et qui ont été reconstruites à partir du logiciel SensoMap.

Ces deux échantillons présentent des **matrices très différentes** et les acquisitions réalisées au profilomètre montrent **une meilleure définition sur 15-yates-1-bio** (*Figure III-56*). En effet, l'image 3D de 15-yates-1-bio ainsi obtenue ne présente quasiment **aucun point non défini** (NM). La forme du cratère ne montre quasiment **aucune irrégularité** et la profondeur de ce dernier est **inférieure à 200 µm**. En revanche, l'aspect du cratère réalisé sur **AMP3.8** est très différent. Il présente un **diamètre plus étroit** et une **profondeur beaucoup plus importante** (*Figure III-56*), ce qui a rendu quasiment **impossible la focalisation** du profilomètre jusqu'au fond du cratère. Cette différence peut s'expliquer par la **différence du réseau cristallin ablaté**. La phlogopite 15-yates-1-bio est mieux adaptée à la technique de profilométrie.

La **Figure III-57** montre la **régression linéaire** obtenue entre la masse définie par le **profilomètre** et celle définie par le **QMS**. Cette figure montre une **parfaite corrélation** entre les deux techniques pour **15-yates-1-bio**, phase minérale adaptée à l'acquisition par le profilomètre. En revanche, les résultats pour **AMP3.8** montrent une **forte dispersion**. Les analyses QMS montrent systématiquement une **détermination de la masse supérieure** à celle obtenue par le profilomètre.

Dans le cas où les images acquises par le profilomètre **manquent d'information** c'est le logiciel SensoMap qui définit l'image 3D **arbitrairement**. Cela **fausse en partie** le résultat final sur la détermination du volume ablaté et **sous-estime donc la masse ablatée**.

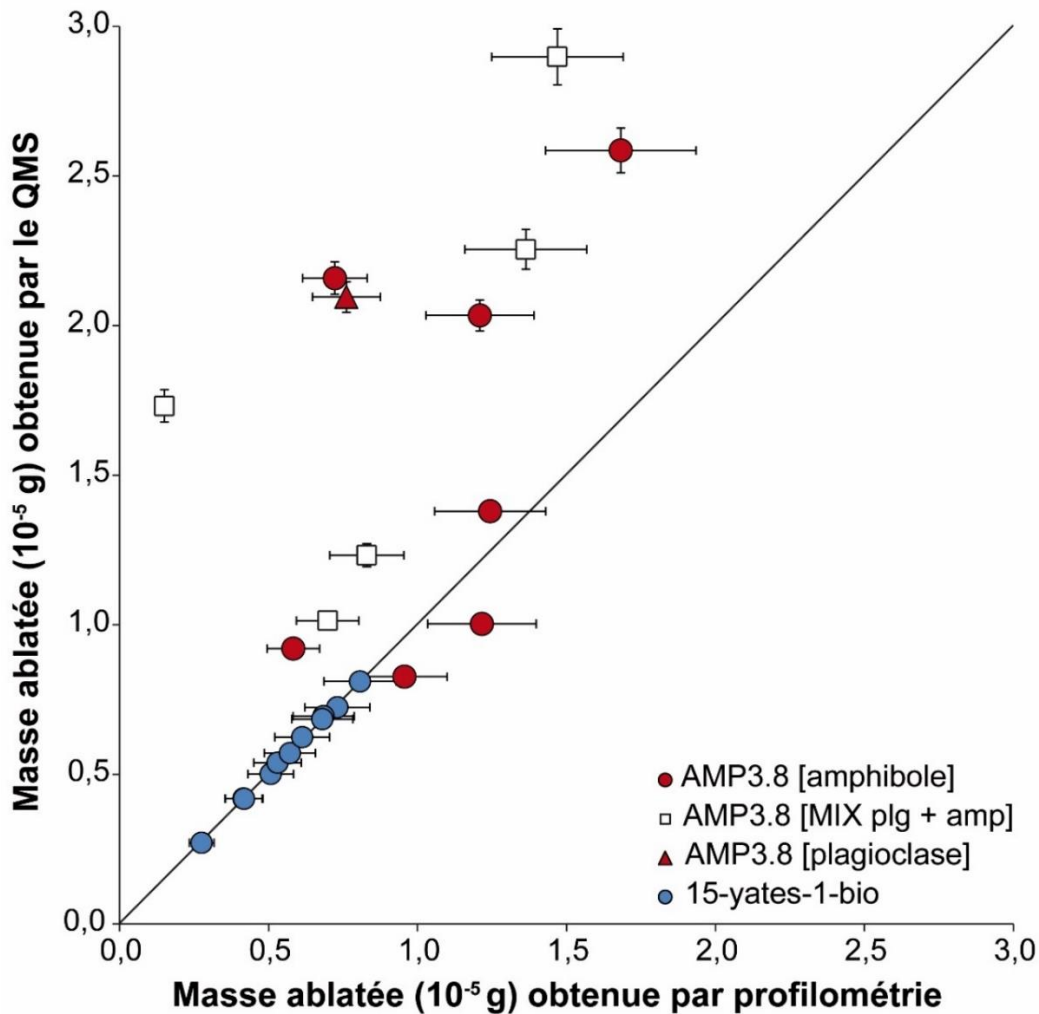


Figure III-57 : Comparaison des masses obtenues par profilométrie et par le QMS

Le problème de **focalisation du profilomètre** peut donc conduire à des différences significatives entre les masses obtenues par le QMS et celles obtenues par le profilomètre (*Figure III-57*). Néanmoins les données confirment toujours les **mêmes ordres de grandeur**. La mesure de la **quantité ablatée par le dosage de l'argon radiogénique**, extrait d'une phase minérale de référence, s'avère donc tout à fait **performante**, d'autant que la mesure de l'argon au QMS est **très précise (mesure de l'⁴⁰Ar : RSD <1% et justesse <5%)**.

La **comparaison des masses ablatées** dans les **mêmes conditions** pour des **minéraux de même nature** (plus particulièrement pour les feldspaths alcalins et plagioclases, les amphiboles et les phyllosilicates) a été **testée** grâce à notre collection de minéraux étalonnés.

Pour la datation *in-situ* K-Ar, dédiée à la surface de Mars, le plagioclase est la phase minérale la mieux adaptée. Ainsi, des **mesures répétées** sur les **plagioclases d'AMP3.8** et des **basaltes de Viluy** ont permis de définir avec précision une **corrélation entre la masse ablatée et le temps d'ablation pour les plagioclases**, présentée dans la partie **Synthèse et application de la procédure de datation *in-situ* développée**.

C.5. Procédure de mesure d'un âge par KArMars

Cette partie décrit en détail la procédure établie afin de mesurer avec précision un âge K-Ar par la technique développée durant ce travail de thèse.

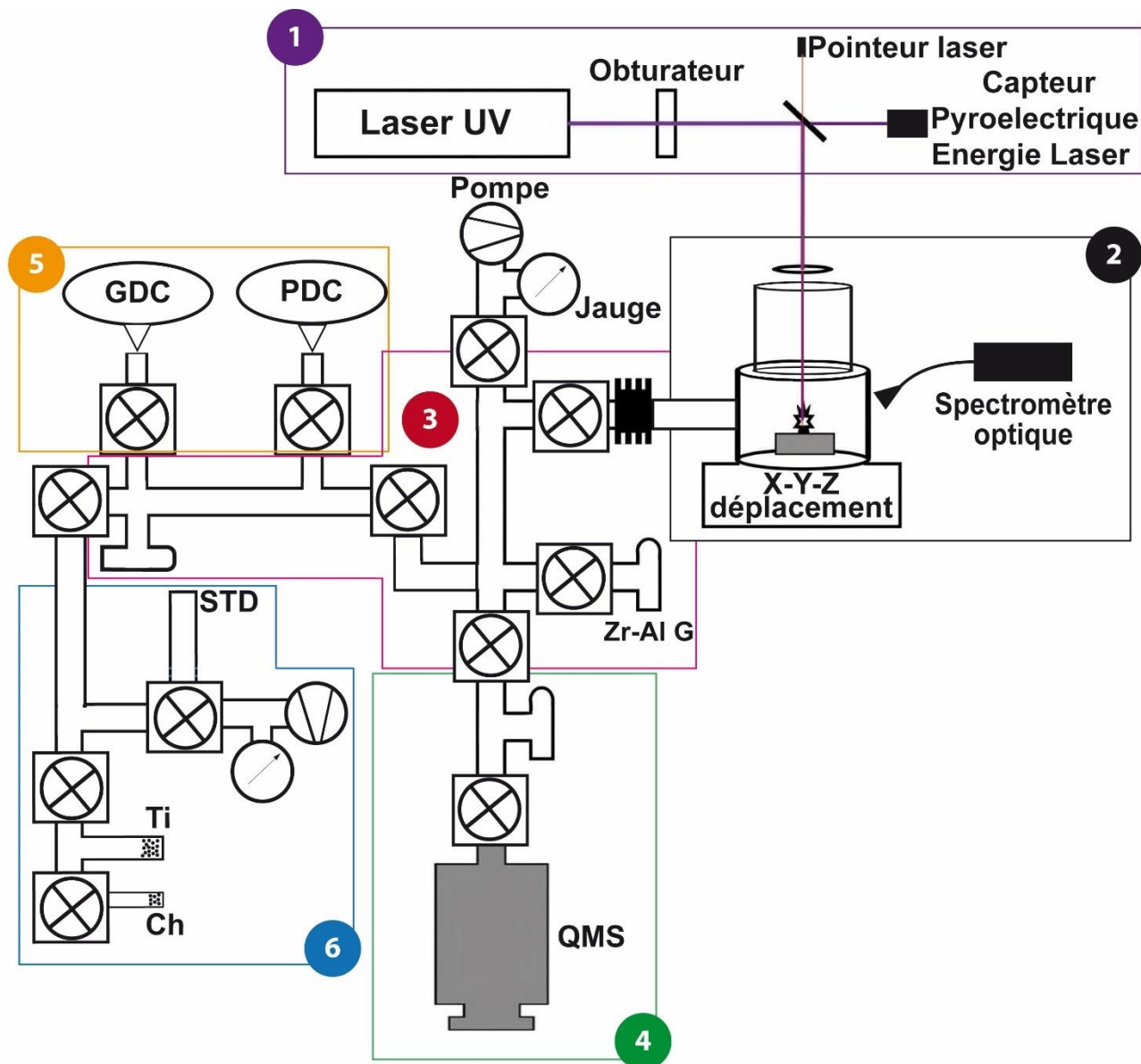


Figure III-58 : Schéma de l'installation KArMars présente au laboratoire GEOPS. 6 parties distinctes sont présentes : 1) la partie laser UV avec un laser Nd:YAG pulsé (266 nm), un pointeur laser, un miroir diélectrique et un capteur d'énergie ; 2) la partie optique, comprenant le spectromètre optique, la lentille de focalisation du laser et la cellule d'ablation où sont placés les échantillons ; 3) la partie purification des gaz libérés lors de l'ablation avec la présence de getters ; 4) la partie QMS permettant la mesure des gaz libérés lors de l'ablation ; 5) la partie calibration du QMS permettant de délivrer une dose calibrée d'argon atmosphérique purifié afin de convertir le signal électrique en nombre d'atomes et 6) la partie calibration des doses permettant la fusion d'aliquotes d'échantillons standards.

- **Mise en place des échantillons et test de dégazage**

Les échantillons sont **polis et découpés** afin de former un bloc présentant une surface de **1 cm²** et une épaisseur d'environ **2 mm**. Cela permet de **réduire la surface d'échange** avec l'atmosphère et donc de **minimiser le phénomène d'absorption** qui peut conduire à la **contamination atmosphérique** (absorption de l'atmosphère au niveau de la surface et dans les fissures et la porosité des échantillons). Ils sont ensuite **placés dans la cellule d'ablation**, sur un porte échantillon (*Figure III-58-partie 2* et *Figure III-22*), pompée sous **vide secondaire** (environ 1×10^{-8} mbar).

En complément de la surface d'échange limitée, les échantillons sont, durant le pompage, **dégazés** par une lampe qui les chauffe, à environ **90°C**, à travers le hublot de la cellule d'ablation. Cette faible température permet le dégazage et la dessiccation de l'échantillon **sans risquer de décrépitation, sans risque de micro-fracturations** et donc **sans risque de perte d'argon radiogénique**. Ce pompage à chaud est effectué durant quelques jours (cela dépend surtout de la porosité des échantillons présents dans la cellule). En règle générale, ce pompage est réalisé durant 5 jours ; on poursuit le pompage à froid durant 2 jours supplémentaires.

Au bout d'une semaine de pompage un **test de dégazage** est réalisé. Cela permet de contrôler le taux d'⁴⁰Ar dans la ligne afin de s'assurer qu'**aucune contamination extérieure** n'est possible (fuite, dégazage de la ligne, dégazage atmosphérique des échantillons, etc.). Pour ce faire, la cellule (*Figure III-58-partie 2*), la ligne de purification (*Figure III-58-partie 3*) et le QMS (*Figure III-58-partie 4*) sont **isolés** durant plusieurs minutes et **l'évolution du signal au niveau de la masse 40** est observée. Si le taux de dégazage d'⁴⁰Ar est **similaire à celui observé lorsque le QMS est isolé sur lui-même** (effet mémoire des parois du QMS) alors les analyses des échantillons peuvent commencer.

- **Réglage des paramètres d'ablation**

L'angle des cristaux d'onde non linéaire, permettant de quadrupler le faisceau IR, est ajusté afin d'obtenir un faisceau UV parfaitement circulaire et présentant une puissance optimale (*Figure III-58-partie 1*). Après réglage des paramètres du laser, l'échantillon à analyser est positionné sous le faisceau laser réglé à **0,2 W**. La cellule d'ablation est positionnée grâce à la barre de **déplacement x/y** afin d'ablater l'échantillon souhaité. La position exacte de l'ablation est définie par le **pointeur laser** (*Figure III-58-partie 1*) qui permet de se localiser sans endommager l'échantillon.

Dans un second temps, le **bruit instrumental généré par le spectromètre optique** et le **signal parasite de la ligne sur les analyses du QMS** sont mesurés. Cela permet de connaître la part du signal qui n'est pas issue de l'échantillon analysé, il sera donc par la suite retiré. Pour ce faire, le boîtier optique est **fermé** et le « **dark** » est acquis (spectre passif obtenu sans l'utilisation du laser, définissant ainsi le bruit du spectromètre optique). Puis, le **blanc de ligne** est réalisé dans les mêmes conditions analytiques que celles utilisées lors d'une ablation d'échantillon (détaillée ci-après).

- **Ablation et acquisition des données**

Une fois les paramètres d'ablation fixés, la cellule d'ablation est **isolée durant 1 minute 30**, ce qui permet de réaliser une ablation sur l'échantillon à analyser (temps d'ablation variant entre 15 et 60s). **Ce temps d'ablation permet de connaître la masse ablatée grâce à la corrélation obtenue via les échantillons de référence.**

En moyenne **3 à 12 spectres LIBS** sont générés durant ce temps d'ablation. Afin de s'affranchir de la dispersion de l'énergie laser, des fluctuations du plasma et de minimiser le rapport S/B du spectromètre optique, 1 spectre équivaut à la **moyenne de 10 spectres** (chacun

issu de la moyenne de **50 plasmas**). Cela permet d'obtenir la concentration en potassium avec une précision relative comprise entre 5 et 20%, contrainte en grande partie par l'hétérogénéité de l'échantillon.

Les gaz libérés lors de l'ablation sont ensuite **détendus dans toute la ligne de purification**, ils se trouvent donc dans *les parties 2 et 3 de la Figure III-58*. Cela permet aux gaz d'être purifiés **durant 3 minutes 30** par deux **getters** qui piègent les gaz actifs (e.g. CO₂) grâce à un filament Al-Zr chauffé à 400°C (*Figure III-58-partie 3*).

Une fois ce temps de purification écoulé, la vanne du QMS est **ouverte et l'argon s'y détend** (*Figure III-58-partie 4*) ; l'acquisition peut débuter : 1) **durant 30s la masse 36 est mesurée**, ce qui équivaut au temps nécessaire pour que l'⁴⁰Ar s'équilibre parfaitement dans l'enceinte du QMS et que le **SEM se stabilise** (cette valeur est mesurée à titre *indicatif*, ce qui permet de s'assurer qu'il n'y a pas de contamination atmosphérique) ; 2) Après ces 30 secondes d'analyse, la vanne du QMS est **fermée** et l'on **acquiert la mesure du signal au niveau de la masse 40** durant **2 minutes**. La **diminution du signal** détecté par le SEM au cours du temps est un problème pour le calcul du nombre d'atomes. Afin de s'affranchir de ce phénomène, une **régression polynomiale du second ordre** est réalisée pour obtenir la **valeur initiale** (t₀), au moment où l'analyse de l'⁴⁰Ar a débuté. **Cela permet d'obtenir le signal d'⁴⁰Ar avec une dispersion relative des valeurs inférieure à 1%.**

Puis la ligne de purification (*Figure III-58-partie 3*), le QMS (*Figure III-58-partie 4*) et la cellule d'ablation (*Figure III-58-partie 2*) sont **pompés durant 5 à 10 minutes** par une pompe turbo-moléculaire afin d'évacuer tous les gaz présents et limiter la contamination de l'analyse suivante.

Enfin, une dose calibrée (**PDC**) est **libérée** dans le **même volume** de détente que celui des gaz issus de l'ablation, c'est-à-dire entre la ligne de purification et la cellule d'ablation (*Figure III-58-parties 2 et 3*). Etant donné que le **nombre d'atomes** de cette dose est **parfaitement déterminé**, elle permet de **convertir l'intensité obtenue** précédemment et de déterminer le **nombre d'atomes libérés lors de l'ablation**. Dans le but d'être le plus proche de l'intensité souhaitée, il est possible d'introduire **plusieurs doses** de PDC. **Cela permet d'obtenir avec précision (environ 1,2%) le nombre d'atomes d'⁴⁰Ar libérés lors de l'ablation**. Néanmoins, la limite de détection du QMS dans les conditions expérimentales actuelles est de **$3,1 \times 10^8$ atomes**.

Les gaz de cette dose sont détendus et équilibrés dans la ligne durant **1 minute**. Une fois ce temps d'équilibration terminé, la vanne du QMS est ouverte et l'acquisition peut débuter selon la même procédure que pour l'échantillon. Notons qu'aucune évolution du signal n'est décelée pour la masse 36 (absence d'effet mémoire et d'implantation sur les parois car le signal d'³⁶Ar est trop faible). Pour terminer l'analyse de la dose calibrée, un **blanc de ligne** est réalisé dans les mêmes conditions analytiques (mêmes temps d'équilibration). En effet, les temps de détente des gaz avant leur introduction dans le QMS sont différents pour l'analyse de la dose calibrée (1 minute d'équilibration) et l'analyse des gaz provenant de l'ablation (cellule d'ablation isolée durant 1 minute 30 et 3 minutes 30 de purification).

Une mesure de datation *in-situ* avec notre technique dure environ 35 minutes. Cela peut varier en fonction du temps de pompage de la ligne entre 2 ablations.

IV Synthèse et application de la procédure de datation *in-situ* développée

IV-A. Résumé et introduction à l'application

Une datation absolue présentant une incertitude à tout le moins inférieure à 20% est nécessaire pour vérifier et calibrer la chronologie martienne relative actuellement disponible. A cette fin, un système de datation K-Ar a été développé pour expérimenter la faisabilité d'une telle datation dans les futures missions robotiques à la surface de Mars. Ce système est basé sur l'ablation laser permettant la vaporisation d'un volume reproductible de roche. La teneur en potassium est mesurée par LIBS et la quantité d'argon libérée lors de l'ablation est mesurée par QMS. L'étalonnage d'un tel système, dédié à l'exploration de la surface martienne, nécessite l'analyse d'analogues terrestres afin de déterminer les conditions analytiques les plus appropriées. Pour ce faire, une étude approfondie par analyses chimiques et pétrographiques (microscopie optique, ICP-OES, microsonde électronique, spectrophotométrie, spectrométrie de masse) a permis de qualifier la stœchiométrie, la minéralogie, la concentration en K et la teneur en Ar d'une collection de roches terrestres analogues aux roches martiennes. Ces analyses associées aux données de la littérature ont permis de sélectionner plusieurs phases minérales, et en particulier des feldspaths, présentant une large gamme de teneur en K (0,15 à 11%) et une teneur en argon radiogénique comparable aux basaltes martiens, c'est-à-dire similaire à la quantité d'argon radiogénique présente dans une roche d'environ 1 Ga avec 0,4%K.

Les objectifs principaux de cette étude sont de définir les paramètres expérimentaux adaptés pour notre application, de calibrer avec précision les instruments présents sur le prototype de datation *in-situ* et de déterminer leurs limites de détection et de quantification. Pour ce faire les échantillons de référence sont analysés de manière systématique, ce qui a permis de définir les limites de détection pour les analyses LIBS à 0,1%K et pour les analyses QMS à 3×10^{-16} moles d' ^{40}Ar (contraintes par le blanc instrumental). En parallèle, la masse

ablatée est estimée à partir de la corrélation entre le temps d'ablation et la masse ablatée de minéraux de référence. En particulier des analyses de plagioclases (AMP3.8 et 30-01), dont la quantité d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ est connue. Il est ainsi possible de définir une relation précise entre le temps d'ablation et le type de minéral ablaté, ce qui permet d'estimer la masse ablatée avec une incertitude d'environ 5%.

Des échantillons basaltiques (TL-18 et TO35), provenant des Trapps de Viluy, ont été utilisés comme échantillons inconnus pour tester la corrélation permettant la définition de la masse ablatée. L'âge obtenu par l'application de notre technique sur TL18 est de 401 ± 41 Ma, ce qui est compatible au vu des marges d'incertitude avec l'âge K-Ar connu de 381 ± 5 Ma ([Ricci et al., 2013](#)). Même constat pour le résultat obtenu sur TO35 avec un âge de 415 ± 34 Ma, proche de l'âge K-Ar défini par [Ricci et al. \(2013\)](#) de 374 ± 5 Ma. Cela confirme la faisabilité de notre application et la possibilité d'obtenir ainsi des âges K-Ar avec moins de 15% d'incertitude.

Dans cette partie, nous discuterons de l'originalité et de la capacité d'application de la technique de datation *in-situ* développé durant ces travaux. Un projet d'article, synthétisant les points fondamentaux précédemment discutés et présentant l'originalité de ce prototype au travers d'une application sur des échantillons « inconnus », intitulé ***In-situ* K-Ar dating on Mars: calibration and application method using a spot-by-spot ablation coupled with LIBS-QMS system**, est joint à ce manuscrit. Il sera soumis à la revue Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.

Ce projet de publication comprend 3 parties : 1) une **synthèse de la technique** utilisée et des **caractéristiques instrumentales** nécessaires à notre application ; 2) la description des résultats de la **calibration de différents instruments** et le détail de **l'application de notre technique sur des échantillons « inconnus »** ; 3) une discussion détaillée sur les **résultats LIBS et leurs limites**, sur la **précision et la justesse des âges** obtenues par notre application et enfin **l'apport de notre étude** dans le développement d'une procédure de datation *in-situ* dévolue à l'exploration extra planétaire.

IV-B. Applications et synthèse: « *in-situ* K-Ar dating on Mars: calibration and application method using a spot-by-spot ablation coupled with LIBS-QMS system »

Fanny **Cattani**¹, Pierre-Yves **Gillot**¹, Anthony **Hildenbrand**¹, Xavier **Quidelleur**¹, Jean-Claude **Lefevre**², Claire **Boukari**¹ and Frédéric **Courtade**³.

1 Université Paris Saclay - Paris Sud, CNRS, GEOPS, Rue du Belvédère, Bâtiment 504, F-91405 Orsay, France.

2 Université Lyon 1, Laboratoire ArAr, 40Bd Niels Bohr, 69622 Villeurbanne, France.

3 Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 18 Avenue E. Belin, 31401 Toulouse, France.

Abstract

Absolute dating is needed to check and calibrate the relative Martian chronology presently available from meteoritic crater counting. For such purpose, a new analytical system has been developed to experiment the feasibility of in-situ K-Ar for future landing planetary missions. It consists in a laser ablation-based system built to vaporize a reproducible volume of rock. Potassium content is measured by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and argon by quadrupole mass spectrometry (QMS). Instrument calibration and checking of the reliability of the measurements for Martian analyses requires terrestrial analogues. For such purpose, total chemistry, electron microprobe analyses, flame absorption spectrometry and mass spectrometry have been performed in order to qualify the stoichiometry, the mineralogy, the K concentration and the Ar isotopic composition from a collection of old terrestrial rocks. These new analyses coupled with published data allowed us to select 14 mineral phases (e.g. feldspars, phlogopite, muscovite, amphibole) showing a large range of K content (0.15 - 11%). All these mineral phases display a K-Ar age older than 260 Ma. Hence, the content of radiogenic Ar atoms per gram is within the range of Martian samples (on the order of 1 Ga for 0.4 %K). Furthermore, the ablated mass is estimated by measurement of Ar extracted from a similar mineral of known amount of radiogenic Ar content per gram. This quantification is then compared with the mass estimated from the volume measured by profilometry technique. Finally, it provides a well-defined relationship between the ablation time and the type of ablated mineral. Experiments have been conducted to test our dating system for rocks with similar features than those from the Martian surface. Our preliminary results show that our QMS and LIBS instruments are suitable for in-situ K-Ar analyses with an uncertainty for K-Ar age much better than 15%.

Keywords: K-Ar dating, laser ablation, LIBS, mass spectrometry, in-situ analysis.

B.1. Introduction

Until now, the Martian chronology relies on relative dating based on impact crater density [e.g., 1]. According to this approach, most of the Mars surface (about 80%) would be formed during the first 2 billion years of its evolution. It corresponds to the Hadean and the Archean epochs on Earth, which ended around 2.5 Ga and represent less than 2% of the present-day Earth's surface rocks. Thus, studying the surface of Mars provides insight into the conditions of the primitive Earth and allows better understanding its evolution during the first billion years.

Nevertheless, the chronological model of Mars evolution remains poorly constrained yet, showing cratering rates and ages that can vary by a factor of two to four [2,3]. A critical goal of the forthcoming Mars 2020 mission will be to collect a batch of samples for their possible future return to Earth and subsequent radiometric dating [4]. Another mission will then be launched to retrieve this previous batch of samples. In case such return mission is not possible (due to either technical or economic difficulties), and/or in order to obtain additional accurate absolute age data, it is necessary to develop in-situ dating instruments, which can equip a rover dedicated to planetary exploration.

Potassium-Argon dating method is particularly suitable for such purpose. It is based on the radioactive decay of the isotope 40 of Potassium, a major element universally distributed in rocks and minerals. Its daughter, ^{40}Ar , is a noble gas, which accumulates as a function of time and remains in minerals of undisturbed rocks [5,6]. It is thus possible to get an age from combined measurement of the K content and Ar isotopic composition on a single crystal phase. This, however, requires accurate determination of the mass of the mineral on which both analyses are achieved.

Several experimental settings based on laser punctual analyses have been developed in the last ten years to investigate the feasibility of in-situ K-Ar dating [7–10]. These preliminary studies have brought promising perspectives, but yet suffer important limitations. The main difficulties in performing accurate Potassium-Argon dating are to realize the total extraction and quantification of the number of ^{40}Ar atoms from a given amount of sample, and to accurately estimate its potassium content. In order to reach these objectives, we present here KArMars, an instrumental setting based on UV-laser ablation, K measurement by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), and argon analysis by quadrupole mass spectrometer (QMS). Initiated by Devismes et al. [9], this setting has been wholly reworked here in order to optimize the LIBS and argon isotopic measurements, and to accurately determine the UV-laser ablated mass of analyzed minerals. For this purpose, we have qualified a set of minerals and rocks selected as Martian analog reference materials.

B.2. Scientific background

2.1. Martian chronology from crater counting

The relative crater-counting methodology yet used to estimate the age of planets from the Solar System like Mars relies on the hypothesis that an old planetary surface has been exposed to meteoric bombardment for a longer time and will be more cratered than a recent surface. From the present analysis of crater density, it is thus possible to obtain a relative age for planetary surfaces. For the Moon, the crater density was calibrated by absolute dating of returned samples collected during Apollo and Luna missions [11]. However, since there has been no Mars return missions so far, the Lunar age model was adapted to Mars taking into account its stronger gravity and its closer proximity to the asteroid belt [12–14]. Such approach allowed to determine 3 Eons on Mars: the Noachian, the Hesperian and the

Amazonian [15–18]. The Noachian, from 4.54 to 3.7 Ga, includes the oldest terrains such as the cratered plateaus of the southern hemisphere. The Hesperian corresponds to the plains of the northern hemisphere and ends between 3.3 and 2.9 Ga. Finally, the Amazonian corresponds to the most recent lands including the plains formed by the last volcanic phases.

Absolute dating of lunar rocks compared with crater counting highlighted the main features of the bombardment flux [11]. Before 3.5 Ga, the Planet-Crossing Asteroids (PCA) flux was much higher and was rapidly decaying in time. It is referred as the “late heavy bombardment” event. Due to the lack of Moon samples younger than 3.5 Ga, the later history remains poorly constrained. It largely relies on assumptions regarding the bombardment flux, which significantly vary depending on authors. For instance, it has been proposed that the cratering projectile flux was relatively constant [19,20], whereas the astrophysical models of the asteroid belt evolution (considered as the main source of impacts) predicts a decrease of the impact flux by a factor of 2 to 3 for the last 3 Gyr [17-19].

In addition, Martian eras ages show strong uncertainties associated with the difficulty to distinguish primary and secondary craters, as erosion/deposition processes have affected the surface of Mars [12]. The Martian meteorites generally have radiometric ages determined with accuracy [e.g., 22], but their original locations on Mars are unknown, and therefore they cannot be used to calibrate crater densities models.

Hence, development of an in-situ absolute radiometric dating technique of Martian rocks, such as KArMars, is mandatory for direct calibration of sites where relative surface ages have been estimated from crater counting.

2.2. In-situ K-Ar dating of Mars surface

2.2.1. Principle and applicability

Potassium is an essential constituent of many important rock-forming minerals, such as micas, amphiboles, feldspars, clay minerals [23], most of which are also present on Mars [24,25]. Potassium has three natural isotopes [26], ^{39}K ($93.2581 \pm 0.0029 \%$), ^{40}K ($0.0117 \pm 0.00004 \%$) and ^{41}K ($6.7302 \pm 0.0029 \%$). ^{40}K is radioactive and decays into stable ^{40}Ca and $^{40}\text{Ar}^*$ with a half-life of 1.249×10^9 years [27]. Therefore, the K-Ar geochronometer is suitable to date geological materials ranging in age from a thousand and less [28] to several billions of years. Potassium is an alkali metal and a solid element, while argon is a chemically inert noble gas. They occur in different phase and are easily separated during geological processes (melting, metamorphism or alteration and diagenesis). Because Ar is an inert gas, the liquid magma degasses into the atmosphere when erupting at the surface (high-temperature diffusion). When the lava has solidified, the K-Ar chronometer starts to accumulate radiogenic ^{40}Ar ($^{40}\text{Ar}^*$). In minerals, the amount of radiogenic argon is thus a function of time and K content. K-Ar measurement thus allows to determine the age of an eruption if the system remained closed, i.e. if it has not experienced any significant re-heating, metamorphism or alteration. The age is calculated according to the following equation:

$$t = \frac{1}{\lambda} \times \ln \left[\frac{\lambda}{\lambda_e} \times \frac{{}^{40}\text{Ar}^*}{{}^{40}\text{K}} + 1 \right]. \quad [\text{IV-B-1}]$$

Where $\lambda = 5.543 \times 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$ and $\lambda_e = 0.581 \times 10^{-10} \text{ yr}^{-1}$ are the total decay constant of ^{40}K , and the decay constant of ^{40}K to $^{40}\text{Ar}^*$, respectively [29]. ^{40}K is the radioactive isotope K [atoms] and $^{40}\text{Ar}^*$ is the radiogenic argon produced [atoms].

The amount of ^{40}K (in atoms) is deduced from the K content ($\text{K}_\%$) obtained by LIBS, according to the following equation:

$$^{40}\text{K} = \frac{\text{K}_\%}{100} \times 0.0001167 \times Na \times \left(\frac{m_a}{M_K}\right). \quad [\text{IV-B-2}]$$

Where Na is Avogadro's number, m_a is the ablated mass (in gram), and M_K is the atomic weight of K (39.09834 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

$^{40}\text{Ar}^*$ is defined from the QMS ^{40}Ar measurement. Mars surface is composed by old rocks which have accumulated a large amount of radiogenic argon (> 99%). In this case, we can assume that all argon is radiogenic while the amount of atmospheric argon is negligible.

The measurement of K and ^{40}Ar can be used for dating as long as the sample mass from which they were extracted is known.

The error on the age determination (Δt) is calculated following:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \sqrt{\left(\frac{\Delta[^{40}\text{Ar}^*]}{[^{40}\text{Ar}^*]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[^{40}\text{K}]}{[^{40}\text{K}]}\right)^2}. \quad [\text{IV-B-3}]$$

Using equation [IV-B-2] into equation [IV-B-3] yields the equation from which the derivative is calculated to determine uncertainty on age determination of this work:

$$\Delta t = \frac{1}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \sqrt{\left(\frac{\Delta[^{40}\text{Ar}^*]}{[^{40}\text{Ar}^*]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[\text{K}_\%]}{[\text{K}_\%]}\right)^2 + \left(\frac{\Delta[m_a]}{[m_a]}\right)^2}. \quad [\text{IV-B-4}]$$

2.2.2. Previous attempts

Different radiometric dating techniques have been investigated for in-situ application on planetary surfaces, based on the Rubidium-Strontium [30], Uranium-Lead [31], $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ [32] and Potassium-Argon methods [5–7,33–37]. The latter appears widely investigated and seems the most adapted to date rocks from the Martian volcanic surface.

The NASA Curiosity (MSL) mission conducted in-situ dating experiment of a sedimentary rock sampled on the surface of Mars. A 135 ± 18 mg aliquot of mudstone, from the floor of the Gale crater, was cored and degassed under high vacuum at around 900°C during 25 minutes by a pyrolysis furnace [38] in order to extract and then to introduce argon into the quadrupole mass spectrometer (Sample Analysis at Mars instrument: SAM; [38]). The whole-rock K_2O content was estimated by identification of the different minerals and their relative abundance (feldspars, glass, clays, etc) from X-ray diffraction by CheMin [39] which, according to their first-order stoichiometric, led the authors to roughly estimate a whole-rock mean K% content [40]. From the total Ar measurement, the authors estimated a K-Ar age of 4.21 ± 0.35 Ga, which suggests that K-Ar dating is actually possible on Mars [40]. However, such result appears rather poorly constrained because: i) the experimental conditions do not insure the total extraction of the radiogenic argon; and ii) the selected sample is a sedimentary rock, containing a mixture of detrital and authigenic minerals, and therefore did not behave a closed system for the K-Ar chronometer. For such reasons, such age obtained on fine sediments from Mars [40] cannot be unambiguously interpreted as a sedimentation age as it represents the weighted mean age of a large number of grains that contain both partly inherited and partly neo-formed minerals.

During the last ten years, analytical systems including a laser have been increasingly developed for in-situ K-Ar dating. Laser ablation appears as the most suitable approach for creating a plasma in order to determine K content and to extract Ar simultaneously [7–10]. For example, to extract 99% of ^{40}Ar from a shergottite feldspar, a furnace has to be maintained between 900 and 1000°C for 3 to 30 h [41]. This problem can be solved by using laser ablation, which requires much less energy.

Previous laser ablation-based systems [7–10] display variations on the instrumental designs and analytical methods, but most are based on: i) the laser induced breakdown spectroscopy technique, using an optic spectrometer with a resolution high enough to observe the emission lines of K (766.49 and 769.89 nm); ii) a QMS to analyze the abundance and composition of Ar released by laser ablation; and iii) an ablated mass determination obtained either by the profilometry technique or the use of reference samples. These studies present K-Ar ages, obtained from K-rich phases, with relative uncertainty between 5 and 25%, depending on the sample age and the mineral phase analyzed.

Furthermore, it should be emphasized that the ablated mass has been estimated there from profilometry technique. This remains a serious limitation, because i) the shape of the ablation crater is often irregular and perturbed by ejecta deposits which can significantly bias volume estimation; ii) ablation may be variable from one spot to the other depending on variable mineral strength; and iii) calculation of the ablated mass from profilometry volume estimation is based on an a priori value of the density of the minerals, which can vary greatly depending on composition.

It is thus necessary to improve quantification of the ablated mass of various minerals, especially on plagioclases with low K content, which are believed to be ubiquitous in Martian rocks.

B.3. Methods

3.1. New instrument development and calibration

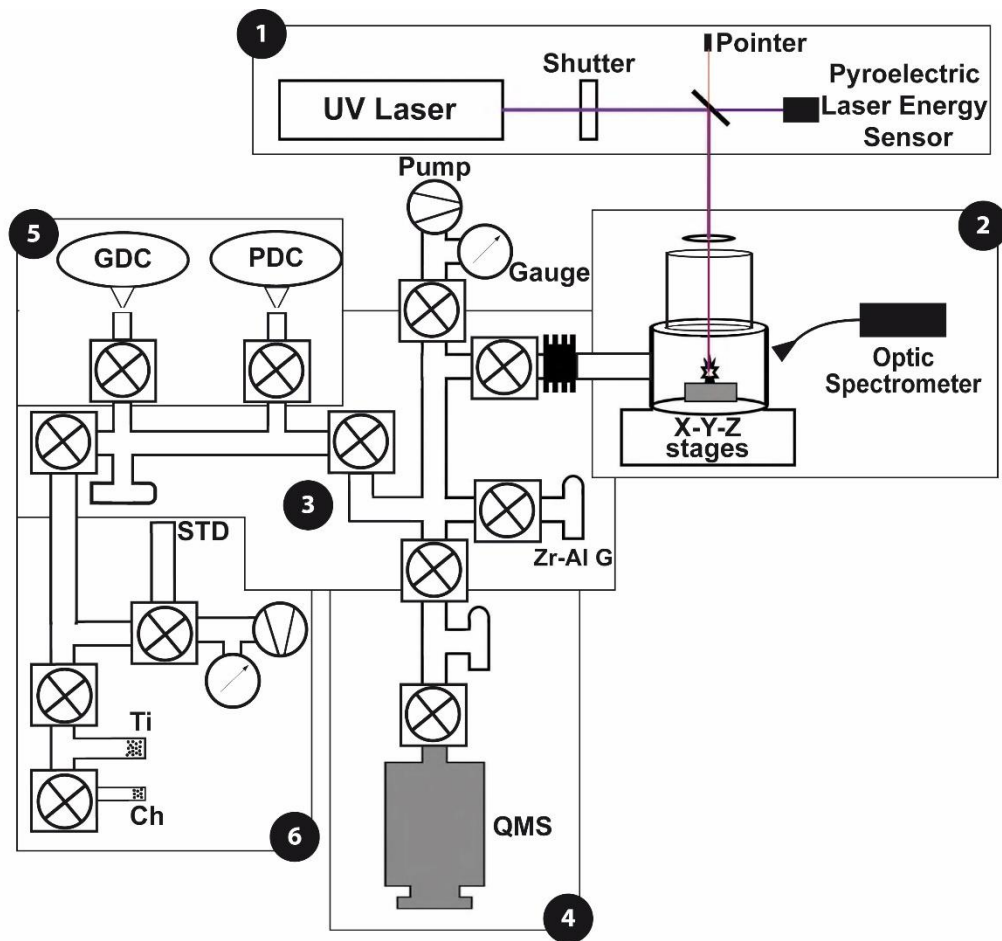


Figure IV-1: Schematic diagram of the experimental setup. 1: UV laser unit and pyroelectric laser energy sensor; 2: ablation unit; 3: purification unit; 4: spectrometer unit; 5: pipette unit (a known amount of atmospheric argon to calibrate the QMS detectors); GDC: large air pipette to calibrate the faraday cup; PDC: small air pipette to calibrate the electron multiplier (SEM); 6: standard calibration unit; QMS: quadrupole mass spectrometer; Zr-Al G: titanium zircon getter pump; Ti: titanium foam to purify; Ch: active charcoal to trap; STD: extraction of argon from standard samples for pipette unit calibration.

Our K-Ar dating technique is based on a spot by spot in-situ laser ablation of geological samples under high-vacuum conditions. K concentration and ^{40}Ar amount are determined simultaneously by LIBS and QMS, respectively. Calibration of the LIBS and QMS, as well as improved quantification of the ablated mass are here investigated through the development of a collection of reference material with chemistry and $^{40}\text{Ar}^*$ yield determined independently.

3.1.1. UV laser ablation and LIBS method

Figure IV-1 presents a schematic diagram of KArMars system. A pulsed UV laser is focused on sample and produce plasma in a vacuum chamber. The resulting light is transmitted through an optic fiber to an optic spectrometer.

We use a Nd:YAG laser (Spectra Physics GCR-130) with a quadrupled wavelength of 266 nm. At such wavelength, laser ablation of the sample is performed by mechanical impact, while thermal effects in the surrounding materials remain limited. Furthermore, UV ablation is more effective (i.e., producing deeper craters) than infrared (IR) [42]. Effectively, IR photons are strongly absorbed in the plasma by bremsstrahlung force, which rapidly limits the amount of laser energy that can subsequently reach the target and further contribute to the ablation.

The generated pulses have a duration of 14 ns and a frequency of 10 Hz. The laser power is stabilized at 0.2 W with a stability better than 5% for 100 pulses. The irradiance on the sample is about 2 GW/cm² and the laser spot diameter about 300 μm. A pyroelectric laser energy sensor controls the UV laser power during ablation, and a laser shutter controls its duration. In order to change the direction of the laser beam, a dielectric glass lens is used to refract 60.5% of the UV laser towards a spherical lens that focuses the beam on the sample surface underneath. The remaining 39.5% un-deviated UV laser is focused on the pyroelectric laser energy sensor surface, which allows monitoring laser power and steadiness. The sample is kept under ultra-high vacuum (maintained by a turbo-molecular pump at around 10⁻⁸ mbar) by placing it under a fused silica glass window placed 17 cm above the surface of the sample. Such distance minimizes opacification of the window by sublimated particles from the plasma and allows us to work with high laser intensity without damaging the window.

The laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique allows a spectral analysis of the plasma light through the characteristic emission lines of various major elements present in the sample, such as O, Na, Mg, Al, Si, K, Ca, and Fe. The basis for qualitative and quantitative chemical analysis relies on the relationship between the peak height and abundance of a given element. The LIBS technique has been used for 30 years for elementary analyses [43–45], and ChemCam represents the first use of the LIBS technique on another planet [46–48]. The main advantage of LIBS is that it can be performed on a whole-rock or chip samples, and does not require any specific preparation other than to place the sample in the ablation chamber.

An Ocean Optics HR2000+ spectrometer is used in KArMars for LIBS analyses of the chemistry of the different minerals. It has a spectral range from 395 to 830 nm with 2048 pixels and a resolution of 0.25 nm, which allows accurate determination of major element concentrations, including K. The optical signal passes through an optical fiber with a 1 mm core diameter and through a 25 μm wide slit. It is located nearly horizontally above the plasma at a short distance (< 5 cm), in order to improve LIBS sensitivity. Due to the low intensity of the optical signal released from the plasma under ultra-high vacuum, and the small fluctuation in laser power (about 5%), each spectrum averages data from 50 laser pulses, and ten spectra are needed to compute the average spectrum. In addition, because plasma intensity varies during ablation, most likely due to changes in surface conditions as laser ablation excavates the sample [49], we performed normalization of each spectrum using its total integrated emission intensity [7,50,51]. This minimizes the plasma fluctuation and improves the signal-to-noise ratio (S/N). The LIBS used in KArMars allows simultaneous measurements of several peaks of interests, with characteristic wavelength as determined by NIST database [52] for K (766.49 nm and 769.89 nm), Ca (422.79 nm), Mg (518.51 nm), Si

(505.74 nm), Na (589.16 nm) and O (777.41 nm). Fe was not determined here because the analyzed spectral range does not allow it. In this study, we focused more specifically on the K doublet to obtain an accurate determination of K content for sake of dating. However, the other elements are also determined to identify the nature of the ablated mineral, with special emphasize for Mg content determinations. Indeed, the strongest K line appears at 766.49 nm, but a secondary Mg emission is present at 766.45 nm. Unfortunately, the optic spectrometer resolution (0.25 nm) is not sufficient to separate these two peaks [49]. Therefore, in order to avoid overestimation of the K content, the second strongest K emission line at 769.89 nm is used instead for samples with high Mg content.

The quality of LIBS measurements relies on many parameters, such as laser power used for ablation [42,53], ablation duration [54,55], pressure within the ablation chamber pressure [56], matrix effects [57–59], bremsstrahlung and self-absorption effects [44]. It is therefore mandatory to first investigate all these parameters on terrestrial analogues, in order to obtain a well-constrained chemistry for Martian rocks. Many studies have already been dedicated to this subject [48,51,60–63]. Here, we specifically focus on defining the most suitable parameters to perform in-situ K-Ar dating. For that, we have used reference samples defined in this study, with characteristics close to the Martian rocks, and international standards (JA-3, JB-2, SRM278, and AGV-2) with known ages and chemistry.

3.1.2. Quadrupole Mass Spectrometer (QMS)

Previous spaceflight missions, such as SAM instrument on Curiosity rover, which includes a QMS and a pyrolysis oven [38], have shown that the QMS is an adapted instrument for gas analyses on Mars. Nevertheless, before it can be used on Mars for absolute dating, it requires a precise calibration in order to determine the correlation between the measured intensity and

the number of ^{40}Ar atoms present in the device. Laser ablation provides only a very low amount of $^{40}\text{Ar}^*$, which directly affects the uncertainty on $^{40}\text{Ar}^*$ measurement. Therefore, using reference samples with known content of ^{40}Ar per gram, we have first investigated the limits of the device and the optimal ablation parameters (laser power and ablation time) to be used. This allowed us to define the linearity, the reproducibility, the accuracy and the relationship between measured intensity and number of atoms introduced of our QMS.

We have used here a SXP Elite VG QMS upgraded from Rouchon et al. [64] and Devismes et al. [9]. The QMS performed electron-impact ionization using a thoriated iridium filament source. The analyzer (VG AN-9N) is composed of a rod system of four 12-mm diameter molybdenum electrodes, and the source conditions are controlled by the original VG SXP-Elite electronics: trap-current control of 0.3 mA (regulates the electron production) and electron energy setting of 47 eV (minimizing double ionization effects). Ion detection is achieved by an electron multiplier (EM under high-voltage of 1300 V) for weak signals, while a faraday cup is used for stronger signals. The output of the EM is measured by a Keithley 6514 picoammeter with an internal noise below 10^{-16} A. The volume of the QMS is about 1L. The default VG radio-frequency generator ranged in mass from 0 to 50 Da. It is adjusted to be constrained in a flat region between the masses 36 and 40. The $m/\Delta m$ value is 400 at a mass of 40 (resolution at 0.1 Da), which is sufficient as ^{40}Ar is the only gas present with a mass of 40 Da. The chamber is isolated during ablation and the released gas is purified by Zr-Al getter at 400°C before introduction in the QMS. The latter is calibrated by analysis of known atmospheric argon aliquots (doses). Indeed, a reproducible amount of atmospheric argon (calibrated dose, CD) is pipetted to convert the intensity into number of atoms, and hence to calibrate the QMS detectors. For the faraday cup, we use a large CD (LCD) and a small CD (SCD) for the electron multiplier. From volumetric calculations and calibration by reference

minerals (selected and characterized in this study, such as phlogopite 15-yates-1-bio, muscovite 15-limou-1-musc and amphibolite AMP3.8), and available standard minerals GLO [65] and LP6 [66], we have determined that a large air pipetting contains $3.04 \pm 0.04 \times 10^{14}$ atoms of ^{40}Ar (Figure IV-2) and $1.13 \pm 0.01 \times 10^{12}$ atoms of ^{36}Ar , which gives $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$ ratio of 271 ± 2 . Since the tank used for SCD was filled from 1 pipette of LCD, volumetric calculations allow us to determine that one SCD contains $4.42 \pm 0.05 \times 10^{10}$ atoms of ^{40}Ar and $1.63 \pm 0.02 \times 10^8$ atoms of ^{36}Ar .

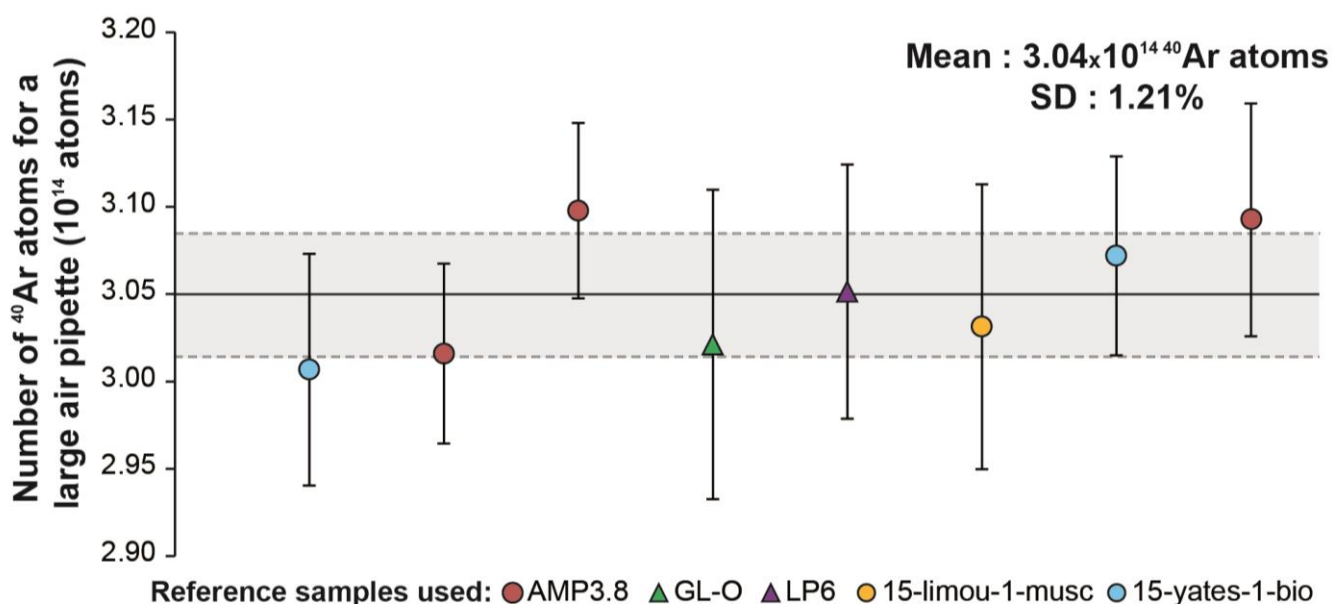


Figure IV-2: Determination of number of ^{40}Ar atoms of a large air pipette (uncertainties on standard age and of measurements are integrated). This determination was performed using standard and reference samples with a known number of ^{40}Ar atoms per gram. For that, GL-O [65], LP6 [65], AMP3.8 ([67] and this study), 15-limou-1-musc ([68] and this study) and 15-yates-1-bio ([69] and this study) were prepared and weighed with precision to be introduced in the standard calibration unit (Figure IV-1). The released purified gas of these samples was introduced in QMS and compared to a large pipette.

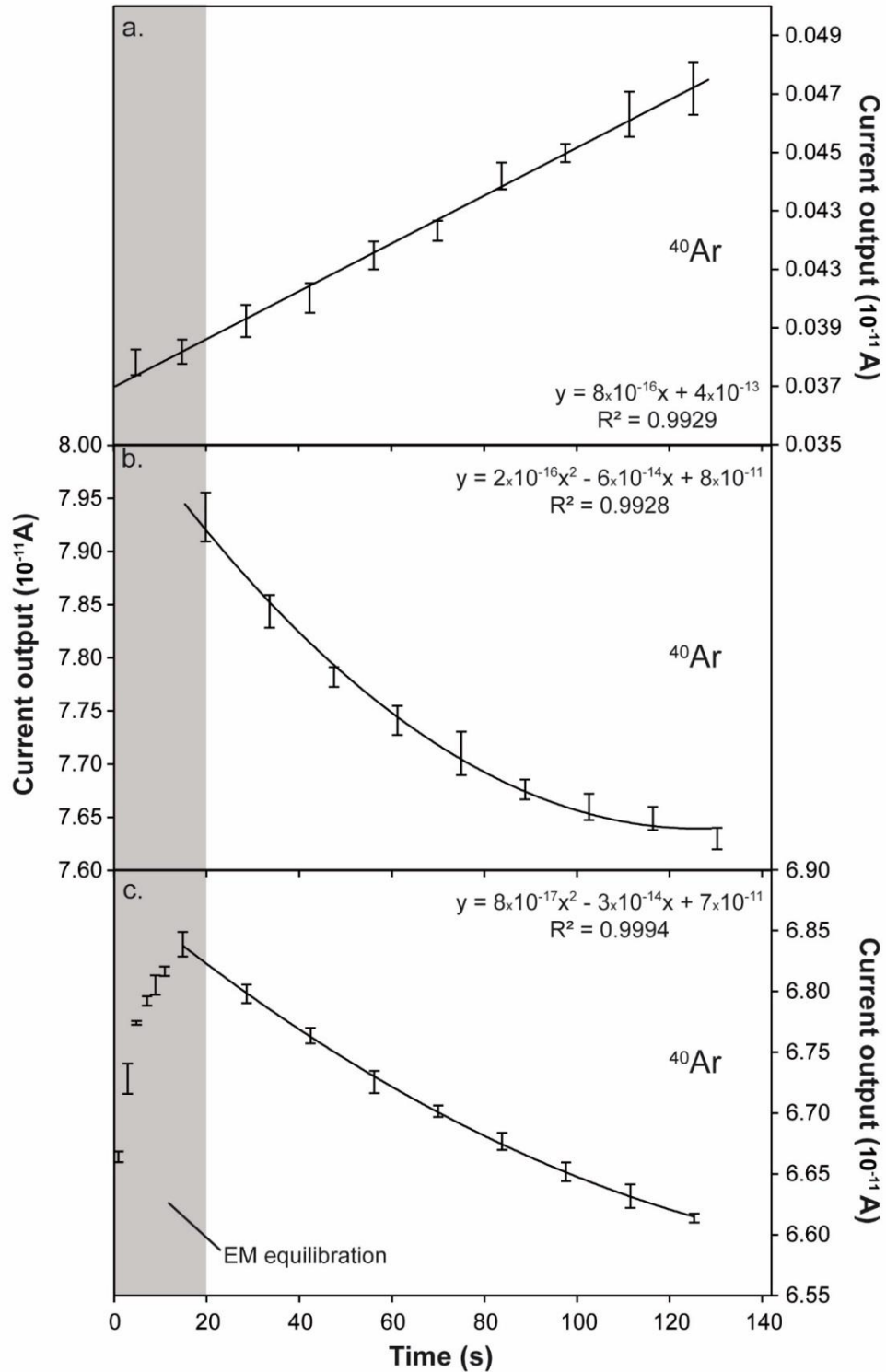


Figure IV-3: Mass spectrometer signal evolution with time as a function of (a) degassing of ^{40}Ar during a line blank measurement; (b) signal of ^{40}Ar decrease due to ion implantation on the QMS during air pipette measurement; and (c) signal ^{40}Ar increase due to EM equilibration during sample measurement. Only the first 20 s of the signal increase are here attributed to EM equilibration. The linear tendency is due to surface degassing of adsorbed Ar. The polynomial tendency (degree 2) is due to implantation effect. All signal values are SEM outputs. For each point, ^{40}Ar is determined by averaging 14 s of continuous SEM output. Error bars represent 1σ uncertainties of the SEM output during this measurement time.

Mass spectrometer signal evolution during analysis is function of signal height, which may promote either implantation on the QMS (atoms are fixed to the cold QMS surface with a consequent decrease of signal), or release of adsorbed argon from QMS surface (resulting in a signal increase) during sample measurement (**Figure IV-3**). In order to account for these phenomena, a 2nd order polynomial regression is performed to obtain the initial value (at $t=t_0$), when the signal is equilibrated into the QMS after isolation from the rest of the line. Linearity and reproducibility of QMS measurements have been tested using increment and decrement of several aliquots of SCD. In addition, comparison between measurement of successive decrements and theoretical data [e.g., 70], calculated from a 1.312 volumetric ratio, highlighted the extended linearity response of the QMS between 0.2 and 35×10^{-11} A signals.

Before measurement, the line was heated for a few days at about 90°C while pumping, until the pressure went down to 10^{-8} mbar, in order to achieve low blanks. The long pumping duration is mainly due to the use of chips samples with natural porosity, which trapped a large amount of atmospheric gas adsorbed at the surface of the rock. The analysis of argon is achieved in 3 steps (**Figure IV-1**): i) Measurement of line blanks with laser off. ii) Measurement of the ablation signal with laser power set at 0.2 W and the cell valve closed during ablation (which lasts between 5 and 90 seconds, depending on the mineral analyzed). After 90 seconds, the cell valve is open for 210 seconds of purification using a SAES Zr-Al getter operated at 400°C. Following argon expanded in the QMS by opening the QMS valve and pressure equilibrated (between 20 and 30 seconds), the QMS valve is closed for measurement of masses 40 Da in static mode. A signal acquisition of about 180 seconds is realized in order to integrate possible fluctuations. iii) Measurement of a CD aliquot in the same volume and conditions than used for analysis of gas sample in order to quantify the number of ^{40}Ar atoms released during ablation.

3.1.3. Ablated mass

A precise mass determination is required to determine a K-Ar age, as it is obtained by comparison of absolute values of K content and radiogenic ^{40}Ar amount per gram of sample. Similarly than in other studies, the ablated mass was first estimated by volume measurements performed by the profilometry technique using a Sensofar 3D Optical Profilers at CNES (Toulouse, France), and the estimated density of the ablated mineral. The craters resulting from ablation were inspected with a scanning electron microscopy (SEM) to characterize their aspect. In addition, another approach has been systematically developed here. It consists in the measurement by QMS of ^{40}Ar extracted by ablation of a mineral with known amount of radiogenic ^{40}Ar per gram as deduced from independent K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ measurements on mineral separates of the same rock. For such purpose, we developed a dataset of new reference minerals. The use of such a variety of common minerals allows to assess the possible variable response of each of them to ablation, and to derive the correlation between ablation time and ablated mass.

3.2. Development of new reference materials

Observation of thin sections, whole-rock chemistry and Electron microprobe analyses (WDS) were performed in order to qualify the mineralogy and the stoichiometry of a set of old terrestrial rocks with various textures. A careful mineralogical separation was performed and the K content was measured by flame absorption spectrometry, and Ar was measured with a mass spectrometer following the K-Ar method [71]. In addition, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating was also performed for some samples.

3.2.1. Analogy to Martian samples

Several recent missions were able to reveal mineral composition of Martian rocks. Indeed, the Spirit landing [72], and the Mars Odyssey Thermal Emission Imaging System (THEMIS [73]), have identified a wide diversity of igneous materials. The Alpha Particle X-ray Spectrometer chemical analyses of rocks from Gusev crater are consistent with picritic basalts containing normative olivine, pyroxenes, plagioclase, and accessory Fe-Ti oxides [72]. Quartz-bearing granitoid rocks have also been discovered by THEMIS, revealing that high degree of differentiation has occurred. Currently, the Mars Science Laboratory (MSL) rover Curiosity explores sedimentary rocks within the Gale crater with occasional float rocks and conglomerates [74], which may originate from the crater rim and shed new light on ancient magmatic crust [75,76]. Some instruments operating on Curiosity, like the Chemistry Camera (ChemCam) or the Chemistry and Mineralogy X-ray diffraction (CheMin), performed textural and compositional analyses. They identified variety of textures including porphyritic samples with dark grains (likely pyroxene megacrysts) in a fine-grained groundmass containing plagioclase needles, and coarse-grained rocks showing equigranular texture with millimeter size crystals of plagioclases and Fe-Ti oxides. Coarse gravels surrounding Gale crater are dominated by feldspathic (andesine-bytownite) clasts. These observations document a relatively wide magmatic diversity at Gale, and describe the first fragments of feldspar-rich lithologies (possibly anorthosite), that may originate from ancient crust transported from the crater rim and now forming float rocks, coarse gravel, or conglomerate clasts [76]. These studies highlight the general presence of feldspars-rich (K-bearing phases) of the Martian crust. Therefore, in order to define a set of terrestrial analogues to Martian rocks, basaltic and feldspar-rich rocks have been selected in the present study.

Minerals and rocks with a large range of K content have been selected to calibrate our LIBS system. To obtain a comprehensive range of ^{40}Ar yields comparable with Martian rocks, old terrestrial samples ranging from 300 Ma to 3 Ga have been selected (**Table IV-1**).

Table IV-1: Reference data obtained by previous studies of selected calibration samples. Column headings are: locality, sample name, coordinates using the World Geodetic System 84 (WGS84) projection, K content known, age $\pm 1\sigma$ uncertainty (in Ma), method used to obtain age, analyzed phases and references.

Locality	Sample name	Position	K (%)	Age $\pm 1\sigma$ (Ma)	Method	Analyzed phase	Ref.
Otter lake (Quebec)	15-yates-1-bio (phlogopite)	45°57'50"N 76°32'27"W	-	913 \pm 7	U-Pb	Apatites	[69]
				1002 \pm 7	U-Pb	Titanites	[77]
Limousin	15-limou-1-musc (muscovite)	45°56'07.2"N 1°23'47.0"E	-	309 \pm 0,9	$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Lépidolite	[68]
				309 \pm 5	U-Pb	Coltan	
Nuvvuagittuq (Quebec)	AMP3.8 (amphibolite)	58°17'18"N 77°36'42"W	-	2693 \pm 3	U-Pb	Zircons	[67]
			-				
Siberia (Bolshoy patom river)	TO-35 (basalt)	60°07'24.72"N 115°53'43.02"E	0.531	373.5 \pm 5.3 369.0 \pm 3.4	K-Ar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Plagioclase	[78,79]
Siberia (Lena river)	TL-18 (basalt)	59°50'14.70"N 113°26'14.70"E	0.351	380.7 \pm 5.4 379.6 \pm 3.7	K-Ar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Plagioclase	
Siberia (Viluy river)	30-01 (basalt)	64.5°N 116.5°E	0.355	367.2 \pm 5.2 367.0 \pm 2.0	K-Ar $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$	Plagioclase	

Homogeneous mono-crystal samples with well-established stoichiometry were selected to qualify LIBS measurements. There are 2 mono-crystals investigated by previous studies: i) a dark mica, 15-yates-1-bio, sampled from a pegmatite at Yates mine, Otter Lake (Quebec, Canada) and dated at 913 \pm 7 Ma with the Lu-Hf method on apatites [69]; ii) a muscovite, 15-limou-1-musc, sampled from an intrusive pegmatite in Massif Central (Limousin, France) and dated at 309 \pm 5 Ma with the U-Pb and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ methods applied on columbites and lepidolites, respectively [68,80].

Additionally, massive samples composed of different minerals and various textures were selected to further improve LIBS determination and properly account for different effects (e.g. matrix effect, self-absorption, analyzes of several minerals simultaneously). They will also be used to determine QMS detection limits on rocks with similar ^{40}Ar yield than Martian basalts.

The rocks samples are: i) an amphibolite composed of amphiboles and plagioclases, AMP3.8, from Nuvvuagittuq complex (Canada). The zircons have been dated at 2693 ± 3 Ma by the U-Pb method [67]; ii) three basalts from Viluy Traps principally composed of olivine and plagioclase (TO-35, TL-18, 30-01), sampled along the Lena, Markha and Viluy rivers (Siberian platform, Russia). K content of the plagioclases from these samples range from 0.350 (30-01) to 0.531% (TO-35). They have been dated between 367 ± 5 Ma (30-01) and 381 ± 5 Ma (TL-18) using the K-Ar Cassinot-Gillot technique [78,79]. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data obtained on the same mineral separates yield similar results, with plateau ages ranging between 367 ± 2 and 380 ± 4 Ma [78,79].

3.2.2. Total chemistry (stoichiometry and composition)

Major elements analyses of metagabbroic minerals have been performed with a Cameca SX100 electron probe microanalyzer (EPMA) at the Laboratoire Magmas et Volcans (Clermont-Ferrand, France). The primary acceleration voltage was 15 kV, a 15 nA beam current and 5 μm beam diameter was used for all mineral analyses. The counting time was 10 s for all elements. The detection limits of this procedure are between 400 and 900 ppm for K. Quantitative analyses were conducted for multiple spots on multiple grains to assess the variation in K contents within each sample. The full chemical composition of whole-rock and K-bearing phases (phlogopite, muscovite, amphiboles and feldspars) was analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) for major elements, and inductively coupled plasma–mass spectrometry (ICP-MS) for trace elements, at the Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (CRPG-SARM) facility (Nancy, France).

3.2.3. New K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages for separated minerals

In order to further qualify our reference samples, new K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analyses of separated mineralogical phases were performed in the GEOPS geochronology laboratory (Université Paris-Sud). Following thin section examination, careful separations were performed to select the main mineral phases and obtain pure and homogeneous mineral preparation.

The determination of K was carried out by flame absorption spectrometry and was compared with reference values for MDO-G [81] and BCR-2 (USGS) standards. For each reference material, an aliquot of minerals (typically between 5 and 30 mg) was used. This technique is suitable to measure the whole range of K compositions in rocks and minerals, from less than 0.1% to up to 15%, with a relative uncertainty of 1% in all cases [71].

Then, using another aliquot of the separated minerals, argon was measured with a mass spectrometer similar to the one described by [28]. The air aliquot used to calibrate the ^{40}Ar measurements is calibrated by routine measurements of the interlaboratory standard HD-B1 [82]. This technique is suitable for dating into last millennia [71,83], as well as into pre-Cambrian [84]. Note that for old samples determination, the total relative age uncertainty is 1.4% ($= \sqrt{2}$) and is calculated as the quadratic sum of the 1% uncertainties attached to both the K content determination and the ^{40}Ar calibration, the radiogenic argon content uncertainty being negligible.

Both K and Ar data were duplicated for all samples. Uncertainties are given at the 1σ level, and decay constants and K isotopic ratios of [26] have been used throughout this study.

$^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analyses were also performed in the GEOPS geochronology laboratory using the same mineralogical preparation as for the K-Ar measurements. Samples and flux monitor

were irradiated in the CLICIT position of the Triga reactor (Radiation Center, Oregon State University, USA) during 50 h, and measured using the multi-collector spectrometer and analytical procedure described in [70]. Gas extraction from the samples was performed by step-heating using a high frequency furnace from about 500 to 1400°C. In order to determine J , the irradiation parameter, 20 mg aliquots of HD-B1 [82], with the recommended age of 24.2 Ma [84] have been positioned between each sample. Finally, the mass discrimination of the mass spectrometer was corrected using a linear law from analyses of air aliquots measured under pressure condition similar to those of typical steps for each sample.

B.4. Results

4.1. Whole-rock geochemistry of our new reference materials

Total volatiles were analyzed by loss on ignition (LOI) using the weight difference after ignition at 1000°C (in CRPG-SARM, Nancy); those values likely represent a combination of structural H₂O and CO₂ in the minerals along with some minor organics. Analyses of AMP3.8 and Viluy basalts show a LOI lower than 1 wt%, indicating no significant alteration. Analyses of 15-yates-1-bio (dark mica) and 15-limou-1-musc (muscovite) show a range of LOI between 3 and 6 wt%, which is due to the high water content of these minerals.

15-yates-1-bio (dark mica) analyses (by ICP-OES and EPMA) are comparable within the range of accuracy with 19.2 Si wt%, 0.3 Ti wt%, 5.5 Al wt%, 8.0 Fe wt%, 12.2 Mg wt%, 0.1 Na wt% and 8.5 K wt%. This shows a major-elements composition of phlogopite with a structural formula of $K(Mg_{2.5}Fe_{0.5})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$ (**Supplementary Table 1; Table IV-2**).

15-limou-1-musc (white mica) results (by ICP-OES and EPMA) are comparable within the range of accuracy with 21.1 Si wt%, 0.3 Ti wt%, 16.6 Al wt%, 3.1 Fe wt%, 0.6 Mg wt%, 0.4

Na wt% and 8.6 K wt%. This shows a major-elements composition of muscovite with a structural formula of $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ (**Supplementary Table 1; Table IV-2**).

AMP3.8: Both amphiboles and plagioclases minerals, and whole-rock of AMP3.8 were analyzed: the results obtained by ICP-OES and EPMA on amphiboles are similar, with 22.0 Si wt%, 0.5 Ti wt%, 4.5 Al wt%, 11.7 Fe wt%, 7.3 Mg wt%, 0.3 Mn wt%, 7.9 Ca wt%, 0.7 Na wt% and 0.35 K wt%. This allows to determine the structural formula of $\text{Ca}_2[\text{Mg}_4(\text{Al},\text{Fe}^{3+})]\text{Si}_7\text{AlO}_{22}(\text{OH})_2$, which corresponds to a magnesio-hornblende. Plagioclases analyzed by EPMA show a composition between bytownite and labradorite with 23.1-24.0 Si wt%, 17.0-16.3 Al wt%, 11.0-9.8 Ca wt%, 2.2-2.8 Na wt% and 0.04-0.05 K wt%. Whole-rock was measured by ICP-OES and shows a composition between amphibole and plagioclase phases, with 22.9 Si wt%, 0.3 Ti wt%, 8.6 Al wt%, 7.6 Fe wt%, 4.8 Mg wt%, 0.2 Mn wt%, 8.5 Ca wt%, 1.3 Na wt% and 0.39 K wt% (**Supplementary Table 1; Table IV-2**).

Viluy basalts (TL18 and TO35) analyses achieved by EPMA highlight the presence of plagioclase, pyroxene, olivine and oxide phases. In this study, we focus on plagioclase phases and whole-rock composition. Analyses achieved by ICP-OES and EPMA on plagioclase phases of TL18 are comparable, within the range of accuracy, with 23.9 Si wt%, 16.1 Al wt%, 7.3 Ca wt%, 3.4 Na wt% and 0.35 K wt%, which corresponds to the composition of labradorite. Whole-rock analysis of TL18 was achieved by ICP-OES, and shows a major-elements composition with 22.7 Si wt%, 1.8 Ti wt%, 6.4 Al wt%, 12.1 Fe wt%, 2.8 Mg wt%, 6.2 Ca wt%, 1.7 Na wt% and 0.9 K wt%. Analyses on plagioclase phases of TO35 were performed by EPMA and highlight a composition of labradorite with 24.8 Si wt%, 15.6 Al wt%, 9.1 Ca wt%, 3.0 Na wt% and 0.2 K wt%. Whole-rock analysis of TO35 was achieved by

ICP-OES and yields 23.0 Si wt%, 1.2 Ti wt%, 7.1 Al wt%, 9.8 Fe wt%, 4.4 Mg wt%, 7.8 Ca wt%, 1.6 Na wt% and 0.5 K wt% (**Supplementary Table 1; Table IV-2**).

Table IV-2: Concentration of K present in the K-bearing phases and whole-rock of reference samples. Column headings are: sample name, analyzed phase, analytical method, Potassium contents $\pm 1\sigma$ uncertainty (in percent) and the number of measurement spots performed by EPMA are listed for the minerals found in each sample. Uncertainty of EPMA data is obtained by standard deviation of K content for each type of mineral. Uncertainty of ICP-OES data is given by CRPG-SARM.

Sample name	Phase	Method	K content \pm un. (%)	n
15-yates-1-bio	Phlogopite	ICP-OES	8.41 ± 0.42	80
		EPMA	8.54 ± 0.21	
15-limou-1-musc	Muscovite	ICP-OES	8.49 ± 0.42	120
		EPMA	8.74 ± 0.42	
AMP3.8	Amphibole	ICP-OES	0.35 ± 0.09	86
	Whole-rock		0.39 ± 0.10	
	Amphibole	EPMA	0.34 ± 0.04	
	Labradorite		0.05 ± 0.02	
Bytownite	0.04 ± 0.02	20		
TO35	Whole-rock	ICP-OES	0.50 ± 0.10	23
	Andésine	EPMA	0.55 ± 0.02	
	Labradorite		0.24 ± 0.07	
TL18	Plagioclase	ICP-OES	0.35 ± 0.09	3
	Whole-rock		0.93 ± 0.09	
	Andésine	EPMA	0.52 ± 0.09	
	Labradorite		0.28 ± 0.06	
	Bytownite		0.19 ± 0.03	

K contents of K-bearing minerals (phlogopite, muscovite, feldspar and amphibole) obtained by EPMA and ICP-OES are given in **Table IV-2**. Overall the dataset shows a large range of values, between $0.04 \pm 0.02\%$ (plagioclase from AMP3.8) and $8.74 \pm 0.42\%$ (muscovite from 15-limou-1-musc) for EPMA, and between $0.35 \pm 0.07\%$ (plagioclases from TL18) and $8.49 \pm 0.42\%$ (muscovite from 15-limou-1-musc) for ICP-OES.

EPMA data highlight the large variety of feldspars present in our dataset, as shown in **Figure IV-4** on a ternary diagram with KAlSi_3O_8 (Potassic feldspar, Orthose), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Albite), and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (Anorthite). It can be noted that bytownite, expected in rocks from the Martian crust [76], is present in feldspars from the amphibolite (AMP3.8) and from Viluy basalts (TL18, TO35, 30-01).

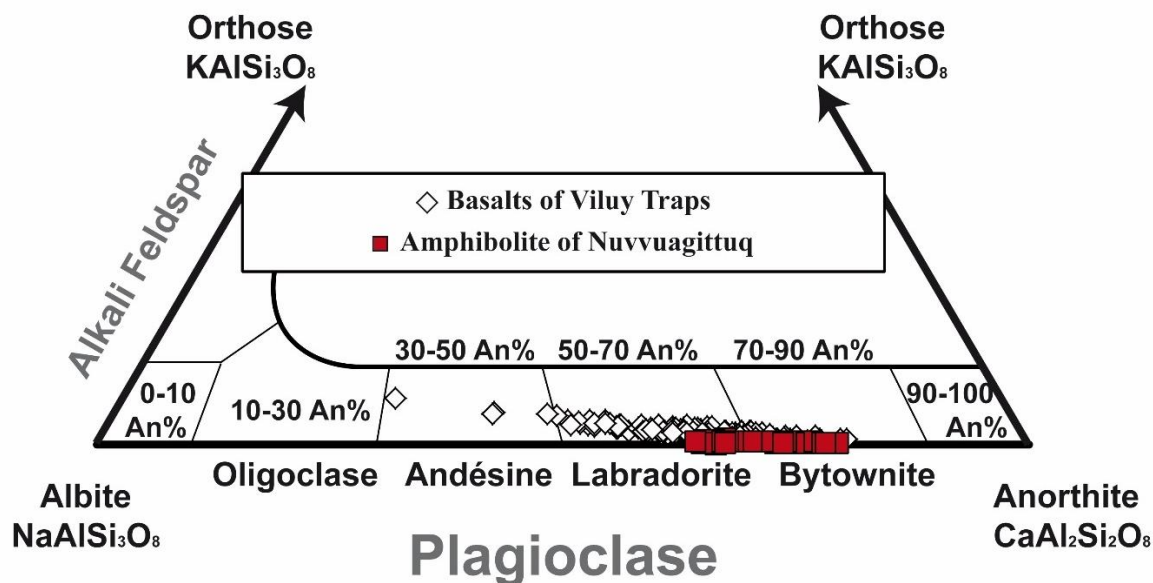


Figure IV-4: Composition of feldspars present in reference samples based on the classification of [86].

4.2. K-Ar and ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages of our new reference materials

The six new K-Ar ages obtained here (Table IV-3) range from 310.2 ± 4.4 (15-limou-1-musc) to 2649 ± 38 Ma (amphibole of AMP3.8). Both K and Ar analyses were duplicated for each sample and are consistent at the 1σ level. The K contents, obtained by spectrophotometry, range between 0.29 and 8.49% (Table IV-3).

Table IV-3: New K-Ar ages. Column headings are: locality, reference sample name, analyzed phase (phase size in μm), potassium content (K) in percent (with 1% of uncertainty), radiogenic ⁴⁰Ar (⁴⁰Ar*) content in atoms per gram (in x10¹⁴ at g⁻¹), radiogenic ⁴⁰Ar content (in %), ages ± 1σ uncertainty (in Ma), and weighted (by the radiogenic content) mean ages ± 1σ uncertainty (in Ma).

Locality	Sample name	Phase (size μm)	K (%)	⁴⁰ Ar* (x10 ¹⁴ at g ⁻¹)	⁴⁰ Ar* (%)	Age ± un. (Ma)	Mean ± un. (Ma)
Nuvvuagittuq (Quebec)	AMP3.8-15	Amphibole (125-250)	0.34	21.69	95.79	2649.9 ± 37.6	2649 ± 38
				21.67	81.74	2648.8 ± 37.6	
	AMP3.8-16	Plagioclase (125-250)	0.29	13.40	79.69	2021.8 ± 28.7	2038 ± 29
13.76				79.59	2054.3 ± 29.2		
Otter lake (Quebec)	15-yates-1-bio	Phlogopite (> 1000)	8.48	11.50	88.12	2046.1 ± 29.0	2052 ± 29
				11.61	75.37	2058.2 ± 29.2	
Limousin	15-limou-1-musc	Muscovite (> 1000)	8.49	104.3	76.74	906.2 ± 12.9	906.4 ± 12.9
				104.3	91.82	906.5 ± 12.9	
Limousin	15-limou-1-musc	Muscovite (> 1000)	8.49	29.95	87.82	309.6 ± 4.4	310.2 ± 4.4
				30.07	92.61	310.8 ± 4.4	

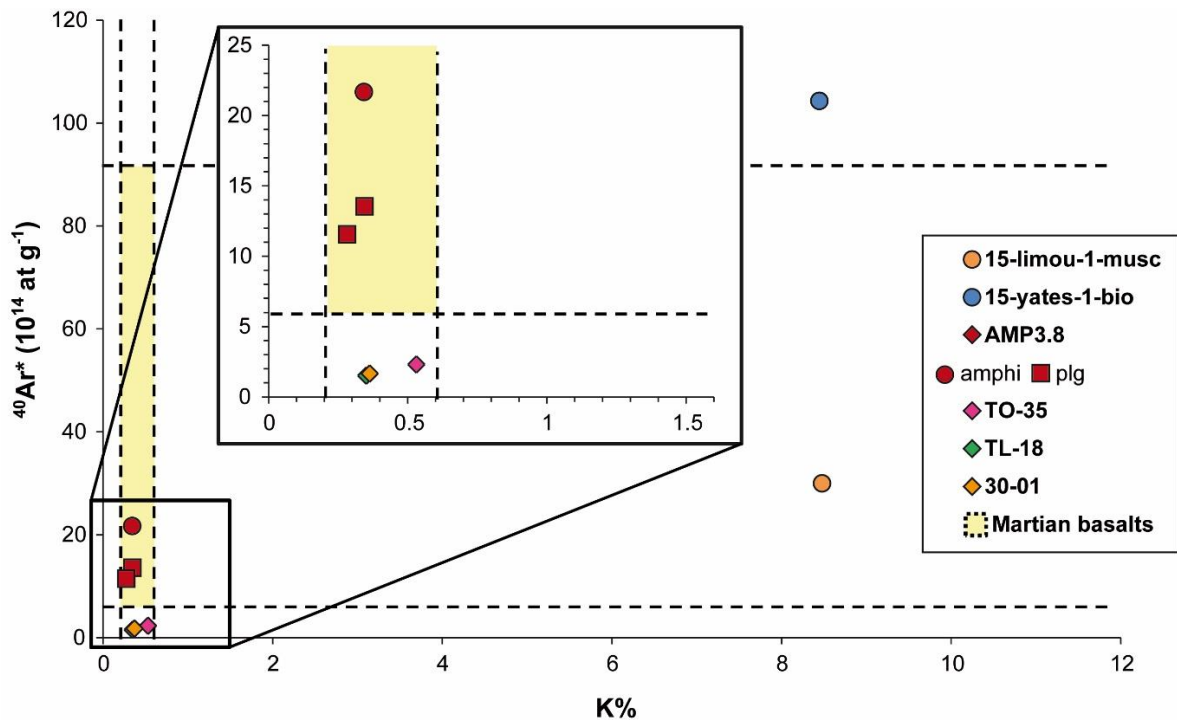


Figure IV-5: Number of Ar atoms per gram versus K% for reference samples. The yellow bar represents expected Martian values [5,24].

Figure IV-5 shows K content plotted as a function of ^{40}Ar atoms number (in atoms per gram) derived from these analyses. Sample 15-limou-1-musc presents the same ^{40}Ar content than Martian basalts, while Viluy Traps basalts (TL18, TO35 and 30-01) show the same K content than minerals observed on Mars. Both amphiboles and plagioclases from AMP3.8 sample have comparable K and Ar content than most Martian surface rocks. On the other hand, our sample 15-yates-1-bio (dark mica) is outside the Martian range, but this phlogopite can be used to define the quantification and detection limits of the different devices which compose KArMars.

The complete new $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ data obtained on 4 of our samples, including plateau ages (when present), and integrated ages, are given in Table IV-4. Samples 15-yates-1-bio and 15-limou-1-musc show well-defined plateau ages, with more than 50% of ^{39}Ar gas released and with a minimum of 3 successive steps being consistent at the 2σ level [87]. The former shows

plateau and integrated ages (i.e. total-gas) of 912.7 ± 7.2 and 908.3 ± 7.2 Ma, respectively. The latter presents a plateau age at 305.8 ± 2.8 Ma and an integrated age at 306.1 ± 2.9 Ma. The integrated ages obtained are fully consistent within the estimated range of accuracy with the K-Ar ages obtained by Cassinot-Gillot technique (906.4 ± 12.9 and 310.2 ± 4.4 Ma).

Table IV-4: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages obtained by this study. Column headings are: locality, sample name, analyzed phase (phase size in μm), plateau ages $\pm 1\sigma$ analytical uncertainty (and with total uncertainty in parentheses) (in Ma), and integrated ages $\pm 1\sigma$ total uncertainty (in Ma).

Locality	Sample name	Phase (size in μm)	Plateau age \pm an. un. (\pm tot. un.) (Ma)	Integrated age \pm un. (Ma)
Nuvvuagittuq (Quebec)	AMP3.8	Amphibole (125-250)	<i>None</i>	2572.43 ± 13.85
		Plagioclase (125-250)	<i>None</i>	2109.31 ± 12.46
Otter lake (Quebec)	15-yates-1-bio	Phlogopite (> 1000)	$912.86 \pm 0.27 (\pm 7.17)$	908.33 ± 7.18
Limousin	15-limou-1-musc	Muscovite (> 1000)	$305.76 \pm 0.17 (\pm 2.82)$	306.07 ± 2.83

Unfortunately, no $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ plateau ages could be derived for plagioclase and amphibole separates of our sample AMP3.8 (Table IV-4). Both mineral phases display very disturbed age spectra, which may reflect unsuitable analytical artifacts. Indeed, these very low-K minerals are more than 2 Ga old, and therefore $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ratios for some of the heating-steps reach up to 500, which renders correction for abundance sensitivity rather delicate with the multi-collector instrument used here [70]. The integrated ages do not match with the K-Ar ages obtained in this study at the 1σ level, but are consistent at the 2σ level. In other words, the relative discrepancy between the integrated $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age and the K-Ar mean age here obtained is less than 2.9% and 3.5% for amphiboles and feldspars, respectively.

4.3. K-Ar measurements with our instrument for *in-situ* dating

4.3.1. LIBS K data

In order to optimize LIBS calibration for K determination, 4 powders of basaltic and andesitic standard materials (JA-3, JB-2, SRM278, and AGV-2), and each type of our new reference minerals (plagioclase and amphibole from AMP3.8, and dark mica from 15-yates-1-bio) were selected. JA-3 and JB-2 were characterized by the National Institute of Advanced Industrial Sciences and Technology (AIST), and AGV-2 and SRM278 by the United States Geological Survey (USGS). These reference materials have a wide range of K content between 0.29 and 8.26%. **Figure IV-6** shows the calibration curves obtained for each of the potassium peak (766 nm and 770 nm). Each LIBS value is obtained from the average of at least 10 individual measurements, which correspond to a total acquisition duration of 15 seconds. Calibration curves were fitted with a power law with the following parameters:

$$N_{766} = 0.0439 \times C^{0.6296}, \text{ and} \quad [\text{IV-B-5}]$$

$$N_{770} = 0.0210 \times C^{0.6629}, \quad [\text{IV-B-6}]$$

where N_{766} and N_{770} are the normalization of peak area at 766 nm and 770 nm, respectively, by the total spectrum intensity, and C is the known K content (in %) (**Figure IV-6; Table IV-5**). The limit of detection (LOD) and the limit of quantification (LOQ) are determined by calibration curve according IUPAC definition [88]. Hence, LOD and LOQ are estimated as 0.11% and 0.33%, respectively, for the confidence level of 68.3% (corresponding to 1σ of the Gaussian distribution). The overall non-linear trend (**Figure IV-6**) can be explained by the decreasing luminosity of the plasma hidden by the walls of the created crater as ablation is going on. This explains an uncertainty increase of about 10% (**Table IV-5**). Furthermore, in rich-Na samples (such as for SRM278 sample) matrix effect can be observed when ablation

time increase, which results in an increase of Bremsstrahlung continuum emission that could affect results [59,89].

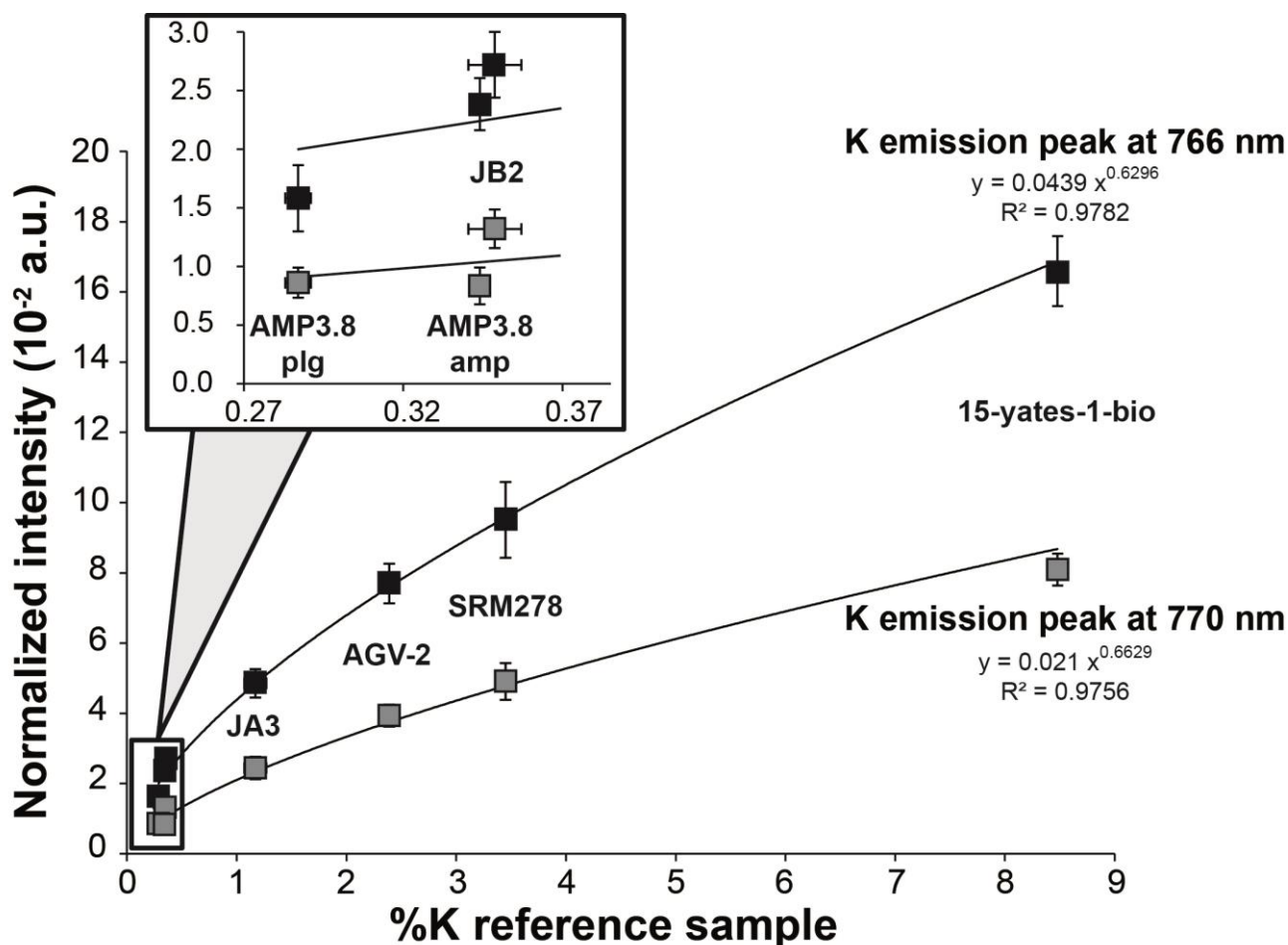


Figure IV-6: Calibration curve for the potassium doublet at 766 nm and 770 nm under high vacuum conditions (10^{-8} mbar). Signal is calculated as the integrated peak area of the K doublet normalized by the total integrated emission intensity of the spectrum (following [10,51,90–92]; see section 3.1.1.). The horizontal error bars indicate the standard deviations for the inter-laboratory measurements of references samples (AIST, USGS and this study), while the vertical error bars represent the standard deviations of more than ten LIBS spectra measurements of the same sample.

Table IV-5: LIBS results, obtain on standard and our reference samples, to obtain calibration curve. Column headings are: sample name, known K content of standard and reference samples (in percent), A/Itot (K peak analyzed) present the LIBS intensity normalized (see text), standard deviation obtained on N spectra. furthermore, measurements with ablation time different were performed to highlight the possible variation on results, which present the K% predict by the calibration curve and the standard deviation of this K content defined by N spectra.

		Ablation time shorter than 15s - Data used to performed calibration curve					
Sample name	Ref. K content ± un. (%)	A/Itot (766.49 nm)	Standard deviation (%)	N	A/Itot (769.89 nm)	Standard deviation (%)	N
15-yates-1-bio	8.48 ± 0.06	0.166	6%	4	0.081	6%	4
SRM278	3.41 ± 0.02	0.097	12%	10	0.050	11%	10
JA3	1.17 ± 0.10	0.049	8%	31	0.024	13%	31
JB2	0.35 ± 0.01	0.027	10%	31	0.013	13%	31
AGV-2	2.39 ± 0.09	0.077	7%	31	0.039	8%	31
plg AMP3.8	0.29 ± 0.01	0.016	18%	6	0.008	12%	6
amp AMP3.8	0.34 ± 0.00	0.023	12%	18	0.008	18%	18
		Ablation time longer than 15s					
Sample name	Ref. K content ± un. (%)	K% predict (766.49 nm)	Standard deviation (%)	N	K% predict (769.89 nm)	Standard deviation (%)	N
SRM278	3.41 ± 0.02	5.58	22%	55	5.69	22%	55
JA3	1.17 ± 0.10	1.42	21%	76	1.42	21%	76
JB2	0.35 ± 0.01	0.66	23%	76	0.70	35%	76
AGV-2	2.39 ± 0.09	2.84	12%	76	2.82	11%	76
plg AMP3.8	0.29 ± 0.01	0.18	18%	8	0.25	12%	8
amp AMP3.8	0.34 ± 0.00	0.39	9%	48	0.25	19%	48

In order to assess the accuracy and the precision of the quantification deduced from our calibration, several measurements on TL18 and AMP3.8 have been achieved (**Table IV-6**). LIBS results on plagioclases of TL18 show K contents of $0.271 \pm 0.045 \%$ and $0.393 \pm 0.045\%$ for the emission lines at 766 nm and 770 nm, respectively. We note that only the latter value is consistent within errors with the K content measured by spectrophotometry on plagioclase separates of the same rock ($0.350 \pm 0.004\%$). K-contents of $0.274 \pm 0.042\%$ (766 nm) and $0.341 \pm 0.079\%$ (770 nm) measured by LIBS on individual plagioclases of our sample AMP3.8 are mutually consistent, and overlap within the range of accuracy with the value obtained by spectrophotometry on plagioclase separates ($0.287 \pm 0.003\%$). Finally, analyses achieved with our calibration on amphibole of AMP3.8 show K contents of $0.370 \pm 0.043\%$ (766 nm) and $0.322 \pm 0.069\%$ (770 nm), whereas a value of $0.390 \pm 0.004\%$ is obtained by spectrophotometry.

Table IV-6: Relative precision (%B) and relative standard deviation (RSD) resulting from the 7-weeks repeatability study for SRM278, JA3, AGV-2, TL18 (plagioclase) and AMP3.8 (plagioclase and amphibole). The known K content of each sample is given in the %known column, and the results obtained by LIBS are in the %LIBS column.

	SRM278				JA3				AGV-2			
Number of analyses	6				4				6			
Element (peak in nm)	%known	%LIBS	%B	RSD	%known	%LIBS	%B	RSD	%known	%LIBS	%B	RSD
K (766.49 nm)	3.45	4.09	18.7	8.4	1.17	1.07	8.9	16.8	2.39	2.48	3.8	9.4
K (769.89 nm)	3.45	4.23	22.7	6.1	1.17	1.17	0.2	12.8	2.39	2.44	2.2	10.0
	TL18 Plagioclase phase				AMP3.8 Plagioclase phases				AMP3.8 Amphibole phases			
Number of analyses	4				3				4			
Element (peak in nm)	%known	%LIBS	%B	RSD	%known	%LIBS	%B	RSD	%known	%LIBS	%B	RSD
K (766.49 nm)	0.35	0.27	22.6	8,4	0.29	0.27	4.5	15.3	0.35	0.37	5.7	11.6
K (769.89 nm)	0.35	0.39	12.3	6,1	0.29	0.34	18.9	23.3	0.35	0.32	7.8	21.4

4.3.2. QMS Ar data

Because a very small amount of sample is evaporated during ablation (between 10 and 50 μg) ^{40}Ar and ^{36}Ar were measured with an electron multiplier (EM). Several analyses on SCD were achieved to define the EM sensitivity at 1.47×10^{-21} A/atom and its quantification limits at 3×10^8 atoms (5×10^{-16} moles).

The uncertainty, represented by the relative standard deviation on the signal, is less than 5% for the ^{36}Ar , and less than 1% for the ^{40}Ar . In addition, taking into account the uncertainty on the argon signal calibration of 1.2% (based on repeated measurements of the calibration dose and standards LP6 and GLO, and reference samples; **Figure IV-2**), the overall uncertainty of the number of argon atoms determination is 5.2% for ^{36}Ar , and 1.6% for ^{40}Ar .

QMS blank for ^{36}Ar is $2.9 \pm 0.4 \times 10^{-17}$ moles, and is $< 3 \times 10^{-16}$ moles for ^{40}Ar , which prevent us to measure small ^{36}Ar signals with high confidence. Indeed, the signal to noise ratio (S/N) is about 10 for the ^{36}Ar released by a SDC, and about 1 for the ^{36}Ar released by a sample ablation. Hence, it cannot be considered significative, and therefore all the measured ^{40}Ar is

considered as radiogenic. It is important to note that ^{36}Ar is used here only to check for the absence of anomalous atmospheric contamination during the preparation.

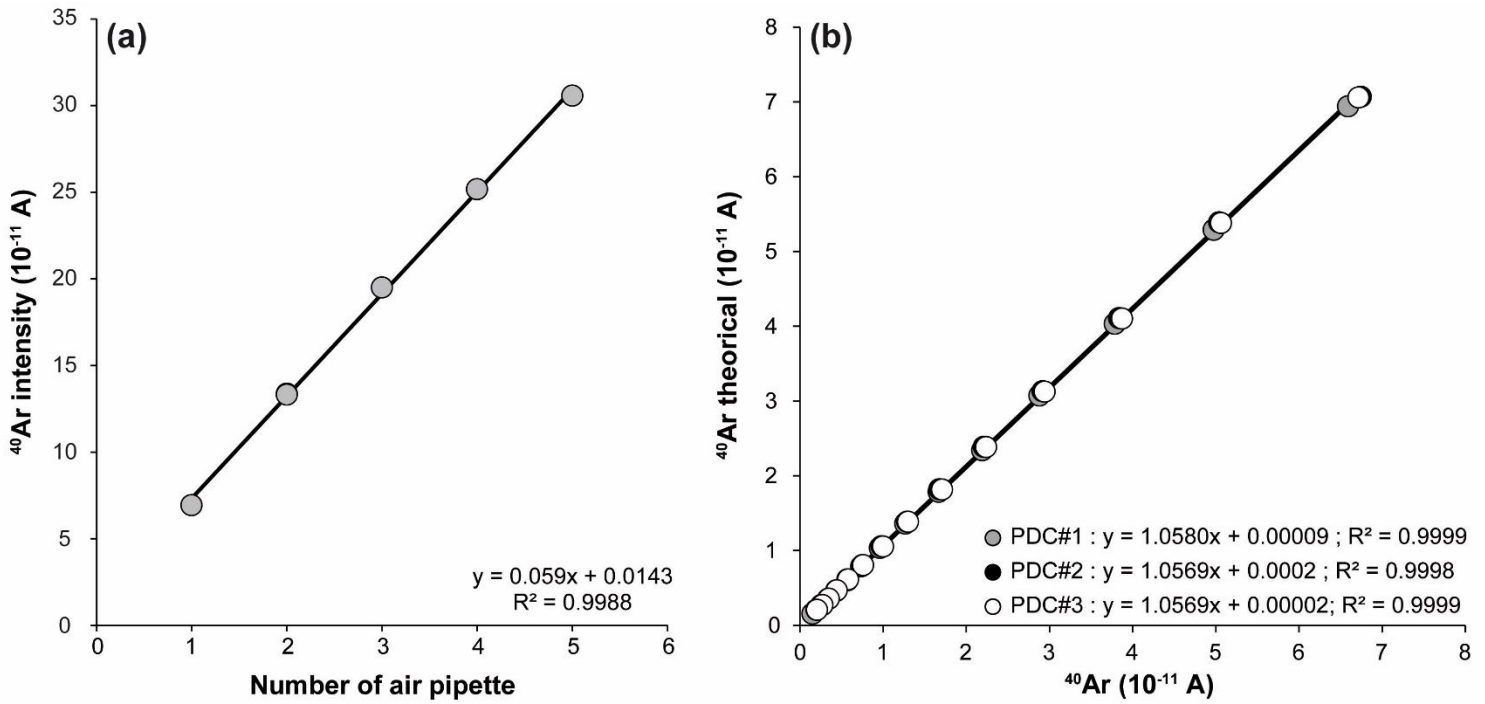


Figure IV-7: QMS linearity, at low intensity values, is highlighted by (a) linear regression obtained from successive introducing of air pipettes (PDC analyses); (b) comparison between data obtained by successive decrements of 3 PDC during a conventional experiment and values calculated from theoretical modelling of a perfect decrement. Intensity measured (in 10^{-11} A) decreases linearly with the number of decrement. Uncertainty of each point is less than 1% and is integrated in graphic representation.

Figure IV-7-a shows the linearity of our QMS response, based on analysis of several successive increments of SCD (from 1 to 5 air pipettes) providing ^{40}Ar signal between 6 and 30×10^{-11} A. Similarly, **Figure IV-7-b** presents the 3 distinct comparisons between measured ^{40}Ar signal evolution during 15 successive decrement experiments of one SDC (successively expanded in the whole-line volume – QMS isolated and line pumped for each experiment), compared to values obtained by theoretical modeling of a perfect decrement for successive expansion in the two volumes ratio. Such experiment highlights the linearity of the instrument in the range 0.2 to 30×10^{-11} A, which corresponds to a range from 9.7×10^8 and 1.7×10^{11}

atoms of ^{40}Ar , which is much wider than typical signals expected for the analogue samples of the Martian rocks.

Analyses of AMP3.8 and Viluy basalts 30-01, TL18 and TO35 were achieved with an ablation time between 15 and 90 seconds (see section 4.3.1.). The results obtained on AMP3.8 show a range of ^{40}Ar between 10 and 70×10^9 atoms and the values defined for 30-01 are between 1 and 7×10^9 atoms, which is used for mass determination. Further tests show that TL18 presents a ^{40}Ar content of 1 to 20×10^9 atoms, whereas the range of argon obtained on TO35 is between 0.4 and 3×10^9 atoms. This highlights the satisfactory instrumental response over a large range of radiogenic argon content.

4.3.3. Ablated mass determination

Figure IV-8 shows ablation craters images obtained by profilometer and scanning electron microscopy (SEM) for phlogopite 15-yates-1-bio and amphibolite AMP3.8. SEM images show the roughness of craters morphology, which renders the accurate volume determination difficult. This is further highlighted by the raw images of profilometry data. Indeed, no measurement (NM in **Figure IV-8**) could be obtained on most of AMP3.8 surface. On the other hand, when applied to single crystals such as phlogopite, profilometry data acquisition was more straightforward, and a volume of $8.1 \pm 0.8 \mu\text{g}$ was obtained for 15-yates-1-bio for crater shown in **Figure IV-8**, taking into account a mineral density of 2.8 g.cm^{-3} .

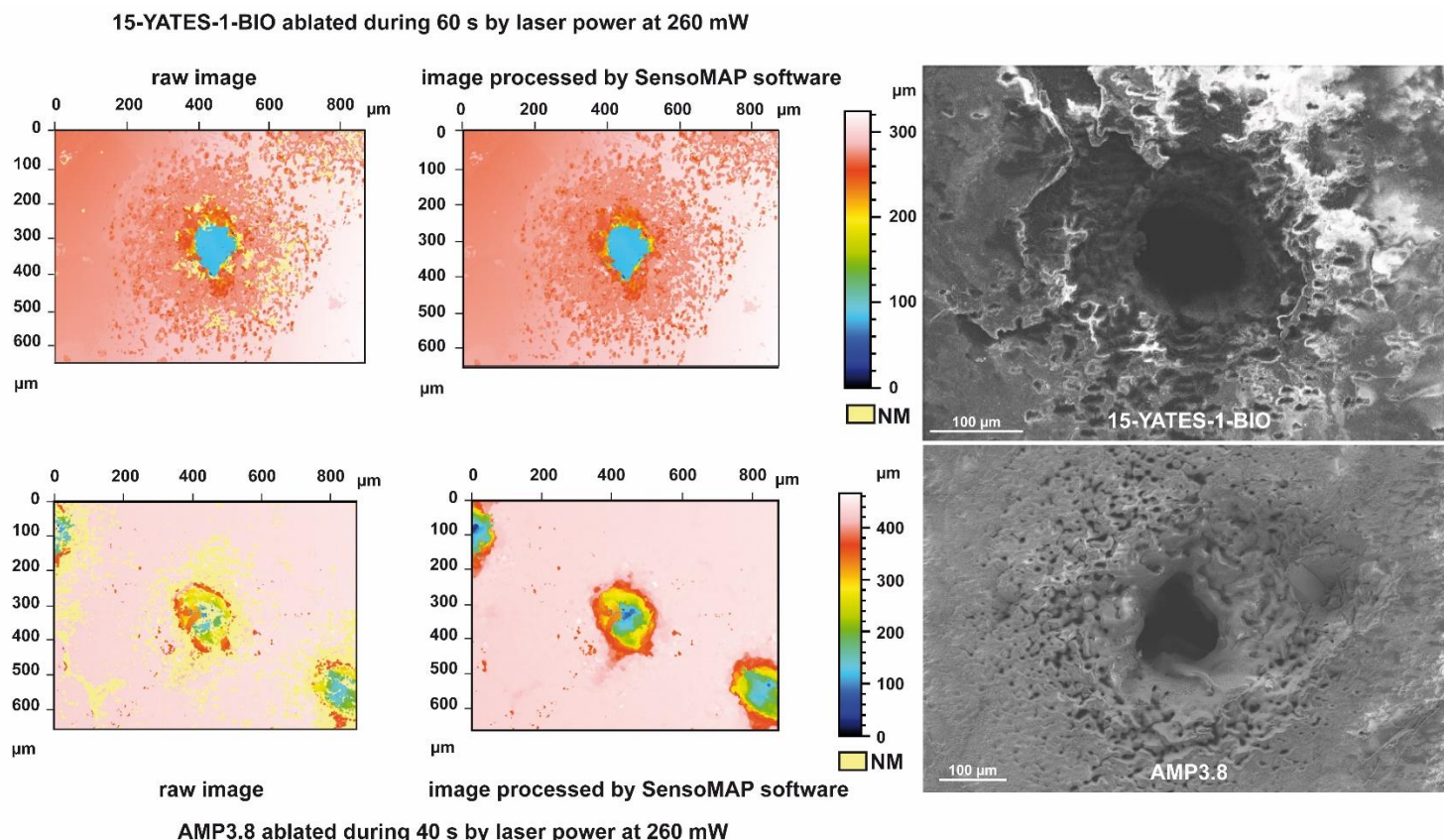


Figure IV-8: Raw and processed images from profilometry measurement (left) and SEM image (right) of ablation craters. a. Images of a crater formed following a 60s long UV-laser ablation on phlogopite 15-yates-1-bio (laser power = 260 mW). b. Image of a crater formed following a 40s long UV-laser ablation on amphibolite AMP3.8 (laser power = 260 mW). This highlights the rough morphology of craters. The lack of observations by the profilometer is represented by NM on pale yellow (no measurement).

For these two samples, **Figure IV-9** shows the correlation between the ablated mass obtained by profilometry technique, and the ablated mass determined by QMS (see section 3.2.). The correlation appears very good for craters performed on phlogopite (15-yates-1-bio). Nevertheless, **Figure IV-9** clearly shows that no correlation exists for amphibolite AMP3.8, probably due to the poor profilometry volume determination for such rock sample. Effectively, as shown above (**Figure IV-8**), the color of the surface (made of single or polyminerals), the escarpment of the walls crater, and the visibility of the bottom of the crater, affect the accuracy of the profilometry technique, impacting directly volume and mass determination. Consequently, we will only rely on the volume determination based on the

QMS measurements, which can provide mass measurement from the released amount of ^{40}Ar with a relative uncertainty potentially lower than 2%. Such approach requires to establish a well-defined correlation between the ablated mass and the ablation time, for all mineralogical facies of interest for Martian dating, and, thus, multiple measurements from different mineral phases are needed.

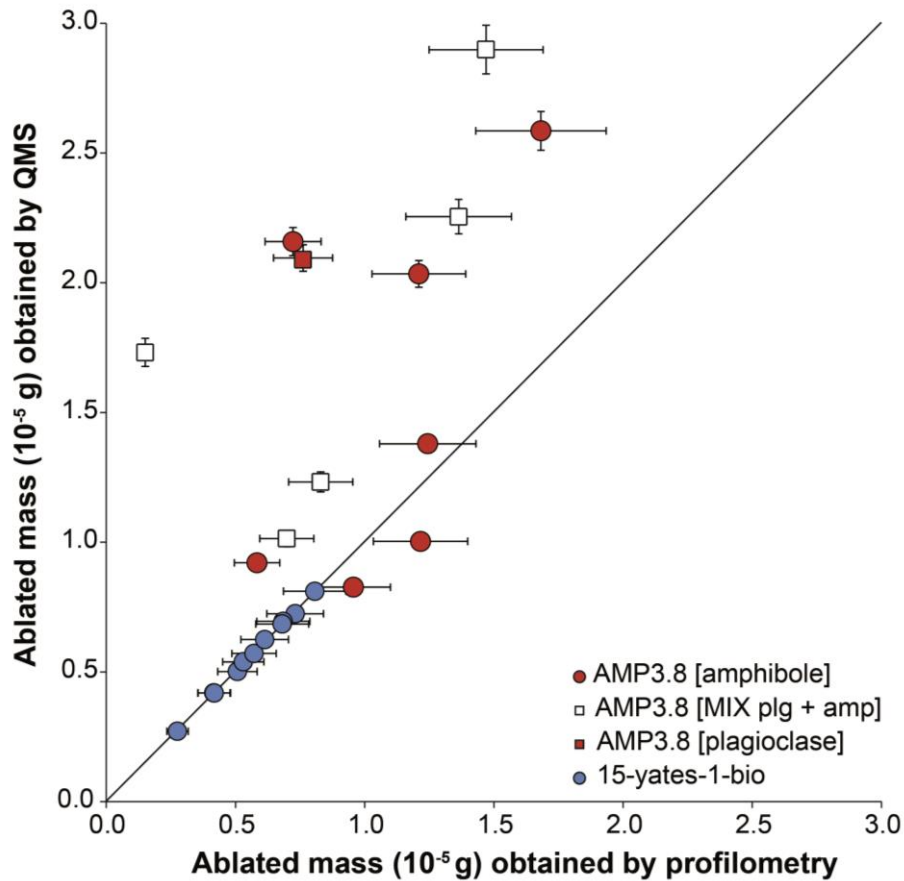


Figure IV-9: Comparison between masses deduced from QMS measurements and those obtained by profilometry on 15-yates-1-bio and AMP3.8. For samples compatible with the profilometry method, such as phlogopite 15-yates-1-bio (small craters and homogeneous material), the QMS presents masses identical to those obtained by profilometry. For samples less favorable to profilometry, such as amphibolite (narrow and deep craters, large ablated mass, roughness and chemical diversity of the material), the profilometer systematically underestimates the ablated mass.

Several analyses of plagioclase crystals of AMP3.8 and 30-01 allowed us to define the relation between the ablation time and the ablated mass (**Figure IV-10**). There, mass is obtained by comparison between number of atoms measured by QMS and content of $^{40}\text{Ar}^*$

atoms per gram determined by the Cassinot-Gillot technique (11.5×10^{14} atoms per gram for plagioclases of AMP3.8 (this study), and 1.6×10^{14} atoms per gram for plagioclases of 30-01 (Courtilot et al., 2010)). The uncertainty was defined from the relative dispersion of data obtained for a given ablation time. The uncertainty on the slope of 3% is obtained using Mahon (Mahon, 1996). Because this correlation is defined by only 4 points, and in order to be conservative, we will consider an uncertainty of 5% for this slope.

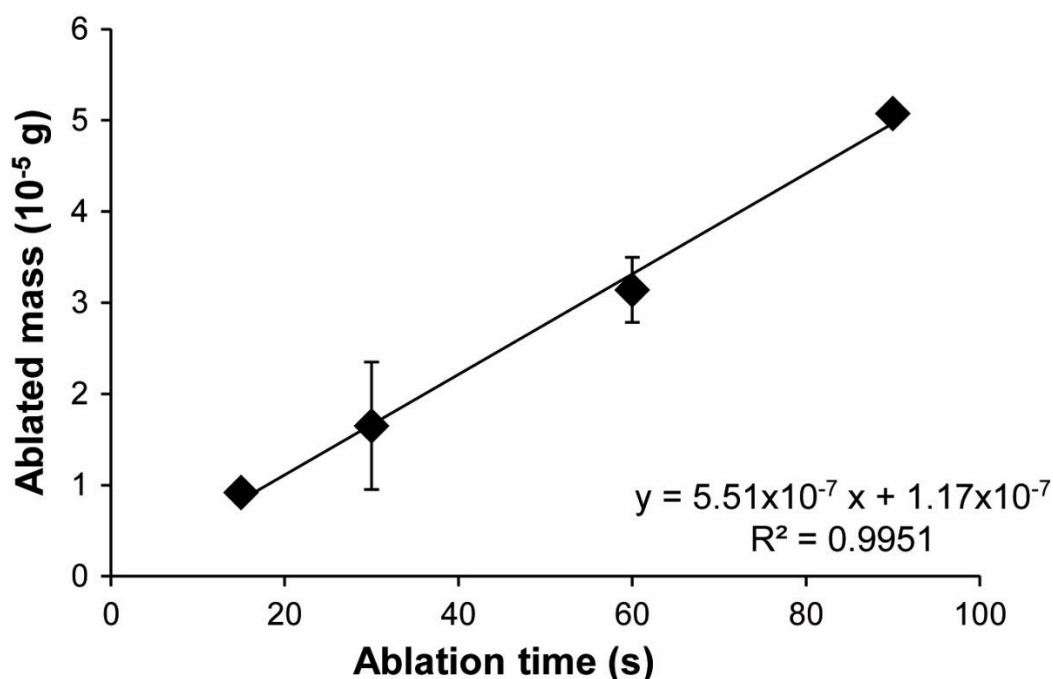


Figure IV-10: Correlation line defined from plagioclase minerals of reference sample AMP3.8 and 30-01, between the ablated mass obtained via QMS and the ablation time.

4.3.4. K-Ar ages: KArMars checking

In order to check the robustness and validate our approach of in-situ K-Ar age measurement by laser ablation on a polycrystalline sample, we performed several analyses of different craters on the same sample to determine the proportionality line between radiogenic argon extracted, and K contents for each different mineral phase and mixt phases. Such approach is similar to the isochron method [41]. Bogard [41] noted that it is difficult to produce a

statistically reliable isochron, because it requires multiple rocks or mineral samples of the same age containing different bulk K concentrations. The fundamental principle of our method, consists in analyzing the sample by spot-by-spot UV laser ablation, allows us to provide a sufficient range of K contents to obtain well-defined isochron slopes. Then, in order to obtain a precise age from a single sample, we use the following equation:

$${}^{40}\text{Ar} = {}^{40}\text{Ar}_i + \left(\frac{\lambda_e}{\lambda}\right) {}^{40}\text{K}(e^{\lambda t} - 1), \quad [\text{IV-B-7}]$$

where ${}^{40}\text{Ar}$ and ${}^{40}\text{K}$ are in number of atoms, ${}^{40}\text{Ar}_i$ represents the number of ${}^{40}\text{Ar}$ atoms of sample that were not formed by decay of ${}^{40}\text{K}$ since closure of the rock or mineral (i.e., the possible excess of ${}^{40}\text{Ar}$ described by [94]). Nevertheless, K-bearing phases coexisting in the same sample are generally cogenetic and thus may have comparable ${}^{40}\text{Ar}_i$. Moreover, such rapidly-cooled coexisting phases have the same K-Ar age [95]. Considering these conditions, the equation [IV-B-7] represents a family of straight lines in coordinates of ${}^{40}\text{Ar}$ and ${}^{40}\text{K}$. The straight line [IV-B-7] for an equation $y = b + mx$, where the intercept on the y axis is:

$$b = {}^{40}\text{Ar}_i, \quad [\text{IV-B-8}]$$

and the slope is:

$$m = \left(\frac{\lambda_e}{\lambda}\right) (e^{\lambda t} - 1). \quad [\text{IV-B-9}]$$

The slope m of this straight line is a function of the age, given by:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \left[m \left(\frac{\lambda}{\lambda_e}\right) + 1 \right]. \quad [\text{IV-B-10}]$$

Scattered isochron data points will suggest that the K-Ar system did not remain closed since crystallization, or that minerals of different origins have been analyzed. If minerals with different closure temperatures coexist in the same rock sample, data will also be scattered without linear correlation.

4.3.5. K-Ar ages: KArMars application

In order to test the KArMars dating instrument, experiments were performed on samples from Viluy traps (TL18 and TO35) used as unknown.

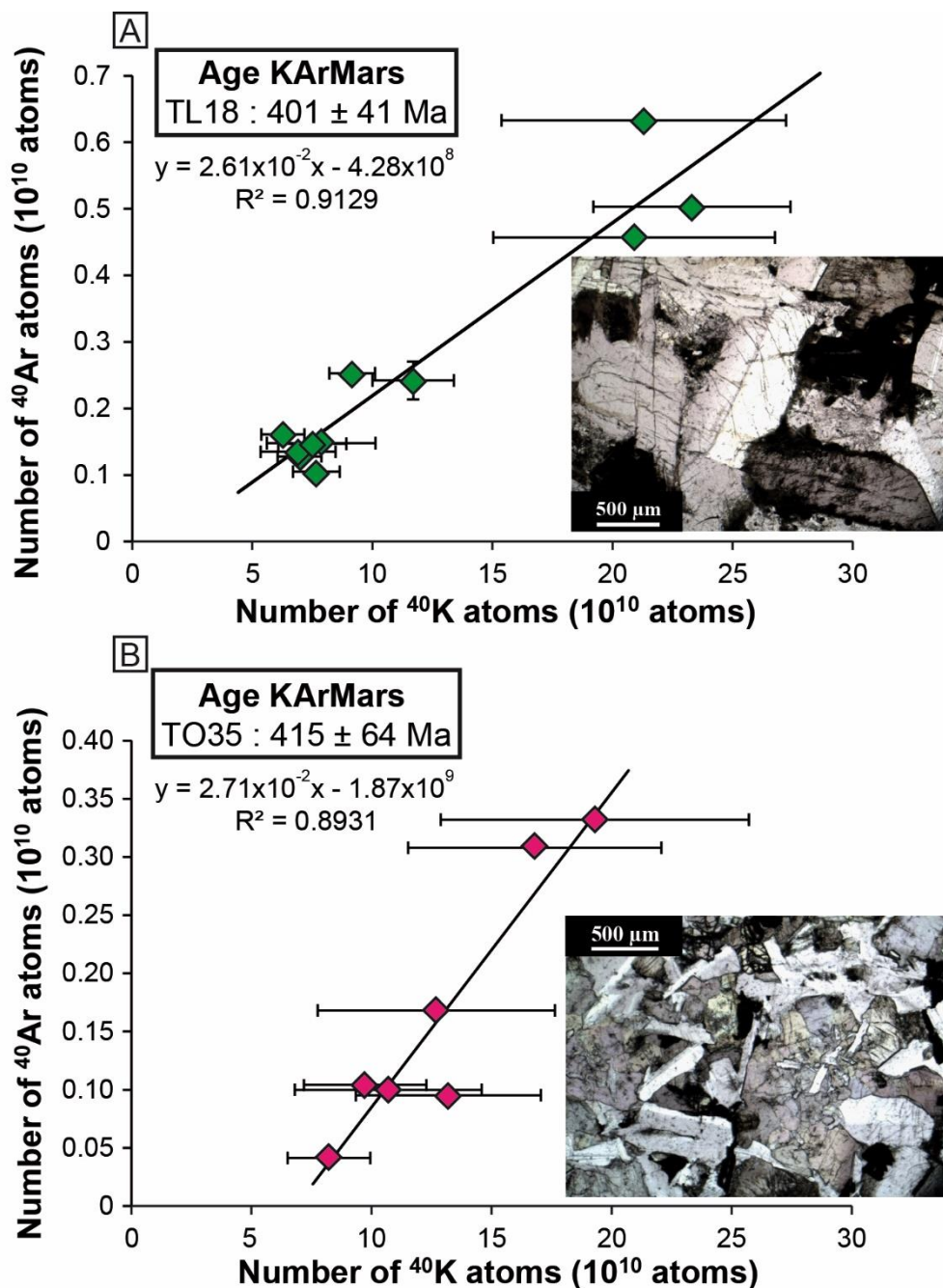


Figure IV-11: KArMars results obtained on Viluy basalts used as unknown samples (A: TL18 and B: TO35). The ablated mass of each crater is determined from the correlation between ablated mass and ablation time on plagioclase minerals (**Figure IV-10**). The error bars on each point are defined by the uncertainties on the K (between 10 and 30%), the mass (around 5%) and the ^{40}Ar (less than 2%) measurements, which have variable abundances and blanks over time. The results obtained on TL18 give an age of 401 ± 41 Ma (reference K-Ar age: 381 ± 7 Ma) and on TO35 show an age of 415 ± 64 Ma (reference K-Ar age: 374 ± 5 Ma).

Figure IV-11-a shows TL18 data obtained by QMS, LIBS and mass calibration based on the mass ablated determination experiment from plagioclases of AMP3.8 and 30-01 (**Figure IV-10**). The relatively good correlation line suggests that no significant matrix effect and/or strong Bremsstrahlung continuum emission affected the analyses. Sample elementary compositions, revealed by LIBS data, attest that only analyses dominated by plagioclase composition have been used. Indeed, although glass phases present a relatively strong former K content, they can be affected from K loss due to devitrification and/or alteration. The data obtained for TL18 plagioclases give an in-situ K-Ar age of 401 ± 41 Ma, in agreement with the K-Ar reference age of 381 ± 7 Ma measured on plagioclase mineral separates [78]. Similarly, **Figure IV-11-b** shows results obtained for sample TO35. The correlation line gives an age of 415 ± 64 Ma, in agreement, within uncertainty, with the K-Ar reference age of 374 ± 5 Ma obtained on plagioclase separates [78].

The correlation defined for the determination of the ablated mass on plagioclase was also tested on other mineral phases from sample AMP3.8 (**Figure IV-12**): i) pure amphibole and ii) mixture of amphibole and plagioclase (MIX). The in-situ K-Ar age obtained for amphibole minerals is 2947 ± 231 Ma (K-Ar reference age: 2649 ± 38 Ma). An age of 2587 ± 187 Ma is obtained for the mixture of minerals, which lies between the K-Ar reference age of 2649 ± 38 Ma and 2052 ± 29 Ma obtained on pure amphibole and plagioclase separates, respectively. It may be noted that this rock sample presents a long geological history, related to the evolution of the Earth's crust, which will not be the case for basalts of the Martian surface formed during the first 2 Ga of its evolution.

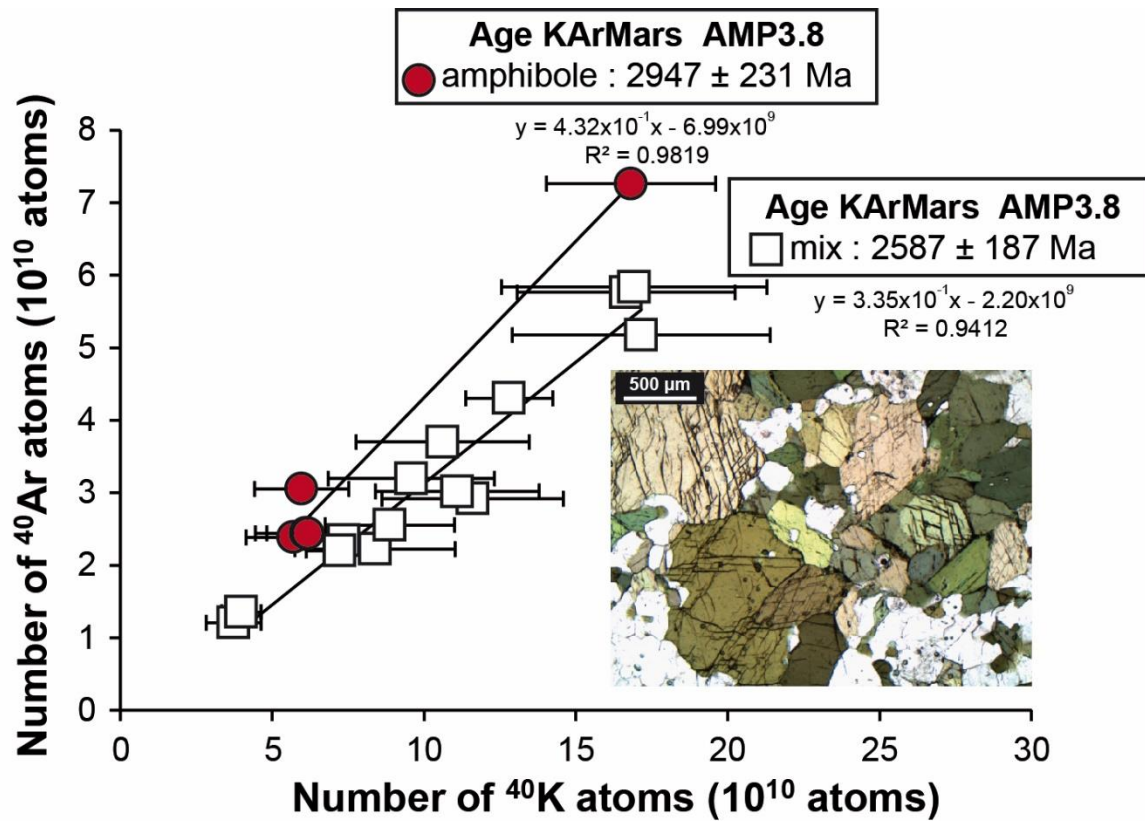


Figure IV-12: KArMars results obtained on reference sample AMP3.8. The ablated mass of each crater is determined by the correlation determined on plagioclase in **Figure IV-10**. The error bars on each point are defined by the uncertainties on the K (between 10 and 30%), the mass (about 5%) and the ^{40}Ar (less than 2%) measurements. During the AMP3.8 analyses the different minerals present in the rock can be ablated. In this graph amphibole phases and mixture between amphibole and plagioclase minerals are represented. The ages obtained for the amphiboles give an average of 2947 ± 231 Ma (reference K-Ar age: 2649 ± 38 Ma). The ages obtained on the "MIX plg + amp" phases give an average of 2587 ± 187 Ma.

B.5. Discussion

5.1. K data: Comparison between LIBS and other methods

Optic spectroscopy (LIBS) K measurements, that are used for in-situ dating with KArMars, have been compared with in-situ Electron micro-analysis (EPMA), spectrometry (ICP-OES), and spectrophotometry achieved on mineral separates (**Table IV-7**).

Table IV-7: Comparison between K content obtained by different techniques (EPMA, ICP-OES, Spectrophotometry and LIBS).

Sample name	Mineral phases	Technique used to determine K content			
		EPMA	ICP-OES	Spectrophotometry	LIBS
15-yates-1-bio	Phlogopite	8.54 ± 0.21	8.41 ± 0.42	8.48 ± 0.06	8.29 ± 0.74
AMP3.8	Amphibole	0.34 ± 0.04	0.35 ± 0.09	0.34 ± 0.002	0.36 ± 0.05
	Plagioclase	0.05 ± 0.02	-	0.287 ± 0.04	0.20 ± 0.04
TL18	Plagioclase	0.28 ± 0.06	0.35 ± 0.09	0.35 ± 0.004	0.28 ± 0.06
TO35	Plagioclase	0.24 ± 0.07	0.55 ± 0.02	0.53 ± 0.005	0.18 ± 0.04

First, it is important to note that results obtained by EPMA and LIBS, in-situ technique performed on the same samples are in fairly agreement, excepted for plagioclase analyses from AMP3.8. This can be explained by the difference in size of zoned minerals. Indeed, EPMA provide analyses from a beam diameter of 5 μm only, which allows the analyses of the micro-phases present, hence showing short-scale variations, such as plagioclase with K-rich inclusions and/or with altered or zonation parts. For example, amphibole inclusions (about 0.35%K) in plagioclase minerals were observed in thin section of AMP3.8 by optical microscope. In addition, sericite alteration is present in most plagioclase crystals [6]. It induces crystallization of fine-grained muscovite, with K-rich composition, within plagioclase crystals, resulting in small-scale variation of the K content. In contrast, LIBS analyses are performed with a beam diameter of about 300 μm , thereby averaging out these heterogeneities, if present. Nevertheless, the good agreement between the other results

obtained from spot-by-spot analyses, at various location sample, shows a relatively even K distribution, taking into account the uncertainty of each analysis.

ICP-OES and spectrophotometry techniques are performed on significant amount of whole-rock and mineral separates powder. Results obtained using these two techniques show a very good agreement (**Table IV-7**). However, it can be noted that spectrophotometry technique is more precise than ICP-OES technique for K measurement.

LIBS K values obtained on AMP3.8 and TL18 samples are in good agreement with those obtained by spectrophotometry and ICP-OES. This highlights the possibility of using these pure mineral standards to deduce K value in order to calibrate our in-situ dating instrument. In addition, LIBS data provide very valuable information for the interpretation of each ablation, and eventually to perform a better data correction. Effectively, major elements LIBS measurements allow to identify which mineral phase was ablated, if it is a mix between several minerals, and furthermore, if it is suitable for K-Ar dating.

The uncertainty of K content determination using LIBS, mainly due to plasma fluctuation during ablation time and the rock heterogeneity at the sub-millimeter scale, is the most limiting factor of the KArMars method because it dominates the uncertainty of K-Ar ages. In order to minimize these fluctuations and the heterogeneity effects, short duration ablations should be preferred. However, for samples with low radiogenic argon content, such as TL18 and TO35, the ablation must necessarily be longer than 15 seconds to produce enough signals for precise QMS analyses, but with the drawback of possibly altering the accuracy of the LIBS spectra interpretation. The LIBS results obtained on TO35, which presents mineral size lower than spot size, show a large difference with other technique (0.2%K by LIBS in contrast with 0.5%K by spectrophotometry; **Table IV-7**). This sample is composed by plagioclase and pyroxene, which present no K content. Longer ablation time induces the simultaneous

ablation of these two mineral phases, which produces a tendency to under-evaluate the K content. Indeed, LIBS major elements data reveal an average composition between these two phases. This is particularly striking with Mg content, where LIBS value is about 5.5% in contrast to EPMA Mg results on plagioclase at 0%, and on augite at about 10%.

5.2. Comparison between KArMars measurement and conventional K-Ar on mineral separates

The isochron approach (**Figure IV-11**; **Figure IV-12**) allows to reduce the total uncertainty applied on spot-by-spot KArMars ages (equation [IV-B-7]) by considering only uncertainty on the slope of the isochron line determined by least squares fitting. The accuracy of K-Ar ages obtained by our technique is evaluated through the difference between the value measured by our approach, and the recommended K-Ar age value for the reference material. The in-situ age of 401 ± 41 Ma obtained on plagioclases of TL18 shows a precision of 10% and an accuracy of 5% (**Figure IV-11-a**). The size of the plagioclase crystals is approximately 500 μm (**Figure IV-11-a**) and is therefore much larger than the laser beam, which allows to ablate pure minerals without significant risk to dig through the mineral and ablating a mix between several phases. The in-situ age of 415 ± 64 Ma obtained on TO35 shows an accuracy of 11% and a precision of 15% (**Figure IV-11-b**). The size of the plagioclase minerals of TO35 is smaller than the spot size (about 200 μm ; **Figure IV-11-b**), making difficult to only analyze a pure plagioclase. Nevertheless, it was fairly possible to determine a precise age on this sample because the number of ^{40}Ar atoms is well-correlated with the number of ^{40}K (**Figure IV-11-b**).

Acquisition of precise ages for Viluy basalts is not straightforward because of their relatively young age (between 367 and 380 Ma, [78,79]; **Table IV-1**), and their very-low K-content. As a consequence, ^{40}Ar content is closed to the detection limits of our QMS instrument and significant perturbation by QMS degassing can be observed (**Figure IV-3**). In addition, as

these basaltic samples contain glass, the age obtained can be older due to devitrification, yielding a significant K loss. Furthermore, if pyroxene (or mix between plagioclase and pyroxene) is ablated, the age obtained may be older. Indeed, pyroxene contains no potassium, but can have fluid inclusions carrying excess ^{40}Ar from the mantle [6].

The correlation line between the ablated mass and the ablation time, obtained from plagioclase minerals analyses, was tested on other mineral phases of AMP3.8 (amphibole and mixture between amphibole and plagioclase minerals; **Figure IV-12**). The fact that a mixture of plagioclase/amphibole was analyzed, can be explained by the mineral size of plagioclases (less than 250 μm ; **Figure IV-12**), which is smaller than the laser beam diameter, making difficult to only analyze a pure plagioclase during a measurement run. Consequently, several ablation spots of AMP3.8 yield an age lying between the plagioclase age (2052 ± 29 Ma) and the amphibole age (2649 ± 38 Ma) at 2587 ± 187 Ma. The results obtained for amphiboles of AMP3.8 give an age of 2947 ± 231 Ma, with a precision of 8% and an accuracy of 11% (**Figure IV-12**). This result shows a precision slightly lower than the values obtained for plagioclase minerals of TL18 and TO35. Nevertheless, the accuracy obtained from these experiments is better than the accuracy obtained from Viluy basalt analyses. This is due to the high radiogenic argon content presents in amphibole minerals of AMP3.8 (22×10^{14} atoms per gram, this study, to be compared with about 2×10^{14} atoms per gram for Viluy basalts [78]), which allows to significantly improve the ratio signal/noise.

Finally, the above comparisons highlight the accuracy and precision of KArMars ages, even for young and low K samples at the limit of detection of the instruments composing the KArMars setting. It shows that KArMars methodology can be used for old and low K basalts, such as Martian basalts, with accuracy and precision, as low as about 15% and 10%, respectively.

5.3. Comparison with other instruments dedicated to *in-situ* dating

Four other groups have worked over the last several years to test measurement abilities and performance of the K-Ar *in-situ* approach for planetary robotic missions [7–10].

Cohen et al. [7] develop the Potassium-Argon Laser Experiment (KArLE) under the NASA Planetary Instrument Definition and Development Program (PIDDP). KArLE ablates a rock sample by infrared laser (1064 nm), determine the K in the plasma using LIBS, measure the released Ar using QMS, and calculates the volume of the ablated pit using an optical method, such as a vertical scanning interferometer (VSI). This approach allows K and Ar to be measured simultaneously several times to create an isochron, which allows the age determination. The uncertainties assumed for each component of their instrument are 5% for the determination of ^{40}Ar abundance, 10% for ^{40}K determination, 5% on the density determination, and 15% for the volume measurement. Cohen et al. [7] has conducted several measurements on granite (Boulder Creek Granite composed of a gneissic quartz monzonite and granodiorite with local facies of aplite, alaskite, hornblende diorite and pegmatite) and ignimbrite (Fish Canyon Tuff, which contains plagioclase, sanidine, quartz, biotite, hornblende, sphene, apatite, zircon and Fe-Ti oxides in crystal sizes ranging from sub-mm to 5 mm) samples in order to check the method feasibility. This approach gave ages with 25% uncertainty on very young sample (Fish Canyon Tuff; 28.3 Ma), and 10% uncertainty on older samples (Boulder Creek Granite; 1.7 Ga).

Cho et al. [8] developed an *in-situ* isochron-based dating method using the K–Ar system quite similar to Cohen et al.'s approach [7], but with specific design and analytical methods (e.g., spectrometer resolution, viewing geometry of laser-induced plasma, and calibration methods). K–Ar ages for mineral samples with known ages (~1.8 Ga) and K contents (1–8 wt%) have been measured. The uncertainty of the K calibration was 20% for 1 wt% K_2O , and 40% for

0.3% K_2O . The argon uncertainty appears not very well-defined, and is estimated between 10 and 20%. These authors report ages with precision of about 20% for samples not exhibiting significant fragmentation upon laser irradiation. In contrast, age determination error was much larger for plagioclase because of the large uncertainty in determination of ablation cavity volume, because of fragmentation upon use of infrared laser. This indicates that the mechanical strength of samples is an important factor for this approach, which is mainly controlled by the laser wavelength. This study highlighted the limits of using infrared laser (fragmentation and thermal diffusion of argon), but demonstrated the possibility to obtain accurate ages on suitable samples.

Solé [10] develop an in-situ technique based on UV laser ablation (193 nm), which allows simultaneous measurement of both K (by LIBS) and Ar (by a VG MM1200B noble gas 120° sector mass-spectrometer for which a miniaturized version does not exist). This approach differs from Cohen et al. [7] and Cho et al. [8] approaches, where potassium and argon contents are obtained together with an estimated density and ablated volume of the analyzed sample. Indeed, Solé's approach is based on the parameter J_s , which is previously obtained from several measurements of an old sample (El muerto phlogopite; about 1 Ga) to determine the ablated mass according to the instrument parameters. This parameter is then used to convert argon and potassium measurements in the same unity [10]. In order to check this technique, analyses on 13 samples of biotite and muscovite minerals (ages in the range 950-70 Ma) were achieved, with age uncertainties lower than 5%. This highlights the fairly good precision of this approach using a parameter previously obtained from several experiments performed on reference samples. It is important to mention that K-Ar ages obtained with this approach are only for K-rich minerals (biotite and muscovite).

Our approach developed in the present study is close to Solé's project [10] in the sense that we also use a UV laser (266 nm) in order to evaporate a specified amount of sample without significant argon diffusion.

5.4. Further developments

The Sample Analysis at Mars instrument (SAM, in Curiosity rover), which includes a QMS, can analyze the noble gas content (including Ar) of Martian rocks released using a pyrolysis furnace, with a limit of quantification of about 10^{-18} moles [38]. Such device shows characteristics compatible with our *in-situ* K-Ar dating. The LIBS technique is also already used on Martian surface by ChemCam installed on Curiosity rover [50].

Only the UV laser, which is an essential component of KArMars to ensure a precise ablation, and to avoid damages and thermal effects in the surrounded materials, has not been developed yet for a Martian instrument. Furthermore, we have shown here that having internal standards (such as AMP3.8 and/or 30-01) in the flight model is of paramount importance. In order to incorporate pieces of these standards for *in-flight* calibrations, the ablation cell should be adapted. Improvements in engineering will certainly be necessary before a flight model can be assembled. For instance, Cho et al. [96] have investigated the possibility of using elastomeric O-rings to build a system that can be easily leaded several times and to maintain the Ar blank low under the Mars atmospheric pressure when temperatures are higher than -25°C .

B.6. Conclusions

Systematic experiments have been conducted to adapt the conditions of analysis in order to demonstrate applicability of our approach on rocks of the Martian surface. Our preliminary results show that the QMS and the LIBS instruments are suitable for in-situ K-Ar analyses. The examination of each LIBS analysis is important to identify which mineralogical phase has been ablated, and to ensure accurate results. This allows to determine if the ablated phase is adapted to K-Ar dating. Furthermore, experiments revealed that the laser parameters are extremely important. If laser power is too low, the plasma is insufficient to emit enough light for accurate LIBS detection and, above all, there is no sufficient released ^{40}Ar for precise QMS analysis. Moreover, ablation time is also a key parameter to control, in order to avoid ablation of several phases, which may increase risks of peak interferences and matrix effects.

The analyzed sample must be crystallized (with few or no glass). The size of radiogenic argon-bearing crystal must be larger than beam laser diameter to obtain accurate results. Analyses performed by Curiosity have shown that several Martian rocks contain grains larger than the LIBS spot [e.g., 97], thereby ensuring ablation of selected pure phases.

The main uncertainty of our technique is due to the LIBS uncertainty determination (results obtained for K content during our experimentations give precision between 6 and 23%). The uncertainty of argon measurement is about 2%, and the uncertainty on mass determination obtained using reference samples, is about 5%. This allows to define an uncertainty on K-Ar age, for each ablation, between 8 and 24%. The isochron approach (**Figure IV-11; Figure IV-12**) allows to reduce this uncertainty at less than 15%. More specifically, we have obtained on Viluy basalt (TL18) an in-situ age of 401 ± 41 Ma, which shows a precision of

10% and an accuracy of 5% (**Figure IV-11-a**), and on Viluy basalt (TO35) an in-situ age of 415 ± 64 Ma, which shows a precision of 15% and an accuracy of 9% (**Figure IV-11-b**).

From result obtained on plagioclase minerals from AMP3.8 and 30-01, a correlation between ablated mass and ablation time was determined. Samples TL-18 and TO35, from Viluy Traps in Siberia, were used as unknowns to test this correlation. The age of 401 ± 41 Ma obtained here for TL18 is close to the K-Ar age (381 ± 5 Ma [78]), as was the result achieved on TO35 of 415 ± 34 Ma (close to the K-Ar age at 374 ± 5 Ma [78]). This highlights the quality of our dating method. Despite the low Ar content due to their relative young age, and the small-scale heterogeneity of these basalt samples, the KArMars was able to provide consistent ages, with less than 15% of uncertainty.

The expected K and Ar contents on Mars are quite similar than those of amphibolite AMP3.8 successfully analyzed here (**Figure IV-5**). As, the expected textures and chemical compositions for Martian rocks should be rather similar to those of Viluy basalts [76], results obtained here demonstrate that the KArMars method is suitable for in-situ K-Ar dating on Mars.

Finally, in-situ dating with an instrument such as KArMars will allow to understand the relationship between Martian samples present in the same area. Additionally, it can help to choose the most relevant samples for return and ensuring that returned samples are representative of most of the surface at a given landing site.

References

- [1] F. Forget, F. Costard, P. Lognonné, *La planète Mars : Histoire d'un autre monde*, 1999.
- [2] P.T. Doran, S.M. Clifford, S.L. Forman, L. Nyquist, D.A. Papanastassiou, B.W. Stewart, N.C. Sturchio, T.D. Swindle, T. Cerling, J. Kargel, et al., Mars chronology: Assessing techniques for quantifying surficial processes, *Earth-Science Rev.* 67 (2004) 313–337. doi:10.1016/j.earscirev.2004.04.001.
- [3] W.K. Hartmann, Martian cratering 8: Isochron refinement and the chronology of Mars, *Icarus*. 174 (2005) 294–320. doi:10.1016/j.icarus.2004.11.023.
- [4] A. Witze, NASA plans Mars sample-return rover, *Nature*. 509 (2014) 272–272. doi:10.1038/509272a.
- [5] W. V. Boynton, G.J. Taylor, L.G. Evans, R.C. Reedy, R. Starr, D.M. Janes, K.E. Kerry, D.M. Drake, K.J. Kim, R.M.S. Williams, et al., Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars, *J. Geophys. Res.* 112 (2007) E12S99. doi:10.1029/2007JE002887.
- [6] I. McDougall, T.M. Harrison, *Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method*, 1999.
- [7] B.A. Cohen, J.S. Miller, Z.H. Li, T.D. Swindle, R.A. French, The potassium-argon laser experiment (KArLE): In situ geochronology for planetary robotic missions, *Geostand. Geoanalytical Res.* 38 (2014) 421–439. doi:10.1111/j.1751-908X.2014.00319.x.
- [8] Y. Cho, S. Sugita, Y.N. Miura, R. Okazaki, N. Iwata, T. Morota, S. Kameda, An in-situ K–Ar isochron dating method for planetary landers using a spot-by-spot laser-ablation technique, *Planet. Space Sci.* 128 (2016) 14–29. doi:10.1016/j.pss.2016.05.004.
- [9] D. Devismes, P.Y. Gillot, J.C. Lefèvre, C. Boukari, F. Rocard, F. Chiavassa, KArMars: A Breadboard Model for In Situ Absolute Geochronology Based on the K–Ar Method Using UV-Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry, *Geostand. Geoanalytical Res.* 40 (2016) 517–532. doi:10.1111/ggr.12118.
- [10] J. Solé, In situ determination of K–Ar ages from minerals and rocks using simultaneous laser-induced plasma spectroscopy and noble gas mass spectrometry, *Chem. Geol.* 388 (2014) 9–22. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.08.027.
- [11] D. Stoffler, G. Ryder, Stratigraphy and isotope ages of Lunar geologic units: chronological standard for the inner solar system, *Space Sci. Rev.* 96 (2001) 9–54. doi:10.1023/A:1011937020193.
- [12] W.K. Hartmann, G. Neukum, Cratering chronology and the evolution of Mars, *Space Sci. Rev.* 96 (2001) 165–194. doi:10.1023/A:1011945222010.
- [13] B.A. Ivanov, Mars/Moon Cratering Rate Ratio Estimates, *Space Sci. Rev.* 96 (2001) 87–104. doi:10.1023/A:1011941121102.
- [14] S.C. Werner, *Major Aspects of the Chronostratigraphy and Geologic Evolutionary History of Mars*, Freie Universitaet Berlin, 2005.
- [15] K.L. Tanaka, The Stratigraphy of Mars, *J. Geophys. Res. Solid Earth*. 91 (1986) E139–E158. doi:10.1029/JB091iB13p0E139.
- [16] D.H. Scott, K.L. Tanaka, *Geologic map of the western equatorial region of Mars*, US Geological Survey, Denver, CO, 1986.
- [17] R. Greeley, J. Guest, *Geologic map of the eastern equatorial region of Mars*, US Geological Survey, Denver, CO, 1987.
- [18] K.L. Tanaka, D.H. Scott, *Geologic map of the polar regions*, US Geological Survey, Denver, CO, 1987.
- [19] D.D. Durda, R. Greenberg, R. Jedicke, Collisional Models and Scaling Laws: A New Interpretation of the Shape of the Main-Belt Asteroid Size Distribution, *Icarus*. 135 (1998) 431–440. doi:10.1006/icar.1998.5960.

- [20] G. Neukum, B.A. Ivanov, W.K. Hartmann, Cratering Records in the Inner Solar System in Relation to the Lunar Reference System, *Space Sci. Rev.* 96 (2001) 55–86. doi:10.1023/A:1011989004263.
- [21] D.R. Davis, D.D. Durda, F. Marzari, A. Campo Bagatin, R. Gil-Hutton, Collisional Evolution of Small-Body Populations, in: University of Arizona Press (Ed.), *Asteroids III*, 2002: pp. 545–558.
- [22] L.E. Nyquist, D.D. Bogard, C.-Y. Shih, A. Greshake, D. Stöffler, O. Eugster, Ages and Geologic Histories of Martian Meteorites, in: *Chronol. Evol. Mars, 2001*: pp. 105–164. doi:10.1007/978-94-017-1035-0_5.
- [23] K.S. Heier, J.A.S. Adams, The geochemistry of the alkali metals, *Phys. Chem. Earth.* 5 (1964) 253–381. doi:10.1016/S0079-1946(64)80007-0.
- [24] J.P. Bibring, Y. Langevin, J.F. Mustard, F. Poulet, R. Arvidson, A. Gendrin, B. Gondet, N. Mangold, P. Pinet, F. Forget, et al., Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data, *Science.* 312 (2006) 400–404. doi:10.1126/science.1122659.
- [25] R. V. Morris, D.T. Vaniman, D.F. Blake, R. Gellert, S.J. Chipera, E.B. Rampe, D.W. Ming, S.M. Morrison, R.T. Downs, A.H. Treiman, et al., Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO₂ sedimentary rock at Gale crater, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113 (2016) 7071–7076. doi:10.1073/pnas.1607098113.
- [26] L. Garner, T.J. Murphy, J.W. Gramlich, P.J. Paulsen, I.L. Barnes, Absolute Isotopic Abundance Ratios and the Atomic Weight of a Reference Sample of Potassium, *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 79A (1975) 713–725.
- [27] P.R. Renne, R. Mundil, G. Balco, K. Min, K.R. Ludwig, Joint determination of ⁴⁰K decay constants and ⁴⁰Ar*/⁴⁰K for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for ⁴⁰Ar/³⁹Ar geochronology, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 74 (2010) 5349–5367. doi:10.1016/j.gca.2010.06.017.
- [28] P.Y. Gillot, Y. Cornette, The Cassinot technique for potassium-Argon dating, precision and accuracy: Examples from the Late Pleistocene to Recent volcanics from southern Italy, *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 59 (1986) 205–222. doi:10.1016/0168-9622(86)90072-2.
- [29] R.H. Steiger, E. Jager, Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology, *Earth Planet. Science Lett.* 36 (1977) 359–362. doi:10.1016/0012-821X(77)90060-7.
- [30] F.S. Anderson, J. Levine, T.J. Whitaker, Dating the Martian meteorite Zagami by the ⁸⁷Rb-⁸⁷Sr isochron method with a prototype in situ resonance ionization mass spectrometer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29 (2015) 191–204. doi:10.1002/rcm.7095.
- [31] A. Riedo, S. Meyer, B. Heredia, M.B. Neuland, A. Bieler, M. Tulej, I. Leya, M. Iakovleva, K. Mezger, P. Würz, Highly accurate isotope composition measurements by a miniature laser ablation mass spectrometer designed for in situ investigations on planetary surfaces, *Planet. Space Sci.* 87 (2013) 1–13. doi:10.1016/j.pss.2013.09.007.
- [32] L.E. Morgan, M. Munk, B. Davidheiser-Kroll, N.H. Warner, S. Gupta, R. Slaybaugh, P. Harkness, D.F. Mark, Instrumentation Development for In Situ ⁴⁰Ar/³⁹Ar Planetary Geochronology, *Geostand. Geoanalytical Res.* 41 (2017) 381–396. doi:10.1111/ggr.12170.
- [33] P.Y. Gillot, J. Lefèvre, F. Chiavassa, E. Chassefiere, K-Ar dating on Mars ?, in: *Am. Geophys. Union, Fall Meet. 2009*, Abstr. #P13A-1270, 2009.
- [34] J. Solé, Determination of K-Ar ages in milligram samples using an infrared laser for argon extraction, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 3579–3590. doi:10.1002/rcm.4280.
- [35] D.L. Talboys, S. Barber, J.C. Bridges, S.P. Kelley, D. Pullan, A.B. Verchovsky, G. Butcher, A. Fazel, G.W. Fraser, C.T. Pillinger, M.R. Sims, I.P. Wright, In situ radiometric dating on Mars: Investigation of the feasibility of K-Ar dating using flight-type mass and X-ray spectrometers, *Planet. Space Sci.* 57 (2009) 1237–1245. doi:10.1016/j.pss.2009.02.012.

- [36] K.A. Farley, J.A. Hurowitz, P.D. Asimow, N.S. Jacobson, J.A. Cartwright, A double-spike method for K-Ar measurement: A technique for high precision in situ dating on Mars and other planetary surfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 110 (2013) 1–12. doi:10.1016/j.gca.2013.02.010.
- [37] Y. Cho, Y.N. Miura, S. Sugita, Development of an in-situ K–Ar isochron dating method using LIBS-QMS configuration, in: 44th Lunar Planet. Sci. Conf., The Woodlands, Texas, 2013: p. 1505.
- [38] P.R. Mahaffy, C.R. Webster, M. Cabane, P.G. Conrad, P. Coll, S.K. Atreya, R. Arvey, M. Barciniak, M. Benna, L. Bleacher, et al., The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 401–478. doi:10.1007/s11214-012-9879-z.
- [39] D.T. Vaniman, D.L. Bish, D.W. Ming, T.F. Bristow, R. V. Morris, D.F. Blake, S.J. Chipera, S.M. Morrison, A.H. Treiman, E.B. Rampe, et al., Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars, *Science.* 343 (2014) 1243480–1243480. doi:10.1126/science.1243480.
- [40] K.A. Farley, C. Malespin, P. Mahaffy, J.P. Grotzinger, P.M. Vasconcelos, R.E. Milliken, M. Malin, K.S. Edgett, A.A. Pavlov, J.A. Hurowitz, et al., In Situ Radiometric and Exposure Age Dating of the Martian Surface, *Science.* 343 (2014) 1247166–1247166. doi:10.1126/science.1247166.
- [41] D.D. Bogard, K-Ar dating of rocks on Mars: Requirements from Martian meteorite analyses and isochron modeling, *Meteorit. Planet. Sci.* 44 (2009) 3–14. doi:10.1111/j.1945-5100.2009.tb00713.x.
- [42] C. Geertsen, A. Briand, F. Chartier, J.L. Lacour, P. Mauchien, S. Sjöström, J.M. Mermet, Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure-implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 9 (1994) 17–22. doi:10.1039/JA9940900017.
- [43] M. Coche, T. Berthoud, P. Mauchien, P. Camus, Laser-Enhanced Ionization Detection in a Laser-Produced Plasma at Atmospheric Pressure: Theoretical and Experimental Considerations, *Appl. Spectrosc.* 43 (1989) 646–650. doi:10.1366/0003702894202661.
- [44] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2006. doi:10.1002/0470093013.
- [45] D.A. Cremers, L.J. Radziemski, Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry, *Anal. Chem.* 55 (1983) 1252–1256. doi:10.1021/ac00259a017.
- [46] S. Maurice, R.C. Wiens, M. Saccoccio, B. Barraclough, O. Gasnault, O. Forni, N. Mangold, D. Baratoux, S. Bender, G. Berger, et al., The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 95–166. doi:10.1007/s11214-012-9912-2.
- [47] R. Perez, B.L. Barraclough, S.C. Bender, A. Cousin, A. Cros, L. DeFlores, N. LeRoch, S. Maurice, A. Paillet, L. Pares, et al., The ChemCam instrument for the 2011 Mars Science Laboratory Mission: System Requirements and Performance, in: 8th Int. Planet. Probe Work., Portsmouth, 2011: pp. 6–10.
- [48] R.C. Wiens, S. Maurice, B. Barraclough, M. Saccoccio, W.C. Barkley, J.F. Bell, S. Bender, J. Bernardin, D. Blaney, J. Blank, et al., The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Body unit and combined system tests, *Space Sci. Rev.* 170 (2012) 167–227. doi:10.1007/s11214-012-9902-4.
- [49] Y. Cho, S. Sugita, S. Kameda, Y.N. Miura, K. Ishibashi, S. Ohno, S. Kamata, T. Arai, T. Morota, N. Namiki, T. Matsui, High-precision potassium measurements using laser-induced breakdown spectroscopy under high vacuum conditions for in situ K–Ar dating of planetary surfaces, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 106 (2015) 28–35. doi:10.1016/j.sab.2015.02.002.
- [50] R.C. Wiens, S. Maurice, J. Lasue, O. Forni, R.B. Anderson, S. Clegg, S. Bender, D. Blaney, B.L. Barraclough, A. Cousin, et al., Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 82 (2013) 1–27. doi:10.1016/j.sab.2013.02.003.

- [51] M.D. Dyar, J.M. Tucker, S. Humphries, S.M. Clegg, R.C. Wiens, M.D. Lane, Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 39–56. doi:10.1016/j.sab.2010.11.016.
- [52] NIST atomic spectra electronic database, <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>.
- [53] O. Barthélemy, J. Margot, M. Chaker, M. Sabsabi, F. Vidal, T.W. Johnston, S. Laville, B. Le Droff, Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 60 (2005) 905–914. doi:10.1016/j.sab.2005.07.001.
- [54] J.B. Sirven, P. Mauchien, B. Sallé, Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 63 (2008) 1077–1084. doi:10.1016/j.sab.2008.08.013.
- [55] L.M. Cabalin, J.J. Laserna, Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation, *Spectrochim. Acta Part B.* 53 (1998) 723–730. doi:10.1016/S0584-8547(98)00107-4.
- [56] A.J. Effenberger, J.R. Scott, Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra, *Sensors.* 10 (2010) 4907–4925. doi:10.3390/s100504907.
- [57] A.S. Eppler, D.A. Cremers, D.D. Hickmott, M.J. Ferris, A.C. Koskelo, Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.* 50 (1996) 1175–1181. doi:10.1366/0003702963905123.
- [58] S.I. Gornushkin, I.B. Gornushkin, J.M. Anzano, B.W. Smith, J.D. Winefordner, Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples, *Appl. Spectrosc.* 56 (2002) 433–436. doi:10.1366/0003702021955088.
- [59] C. Goueguel, J.P. Singh, D.L. McIntyre, J. Jain, A.K. Karamalidis, Effect of Sodium Chloride Concentration on Elemental Analysis of Brines by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), *Appl. Spectrosc.* 68 (2014) 213–221. doi:10.1366/13-07110.
- [60] A.K. Knight, N.L. Scherbarth, D.A. Cremers, M.J. Ferris, Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration, *Appl. Spectrosc.* 54 (2000) 331–340. doi:10.1366/0003702001949591.
- [61] F. Colao, R. Fantoni, V. Lazic, A. Paolini, F. Fabbri, G.G. Ori, L. Marinangeli, A. Baliva, Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues, *Planet. Space Sci.* 52 (2004) 117–123. doi:10.1016/j.pss.2003.08.012.
- [62] S.G. Pavlov, E.K. Jessberger, H.W. Hübers, S. Schröder, I. Rauschenbach, S. Florek, J. Neumann, H. Henkel, S. Klinkner, Miniaturized laser-induced plasma spectrometry for planetary in situ analysis - The case for Jupiter's moon Europa, *Adv. Sp. Res.* 48 (2011) 764–778. doi:10.1016/j.asr.2010.06.034.
- [63] J. Lasue, R.C. Wiens, S.M. Clegg, D.T. Vaniman, K.H. Joy, S. Humphries, A. Mezzacappa, N. Melikechi, R.E. McInroy, S. Bender, Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration, *J. Geophys. Res. E Planets.* 117 (2012) 1–18. doi:10.1029/2011JE003898.
- [64] V. Rouchon, J.C. Lefèvre, X. Quidelleur, G. Guérin, P.Y. Gillot, Nonspiked ^{40}Ar and ^{36}Ar quantification using a quadrupole mass spectrometer: A potential for K-Ar geochronology, *Int. J. Mass Spectrom.* 270 (2008) 52–61. doi:10.1016/j.ijms.2007.11.009.
- [65] G.S. Odin, et al., Interlaboratory Standards for Dating Purposes, in: G. S. Odin, Ed., *Numer. Dating Stratigr. Part 1*, John Wiley & Sons, Chichester, 1982: pp. 123–148.
- [66] A.K. Baksi, D.A. Archibald, E. Farrar, Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards, *Chem. Geol.* 129 (1996) 307–324. doi:10.1016/0009-2541(95)00154-9.

- [67] J. David, L. Godin, R.K. Stevenson, J. O'Neil, D. Francis, U-Pb ages (3.8–2.7 Ga) and Nd isotope data from the newly identified Eoarchean Nuvvuagittuq supracrustal belt, Superior Craton, Canada, *Geol. Soc. Am. Bull.* 121 (2009) 150–163. doi:10.1130/B26369.1.
- [68] J. Melleton, E. Gloaguen, D. Frei, A. Lima, U-Pb dating of columbite-tantalite from Variscan rare-elements granites and pegmatites, in: *Goldschmidt Conf.*, Prague, Czech Republic, 2011: p. 1452.
- [69] G.H. Barfod, E.J. Krogstad, R. Frei, F. Albarède, Lu-Hf and PbSL geochronology of apatites from Proterozoic terranes: A first look at Lu-Hf isotopic closure in metamorphic apatite, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 69 (2005) 1847–1859. doi:10.1016/j.gca.2004.09.014.
- [70] E. Coulié, X. Quidelleur, J.C. Lefèvre, P.-Y. Gillot, Exploring the multicollection approach for the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique, *Geochemistry, Geophys. Geosystems.* 5 (2004). doi:10.1029/2004GC000773.
- [71] P.Y. Gillot, A. Hildenbrand, J.C. Lefèvre, C. Albore Livadie, The K/Ar dating method: principle, analytical techniques, and application to holocene volcanic eruptions in Southern Italy, *Acta Vulcanol.* 18 (2006) 55–66.
- [72] H.Y. McSween, R.E. Arvidson, J.F. Bell, D. Blaney, N.A. Cabrol, P.R. Christensen, B.C. Clark, J.A. Crisp, L.S. Crumpler, D.J. Des Marais, et al., Basaltic Rocks Analyzed by the Spirit Rover in Gusev Crater, *Science.* 305 (2004) 842–845. doi:10.1126/science.3050842.
- [73] P.R. Christensen, H.Y. McSween, J.L. Bandfield, S.W. Ruff, A.D. Rogers, V.E. Hamilton, N. Gorelick, M.B. Wyatt, B.M. Jakosky, H.H. Kieffer, M.C. Malin, J.E. Moersch, Evidence for magmatic evolution and diversity on Mars from infrared observations., *Nature.* 436 (2005) 504–509. doi:10.1038/nature04075.
- [74] R.M.E. Williams, J.P. Grotzinger, W.E. Dietrich, S. Gupta, D.Y. Sumner, R.C. Wiens, N. Mangold, M.C. Malin, K.S. Edgett, S. Maurice, et al., Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater, *Science.* 340 (2013) 1068–1072. doi:10.1126/science.1237317.
- [75] M.C. Palucis, W.E. Dietrich, A.G. Hayes, R.M.E. Williams, F. Calef, D.Y. Sumner, S. Gupta, C.J. Hardgrove, MSL Science Team, Origin and Evolution of the Peace Vallis Fan System that Drains into the Curiosity Landing Area, Gale Crater, in: *44th Lunar Planet. Sci. Conf.*, The Woodlands, Texas, 2013: p. 1607.
- [76] V. Sautter, C. Fabre, O. Forni, M.J. Toplis, A. Cousin, A.M. Ollila, P.Y. Meslin, S. Maurice, R.C. Wiens, D. Baratoux, et al., Igneous mineralogy at Bradbury rise: The first chemcam campaign at Gale crater, *J. Geophys. Res. E Planets.* 119 (2014) 30–46. doi:10.1002/2013JE004472.
- [77] R. Frei, I.M. Villa, T.F. Nägler, J.D. Kramers, W.J. Przybyłowicz, V.M. Prozesky, B.A. Hofmann, B.S. Kamber, Single mineral dating by the PbPb step-leaching method: Assessing the mechanisms, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 61 (1997) 393–414. doi:10.1016/S0016-7037(96)00343-2.
- [78] J. Ricci, X. Quidelleur, V. Pavlov, S. Orlov, A. Shatsillo, V. Courtillot, New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K – Ar ages of the Viluy traps (Eastern Siberia): Further evidence for a relationship with the Frasnian – Famennian mass extinction, *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 386 (2013) 531–540. doi:10.1016/j.palaeo.2013.06.020.
- [79] V. Courtillot, V.A. Kravchinsky, X. Quidelleur, P.R. Renne, D.P. Gladkochub, Preliminary dating of the Viluy traps (Eastern Siberia): Eruption at the time of Late Devonian extinction events?, *Earth Planet. Sci. Lett.* 300 (2010) 239–245. doi:10.1016/j.epsl.2010.09.045.
- [80] A. Cheilletz, D.A. Archibald, M. Cuney, B. Charoy, $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages of the Beauvoir topaze-lepidolite leucogranite and the Chedeville sodolithic pegmatite (northern Massif Central, France). Petrologic and geodynamic significance, *Comptes Rendus l'Academie Des Sci. Ser. II.* 315 (1992) 329–336.
- [81] P.Y. Gillot, Y. Cornette, N. Max, B. Floris, Two reference materials, trachytes MDO-G and ISH-G, for argon dating (K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) of Pleistocene and Holocene rocks, *Geostand. Geoanalytical Res.* 16 (1992) 55–60. doi:10.1111/j.1751-908X.1992.tb00487.x.

- [82] U. Fuhrmann, H.J. Lippolt, J.C. Hess, Examination of some proposed K-Ar standards: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analyses and conventional KAr data, *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 66 (1987) 41–51. doi:10.1016/0168-9622(87)90027-3.
- [83] X. Quidelleur, P.-Y. Gillot, V. Soler, J.-C. Lefèvre, K/Ar dating extended into the last millennium: Application to the youngest effusive episode of the Teide Volcano (Spain), *Geophys. Res. Lett.* 28 (2001) 3067–3070. doi:10.1029/2000GL012821.
- [84] I. Sagna, X. Quidelleur, F. Ndiaye, P.-Y. Gillot, J.-C. Lefevre, E. Dioh, K-Ar mineral ages and thermal history of magmatic and metamorphic Palaeoproterozoic units from the northern part of Kedougou Kenieba Inlier, West African Craton (Eastern Senegal), *Geol. J.* 52 (2017) 207–216. doi:10.1002/gj.2749.
- [85] W.H. Schwarz, M. Trieloff, Intercalibration of ^{40}Ar - ^{39}Ar age standards NL-25, HB3gr hornblende, GA1550, SB-3, HD-B1 biotite and BMus/2 muscovite, *Chem. Geol.* 242 (2007) 218–231. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.016.
- [86] W. Deer, R.A. Howie, J. Zussman, *Introduction to the Rock-Forming Minerals*, 3rd Editio, London: Longman, 1992.
- [87] R.J. Fleck, J.F. Sutter, D.H. Elliot, Interpretation of discordant $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age-spectra of mesozoic tholeiites from antarctica, *Geochim. Cosmochim. Acta.* 41 (1977) 15–32. doi:10.1016/0016-7037(77)90184-3.
- [88] A.D. McNaught, A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology : The Gold Book*, Second Edition, Oxford: Blackwell Science, 1997.
- [89] D.A. Cremers, A.K. Knight, *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, in: *Encycl. Anal. Chem.*, John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2000. doi:10.1002/9780470027318.a5110t.
- [90] C. Fabre, A. Cousin, R.C. Wiens, A. Ollila, O. Gasnault, S. Maurice, V. Sautter, O. Forni, J. Lasue, R. Tokar, D. Vaniman, N. Melikechi, In situ calibration using univariate analyses based on the onboard ChemCam targets: First prediction of Martian rock and soil compositions, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 99 (2014) 34–51. doi:10.1016/j.sab.2014.03.014.
- [91] C. Fabre, S. Maurice, A. Cousin, R.C. Wiens, O. Forni, V. Sautter, D. Guillaume, Onboard calibration igneous targets for the mars science laboratory curiosity rover and the chemistry camera laser induced breakdown spectroscopy instrument, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 66 (2011) 280–289. doi:10.1016/j.sab.2011.03.012.
- [92] C.B. Stipe, E. Guevara, J. Brown, G.R. Rossman, Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars, *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 70 (2012) 45–50. doi:10.1016/j.sab.2012.04.010.
- [93] K.I. Mahon, The New “York” Regression: Application of an Improved Statistical Method to Geochemistry, *Int. Geol. Rev.* 38 (1996) 293–303. doi:10.1080/00206819709465336.
- [94] D.D. Bogard, J. Park, ^{39}Ar - ^{40}Ar dating of the Zagami Martian shergottite and implications for magma origin of excess ^{40}Ar , *Meteorit. Planet. Sci.* 43 (2008) 1113–1126. doi:10.1111/j.1945-5100.2008.tb01116.x.
- [95] G. Faure, *Principles of isotope geology*, John Wiley and Sons Inc., New York, NY, 1986.
- [96] Y. Cho, S. Kameda, M. Okuno, M. Horiuchi, K. Shibasaki, R. Wagatsuma, Y. Aida, Y.N. Miura, K. Yoshioka, R. Okazaki, S. Sugita, Experimental characterization of elastomeric O-rings as reusable seals for mass spectrometric measurements: Application to in situ K–Ar dating on Mars, *Adv. Sp. Res.* 60 (2017) 1453–1462. doi:10.1016/j.asr.2017.07.002.
- [97] A. Cousin, P.Y. Meslin, R.C. Wiens, W. Rapin, N. Mangold, C. Fabre, O. Gasnault, O. Forni, R. Tokar, A. Ollila, et al., Compositions of coarse and fine particles in martian soils at gale: A window into the production of soils, *Icarus.* 249 (2014) 22–42. doi:10.1016/j.icarus.2014.04.052.

Supplementary Table 1: Concentrations of major elements of K-bearing phases and whole rock of reference samples. Column headings are: sample name, analytical method used, analyzed phase, estimated proportion of each mineral phases on sample, major-element composition $\pm 1\sigma$ uncertainty (in percent) and the loss of ignition achieved by CRPG-SARM (LOI, in percent). Uncertainty of EPMA data is obtained by standard deviation of element content for each type of mineral. Uncertainty of ICP-OES data is given by CRPG-SARM (Nancy, France).

Sample	Method	Phase	Proportion	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K	LOI
15-yates-1-bio	ICP-OES	Biotite	-	19.09 \pm 0.38	6.18 \pm 0.12	9.77 \pm 0.20	12.21 \pm 0.24	-	0.08 \pm 0.02	8.41 \pm 0.42	3.04
	EPMA		-	19.30 \pm 0.36	5.98 \pm 0.30	7.53 \pm 0.18	12.13 \pm 0.22	-	0.11 \pm 0.03	8.54 \pm 0.21	-
15-limou-1-musc	ICP-OES	Muscovite	-	20.87 \pm 0.42	16.60 \pm 0.33	3.31 \pm 0.33	0.59 \pm 0.12	-	0.42 \pm 0.06	8.49 \pm 0.42	6.25
	EPMA		-	21.31 \pm 0.60	16.73 \pm 1.01	3.21 \pm 1.23	0.59 \pm 0.12	-	0.41 \pm 0.11	8.74 \pm 0.42	-
AMP3.8	ICP-OES	Amphibole	-	21.81 \pm 0.44	4.66 \pm 0.47	12.88 \pm 0.26	7.34 \pm 0.15	8.21 \pm 0.16	0.73 \pm 0.07	0.35 \pm 0.09	0.52
		Whole rock	-	22.88 \pm 0.46	8.58 \pm 0.17	8.49 \pm 0.17	4.81 \pm 0.10	8.53 \pm 0.17	1.25 \pm 0.12	0.39 \pm 0.10	0.67
	EPMA	Amphibole	0.70	22.15 \pm 0.22	4.34 \pm 0.50	11.84 \pm 0.19	7.31 \pm 0.22	8.37 \pm 0.14	0.71 \pm 0.05	0.34 \pm 0.04	-
		Labradorite	0.15	23.95 \pm 0.18	16.26 \pm 0.15	-	-	9.78 \pm 0.28	2.78 \pm 0.11	0.05 \pm 0.02	-
		Bytownite	0.15	23.10 \pm 0.30	16.99 \pm 0.19	0.04 \pm 0.02	-	11.01 \pm 0.33	2.15 \pm 0.20	0.04 \pm 0.02	-
TL18	ICP-OES	Plagioclase	-	25.41 \pm 0.51	14.30 \pm 0.29	0.93 \pm 0.09	-	7.65 \pm 0.15	3.77 \pm 0.19	0.35 \pm 0.09	0.42
		Whole rock	-	22.73 \pm 0.45	6.44 \pm 0.13	13.44 \pm 0.27	2.76 \pm 0.06	6.23 \pm 0.31	1.74 \pm 0.17	0.93 \pm 0.09	0.22
	EPMA	Andésine	0.02	26.03 \pm 1.97	14.58 \pm 1.98	0.39 \pm 0.02	-	6.07 \pm 0.18	4.34 \pm 0.59	0.52 \pm 0.09	-
		Labradorite	0.65	22.27 \pm 2.66	17.80 \pm 2.97	-	-	6.88 \pm 0.99	3.03 \pm 0.54	0.28 \pm 0.06	-
TO35	ICP-OES	Whole rock	-	23.05 \pm 0.46	6.98 \pm 0.14	10.86 \pm 0.22	4.40 \pm 0.09	7.81 \pm 0.16	1.61 \pm 0.16	0.50 \pm 0.10	-0.74
	EPMA	Andésine	0.04	26.66 \pm 0.02	14.16 \pm 0.02	0.47 \pm 0.01	-	6.92 \pm 0.05	4.17 \pm 0.08	0.55 \pm 0.02	-
		Labradorite	0.53	24.83 \pm 0.59	15.60 \pm 0.38	0.44 \pm 0.06	-	9.11 \pm 0.67	3.01 \pm 0.37	0.24 \pm 0.07	-

V Bilan et perspectives

V-A. Travaux réalisés

Ces travaux de thèse ont été réalisés sur un système analytique installé au Laboratoire **GEOPS** à l'Université Paris Sud. L'objectif était la **mise au point et le test** d'une procédure de datation absolue basée sur la désintégration du ^{40}K en ^{40}Ar pour la datation *in-situ* de roches à la surface de Mars. Des applications de cette procédure ont été réalisées sur des roches analogues aux basaltes martiens. Pour cela, une **calibration précise de l'instrument** a été réalisée. L'enjeu principal était en particulier de maîtriser les **différents paramètres** mis en jeu par la méthode afin de définir les **conditions expérimentales les mieux adaptées** pour garantir des âges K-Ar fiables de la surface de Mars.

Pour cela, nous avons tout d'abord défini une **collection d'échantillons** présentant des teneurs en potassium et en argon radiogénique proches de celles présentes dans les basaltes martiens (*Boynton et al., 2007; Carr and Head III, 2010*). Pour utiliser ces échantillons comme référence dans notre étude, nous avons réalisé des analyses au microscope optique, par microsonde et ICP-OES, par spectrophotométrie et spectrométrie de masse afin de les qualifier avec précision. Cela a permis de définir une quinzaine d'échantillons (minéraux et roches) avec une teneur en Potassium entre **0,15 et 11%** et un nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme compris entre **0,6 et 104×10^{14} atomes**. Ces gammes très larges ont permis non seulement de contraindre les **réponses instrumentales** pour des échantillons analogues aux basaltes martiens mais également de définir les **limites de détection et de quantification** des différents constituants du système analytique pour la datation *in-situ*.

Dans un second temps, nous avons développé un **protocole d'optimisation du système** pour l'analyse quantitative du Sodium, du Magnésium, du Calcium, de l'Aluminium, du Silicium et surtout du Potassium dans ces échantillons de référence analogues aux basaltes martiens, notons que le Fer n'a pas été quantifié dans cette étude du fait des interférences

entre les raies d'émission et de la gamme spectrale analysée (380 à 840 nm). La composition chimique de ces échantillons de référence est parfaitement connue ce qui a permis **de contraindre les paramètres d'ablation et d'acquisition LIBS**. Ainsi, les différentes expérimentations réalisées ont permis de définir la puissance laser optimale, à l'origine de la création et de l'expansion du plasma, à **200 mW** ; ces expérimentations ont également montré la nécessité de réaliser des ablations **de relativement courte durée** afin de limiter les effets d'auto-absorption et de bremsstrahlung. Enfin, le temps d'intégration du signal a été fixé à **500 ms** et un spectre est issu de la moyenne de **10 enregistrements** afin de réduire les effets du bruit instrumental. Durant ce travail, une **normalisation** de l'aire des pics élémentaires par l'intensité totale du spectre a été réalisée. Cette normalisation a la particularité d'être facile à appliquer et surtout a l'avantage **de minimiser les fluctuations du volume ablaté d'une cible à l'autre** (*Fabre et al., 2014*). Enfin, dans le but de quantifier avec précision la teneur des différents éléments majeurs, et en particulier du potassium, une **calibration** basée sur des échantillons standards internationaux (JA3, AGV-2, SRM278 et JB2) et sur certains des échantillons de référence qualifiés durant cette étude (15-yates-bio et AMP3.8) a été réalisée. Cela a permis de définir une corrélation entre **la teneur de l'élément** (en % poids) et **l'intensité normalisée** des raies d'émission élémentaires.

Nous avons ensuite évalué les caractéristiques instrumentales du QMS, permettant la mesure des gaz libérés lors de l'ablation. Pour ce faire, nous avons créé des **doses d'argon atmosphérique calibrées** afin de convertir le **signal électrique** perçu au détecteur en **nombre d'atomes** présents dans l'appareil. Les différentes mesures réalisées sur ces doses calibrées ont également permis de déterminer la bonne **reproductibilité** des mesures et l'excellente **linéarité** de l'instrument. Enfin, ces doses calibrées ont défini la sensibilité du multiplicateur d'électrons, utilisé pour la mesure des gaz libérés lors de l'ablation, à **$1,5 \times 10^{-21}$**

A/atome ce qui a induit une limite de quantification de l'instrument à 3×10^8 **atomes**, soit 5×10^{-16} **moles**. Les effets de **désorption/absorption** au niveau des parois du QMS ont été mis en évidence lors des mesures réalisées au SEM. Ainsi, dans le but de s'en affranchir, une **régression polynomiale d'ordre 2** a été menée, permettant de définir la valeur du signal à t_0 (au moment où le gaz est en équilibre dans l'enceinte du QMS). Ces différents tests ont permis de démontrer la **faisabilité d'une mesure significative** de ^{40}Ar libéré par l'ablation de quelques dizaines de μg de roche.

Enfin, la mesure de la masse, indispensable pour obtenir un âge K-Ar, est réalisée à partir d'une **corrélacion définie entre le temps d'ablation et la masse ablatée de minéraux de référence**, dont le nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme est connue. Les différentes études réalisées à la surface de Mars ont démontré la prédominance de basaltes et une forte présence de phases riches en feldspaths (porteurs de potassium) constituant la croûte martienne ([Sautter et al., 2014](#)). Ainsi, durant cette étude nous avons particulièrement étudié la corrélation entre le temps d'ablation et la masse ablatée des **plagioclases**.

Cette corrélation a été testée sur les plagioclases de **basaltes de Viluy** (teneur en K < 0.5% et nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*/\text{g}$ à $\sim 2 \times 10^{14}$ atomes) ce qui a permis de démontrer la faisabilité de cette technique pour définir un **âge K-Ar fiable et juste**, et ce malgré des échantillons qui présentent des **teneurs en K et en argon radiogénique très faibles**.

V-B. Apports de la méthode KArMars

B.1. Fiabilité des mesures

La **précision** de la mesure LIBS réalisée pour cette application est obtenue à partir de la **dispersion de l'intensité** acquise lors d'une ablation (RSD). La **justesse** de ces mêmes données est évaluée par la **différence** entre la **valeur LIBS définie** et la **teneur en K connue** des échantillons de référence (%B). Typiquement, la précision et la justesse définies par la technique LIBS sont corrélées avec l'**hétérogénéité de l'échantillon** et la **taille du minéral ciblé**. La qualité de la mesure diminue donc avec la durée du temps d'ablation. Afin d'évaluer l'exactitude et la précision de notre méthodologie, notamment la précision de la normalisation effectuée, nous avons réalisé plusieurs analyses sur des échantillons standards et de référence (SRM278, JA3, AGV-2, TL18 et AMP3.8). Les résultats ainsi obtenus permettent de définir une précision moyenne des mesures LIBS **entre 2,3 à 33,8 %** selon l'élément, pour une justesse relative de **0,2 à 29,4%**. Ces résultats permettent de définir une **mesure semi-quantitative** des éléments majeurs et donc de définir avec précision la composition chimique de la phase ablatée, ce qui permet de **déterminer quel minéral est analysé pour chaque ablation réalisée**. Plus précisément, les résultats obtenus pour le potassium montrent une précision et une justesse **meilleures que 20%**. La calibration développée durant ce travail permet également de déterminer des **limites de détection et de quantification de 0,11 et 0,33% respectivement**, avec un seuil de confiance à 68,3% (1σ), fortement contraintes par les échantillons étalons. Notons que le calcul de ces limites, réalisé durant ce travail, est plutôt **pessimiste** et détermine les **limites maximales** pouvant être appliquée aux résultats. Ainsi, la précision et la justesse des données obtenues à partir de cette normalisation sont en règle générale **bien meilleures que 20% lorsque la teneur en K est de 0,4%**. Ceci confirme que notre normalisation permet d'obtenir une bonne précision sur la quantification du potassium,

malgré une limite de détection élevée, lors des analyses d'échantillons analogues aux basaltes martiens.

Les gaz libérés lors de l'ablation sont purifiés et introduits dans le QMS pour être mesurés. Pendant l'ablation, une très **petite quantité de gaz** est libérée d'un cratère d'ablation de **10 à 50 µg**, ce qui impose une collection amplifiée par le **multiplicateur d'électrons**. Plusieurs analyses de doses calibrées ont été réalisées afin de définir la **précision de ce détecteur**. Cela a permis d'obtenir une incertitude inférieure à **5%** pour la mesure d'³⁶Ar et inférieure à **1%** pour la mesure de l'⁴⁰Ar. À ces incertitudes, s'ajoute **l'incertitude de la conversion** de l'intensité en nombre d'atomes extraits (défini à partir du nombre d'atomes présents dans une dose calibrée) estimée à **1,2%**. Le **blanc instrumental**, induit par le SEM et les effets d'absorption/désorption du QMS et de la ligne, mesuré sur la masse 36 est d'environ 3×10^{-17} moles, et pour l'⁴⁰Ar ce blanc est **inférieur à 3×10^{-16} moles**. Le QMS utilisé par notre application ne présente pas un blanc assez faible (ou une précision assez élevée) pour mesurer avec fiabilité les faibles signaux d'³⁶Ar dans les cas d'âges très vieux. En effet, le rapport signal sur bruit est d'environ **10 pour l'³⁶Ar libéré par une dose calibrée** et d'environ **1 pour l'³⁶Ar libéré par l'ablation d'un échantillon** de référence. Néanmoins la masse 36 est toujours mesurée lors des ablations afin de s'assurer qu'aucun signal n'est détecté et que l'on peut considérer **l'argon libéré comme entièrement radiogénique**. Ces résultats permettent de **définir un nombre d'atomes d'⁴⁰Ar* libéré lors de l'ablation avec une précision meilleure que 2%** (en considérant l'incertitude sur l'ordonnée à l'origine de la régression polynomiale d'ordre 2, permettant d'obtenir l'intensité à t_0 , et l'incertitude sur la conversion du signal en nombre d'atomes).

Enfin, pour déterminer l'âge, il est nécessaire de connaître la masse ablatée afin de **quantifier le nombre d'atomes d'⁴⁰K** comparé à la teneur en argon radiogénique libérée lors

de l'ablation. Pour cela, nous avons étudié la relation entre le temps d'ablation et la masse ablatée sur les minéraux de plagioclases présents dans les échantillons de référence (AMP3.8 et 30-01). Cette droite de corrélation peut être simplement réalisée par la **méthode de régression linéaire**. Une incertitude de 3% sur la pente a été obtenue à partir des méthodes statistiques décrites dans les travaux de *Mahon (1996)*. Néanmoins, seuls 4 points contraignent cette droite et afin d'être rigoureux nous avons considéré une **incertitude sur la pente de cette droite de corrélation à environ 5%**. Cette méthode de corrélation permet de **s'affranchir des aspérités des cratères d'ablation** et d'obtenir une précision de la mesure bien **meilleure qu'avec la technique de profilométrie**.

Dans ce travail, les données de potassium et d'argon sont obtenues à partir **d'une même ablation laser** permettant de déterminer un âge. L'erreur liée à cet âge est définie par la précision sur la mesure du potassium (RSD et %B < 20%), l'incertitude liée à la détermination du nombre d'atomes d' ^{40}Ar (< 2%) et l'erreur estimée sur la détermination de la masse (~ 5%). Cela permet de définir une précision sur l'âge K-Ar entre **8 et 24%**, principalement contrainte par l'incertitude appliquée sur la mesure de la teneur en K. Afin d'augmenter la robustesse de l'âge K-Ar obtenu, nous définissons des **droites de proportionnalité entre la quantité d'argon radiogénique et la teneur en potassium** des différentes phases ablatées constituant l'échantillon ciblé (similaire à la méthode des droites isochrones ; détaillé dans la partie **Application à Mars**). Nous avons appliqué cette diagraphie sur les basaltes de Viluy (jeunes et faibles en potassium), l'âge obtenu pour TL18 est de 401 ± 41 Ma (âge connu : 381 ± 5 Ma ; *Ricci et al., 2013*) et pour TO35 nous avons défini un âge à 415 ± 34 Ma (âge connu : 374 ± 5 Ma ; *Ricci et al., 2013*). Les résultats ainsi obtenus montrent que cette approche permet de **réduire l'incertitude à moins de 15%**. Ces **différentes analyses démontrent la justesse et la précision des âges K-Ar définies par**

KArMars, et ce même pour des échantillons présentant des teneurs en argon et en potassium proches des limites de détection de nos instruments.

B.2. Comparaison avec les travaux publiés et en cours développant une datation in-situ K-Ar

Quatre laboratoires distincts ont développé au cours des dernières années des expérimentations afin de vérifier les **capacités de mesure** et la **performance** de l'approche de datation *in-situ* K-Ar dédiée à l'exploration des surfaces planétaires par rover ([Cho et al., 2016](#) ; [Cohen et al., 2014a](#) ; [Devismes et al., 2016](#) ; [Solé, 2014](#) ; études détaillées dans la partie **Datation de la surface martienne par des méthodes *in-situ***).

Les équipes de la NASA ([Cohen et al., 2014a](#)) et du Japon ([Cho et al., 2016](#)) utilisent un laser infrarouge pour effectuer l'ablation ; un spectromètre optique avec une gamme spectrale comprise entre 700 et 800 nm pour analyser les raies d'émission de K (766,49 et 769,89 nm) ; un QMS pour analyser l'abondance et la composition d'Ar libéré par ablation laser et la détermination de la masse est obtenue par un microscope confocal laser. [Cohen et al. \(2014a\)](#) ont obtenu des âges avec une **incertitude de 25%** sur de très jeunes échantillons (Fish Canyon Tuff <50 Ma) et **10% d'incertitude** sur des échantillons plus anciens (Boulder Creek Granite ~ 1,7 Ga). [Cho et al. \(2016\)](#) ont obtenu des âges K-Ar avec une **précision supérieure à 25% et une justesse de 20%** pour les échantillons de hornblende et de biotite. En revanche, l'erreur de détermination sur **l'âge de plagioclases** est beaucoup plus élevée en raison de la grande **incertitude sur le volume** du cratère d'ablation du fait de la fragmentation du minéral lors de l'irradiation laser. Cela indique que la résistance mécanique des échantillons est un facteur important pour cette approche ([Cho et al., 2016](#)). L'équipe de Mexico ([Solé, 2014](#)) utilise un laser UV pour l'ablation ; un spectromètre optique avec une gamme spectrale entre

350 et 900 nm pour mesurer le potassium ; un spectromètre de masse à secteur magnétique pour déterminer la teneur en argon (non spatialisable). La méthodologie développée par Solé permet de s'affranchir de la nécessité de mesurer des quantités absolues. En effet, les données d'argon et de potassium obtenues, en unités arbitraires, sont **comparées aux données obtenues sur des échantillons de référence**. L'étude de [Solé \(2014\)](#) permet de définir des âges K-Ar avec une **incertitude d'environ 5% sur des monocristaux de mica** riches en potassium, néanmoins, le mica (~6,5%K) est sûrement très rare dans les roches présentes à la surface de Mars.

Le prototype développé à GEOPS et décrit dans ce manuscrit regroupe un laser UV pour ablater l'échantillon ; un spectromètre optique de 350 à 850 nm pour déterminer la teneur en potassium mais également pour définir la **composition en éléments majeurs** (Na, Ca, Mg, Si, Al) afin de caractériser la phase ablatée ; un QMS pour analyser les gaz libérés par l'ablation et la détermination de la masse est réalisée à partir **d'échantillons de référence**. L'utilisation d'un laser UV permet de **s'affranchir de la chauffe en volume de l'échantillon** et de n'extraire l'argon que du volume ablaté, contrairement au laser IR. Notre étude a permis de déterminer la corrélation entre la masse ablatée et le temps d'ablation sur les minéraux de plagioclase. Cela permet de s'affranchir de la nécessité d'utiliser un microscope confocal dont la détermination du volume présente des incertitudes fortes et difficiles à évaluer. La méthode développée durant ce travail de thèse montre des **résultats probants avec des incertitudes inférieures à 15% sur des basaltes dont la teneur en K est très faible** (entre 0,3 et 0,5%K, ce qui est similaire aux basaltes présent à la surface de Mars ; [Boynton et al., 2007](#)) et **pour un âge 5 à 10 fois inférieur aux âges estimés sur Mars** ([Carr and Head III, 2010](#)). Il sera donc possible selon notre procédure **de dater les plagioclases de basaltes à la surface de Mars avec une précision meilleure que 15%**.

V-C. Prospectives

C.1. Projet KArMars embarqué ?

Cette étude a permis de définir les conditions nécessaires et suffisantes à cette application (paramètres laser, normalisation LIBS, sensibilité du QMS, technique de détermination de la masse ablatée, etc.), mais également de mettre en avant les problèmes à résoudre pour établir une datation fiable à partir de cette approche (limites de détection et de quantification LIBS, spatialisation du système, etc.).

L'objectif d'obtenir une datation absolue des roches martiennes avec une **incertitude relative inférieure à 15%** est, d'après nos résultats, parfaitement possible. L'un des points forts de notre approche est que les technologies employées ici sont proches d'être utilisables ou déjà utilisées sur Mars. En effet, l'instrument **Sample Analysis at Mars** (SAM, présent sur Curiosity) est constitué d'un QMS. Cet instrument permet d'analyser la teneur en gaz noble, et en particulier la teneur en argon, présente dans les roches martiennes avec une **limite de quantification d'environ 10^{-18} moles** (*Mahaffy et al., 2012*). Cet instrument montre des **caractéristiques analytiques suffisantes pour l'application de notre méthode**. De plus, la technique LIBS est également utilisée à la surface de Mars par **ChemCam** sur le rover Curiosity. Cela démontre la faisabilité de développer un spectromètre optique dédié à l'exploration planétaire afin d'analyser les éléments majeurs. Les **améliorations du système optique** (miroir diélectrique, lentille de focalisation, position de la fibre optique, etc.) et la **calibration** réalisée durant notre étude permettent de définir les **caractéristiques instrumentales à assurer afin de réaliser des acquisitions optimales pour notre application** qui oblige de travailler sous ultraviolette, compte tenu des teneurs extrêmement faibles des quantités d'argon radiogénique extraites.

La miniaturisation et la spatialisation de l'instrument de datation est en cours d'étude à la NASA pour le projet KArLE (*Cho and Cohen, 2017*). Afin d'appliquer la méthode développée à GEOPS un faisceau laser UV est indispensable. La **spatialisation d'un tel laser** est en cours d'étude par le CNES (France). Il est également très important de pouvoir intégrer dans le modèle embarqué **des références internes**, telles que AMP3.8 et 30-01. Cela permettra de déterminer précisément la **réponse des instruments** présents et donc de **corriger**, si nécessaire, la **dérive instrumentale dans le temps**. Pour cela, la conception de la cellule d'ablation doit être adaptée aux conditions du module embarqué.

Il faut cependant mettre en avant l'une des difficultés de notre technique qui est liée à la **nature des échantillons ciblés**. Même si le système expérimental est optimal, les résultats seront influencés par la qualité des échantillons de roche présents sur Mars. Le **choix des échantillons pour établir des âges K-Ar cohérents est donc crucial**. Il faut réaliser des prélèvements dans des zones constituées de roches basaltiques, dont le temps de refroidissement et de solidification est très court, et choisir des échantillons homogènes (sans un mélange entre phases authigènes et détritiques). Il faut minimiser les risques de lessivage et de réouverture du système (par réchauffement ou transformation minéralogique) en évitant les zones où des fluides auraient pu circuler. Néanmoins, les instruments qui étudient actuellement Mars, tels que **CheMin** (détermination de l'abondance des minéraux à partir de la diffraction de rayon X) et **APXS** (donne la composition chimique de la phase ciblée à partir de la dispersion des rayons X), permettent la distinction précise de ce type de surfaces altérées. Ainsi, **les missions futures pourront, sans grandes contraintes, déterminer si une roche est trop altérée pour être datée par le géo-chronomètre potassium-argon**.

Les objectifs scientifiques d'instruments utilisant des technologies telles que la LIBS et le QMS offrent une palette scientifique très variée en plus des objectifs de datation, comme le montre actuellement Curiosity. Mis en place sur un rover, cette combinaison instrumentale permet une **approche scientifique performante et l'intérêt d'intégrer un système dédié à la datation est un avantage certain pour la compréhension géologique des surfaces extra planétaires.**

C.2. Développements futurs

Le prototype actuel est performant en l'état mais nécessite des **améliorations techniques** et des **tests supplémentaires** afin d'être prêt à la spatialisation.

Le point le plus critique dans cette étude est l'**analyse LIBS** dont les avantages (analyse de surface sans préparation d'échantillon) sont aussi des inconvénients (effets de matrice, fluctuations, hétérogénéité) ce qui limite ses performances. Dans le but d'améliorer au mieux notre prototype, un **nouveau spectromètre optique** a été placé. C'est un spectromètre Ocean Optics HR2000+ qui permet d'observer la gamme spectrale allant de **240 à 380 nm** avec une résolution de **0,17 nm** (données constructeur). En couplant ce nouveau spectromètre à celui décrit précédemment la gamme spectrale observable est comprise entre **240 et 840 nm**. La possibilité d'**étendre notre observation des raies d'émission présentes dans le domaine de l'UV** est un réel avantage pour la quantification. En effet, cela permettra d'analyser **toutes les raies principales** des différents éléments majeurs et donc de déterminer les interférences possibles sur les raies d'émission sélectionnées pour la quantification, en particulier pour Al (raies présentes à 308 et 309 nm) et Si (raie plus intense à 288 nm). Cela permettra également d'obtenir **une raie d'émission du Fer adaptée** (à 275 nm ; *Cousin et al., 2011*) pour la semi-quantification nécessaire à la détermination du type de minéral ablaté.

Les **limites de détection** et de **quantification** du potassium sont encore très élevées par rapport aux exigences de l'analyse de basaltes martiens. Afin d'améliorer ces limites et d'obtenir des analyses quantitatives du potassium fiables sur des échantillons rocheux martiens, il est nécessaire d'élargir notre collection d'échantillons de référence à plusieurs phases minérales de **teneur en K inférieure à 0,2%**.

Les différentes études réalisées sur le développement d'un prototype de datation *in-situ* K-Ar, dédié à l'exploration de la surface de Mars, montrent une limite importante au niveau de **la détermination de la masse ablatée**. La méthode que nous avons développée à partir de **l'analyse d'échantillons de référence** est performante mais nécessite beaucoup plus de données d'analyse afin d'être fiable. En parallèle, il serait judicieux d'établir, sur le même modèle, une corrélation entre le temps d'ablation et la masse ablatée d'autres phases minérales, tels que les **feldspaths potassiques**, les **micas** et les **amphiboles**. Cela permettra d'obtenir avec précision la masse ablatée en fonction de la phase minérale analysée, mais également de caractériser les différences des effets de l'ablation en fonction du minéral ciblé.

Enfin, **le laser** est la partie la plus importante de notre installation. Il permet 1) **l'ablation** (ce qui définit au mieux la masse évaporée) ; 2) la **création du plasma** (ce qui permet l'analyse quantitative du potassium) ; et 3) le **dégazage de l'échantillon** (ce qui libère l'argon à analyser). Nous avons noté que l'ablation par un laser UV, qui évite de **chauffer en volume l'échantillon** (et donc évite de dégazer par diffusion un volume plus large que celui du cratère d'ablation), est plus **efficace** et donne des **cratères plus profonds et reproductibles**. Il serait intéressant de réaliser des tests en fonction de la longueur d'onde du laser pour vérifier si une longueur d'onde à 266 nm est nécessaire pour notre application ou si un laser à 350 nm pourrait convenir (longueur d'onde plus facile à obtenir avec des cristaux non-linéaire et entraînant une moindre perte de puissance). Ces tests nécessiteront des changements

importants sur l'appareil, en particulier au niveau de la partie optique (lentille focale et miroir diélectrique).

Toutes ces modifications et tests supplémentaires permettront d'obtenir une méthode fiable, robuste et parfaitement adaptée à l'exploration de la surface de Mars.

VI Bibliographie

AAS/AIAA Space Flight Mechanics Meeting, Sedona, Arizona, January 28-February 1, 2007

- Acuña, M.H., Connerney, J.E.P., Wasilewski, P., Lin, R.P., Mitchell, D., Anderson, K.A., Carlson, C.W., McFadden, J., Rème, H., Mazelle, C. et al., 2001.** Magnetic field of Mars: Summary of results from the aerobraking and mapping orbits. *J. Geophys. Res. Planets* 106, 23403–23417. doi:10.1029/2000JE001404
- Aguilera, J.A., Aragón, C., 2004.** Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 59, 1861–1876. doi:10.1016/j.sab.2004.08.003
- Aguilera, J.A., Aragón, C., Peñalba, F., 1998.** Plasma shielding effect in laser ablation of metallic samples and its influence on LIBS analysis. *Appl. Surf. Sci.* 127–129, 309–314. doi:10.1016/S0169-4332(97)00648-X
- Albee, A.L., Burnett, D.S., Chodos, A.A., Eugster, O.J., Huneke, J.C., Papanastassiou, D.A., Podosek, F.A., Russ, G.P., Sanz, H.G., Tera, F., Wasserburg, G.J., 1970.** Ages, Irradiation History, and Chemical Composition of Lunar Rocks from the Sea of Tranquillity. *Science* 167, 463–466. doi:10.1126/science.167.3918.463
- Allmen, M. V., Blatter, A., 1995.** Laser-Beam Interactions with Materials : Physical Principles and Applications. Springer Berlin Heidelberg.
- Anderson, F.S., Levine, J., Whitaker, T.J., 2015.** Dating the Martian meteorite Zagami by the ^{87}Rb - ^{87}Sr isochron method with a prototype in situ resonance ionization mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29, 191–204. doi:10.1002/rcm.7095
- Anderson, F.S., Nowicki, K., 2010.** In-Situ Geochronometry: Improved LDRIMS Precision, in: *41th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas, p. 1979.
- Anderson, F.S., Nowicki, K., Hamilton, V., Whitaker, T., 2012a.** Portable Geochronology with LDRIMS: Learning to Date Meteorites like Zagami with the Boulder Creek Granite, in: *43th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas, p. 2844.
- Anderson, F.S., Nowicki, K., Whitaker, T., Mahoney, J., Young, D., Miller, G., Waite, H., Norman, M., Boyce, J., Taylor, J., 2012b.** A laser desorption resonance ionization mass spectrometer for Rb-Sr geochronology: Sr isotope results, in: *Aerospace Conference Proceedings*. IEEE. doi:10.1109/AERO.2012.6187061
- Anderson, J.L., Smith, D.R., 1995.** The effects of temperature and $f\text{O}_2$ on the Al-in-hornblende barometer. *Am. Mineral.* 80, 549–559.
- Anderson, R., Bell, J.F., 2010.** Geologic mapping and characterization of Gale Crater and implications for its potential as a Mars Science Laboratory landing site. *Mars J.* 5, 76–128. doi:10.1555/mars.2010.0004
- Aragón, C., Bengoechea, J., Aguilera, J.A., 2001.** Influence of the optical depth on spectral line emission from laser-induced plasmas. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 56, 619–628. doi:10.1016/S0584-8547(01)00172-0
- Aragon, C., Penalba, F., Aguilera, J.A., 1999.** Improvements in Quantitative Analysis of Steel Composition by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy at Atmospheric Pressure Using an Infrared Nd:YAG Laser. *Appl. Spectrosc.* 53, 1259–1267.
- Azevedo, M.R., Valle Aguado, B., 2013.** Origem e instalação de Granitóides Variscos na Zona Centro-Ibérica, in: *Escola Editora* (Ed.), *Geologia de Portugal*, Volume I: Geologia Pré-Mesozóica de Portugal. pp. 107–122. doi:http://escolareditora.com/

- Baksi, A.K., Archibald, D.A., Farrar, E., 1996.** Intercalibration of $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating standards. *Chem. Geol.* 129, 307–324. doi:10.1016/0009-2541(95)00154-9
- Bandfield, J.L., Hamilton, V.E., Christensen, P.R., 2000.** A Global View of Martian Surface Compositions from MGS-TES. *Science* 287, 1626–1630. doi:10.1126/science.287.5458.1626
- Barfod, G.H., Krogstad, E.J., Frei, R., Albarède, F., 2005.** Lu-Hf and PbSL geochronology of apatites from Proterozoic terranes: A first look at Lu-Hf isotopic closure in metamorphic apatite. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 1847–1859. doi:10.1016/j.gca.2004.09.014
- Barthélemy, O., Margot, J., Chaker, M., Sabsabi, M., Vidal, F., Johnston, T.W., Laville, S., Le Droff, B., 2005.** Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 60, 905–914. doi:10.1016/j.sab.2005.07.001
- Bastiaans, G.J., Mangold, R.A., 1985.** The calculation of electron density and temperature in Ar spectroscopic plasmas from continuum and line spectra. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 40, 885–892. doi:10.1016/0584-8547(85)80059-8
- Beaty, D.W., Albee, A.L., 1978.** Comparative petrology and possible genetic relations among the Apollo 11 basalts. *Geochim. Cosmochim. Acta* 359–463.
- Berger, G.W., York, D., 1981.** Geothermometry from dating experiments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 795–811. doi:10.1016/0016-7037(81)90109-5
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Gendrin, A., Gondet, B., Poulet, F., Berthé, M., Soufflot, A., Arvidson, R., Mangold, N., Mustard, J., Drossart, P., 2005.** Mars Surface Diversity as Revealed by the OMEGA/Mars Express Observations. *Science* 307, 1576–1581. doi:10.1126/science.1108806
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Mustard, J.F., Poulet, F., Arvidson, R., Gendrin, A., Gondet, B., Mangold, N., Pinet, P., Forget, F. et al., 2006.** Global Mineralogical and Aqueous Mars History Derived from OMEGA/Mars Express Data. *Science* 312, 400–404. doi:10.1126/science.1122659
- Bibring, J.P., Langevin, Y., Poulet, F., Gendrin, A., Gondet, B., Berthé, M., Soufflot, A., Drossart, P., Combes, M., Bellucci, G. et al., 2004.** Perennial water ice identified in the south polar cap of Mars. *Nature* 428, 627–630. doi:10.1038/nature02461
- Blake, D., Vaniman, D., Achilles, C., Anderson, R., Bish, D., Bristow, T., Chen, C., Chipera, S., Crisp, J., Des Marais, D. et al., 2012.** Characterization and Calibration of the CheMin Mineralogical Instrument on Mars Science Laboratory. *Space Sci. Rev.* 170, 341–399. doi:10.1007/s11214-012-9905-1
- Body, D., Chadwick, B.L., 2001.** Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 56, 725–736. doi:10.1016/S0584-8547(01)00186-0
- Bogard, D.D., 2009.** K-Ar dating of rocks on Mars: Requirements from Martian meteorite analyses and isochron modeling. *Meteorit. Planet. Sci.* 44, 3–14. doi:10.1111/j.1945-5100.2009.tb00713.x
- Bogard, D.D., Clayton, R.N., Marti, K., 2001.** Martian Volatiles: Isotopic Composition, Origin, and Evolution. *Space Sci. Rev.* 96, 425–458. doi:10.1023/A:1011974028370
- Bogard, D.D., Park, J., 2008.** ^{39}Ar - ^{40}Ar dating of the Zagami Martian shergottite and implications for magma origin of excess ^{40}Ar . *Meteorit. Planet. Sci.* 43, 1113–1126. doi:10.1111/j.1945-5100.2008.tb01116.x

- Borg, L.E., Edmunson, J.E., Asmerom, Y., 2005.** Constraints on the U-Pb isotopic systematics of Mars inferred from a combined U-Pb, Rb-Sr, and Sm-Nd isotopic study of the Martian meteorite Zagami. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 5819–5830. doi:10.1016/j.gca.2005.08.007
- Borisov, O. V, Mao, X., Russo, R.E., 2000.** Effects of crater development on fractionation and signal intensity during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 55, 1693–1704. doi:10.1016/S0584-8547(00)00272-X
- Bost, N., Westall, F., Ramboz, C., Foucher, F., Pullan, D., Meunier, A., Petit, S., Fleischer, I., Klingelhöfer, G., Vago, J.L., 2013.** Missions to Mars: Characterisation of Mars analogue rocks for the International Space Analogue Rockstore (ISAR). *Planet. Space Sci.* 82–83, 113–127. doi:10.1016/j.pss.2013.04.006
- Bottke, W.F., Durda, D.D., Nesvorný, D., Jedicke, R., Morbidelli, A., Vokrouhlický, D., Levison, H., 2005.** The fossilized size distribution of the main asteroid belt. *Icarus* 175, 111–140. doi:10.1016/j.icarus.2004.10.026
- Bowring, S.A., Williams, I.S., 1999.** Priscoan (4.00–4.03 Ga) orthogneisses from northwestern Canada. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 134, 3–16. doi:10.1007/s004100050465
- Boynton, W. V., 2002.** Distribution of Hydrogen in the Near Surface of Mars: Evidence for Subsurface Ice Deposits. *Science* 297, 81–85. doi:10.1126/science.1073722
- Boynton, W. V., Taylor, G.J., Evans, L.G., Reedy, R.C., Starr, R., Janes, D.M., Kerry, K.E., Drake, D.M., Kim, K.J., Williams, R.M.S. et al., 2007.** Concentration of H, Si, Cl, K, Fe, and Th in the low- and mid-latitude regions of Mars. *J. Geophys. Res.* 112, E12S99. doi:10.1029/2007JE002887
- Bressoud, E., Kahané, J.-C., 2010.** Statistique descriptive applications avec Excel et calculatrices. Pearson education France.
- Bukin, O.A., Bazarov, I. V., Bodin, N.S., Il'in, A.A., Kiselev, V.D., Sviridenkov, E.A., Tsarev, V.I., Yu Maïor, A., 1998.** Influence of the pressure of a gaseous atmosphere on the characteristics of the emission spectra of a laser plasma generated on the surfaces of solid targets. *Quantum Electron.* 28, 685–688. doi:10.1070/QE1998V028N08ABEH001306

C

- Cabalin, L.M., Laserna, J.J., 1998.** Experimental determination of laser induced breakdown thresholds of metals under nanosecond Q-switched laser operation. *Spectrochim. Acta Part B* 53, 723–730. doi:10.1016/S0584-8547(98)00107-4
- Carr, M.H., 1996.** Water erosion on Mars and its biologic implications. *Endeavour* 20, 56–60. doi:10.1016/0160-9327(96)10013-2
- Carr, M.H., Head III, J.W., 2010.** Geologic history of Mars. *Earth Planet. Sci. Lett.* 294, 185–203. doi:10.1016/j.epsl.2009.06.042
- Carranza, J.E., Hahn, D.W., 2002.** Sampling statistics and considerations for single - shot analysis using laser - induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim. Acta Part B* 57, 779–790. doi:10.1016/S0584-8547(02)00007-1
- Cassignol, C., Gillot, P.Y., 1982.** Range and effectiveness of unspiked potassium-argon dating: experimental groundwork and applications. *Numer. dating Stratigr.* 1, 159–179.
- Cattani, F., Gillot, P.Y., Devismes, D., Courtade, F., Hildenbrand, A., Quidelleur, X., Boukari, C., 2017.** Checking, with a Set of Terrestrial Analogue Rock Minerals, a System for Possible in-situ K-Ar Dating at the Surface of Mars, in: *48th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas, p. 1864.

- Chaléard, C., Mauchien, P., Andre, N., Uebbing, J., Lacour, J.L., Geertsen, C., 1997.** Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 12, 183–188. doi:10.1039/A604456E
- Chan, W.T., Russo, R.E., 1991.** Study of laser-material interactions using inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 46, 1471–1486. doi:10.1016/0584-8547(91)80199-D
- Chassefière, E., Dartois, E., Herri, J.M., Tian, F., Schmidt, F., Mousis, O., Lakhlifi, A., 2013.** CO₂–SO₂ clathrate hydrate formation on early Mars. *Icarus* 223, 878–891. doi:10.1016/j.icarus.2013.01.001
- Cheilietz, A., Archibald, D.A., Cuney, M., Charoy, B., 1992.** ⁴⁰Ar/³⁹Ar ages of the Beauvoir topaz-lepidolite leucogranite and the Chedeville sodolithic pegmatite (northern Massif Central, France). Petrologic and geodynamic significance. *Comptes Rendus l'Academie des Sci. Ser. II* 315, 329–336.
- Cho, Y., Cohen, B.A., 2017.** The Potassium-Argon Laser Experiment (KArLE): Design Concepts, in: *48th Lunar and Planetary Science Conference*. The woodlands, Texas.
- Cho, Y., Horiuchi, M., Shibasaki, K., Kameda, S., Sugita, S., 2017.** Quantitative Potassium Measurements with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Low-Energy Lasers: Application to In Situ K–Ar Geochronology for Planetary Exploration. *Appl. Spectrosc.* doi:10.1177/0003702817701941
- Cho, Y., Kameda, S., Okuno, M., Horiuchi, M., Shibasaki, K., Wagatsuma, R., Aida, Y., Miura, Y.N., Yoshioka, K., Okazaki, R., Sugita, S., 2017.** Experimental characterization of elastomeric O-rings as reusable seals for mass spectrometric measurements: Application to in situ K–Ar dating on Mars. *Adv. Sp. Res.* 60, 1453–1462. doi:10.1016/j.asr.2017.07.002
- Cho, Y., Miura, Y.N., Sugita, S., 2013.** Development of an in-situ K–Ar isochron dating method using LIBS-QMS configuration, in: *44th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas, p. 1505.
- Cho, Y., Sugita, S., Kameda, S., Miura, Y.N., Ishibashi, K., Ohno, S., Kamata, S., Arai, T., Morota, T., Namiki, N., Matsui, T., 2015.** High-precision potassium measurements using laser-induced breakdown spectroscopy under high vacuum conditions for in situ K–Ar dating of planetary surfaces. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 106, 28–35. doi:10.1016/j.sab.2015.02.002
- Cho, Y., Sugita, S., Miura, Y.N., Okazaki, R., Iwata, N., Morota, T., Kameda, S., 2016.** An in-situ K–Ar isochron dating method for planetary landers using a spot-by-spot laser-ablation technique. *Planet. Space Sci.* 128, 14–29. doi:10.1016/j.pss.2016.05.004
- Christensen, P.R., Bandfield, J.L., Bell III, J.F., Gorelick, N., Hamilton, V.E., Ivanov, A., Jakosky, B.M., Kieffer, H.H., Lane, M.D., Malin, M.C. et al., 2003.** Morphology and Composition of the Surface of Mars: Mars Odyssey THEMIS Results. *Science* 300, 2056–2061. doi:10.1126/science.1080885
- Christensen, P.R., Jakosky, B.M., Kieffer, H.H., Malin, M.C., McSween, J.H.Y., Nealson, K., Mehall, G.L., Silverman, S.H., Ferry, S., Caplinger, M., Ravine, M., 2004.** The Thermal Emission Imaging System (THEMIS) for the Mars 2001 Odyssey Mission. *Space Sci. Rev.* 110, 85–130. doi:10.1023/B:SPAC.0000021008.16305.94
- Christensen, P.R., McSween, H.Y., Bandfield, J.L., Ruff, S.W., Rogers, A.D., Hamilton, V.E., Gorelick, N., Wyatt, M.B., Jakosky, B.M., Kieffer, H.H. et al., 2005.** Evidence for magmatic evolution and diversity on Mars from infrared observations. *Nature* 436, 504–509. doi:10.1038/nature04075

- Christensen, P.R., Morris, R. V., Lane, M.D., Bandfield, J.L., Malin, M.C., 2001.** Global mapping of Martian hematite mineral deposits: Remnants of water-driven processes on early Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 106, 23873–23885. doi:10.1029/2000JE001415
- Clark III, B.C., Baird, A.K., Rose, H.J., Toulmin III, P., Christian, R.P., Kelliher, W.C., Castro, A.J., Rowe, C.D., Keil, K., Huss, G.R., 1977.** The Viking X Ray Fluorescence Experiment: Analytical Methods and Early Results. *J. Geophys. Res.* 82. doi:10.1029/JS082i028p04577
- Clegg, S.M., Wiens, R.C., Anderson, R., Forni, O., Frydenvang, J., Lasue, J., Cousin, A., Payré, V., Boucher, T., Darby Dyar, M. et al., 2017.** Recalibration of the Mars Science Laboratory ChemCam instrument with an expanded geochemical database. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 129, 64–85. doi:10.1016/j.sab.2016.12.003
- Coche, M., Berthoud, T., Mauchien, P., Camus, P., 1989.** Laser-Enhanced Ionization Detection in a Laser-Produced Plasma at Atmospheric Pressure: Theoretical and Experimental Considerations. *Appl. Spectrosc.* 43, 646–650. doi:10.1366/0003702894202661
- Cohen, B.A., Li, Z.H., Miller, J.S., Brinckerhoff, W.B., Clegg, S.M., Mahaffy, P.R., Swindle, T.D., Wiens, R.C., 2012.** Development of the potassium-argon laser experiment (KArLE) instrument for in situ geochronology, in: *International Workshop on Instrumentation for Planetary Missions (IPM-2-12)*. Greenbelt, MD; United States.
- Cohen, B.A., Li, Z.H., Miller, J.S., Brinckerhoff, W.B., Clegg, S.M., Mahaffy, P.R., Swindle, T.D., Wiens, R.C., 2013.** Update on development of the potassium-argon laser experiment (karle) instrument for in situ geochronology, in: *44th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas, p. 2363.
- Cohen, B.A., Miller, J.S., Li, Z.H., Swindle, T.D., French, R.A., 2014a.** The potassium-argon laser experiment (KArLE): In situ geochronology for planetary robotic missions. *Geostand. Geoanalytical Res.* 38, 421–439. doi:10.1111/j.1751-908X.2014.00319.x
- Cohen, B.A., Swindle, T.D., Roark, S.E., 2014b.** In situ geochronology on the mars 2020 rover with KArLE (potassium-argon laser experiment), in: *45th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas.
- Cohen, K.M., Finney, S.C., Gibbard, P.L., Fan, J.X., 2013.** The ICS International Chronostratigraphic Chart. *Episodes* 36, 199–204.
- Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Paolini, A., Fabbri, F., Ori, G.G., Marinangeli, L., Baliva, A., 2004.** Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues. *Planet. Space Sci.* 52, 117–123. doi:10.1016/j.pss.2003.08.012
- Conesa, S., Palanco, S., Laserma, J.J., 2004.** Acoustic and optical emission during laser-induced plasma formation. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 59, 1395–1401. doi:10.1016/J.SAB.2004.06.004
- Coulié, E., Quidelleur, X., Lefèvre, J.C., Gillot, P.-Y., 2004.** Exploring the multicollection approach for the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating technique. *Geochemistry, Geophys. Geosystems* 5. doi:10.1029/2004GC000773
- Courtillot, V., Kravchinsky, V.A., Quidelleur, X., Renne, P.R., Gladkochub, D.P., 2010.** Preliminary dating of the Viluy traps (Eastern Siberia): Eruption at the time of Late Devonian extinction events? *Earth Planet. Sci. Lett.* 300, 239–245. doi:10.1016/j.epsl.2010.09.045
- Cousin, A., 2012.** LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) pour l’exploration martienne.
- Cousin, A., Forni, O., Maurice, S., Gasnault, O., Fabre, C., Sautter, V., Wiens, R.C., Mazoyer, J., 2011.** Laser induced breakdown spectroscopy library for the Martian environment. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 66, 805–814. doi:10.1016/j.sab.2011.10.004

- Cousin, A., Meslin, P.Y., Wiens, R.C., Rapin, W., Mangold, N., Fabre, C., Gasnault, O., Forni, O., Tokar, R., Ollila, A. et al., 2014. Compositions of coarse and fine particles in martian soils at gale: A window into the production of soils. *Icarus* 249, 22–42. doi:10.1016/j.icarus.2014.04.052
- Cremers, D.A., Knight, A.K., 2000. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK. doi:10.1002/9780470027318.a5110t
- Cremers, D.A., Radziemski, L.J., 2006. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. doi:10.1002/0470093013
- Cremers, D.A., Radziemski, L.J., 1983. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry. *Anal. Chem.* 55, 1252–1256. doi:10.1021/ac00259a017

D

- Dalrymple, G.B., Lanphere, M.A., 1969. Potassium-Argon Dating. Principles, Techniques and Applications to Geochronology, Science. San Francisco.
- Dalrymple, G.B., Ryder, G., 1993. $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ age spectra of Apollo 15 impact melt rocks by laser step-heating and their bearing on the history of lunar basin formation. *J. Geophys. Res.* 98, 13085–13095. doi:10.1029/93JE01222
- David, J., Godin, L., Stevenson, R.K., O'Neil, J., Francis, D., 2009. U-Pb ages (3.8–2.7 Ga) and Nd isotope data from the newly identified Eoarchean Nuvvuagittuq supracrustal belt, Superior Craton, Canada. *Geol. Soc. Am. Bull.* 121, 150–163. doi:10.1130/B26369.1
- Davis, D.R., Durda, D.D., Marzari, F., Campo Bagatin, A., Gil-Hutton, R., 2002. Collisional Evolution of Small-Body Populations, in: University of Arizona Press (Ed.), *Asteroids III*. pp. 545–558.
- Deer, W., Howie, R.A., Zussman, J., 1992. Introduction to the Rock-Forming Minerals, 3rd Edition. London: Longman.
- Deit, L. Le, Hauber, E., Fueten, F., Pondrelli, M., Rossi, A.P., Jaumann, R., 2013. Sequence of infilling events in Gale Crater, Mars: Results from morphology, stratigraphy, and mineralogy. *J. Geophys. Res. Planets* 118, 2439–2473. doi:10.1002/2012JE004322
- Detalle, V., Sabsabi, M., St-Onge, L., Hamel, A., Héon, R., 2003. Influence of Er:YAG and Nd:YAG wavelengths on laser-induced breakdown spectroscopy measurements under air or helium atmosphere. *Appl. Opt.* 42, 5971. doi:10.1364/AO.42.005971
- Devismes, D., 2013. Développement d'un système analytique pour la datation in situ des roches martiennes par la méthode K-Ar. Université Paris Sud.
- Devismes, D., Gillot, P.Y., Lefèvre, J.C., Boukari, C., Rocard, F., Chiavassa, F., 2016. KArMars: A Breadboard Model for In Situ Absolute Geochronology Based on the K-Ar Method Using UV-Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Quadrupole Mass Spectrometry. *Geostand. Geoanalytical Res.* 40, 517–532. doi:10.1111/ggr.12118
- Diasa, G., Leterrier, J., Mendes, A., Simões, P.P., Bertrand, J.M., 1998. U–Pb zircon and monazite geochronology of post-collisional Hercynian granitoids from the Central Iberian Zone (Northern Portugal). *Lithos* 45, 349–369. doi:10.1016/S0024-4937(98)00039-5
- Doran, P.T., Clifford, S.M., Forman, S.L., Nyquist, L., Papanastassiou, D.A., Stewart, B.W., Sturchio, N.C., Swindle, T.D., Cerling, T., Kargel, J. et al., 2004. Mars chronology: Assessing techniques for quantifying surficial processes. *Earth-Science Rev.* 67, 313–337. doi:10.1016/j.earscirev.2004.04.001
- Durda, D.D., Greenberg, R., Jedicke, R., 1998. Collisional Models and Scaling Laws: A New Interpretation of the Shape of the Main-Belt Asteroid Size Distribution. *Icarus* 135, 431–440. doi:10.1006/icar.1998.5960

Dyar, M.D., Tucker, J.M., Humphries, S., Clegg, S.M., Wiens, R.C., Lane, M.D., 2011. Strategies for Mars remote Laser-Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 66, 39–56. doi:10.1016/j.sab.2010.11.016

E

Effenberger, A.J., Scott, J.R., 2010. Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra. *Sensors* 10, 4907–4925. doi:10.3390/s100504907

Ehlmann, B.L., Mustard, J.F., Murchie, S.L., Bibring, J.P., Meunier, A., Fraeman, A.A., Langevin, Y., 2011. Subsurface water and clay mineral formation during the early history of Mars. *Nature* 479, 53–60. doi:10.1038/nature10582

Eppler, A.S., Cremers, D.A., Hickmott, D.D., Ferris, M.J., Koskelo, A.C., 1996. Matrix Effects in the Detection of Pb and Ba in Soils Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 50, 1175–1181. doi:10.1366/0003702963905123

Ernst, W.G., Liu, J., 1998. Experimental phase-equilibrium study of Al- and Ti-contents of calcic amphibole in MORB; a semiquantitative thermobarometer. *Am. Mineral.* 83, 952–969. doi:10.2138/am-1998-9-1004

F

Fabre, C., Cousin, A., Wiens, R.C., Ollila, A., Gasnault, O., Maurice, S., Sautter, V., Forni, O., Lasue, J., Tokar, R., Vaniman, D., Melikechi, N., 2014. In situ calibration using univariate analyses based on the onboard ChemCam targets: First prediction of Martian rock and soil compositions. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 99, 34–51. doi:10.1016/j.sab.2014.03.014

Fabre, C., Maurice, S., Cousin, A., Wiens, R.C., Forni, O., Sautter, V., Guillaume, D., 2011. Onboard calibration igneous targets for the mars science laboratory curiosity rover and the chemistry camera laser induced breakdown spectroscopy instrument. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 66, 280–289. doi:10.1016/j.sab.2011.03.012

Farley, K.A., Hurowitz, J.A., Asimow, P.D., Jacobson, N.S., Cartwright, J.A., 2013. A double-spike method for K-Ar measurement: A technique for high precision in situ dating on Mars and other planetary surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta* 110, 1–12. doi:10.1016/j.gca.2013.02.010

Farley, K.A., Malespin, C., Mahaffy, P., Grotzinger, J.P., Vasconcelos, P.M., Milliken, R.E., Malin, M., Edgett, K.S., Pavlov, A.A., Hurowitz, J.A. et al., 2014. In Situ Radiometric and Exposure Age Dating of the Martian Surface. *Science* 343, 1247166–1247166. doi:10.1126/science.1247166

Faure, G., 1986. Principles of isotope geology. John Wiley and Sons Inc., New York, NY

Feng, J., Wang, Z., Li, Z., Ni, W., 2010. Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 65, 549–556. doi:10.1016/J.SAB.2010.05.004

Fleck, R.J., Sutter, J.F., Elliot, D.H., 1977. Interpretation of discordant ⁴⁰Ar/³⁹Ar age-spectra of mesozoic tholeiites from antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 15–32. doi:10.1016/0016-7037(77)90184-3

Forget, F., 2004. Planetary Science: Alien Weather at the Poles of Mars. *Science* 306, 1298–1299. doi:10.1126/science.1105669

Forget, F., Costard, F., Lognonné, P., 1999. La planète Mars : Histoire d'un autre monde.

Formisano, V., Atreya, S., Encrenaz, T., Ignatiev, N., Giuranna, M., 2004. Detection of Methane in the Atmosphere of Mars. *Science* 306, 1758–1761. doi:10.1126/science.1101732

- Fornarini, L., Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Spizzicchino, V., 2005.** Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 60, 1186–1201. doi:10.1016/j.sab.2005.06.008
- Frei, R., Villa, I.M., Nägler, T.F., Kramers, J.D., Przybylowicz, W.J., Prozesky, V.M., Hofmann, B.A., Kamber, B.S., 1997.** Single mineral dating by the PbPb step-leaching method: Assessing the mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 393–414. doi:10.1016/S0016-7037(96)00343-2
- Frey, H., Schultz, R.A., 1988.** Large impact basins and the mega-impact origin for the crustal dichotomy on Mars. *Geophys. Res. Lett.* 15, 229–232. doi:10.1029/GL015i003p00229
- Fuhrmann, U., Lippolt, H.J., Hess, J.C., 1987.** Examination of some proposed K-Ar standards: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ analyses and conventional K-Ar data. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 66, 41–51. doi:10.1016/0168-9622(87)90027-3

G

- Gardner, J.E., Layer, P.W., Rutherford, M.J., 2002.** Phenocrysts versus xenocrysts in the youngest Toba Tuff: Implications for the petrogenesis of 2800 km³ of magma. *Geology* 30, 347. doi:10.1130/0091-7613(2002)030<0347:PVXITY>2.0.CO;2
- Garner, L., Murphy, T.J., Gramlich, J.W., Paulsen, P.J., Barnes, I.L., 1975.** Absolute Isotopic Abundance Ratios and the Atomic Weight of a Reference Sample of Potassium. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* 79A, 713–725.
- Geertsen, C., Briand, A., Chartier, F., Lacour, J.L., Mauchien, P., Sjöström, S., Mermet, J.M., 1994.** Comparison between infrared and ultraviolet laser ablation at atmospheric pressure-implications for solid sampling inductively coupled plasma spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 17–22. doi:10.1039/JA9940900017
- Gellert, R., Rieder, R., Brückner, J., Clark, B.C., Dreibus, G., Klingelhöfer, G., Lugmair, G., Ming, D.W., Wänke, H., Yen, A., Zipfel, J., Squyres, S.W., 2006.** Alpha Particle X-Ray Spectrometer (APXS): Results from Gusev crater and calibration report. *J. Geophys. Res. Planets* 111. doi:10.1029/2005JE002555
- Gillot, P.Y., Cornette, Y., 1986.** The Cassinogol technique for potassium-Argon dating, precision and accuracy: Examples from the Late Pleistocene to Recent volcanics from southern Italy. *Chem. Geol. Isot. Geosci. Sect.* 59, 205–222. doi:10.1016/0168-9622(86)90072-2
- Gillot, P.Y., Cornette, Y., Max, N., Floris, B., 1992.** Two reference materials, trachytes MDO-G and ISH-G, for argon dating (K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$) of Pleistocene and Holocene rocks. *Geostand. Geoanalytical Res.* 16, 55–60. doi:10.1111/j.1751-908X.1992.tb00487.x
- Gillot, P.Y., Hildenbrand, A., Lefèvre, J.C., Albore Livadie, C., 2006.** The K/Ar dating method: principle, analytical techniques, and application to holocene volcanic eruptions in Southern Italy. *Acta Vulcanol.* 18, 55–66.
- Gillot, P.Y., Lefèvre, J., Chiavassa, F., Chassefiere, E., 2009.** K-Ar dating on Mars ?, in: *American Geophysical Union*, Fall Meeting 2009, Abstract #P13A-1270.
- Glavin, D.P., Freissinet, C., Miller, K.E., Eigenbrode, J.L., Brunner, A.E., Buch, A., Sutter, B., Archer, P.D., Atreya, S.K., Brinckerhoff, W.B. et al., 2013.** Evidence for perchlorates and the origin of chlorinated hydrocarbons detected by SAM at the Rocknest aeolian deposit in Gale Crater. *J. Geophys. Res. Planets* 118, 1955–1973. doi:10.1002/jgre.20144
- Golombek, M., Grant, J., Kipp, D., Vasavada, A., Kirk, R., Fergason, R., Bellutta, P., Calef, F., Larsen, K., Katayama, Y. et al., 2012.** Selection of the Mars Science Laboratory Landing Site. *Space Sci. Rev.* 170, 641–737. doi:10.1007/s11214-012-9916-y

- Gomes, R., Levison, H.F., Tsiganis, K., Morbidelli, A., 2005.** Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets. *Nature* 435, 466–469. doi:10.1038/nature03676
- Gornushkin, S.I., Gornushkin, I.B., Anzano, J.M., Smith, B.W., Winefordner, J.D., 2002.** Effective Normalization Technique for Correction of Matrix Effects in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Detection of Magnesium in Powdered Samples. *Appl. Spectrosc.* 56, 433–436. doi:10.1366/0003702021955088
- Goueguel, C., Singh, J.P., McIntyre, D.L., Jain, J., Karamalidis, A.K., 2014.** Effect of Sodium Chloride Concentration on Elemental Analysis of Brines by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS). *Appl. Spectrosc.* 68, 213–221. doi:10.1366/13-07110
- Goure, J.P., 2011.** L'optique dans les instruments généralités. Hermès Science.
- Greeley, R., Guest, J., 1987.** Geologic map of the eastern equatorial region of Mars. *US Geological Survey*, Denver, CO.
- Grotzinger, J.P., Crisp, J., Vasavada, A.R., Anderson, R.C., Baker, C.J., Barry, R., Blake, D.F., Conrad, P., Edgett, K.S., Ferdowski, B. et al., 2012.** Mars Science Laboratory Mission and Science Investigation. *Space Sci. Rev.* 170, 5–56. doi:10.1007/s11214-012-9892-2

H

- Haberle, R.M., McKay, C.P., Schaeffer, J., Cabrol, N.A., Grin, E.A., Zent, A.P., Quinn, R., 2001.** On the possibility of liquid water on present-day Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 106, 23317–23326. doi:10.1029/2000JE001360
- Hahn, W.D., Omenetto, N., 2010.** Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and Plasma-Particle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community. *Appl. Spectrosc.* 64, 335A–366A. doi:10.1366/000370210793561691
- Hammarstrom, J.M., Zen, E., 1986.** Aluminum in hornblende: an empirical igneous geobarometer. *Am. Mineral.* 71, 1297–1313.
- Harmon, R.S., DeLucia, F.C., McManus, C.E., McMillan, N.J., Jenkins, T.F., Walsh, M.E., Miziolek, A., 2006.** Laser-induced breakdown spectroscopy - An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications. *Appl. Geochemistry* 21, 730–747. doi:10.1016/j.apgeochem.2006.02.003
- Harrison, T.M., 1982.** Diffusion of ⁴⁰Ar in hornblende. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 78, 324–331. doi:10.1007/BF00398927
- Hartmann, W.K., 2005.** Martian cratering 8: Isochron refinement and the chronology of Mars. *Icarus* 174, 294–320. doi:10.1016/j.icarus.2004.11.023
- Hartmann, W.K., 1999.** Martian cratering VI: Crater count isochrons and evidence for recent volcanism from Mars Global Surveyor. *Meteorit. Planet. Sci.* 34, 167–177. doi:10.1111/j.1945-5100.1999.tb01743.x
- Hartmann, W.K., 1965.** Terrestrial and lunar flux of large meteorites in the last two billion years. *Icarus* 4, 157–165. doi:10.1016/0019-1035(65)90057-6
- Hartmann, W.K., Neukum, G., 2001.** Cratering chronology and the evolution of Mars. *Space Sci. Rev.* 96, 165–194. doi:10.1023/A:1011945222010
- Haskin, L. a, Wang, A., Jolliff, B.L., McSween, H.Y., Clark, B.C., Des Marais, D.J., McLennan, S.M., Tosca, N.J., Hurowitz, J. a, Farmer, J.D. et al., 2005.** Water alteration of rocks and soils on Mars at the Spirit rover site in Gusev crater. *Nature* 436, 66–69. doi:10.1038/nature03640
- Heier, K.S., Adams, J.A.S., 1964.** The geochemistry of the alkali metals. *Phys. Chem. Earth* 5, 253–381. doi:10.1016/S0079-1946(64)80007-0

Hiesinger, H., 2003. Ages and stratigraphy of mare basalts in Oceanus Procellarum, Mare Nubium, Mare Cognitum, and Mare Insularum. *J. Geophys. Res.* 108, 5065. doi:10.1029/2002JE001985

Hiesinger, H., van der Bogert, C.H., Pasckert, J.H., Funcke, L., Giacomini, L., Ostrach, L.R., Robinson, M.S., 2012. How old are young lunar craters? *J. Geophys. Res. Planets* 117, n/a-n/a. doi:10.1029/2011JE003935

Hildenbrand, A., 2008. Étude De L'Endommagement Laser Dans Les Cristaux Non Linéaires En Régime Nanoseconde. Université Paul Cézanne - Aix Marseille.

Holliger, P., Cuney, M., Friedrich, M., Turpin, L., 1986. Age carbonifère de l'unité de Brame du complexe granitique peralumineux de Saint-Sylvestre (N.O. Massif Central) défini par les données isotopiques U-Pb sur zircon et monazite. *Comptes rendus l'Académie des Sci. Série 2, Mécanique, Phys. Chim. Sci. l'univers, Sci. la Terre* 303, 1309–1314.

Hollister, L.S., Grissom, G.C., Peters, E.K., Stowell, H.H., Sisson, V.B., 1987. Confirmation of the empirical correlation of Al in hornblende with pressure of solidification of calc-alkaline plutons. *Am. Mineral.* 72, 239.

Horn, I., Günther, D., 2003. The influence of ablation carrier gasses Ar, He and Ne on the particle size distribution and transport efficiencies of laser ablation-induced aerosols: implications for LA-ICP-MS. *Appl. Surf. Sci.* 207, 144–157. doi:10.1016/S0169-4332(02)01324-7

I

Ismaël, A., 2011. Une évaluation des performances analytiques de la spectroscopie sur plasma induit par laser (LIBS). Université Bordeaux 1.

Ivanov, B.A., 2001. Mars/Moon Cratering Rate Ratio Estimates. *Space Sci. Rev.* 96, 87–104. doi:10.1023/A:1011941121102

J

Jakosky, B.M., Grebowsky, J.M., Luhmann, J.G., Connerney, J., Eparvier, F., Ergun, R., Halekas, J., Larson, D., Mahaffy, P., McFadden, J. et al., 2015 MAVEN observations of the response of Mars to an interplanetary coronal mass ejection. *Science* 350. doi:10.1126/science.aad0210

James, O.B., Wright, T.L., 1972. Apollo 11 and 12 Mare Basalts and Gabbros: Classification, Compositional Variations, and Possible Petrogenetic Relations. *Geol. Soc. Am. Bull.* 83, 2357. doi:10.1130/0016-7606(1972)83[2357:AAMBAG]2.0.CO;2

K

Karunatillake, S., Squyres, S.W., Taylor, G.J., Keller, J.M., Gasnault, O., Evans, L.G., Reedy, R.C., Starr, R., Boynton, W., Janes, D.M. et al., 2007. Composition of northern low-albedo regions of Mars: Insights from the Mars Odyssey Gamma Ray Spectrometer. *J. Geophys. Res.* 112, E03S05. doi:10.1029/2006JE002675

Keller, J.W., Petro, N.E., Vondrak, R.R., 2016. The Lunar Reconnaissance Orbiter Mission – Six years of science and exploration at the Moon. *Icarus* 273, 2–24. doi:10.1016/j.icarus.2015.11.024

Kelley, S., 2002. Excess argon in K–Ar and Ar–Ar geochronology. *Chem. Geol.* 188, 1–22. doi:10.1016/S0009-2541(02)00064-5

Kite, E.S., Williams, J.P., Lucas, A., Aharonson, O., 2014. Low palaeopressure of the martian atmosphere estimated from the size distribution of ancient craters. *Nat. Geosci.* 7, 335–339. doi:10.1038/ngeo2137

Knight, A.K., Scherbarth, N.L., Cremers, D.A., Ferris, M.J., 2000. Characterization of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) for Application to Space Exploration. *Appl. Spectrosc.* 54, 331–340. doi:10.1366/0003702001949591

Kreslavsky, M.A., Head, J.W., 2002. Fate of outflow channel effluents in the northern lowlands of Mars: The Vastitas Borealis Formation as a sublimation residue from frozen ponded bodies of water. *J. Geophys. Res. Planets* 107, 4-1-4–25. doi:10.1029/2001JE001831

Kuiper, K.F., Deino, A., Hilgen, F.J., Krijgsman, W., Renne, P.R., Wijbrans, J.R., 2008. Synchronizing Rock Clocks of Earth History. *Science* 320, 500–504. doi:10.1126/science.1154339

Kortmann, O. (2010). Scintillator performance investigation for MSL/RAD. Christian-Albrechts-Universität zu Kiel.

L

Lasue, J., Wiens, R.C., Clegg, S.M., Vaniman, D.T., Joy, K.H., Humphries, S., Mezzacappa, A., Melikechi, N., McInroy, R.E., Bender, S., 2012. Remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for lunar exploration. *J. Geophys. Res. E Planets* 117, 1–18. doi:10.1029/2011JE003898

Lazic, V., Fantoni, R., Colao, F., Santagata, A., Morone, A., Spizzichino, V., 2004. Quantitative laser induced breakdown spectroscopy analysis of ancient marbles and corrections for the variability of plasma parameters and of ablation rate. *J. Anal. At. Spectrom.* 19, 429. doi:10.1039/b315606k

Le Carlier de Veslud, C., Cuney, M., Royer, J.J., Floc'h, J.P., Améglio, L., Alexandrov, P., Vignerresse, J.L., Chèvremont, P., Itard, Y., 2000. Relationships between granitoids and mineral deposits: three-dimensional modelling of the Variscan Limousin Province (NW French Massif Central), in: *Special Paper 350: The Fourth Hutton Symposium on the Origin of Granites and Related Rocks. Geological Society of America*, pp. 283–301. doi:10.1130/0-8137-2350-7.283

Leake, B.E., Woolley, A.R., Birch, W.D., Hawthorne, F.C., Kato, A., Kisch, H.J., Krivovichev, V.G., Linthout, K., Lamd, J., 1997. Nomenclature of Amphiboles: Report of the Subcommittee on Amphiboles of the International Mineralogical Association Commission on New Minerals and Mineral Names. *Can. Mineral.* 61, 295–321. doi:10.1180/minmag.1997.061.405.13

M

Mahaffy, P.R., Webster, C.R., Atreya, S.K., Franz, H., Wong, M., Conrad, P.G., Harpold, D., Jones, J.J., Leshin, L.A., Manning, H. et al., 2013. Abundance and Isotopic Composition of Gases in the Martian Atmosphere from the Curiosity Rover. *Science* 341, 263–266. doi:10.1126/science.1237966

Mahaffy, P.R., Webster, C.R., Cabane, M., Conrad, P.G., Coll, P., Atreya, S.K., Arvey, R., Barciniak, M., Benna, M., Bleacher, L. et al., 2012. The Sample Analysis at Mars Investigation and Instrument Suite. *Space Sci. Rev.* 170, 401–478. doi:10.1007/s11214-012-9879-z

Mahon, K.I., 1996. The New “York” Regression: Application of an Improved Statistical Method to Geochemistry. *Int. Geol. Rev.* 38, 293–303. doi:10.1080/00206819709465336

March, R.E., 1997. An Introduction to Quadrupole Ion Trap Mass Spectrometry. *J. Mass Spectrom.* 32, 351–369. doi:10.1002/(SICI)1096-9888(199704)32:4<351::AID-JMS512>3.0.CO;2-Y

Marignac, C., Cuney, M., 1999. Ore deposits of the French Massif Central: insight into the metallogenesis of the Variscan collision belt. *Miner. Depos.* 34, 472–504. doi:10.1007/s001260050216

Martin, R.C., Knauer, J.B., Balo, P.A., 2000. Production, distribution and applications of californium-252 neutron sources. *Appl. Radiat. Isot.* 53, 785–792. doi:10.1016/S0969-8043(00)00214-1

Maurice, S., Clegg, S.M., Wiens, R.C., Gasnault, O., Rapin, W., Forni, O., Cousin, A., Sautter, V., Mangold, N., Le Deit, L. et al., 2016. ChemCam activities and discoveries during the nominal mission of the Mars Science Laboratory in Gale crater, *Mars. J. Anal. At. Spectrom.* 31, 863–889. doi:10.1039/C5JA00417A

- Maurice, S., Wiens, R.C., Saccoccio, M., Barraclough, B., Gasnault, O., Forni, O., Mangold, N., Baratoux, D., Bender, S., Berger, G. et al., 2012.** The ChemCam Instrument Suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: Science Objectives and Mast Unit Description. *Space Sci. Rev.* 170, 95–166. doi:10.1007/s11214-012-9912-2
- McDougall, I., Harrison, T.M., 1999.** Geochronology and thermochronology by the $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ method, Oxford University Press.
- McLennan, S.M., 2003.** Large-ion lithophile element fractionation during the early differentiation of Mars and the composition of the martian primitive mantle. *Meteorit. Planet. Sci.* 38, 895–904. doi:10.1111/j.1945-5100.2003.tb00286.x
- McNaught, A.D., Wilkinson, A., 1997.** Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book, Second Edition. Oxford: Blackwell Science.
- McSween, H.Y., Arvidson, R.E., Bell, J.F., Blaney, D., Cabrol, N.A., Christensen, P.R., Clark, B.C., Crisp, J.A., Crumpler, L.S., Des Marais, D.J. et al., 2004.** Basaltic Rocks Analyzed by the Spirit Rover in Gusev Crater. *Science* 305, 842–845. doi:10.1126/science.3050842
- McSween, H.Y., Ruff, S.W., Morris, R. V., Bell, J.F., Herkenhoff, K., Gellert, R., Stockstill, K.R., Tornabene, L.L., Squyres, S.W., Crisp, J.A. et al., 2006a.** Alkaline volcanic rocks from the Columbia Hills, Gusev crater, Mars. *J. Geophys. Res. E Planets* 111, 1–15. doi:10.1029/2006JE002698
- McSween, H.Y., Taylor, G.J., Wyatt, M.B., 2009.** Elemental composition of the Martian crust. *Science* 324, 736–9. doi:10.1126/science.1165871
- McSween, H.Y., Wyatt, M.B., Gellert, R., Bell, I.F., Morris, R. V., Herkenhoff, K.E., Crumpler, L.S., Milam, K.A., Stockstill, K.R., Tornabene, L.L. et al., 2006b.** Characterization and petrologic interpretation of olivine-rich basalts at Gusev Crater, Mars. *J. Geophys. Res. E Planets* 111, 1–17. doi:10.1029/2005JE002477
- Melleton, J., Gloaguen, E., Frei, D., Lima, A., 2011.** U-Pb dating of columbite-tantalite from Variscan rare-elements granites and pegmatites, in: *Goldschmidt Conference*. Prague, Czech Republic, p. 1452.
- Meyer, C., 2011.** The Mars Meteorite Compendium, in: *National Aeronautics and Space Administration*. Lyndon B., Johnson Space Center, Houston, Texas.
- Mitchell, D.L., Lin, R.P., Mazelle, C., Rème, H., Cloutier, P.A., Connerney, J.E.P., Acuña, M.H., Ness, N.F., 2001.** Probing Mars' crustal magnetic field and ionosphere with the MGS Electron Reflectometer. *J. Geophys. Res. Planets* 106, 23419–23427. doi:10.1029/2000JE001435
- Mitrofanov, I.G., Litvak, M.L., Varenikov, A.B., Barmakov, Y.N., Behar, A., Bobrovitsky, Y.I., Bogolubov, E.P., Boynton, W. V., Harshman, K., Kan, E. et al., 2012.** Dynamic Albedo of Neutrons (DAN) Experiment Onboard NASA's Mars Science Laboratory. *Space Sci. Rev.* 170, 559–582. doi:10.1007/s11214-012-9924-y
- Möhlmann, D., 2010.** The three types of liquid water in the surface of present Mars. *Icarus* 9, 45–49. doi:https://doi.org/10.1017/S147355040999036X
- Morgan, L.E., Munk, M., Davidheiser-Kroll, B., Warner, N.H., Gupta, S., Slaybaugh, R., Harkness, P., Mark, D.F., 2017.** Instrumentation Development for In Situ $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ Planetary Geochronology. *Geostand. Geoanalytical Res.* 41, 381–396. doi:10.1111/ggr.12170
- Morris, R. V., Klingelhöfer, G., Schröder, C., Fleischer, I., Ming, D.W., Yen, A.S., Gellert, R., Arvidson, R.E., Rodionov, D.S., Crumpler, L.S. et al., 2008.** Iron mineralogy and aqueous alteration from Husband Hill through Home Plate at Gusev Crater, Mars: Results from the Mössbauer instrument on the Spirit Mars Exploration Rover. *J. Geophys. Res.* 113, E12S42. doi:10.1029/2008JE003201

- Morris, R. V., Vaniman, D.T., Blake, D.F., Gellert, R., Chipera, S.J., Rampe, E.B., Ming, D.W., Morrison, S.M., Downs, R.T., Treiman, A.H. et al., 2016.** Silicic volcanism on Mars evidenced by tridymite in high-SiO₂ sedimentary rock at Gale crater. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 113, 7071–7076. doi:10.1073/pnas.1607098113
- Mosier-Boss, P.A., Lieberman, S.H., 2005.** Detection of Lead Derived from Automotive Scrap Residue Using a Direct Push Fiber-Optic Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Metal Sensor. *Appl. Spectrosc.* 59, 1445–1456. doi:10.1366/000370205775142629
- Mosier-Boss, P.A., Lieberman, S.H., Theriault, G.A., 2002.** Field Demonstrations of a Direct Push FO-LIBS Metal Sensor. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3968–3976. doi:10.1021/es020528z
- Multari, R.A., Foster, L.E., Cremers, D.A., Ferris, M.J., 1996.** Effect of Sampling Geometry on Elemental Emissions in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 50, 1483–1499. doi:10.1366/0003702963904593
- Murchie, S.L., Mustard, J.F., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., Bishop, J.L., McKeown, N.K., Noe Dobrea, E.Z., Seelos, F.P., Buczkowski, D.L., Wiseman, S.M. et al., 2009.** A synthesis of Martian aqueous mineralogy after 1 Mars year of observations from the Mars Reconnaissance Orbiter. *J. Geophys. Res.* 114, E00D06. doi:10.1029/2009JE003342
- Mustard, J.F., Murchie, S.L., Pelkey, S.M., Ehlmann, B.L., Milliken, R.E., Grant, J.A., Bibring, J.P., Poulet, F., Bishop, J., Dobrea, E.N. et al., 2008.** Hydrated silicate minerals on Mars observed by the Mars Reconnaissance Orbiter CRISM instrument. *Nature* 454, 305–309. doi:10.1038/nature07097

N

- Neukum, G., Basilevsky, A.T., Kneissl, T., Chapman, M.G., van Gasselt, S., Michael, G., Jaumann, R., Hoffmann, H., Lanz, J.K., 2010.** The geologic evolution of Mars: Episodicity of resurfacing events and ages from cratering analysis of image data and correlation with radiometric ages of Martian meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* 294, 204–222. doi:10.1016/j.epsl.2009.09.006
- Neukum, G., Ivanov, B.A., 1994.** Crater size distributions and impact probabilities on Earth from lunar, terrestrial-planet, and asteroid cratering data., in: *Hazards Due to Comets and Asteroids*. University of Arizona Press, pp. 359–416.
- Neukum, G., Ivanov, B.A., Hartmann, W.K., 2001a.** Cratering Records in the Inner Solar System in Relation to the Lunar Reference System. *Space Sci. Rev.* 96, 55–86. doi:10.1023/A:1011989004263
- Neukum, G., Jaumann, R., Hoffmann, H., Hauber, E., Head, J.W., Basilevsky, A.T., Ivanov, B.A., Werner, S.C., van Gasselt, S., Murray, J.B. et al., 2004.** Recent and episodic volcanic and glacial activity on Mars revealed by the High Resolution Stereo Camera. *Nature* 432, 971–979. doi:10.1038/nature03231
- Neukum, G., Oberst, J., Hoffmann, H., Wagner, R., Ivanov, B.A., 2001b.** Geologic evolution and cratering history of Mercury. *Planet. Space Sci.* 49, 1507–1521. doi:10.1016/S0032-0633(01)00089-7
- Nier, A.O., 1950.** A Redetermination of the Relative Abundances of the Isotopes of Carbon, Nitrogen, Oxygen, Argon, and Potassium. *Phys. Rev.* 77, 789–793. doi:10.1103/PhysRev.77.789
- Nimmo, F., Hart, S.D., Korycansky, D.G., Agnor, C.B., 2008.** Implications of an impact origin for the martian hemispheric dichotomy. *Nature* 453, 1220–1223. doi:10.1038/nature07025
- NIST atomic spectra electronic database** [WWW Document], URL <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/index.html>

- Norman, M.D., 2002.** Thickness and Composition of the Martian Crust Revisited: Implications of an Ultradepleted Mantle with a Nd Isotopic Composition Like that of QUE94201, in: *33th Lunar and Planetary Science Conference*. Houston, Texas, p. 1175.
- Norman, M.D., 1999.** The composition and thickness of the crust of Mars estimated from rare earth elements and neodymium-isotopic compositions of Martian meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.* 34, 439–449. doi:10.1111/j.1945-5100.1999.tb01352.x
- Novotný, K., Vaculovič, T., Galiová, M., Otruba, V., Kanický, V., Kaiser, J., Liška, M., Samek, O., Malina, R., Páleníková, K., 2007.** The use of zinc and iron emission lines in the depth profile analysis of zinc-coated steel. *Appl. Surf. Sci.* 253, 3834–3842. doi:10.1016/j.apsusc.2006.08.047
- Nyquist, L.E., Bansal, B.M., Wiesmann, H., Shih, C.Y., 1995.** “Martians” Young and Old: Zagami and ALH 84001. Abstr. *Lunar Planet. Sci. Conf.* 26, 1065.
- Nyquist, L.E., Bogard, D.D., Garrison, D.H., Reese, Y., 1998.** A Single-Crater Origin for Martian Shergottites: Resolution of the Age Paradox?, in: *29th Annual Lunar and Planetary Science Conference*. Houston, Texas, p. 1688.
- Nyquist, L.E., Bogard, D.D., Shih, C.-Y., Greshake, A., Stöffler, D., Eugster, O., 2001.** Ages and Geologic Histories of Martian Meteorites, in: *Chronology and Evolution of Mars*. pp. 105–164. doi:10.1007/978-94-017-1035-0_5

O

- O’Neil, J., Carlson, R.W., Francis, D., Stevenson, R.K., 2008.** Neodymium-142 Evidence for Hadean Mafic Crust. *Science* 321, 1828–1831. doi:10.1126/science.1161925
- Odin, G.S., et al., 1982.** Interlaboratory Standards for Dating Purposes, in: *G. S. Odin, Ed., Numerical Dating in Stratigraphy*, Part 1. John Wiley & Sons, Chichester, pp. 123–148.
- Orient, O.J., Chutjian, A., Garkanian, V., 1997.** Miniature, high-resolution, quadrupole mass-spectrometer array. *Rev. Sci. Instrum.* 68, 1393–1397. doi:10.1063/1.1147947
- Owen, T., Biemann, K., Rushneck, D.R., Biller, J.E., Howarth, D.W., Lafleur, A.L., 1977.** The Composition of the Atmosphere at the Surface of Mars. *J. Geophys. Res.* 82, 4635–4639. doi:10.1029/JS082i028p04635

P

- Pacifici, A., Komatsu, G., Pondrelli, M., 2009.** Geological evolution of Ares Vallis on Mars: Formation by multiple events of catastrophic flooding, glacial and periglacial processes. *Icarus* 202, 60–77. doi:10.1016/j.icarus.2009.02.029
- Palucis, M.C., Dietrich, W.E., Hayes, A.G., Williams, R.M.E., Calef, F., Sumner, D.Y., Gupta, S., Hardgrove, C.J., MSL Science Team, 2013.** Origin and Evolution of the Peace Vallis Fan System that Drains into the Curiosity Landing Area, Gale Crater, in: *44th Lunar and Planetary Science Conference*. The Woodlands, Texas, p. 1607.
- Panne, U., Haisch, C., Clara, M., Niessner, R., 1998.** Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 53, 1957–1968. doi:10.1016/S0584-8547(98)00238-9
- Papanastassiou, D.A., Wasserburg, G.J., 1971.** Rb-Sr ages of igneous rocks from the Apollo 14 mission and the age of the Fra Mauro formation. *Earth Planet. Sci. Lett.* 12, 36–48. doi:10.1016/0012-821X(71)90052-5

Paul, W., Steinwedel, H., 1953. A new Mass Spectrometer without a Magnetic Field. *Zeitschrift fuer Naturforsch.* (West Ger. Divid. into Z. Naturforsch., A, Z. Naturforsch., B Anorg. Chem., Org. Chem., Biochem. Biophys. 8.

Pavlov, S.G., Hübers, H., Schröder, S., Rauschenbach, I., Jessberger, E.K., 2009. Analysis of planetary analogue materials by laser-induced breakdown spectroscopy, in: 4th European Planetary Science Congress. Potsdam, Germany.

Payré, V., Fabre, C., Cousin, A., Sautter, V., Wiens, R.C., Forni, O., Gasnault, O., Mangold, N., Meslin, P.-Y., Lasue, J. et al., 2017. Alkali trace elements in Gale crater, Mars, with ChemCam: Calibration update and geological implications. *J. Geophys. Res. Planets* 122, 650–679. doi:10.1002/2016JE005201

Perez, R., Barraclough, B.L., Bender, S.C., Cousin, A., Cros, A., DeFlores, L., LeRoch, N., Maurice, S., Paillet, A., Pares, L. et al., 2011. Mars Science Laboratory Mission: System Requirements and Performance, in: *8th International Planetary Probe Workshop*. Portsmouth, pp. 6–10.

Philpotts, J.A., Schnetzler, C.C., 1970. Apollo 11 Lunar Samples: K, Rb, Sr, Ba and rare-earth Concentrations in Some Rocks and Separated Phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1471–1486.

Poulet, F., Bibring, J.P., Mustard, J.F., Gendrin, A., Mangold, N., Langevin, Y., Arvidson, R.E., Gondet, B., Gomez, C., Berthé, M. et al., 2005. Phyllosilicates on Mars and implications for early martian climate. *Nature* 438, 623–627. doi:10.1038/nature04274

Q

Quantin, C., Allemand, P., Mangold, N., Delacourt, C., 2004. Ages of Valles Marineris (Mars) landslides and implications for canyon history. *Icarus* 172, 555–572. doi:10.1016/j.icarus.2004.06.013

Quidelleur, X., Gillot, P.-Y., Soler, V., Lefèvre, J.-C., 2001. K/Ar dating extended into the last millennium: Application to the youngest effusive episode of the Teide Volcano (Spain). *Geophys. Res. Lett.* 28, 3067–3070. doi:10.1029/2000GL012821

R

Raimbault, L., Burnol, L., 1998. The richemont rhyolite dyke, Massif central, France : a subvolcanic equivalent of rare-metal granites. *Canadian Mineral.* 36, 265–282.

Rapin, W., Meslin, P.Y., Maurice, S., Vaniman, D., Nachon, M., Mangold, N., Schröder, S., Gasnault, O., Forni, O., Wiens, R.C. et al., 2016. Hydration state of calcium sulfates in Gale crater, Mars: Identification of bassanite veins. *Earth Planet. Sci. Lett.* 452, 197–205. doi:10.1016/j.epsl.2016.07.045

Renne, P.R., Mundil, R., Balco, G., Min, K., Ludwig, K.R., 2010. Joint determination of ^{40}K decay constants and $^{40}\text{Ar}^*/^{40}\text{K}$ for the Fish Canyon sanidine standard, and improved accuracy for $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 5349–5367. doi:10.1016/j.gca.2010.06.017

Renne, P.R., Swisher, C.C., Deino, A.L., Karner, D.B., Owens, T.L., DePaolo, D.J., 1998. Intercalibration of standards, absolute ages and uncertainties in $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating. *Chem. Geol.* 145, 117–152. doi:10.1016/S0009-2541(97)00159-9

Ricci, J., Quidelleur, X., Pavlov, V., Orlov, S., Shatsillo, A., Courtillot, V., 2013. New $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ and K-Ar ages of the Viluy traps (Eastern Siberia): Further evidence for a relationship with the Frasnian – Famennian mass extinction. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 386, 531–540. doi:10.1016/j.palaeo.2013.06.020

Richardson, M.I., Mischna, M.A., 2005. Long-term evolution of transient liquid water on Mars. *J. Geophys. Res. Planets* 110. doi:10.1029/2004JE002367

- Rieder, R., 1997.** The Chemical Composition of Martian Soil and Rocks Returned by the Mobile Alpha Proton X-ray Spectrometer: Preliminary Results from the X-ray Mode. *Science* 278, 1771–1774. doi:10.1126/science.278.5344.1771
- Rieder, R., Gellert, R., Brückner, J., Klingelhöfer, G., Dreibus, G., Yen, A., Squyres, S.W., 2003.** The new Athena alpha particle X-ray spectrometer for the Mars Exploration Rovers. *J. Geophys. Res. Planets* 108. doi:10.1029/2003JE002150
- Riedo, A., Meyer, S., Heredia, B., Neuland, M.B., Bieler, A., Tulej, M., Leya, I., Iakovleva, M., Mezger, K., Wurz, P., 2013.** Highly accurate isotope composition measurements by a miniature laser ablation mass spectrometer designed for in situ investigations on planetary surfaces. *Planet. Space Sci.* 87, 1–13. doi:10.1016/j.pss.2013.09.007
- Rogers, A.D., Christensen, P.R., 2007.** Surface mineralogy of Martian low-albedo regions from MGS-TES data: Implications for upper crustal evolution and surface alteration. *J. Geophys. Res.* 112. doi:10.1029/2006JE002727
- Ronnet, T., Vernazza, P., Mousis, O., Brugger, B., Beck, P., Devouard, B., Witasse, O., Cipriani, F., 2016.** Reconciling the Orbital and Physical Properties of the Martian Moons. *Astrophys. J.* 828, 109. doi:10.3847/0004-637X/828/2/109
- Rosenblatt, P., Charnoz, S., Dunseath, K.M., Terao-Dunseath, M., Trinh, A., Hyodo, R., Genda, H., Toupin, S., 2016.** Accretion of Phobos and Deimos in an extended debris disc stirred by transient moons. *Nat. Geosci.* 9, 581–583. doi:10.1038/ngeo2742
- Rouchon, V., Lefèvre, J.C., Quidelleur, X., Guérin, G., Gillot, P.Y., 2008.** Nonspiked ^{40}Ar and ^{36}Ar quantification using a quadrupole mass spectrometer: A potential for K-Ar geochronology. *Int. J. Mass Spectrom.* 270, 52–61. doi:10.1016/j.ijms.2007.11.009

S

- Sagna, I., Quidelleur, X., Ndiaye, F., Gillot, P.-Y., Lefevre, J.-C., Dioh, E., 2017.** K-Ar mineral ages and thermal history of magmatic and metamorphic Palaeoproterozoic units from the northern part of Kedougou Kenieba Inlier, West African Craton (Eastern Senegal). *Geol. J.* 52, 207–216. doi:10.1002/gj.2749
- Sallé, B., 1999.** Étude de l'interaction laser-matériau appliquée à l'analyse élémentaire des solides. Université d'Orléans.
- Sallé, B., Chaléard, C., Detalle, V., Lacour, J.L., Mauchien, P., Nouvellon, C., Semerok, A., 1999.** Laser ablation efficiency of metal samples with UV laser nanosecond pulses. *Appl. Surf. Sci.* 138–139, 302–305. doi:10.1016/S0169-4332(98)00495-4
- Sallé, B., Cremers, D.A., Maurice, S., Wiens, R.C., 2005.** Laser-induced breakdown spectroscopy for space exploration applications: Influence of the ambient pressure on the calibration curves prepared from soil and clay samples. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 60, 479–490. doi:10.1016/j.sab.2005.02.009
- Sallé, B., Lacour, J.L., Mauchien, P., Fichet, P., Maurice, S., Manhès, G., 2006.** Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61, 301–313. doi:10.1016/J.SAB.2006.02.003
- Sallé, B., Mauchien, P., Maurice, S., 2007.** Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 62, 739–768. doi:10.1016/j.sab.2007.07.001
- Sattmann, R., Sturm, V., Noll, R., 1995.** Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 28, 2181–2187. doi:10.1088/0022-3727/28/10/030

- Sautter, V., Fabre, C., Forni, O., Toplis, M.J., Cousin, A., Ollila, A.M., Meslin, P.Y., Maurice, S., Wiens, R.C., Baratoux, D. et al., 2014.** Igneous mineralogy at Bradbury rise: The first chemcam campaign at Gale crater. *J. Geophys. Res. E Planets* 119, 30–46. doi:10.1002/2013JE004472
- Schmidt, M.W., 1992.** Amphibole composition in tonalite as a function of pressure: an experimental calibration of the Al-in-hornblende barometer. *Contrib. to Mineral. Petrol.* 110, 304–310. doi:10.1007/BF00310745
- Schneider, B., Kuiper, K., Postma, O., Wijbrans, J., 2009.** $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology using a quadrupole mass spectrometer. *Quat. Geochronol.* 4, 508–516. doi:10.1016/j.quageo.2009.08.003
- Schwarz, W.H., Trieloff, M., 2007.** Intercalibration of ^{40}Ar - ^{39}Ar age standards NL-25, HB3gr hornblende, GA1550, SB-3, HD-B1 biotite and BMus/2 muscovite. *Chem. Geol.* 242, 218–231. doi:10.1016/j.chemgeo.2007.03.016
- Scott, D.H., Tanaka, K.L., 1986.** Geologic map of the western equatorial region of Mars, Geological Survey (US). *US Geological Survey*, Denver, CO.
- Sims, M.R., Pillinger, C.T., Wright, I.P., Dowson, J., Whitehead, S., Wells, A., Spragg, J.E., Fraser, G., Richter, L., Hamacher, H. et al., 1999.** Beagle 2: A proposed exobiology lander for ESA's 2003 Mars Express mission. *Adv. Sp. Res.* 23, 1925–1928. doi:10.1016/S0273-1177(99)00280-X
- Singer, B.S., Dungan, M.A., Layne, G.D., 1995.** An Fe analogue of kinoshitalite from the Broken Hill massive sulfide deposit in the Namaqualand metamorphic complex, South Africa. *Am. Mineral.* 80, 833–840. doi:10.2138/am-1995-7-819
- Sirven, J., 2006.** Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS). Université Bordeaux 1.
- Sirven, J.B., Mauchien, P., Sallé, B., 2008.** Analytical optimization of some parameters of a Laser-Induced Breakdown Spectroscopy experiment. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 63, 1077–1084. doi:10.1016/j.sab.2008.08.013
- Smith, P.H., Bell, J.F., Bridges, N.T., Britt, D.T., Gaddis, L., Greeley, R., Keller, H.U., Herkenhoff, K.E., Jaumann, R., Johnson, J.R. et al., 1997.** Results from the Mars Pathfinder Camera. *Science* 278, 1758–1765. doi:10.1126/science.278.5344.1758
- Solé, J., 2014.** In situ determination of K-Ar ages from minerals and rocks using simultaneous laser-induced plasma spectroscopy and noble gas mass spectrometry. *Chem. Geol.* 388, 9–22. doi:10.1016/j.chemgeo.2014.08.027
- Solé, J., 2009.** Determination of K-Ar ages in milligram samples using an infrared laser for argon extraction. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23, 3579–3590. doi:10.1002/rcm.4280
- Sprague, A.L., Boynton, W. V., Kerry, K.E., Janes, D.M., Hunten, D.M., Kim, K.J., Reedy, R.C., Metzger, A.E., 2004.** Mars' South Polar Ar Enhancement: A Tracer for South Polar Seasonal Meridional Mixing. *Science* 306, 1364–1367. doi:10.1126/science.1098496
- Squyres, S.W., Arvidson, R.E., Bollen, D., Bell, J.F., Brückner, J., Cabrol, N.A., Calvin, W.M., Carr, M.H., Christensen, P.R., Clark, B.C. et al., 2006.** Overview of the Opportunity Mars Exploration Rover Mission to Meridiani Planum: Eagle Crater to Purgatory Ripple. *J. Geophys. Res. Planets* 111. doi:10.1029/2006JE002771
- Steiger, R.H., Jäger, E., 1977.** Subcommittee on geochronology: convention on the use of decay constants in geo- and cosmochronology. *Earth Planet. Science Lett.* 36, 359–362. doi:10.1016/0012-821X(77)90060-7
- Stipe, C.B., Guevara, E., Brown, J., Rossman, G.R., 2012.** Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 70, 45–50. doi:10.1016/j.sab.2012.04.010

- Stoffler, D., Ryder, G., 2001.** Stratigraphy and isotope ages of Lunar geologic units: chronological standard for the inner solar system. *Space Sci. Rev.* 96, 9–54. doi:10.1023/A:1011937020193
- Stolper, E.M., Baker, M.B., Newcombe, M.E., Schmidt, M.E., Treiman, A.H., Cousin, A., Dyar, M.D., Fisk, M.R., Gellert, R., King, P.L. et al., 2013.** The Petrochemistry of Jake-M: A Martian Mugearite. *Science* 341, 1239463–1239463. doi:10.1126/science.1239463
- Swindle, T.D., Bode, R., Boynton, W. V., Kring, D.A., Williams, M., Chutjian, A., Darrach, M.R., Wiens, R.C., Baldwin, S.L., 2003.** AGE (Argon Geochronology Experiment): An instrument for in situ geochronology on the surface of Mars., in: *34th Lunar Planetary Science*. League City, Texas, p. 1488.

T

- Talboys, D.L., Barber, S., Bridges, J.C., Kelley, S.P., Pullan, D., Verchovsky, A.B., Butcher, G., Fazel, A., Fraser, G.W., Pillinger, C.T. et al., 2009.** In situ radiometric dating on Mars: Investigation of the feasibility of K-Ar dating using flight-type mass and X-ray spectrometers. *Planet. Space Sci.* 57, 1237–1245. doi:10.1016/j.pss.2009.02.012
- Tanaka, K.L., 1986.** The Stratigraphy of Mars. *J. Geophys. Res. Solid Earth* 91, E139–E158. doi:10.1029/JB091iB13p0E139
- Tanaka, K.L., Scott, D.H., 1987.** Geologic map of the polar regions. *US Geological Survey*, Denver, CO.
- Tanaka, K.L., Scott, D.H., Greeley, R., 1992.** Global stratigraphy. *Mars* 345–382.
- Taylor, G.J., Stopar, J.D., Boynton, W. V., Karunatillake, S., Keller, J.M., Brückner, J., Wänke, H., Dreibus, G., Kerry, K.E., Reedy, R.C. et al., 2006.** Variations in K/Th on Mars. *J. Geophys. Res.* 111. doi:10.1029/2006JE002676
- Taylor, J.R., 1992.** Optical solitons: theory and experiment. Cambridge University Press.
- Tera, E., Eugster, D., Burnett, D.S., Wasserburg, G.J., 1970.** Comparative Study of Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr and Ba Abundances in Achondrites and in Apollo 11 Lunar Samples. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1637–1657.
- Thomson, B.J., Bridges, N.T., Milliken, R., Baldrige, A., Hook, S.J., Crowley, J.K., Marion, G.M., de Souza Filho, C.R., Brown, A.J., Weitz, C.M., 2011.** Constraints on the origin and evolution of the layered mound in Gale Crater, Mars using Mars Reconnaissance Orbiter data. *Icarus* 214, 413–432. doi:10.1016/j.icarus.2011.05.002
- Tognoni, E., Palleschi, V., Corsi, M., Cristoforetti, G., Omenetto, N., Gornushkin, I., Smith, B.W., Winefordner, J.D., 2006.** From sample to signal in laser-induced breakdown spectroscopy: a complex route to quantitative analysis, in: Miziolek, A.W., Palleschi, V., Schechter, I. (Eds.), *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 122–170. doi:10.1017/CBO9780511541261.004
- Tucker, J., 2009.** Calibrating ChemCam: Preparing to Probe the Red Planet. Amherst College.
- Turner, G., 1970.** Argon-40/Argon-39 Dating of Lunar Rock Samples. *Science* 167, 466–468. doi:10.1126/science.167.3918.466

U

- Ulivi, P., Harland, D.M., 2007.** Robotic exploration of the solar system. Part I: The golden age 1957–1982.

V

Vaniman, D.T., Bish, D.L., Ming, D.W., Bristow, T.F., Morris, R. V., Blake, D.F., Chipera, S.J., Morrison, S.M., Treiman, A.H., Rampe, E.B. et al., 2014. Mineralogy of a Mudstone at Yellowknife Bay, Gale Crater, Mars. *Science* 343, 1243480–1243480. doi:10.1126/science.1243480

W

Walton, E.L., Kelley, S.P., Spray, J.G., 2007. Shock implantation of Martian atmospheric argon in four basaltic shergottites: A laser probe $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ investigation. *Geochim. Cosmochim. Acta* 71, 497–520. doi:10.1016/j.gca.2006.09.004

Watters, T.R., Mcgovern, P.J., Irwin Iii, R.P., 2007. Hemispheres Apart: The Crustal Dichotomy on Mars. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci* 35, 621–652. doi:10.1146/annurev.earth.35.031306.140220

Werner, S.C., 2005. Major Aspects of the Chronostratigraphy and Geologic Evolutionary History of Mars. Freie Universitaet Berlin.

Wiens, R.C., Maurice, S., Barraclough, B., Saccoccio, M., Barkley, W.C., Bell, J.F., Bender, S., Bernardin, J., Blaney, D., Blank, J. et al., 2012. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: Body unit and combined system tests. *Space Sci. Rev.* 170, 167–227. doi:10.1007/s11214-012-9902-4

Wiens, R.C., Maurice, S., Lasue, J., Forni, O., Anderson, R.B., Clegg, S., Bender, S., Blaney, D., Barraclough, B.L., Cousin, A. et al., 2013. Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover. *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 82, 1–27. doi:10.1016/j.sab.2013.02.003

Williams, R.M.E., Grotzinger, J.P., Dietrich, W.E., Gupta, S., Sumner, D.Y., Wiens, R.C., Mangold, N., Malin, M.C., Edgett, K.S., Maurice, S. et al., 2013. Martian Fluvial Conglomerates at Gale Crater. *Science* 340, 1068–1072. doi:10.1126/science.1237317

Witze, A., 2014. NASA plans Mars sample-return rover. *Nature* 509, 272–272. doi:10.1038/509272a

Wright, I.P., Sims, M.R., Pillinger, C.T., 2003. Scientific objectives of the Beagle 2 lander. *Acta Astronaut.* 52, 219–225. doi:10.1016/S0094-5765(02)00160-1

Wyatt, M.B., McSween, H.Y., 2002. Spectral evidence for weathered basalt as an alternative to andesite in the northern lowlands of Mars. *Nature* 417, 263–266. doi:10.1038/417263a

Z

Zuber, M.T., 2000. Internal Structure and Early Thermal Evolution of Mars from Mars Global Surveyor Topography and Gravity. *Science* 287, 1788–1793. doi:10.1126/science.287.5459.1788

VII Table des figures

Figure II-1 : Sites d’atterrissage des missions lunaires. Les missions Surveyor, précédant les missions Apollo, ont permis la mise au point d’une méthode d’atterrissage en douceur pour l’homme. Crédit : NASA.....	14
Figure II-2 : 1) Diagramme présentant les isochrones martiennes défini par Hartmann, 2005. Cela montre le lien entre la densité et le diamètre des cratères et définit une fonction de production dont la forme reste constante quel que soit l’âge des cratères. 2) Chronologie des cratères lunaires à partir des études de Neukum and Ivanov (1994), Neukum et al. (2001a), Hiesinger et al. (2012) et Keller et al. (2016). L'axe y représente le nombre cumulé de cratères de plus de 1 km de diamètre par unité de surface > 1 km carré. L'axe des x est l'âge de la surface, en milliards d'années, obtenus sur les échantillons rapportés des missions lunaires.....	14
Figure II-3 : Exemple de distribution de cratère. A) Distribution observée de même pente que la fonction de production; B) Distribution observée de pente inférieure à la fonction de production, C) Distribution observée bimodale, les grands cratères suivent la fonction de production tandis que les petits ont une pente inférieure (Quantin et al., 2004).....	17
Figure II-4 : Chronologie martienne basée sur la densité de cratères (Hartmann and Neukum, 2001). Les zones grisées représentent les incertitudes sur les limites des différentes périodes martiennes.	17
Figure II-5 : Principales unités géologiques de Mars. La datation relative par cratères d’impact a permis de définir 3 éons : le Noachien, l’Hespérien et l’Amazonien. Modifiées à partir des données USGS (Forget et al., 1999).....	19
Figure II-6 : Comparaison des échelles stratigraphiques de Mars (Hartmann and Neukum, 2001) et de la Terre (K. M. Cohen et al., 2013) L’Hadéen et l’Archéen correspondent au Noachien et à l’Hespérien	20
Figure II-7 : De fortes incertitudes (parties en pointillées) existent dans les limites modélisées pour les époques martiennes (Carr and Head III, 2010 ; Doran et al., 2004 ; Hartmann and Neukum, 2001 ; Neukum et al., 2001a ; Tanaka, 1986). Seules quelques mesures empiriques de l’âge absolu des terrains martiens réduiraient les grandes barres d’erreur et contribueraient à contraindre les limites des époques martiennes.....	20
Figure II-8 : Carte MOLA avec localisation des différents atterrisseurs dont Insight, planifié pour 2018. Elle permettra à un sismomètre et à un capteur de flux de chaleur d’étudier la structure et la composition interne de la planète Mars. Crédit : NASA.....	23
Figure II-9 : Principaux équipements et instruments de Curiosity. Crédit : NASA.	32
Figure II-10 : Schéma illustrant l’évolution des morphologies, des conditions d’altération et du climat observés à la surface de Mars au cours du temps (d’après Bibring et al., 2006 ; Carr and Head III, 2010 ; K. M. Cohen et al., 2013 ; Hartmann and Neukum, 2001).	36
Figure II-11 : Schéma opérationnel de KArLE (Cohen et al., 2014a).....	42
Figure II-12 : Isochrones obtenues par KArLe sur Fish Canyon et Boulder Creek Granite. Chaque point représente 200-500 mesures simultanées LIBS et QMS, ainsi que la mesure du volume des cratères par microscopie confocale laser. Les barres d’erreur sur chaque point sont définies par les incertitudes sur la détermination de K et Ar pour chaque mesure, qui ont des abondances, des blancs et des bruits de fond variables (Cohen et al., 2014a).	43

Figure II-13 : Schéma opérationnel du prototype développé à l'Université de Tokyo (Cho et al., 2016)	44
Figure II-14 : Courbe de calibration pour le K ₂ O. L'aire sous le pic à 769,89 nm (potassium) est normalisée à l'aire sous le pic à 777 nm (oxygène) (Cho et al., 2015).	46
Figure II-15 : Schéma opérationnel du prototype développé à l'Université de Mexico (Solé, 2014).	48
Figure II-16 : Systèmes d'ionisation de résonance utilisés pour exciter et ioniser le Rb et le Sr (Anderson et al., 2015). Les atomes de ces éléments sont excités par l'absorption successive de trois photons (représentés schématiquement sous forme de flèches) avec des longueurs d'onde indiquées, passant par deux états intermédiaires excités électroniquement (désignés par des lignes horizontales) avant d'atteindre le continuum d'ionisation (à 33691 cm ⁻¹ ou 4,18 eV pour Rb et 45932 cm ⁻¹ ou 5,69 eV pour Sr).	56
Figure II-17 : Schéma du dispositif LDRIMS (Anderson et al., 2012b).	56
Figure II-18 : Isochrone obtenue grâce aux données de 4 analyses réalisées sur Zagami. Le graphique de droite montre les données (de gauche) avec une échelle logarithmique (Anderson et al., 2015). Les points définissant l'isochrone sont ceux qui présente un rapport ⁸⁷ Rb/ ⁸⁶ Sr > 15.	57
Figure III-1 : Loi de radioactivité générale.	60
Figure III-2 : Schéma de la double désintégration du ⁴⁰ K en ⁴⁰ Ca* et ⁴⁰ Ar* (McDougall and Harrison, 1999)	63
Figure III-3 : Rétention d'argon radiogénique au cours du temps dans une roche magmatique en cours de refroidissement (d'après Dalrymple and Lanphere, 1969 et McDougall and Harrison, 1999).	66
Figure III-4 : Les proportions globales (en %) : (A) des surfaces de type 1 ; (B) des surfaces de type 2 ; et (C) de la répartition du potassium présents à la surface de Mars, mis en évidence par Mars Global Surveyor (Karunatillake et al., 2006) et par Mars Odyssey (Boynton et al., 2007). Les sites d'atterrissage des instruments présent à la surface de Mars sont désignés par G (Gusev : Spirit Rover), M (Meridiani : Opportunity Rover), PF (Pathfinder), V1 (Viking 1) et V2 (Viking 2).	71
Figure III-5 : Lames minces de basaltes de type High K et Low K échantillonnés par la mission Apollo 11. Crédit : NASA.	74
Figure III-6 : Spectres d'âge ⁴⁰ Ar/ ³⁹ Ar correspondant aux basaltes lunaires de type High K (10017 roche totale) et Low K (10003 roche totale et plagioclase) (McDougall and Harrison, 1999).	75
Figure III-7 : Principe de correction atmosphérique (Gillot et al., 2006).	79
Figure III-8 : Localisation des échantillons sélectionnés : 1) 15-yates-1-bio ; 2) 15-limou-1-musc ; 3) 107AE, 107AT et 107AD1 ; 4) AMP3.8 ; 5) VIL6, VIL13, TO35, TO41, TL18 et TL19.	87
Figure III-9 : Photo de 15-yates-1-bio.	93
Figure III-10 : Photo de 15-limou-1-musc et microphotographie (en LPNA en haut à droite et en LPA en bas à droite) de la lame 15-limou-1-muscL.	94
Figure III-11 : Microphotographie en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite) de 107AE, 107AT et 107AD1. Les minéraux présents sont : Biotite (Bi), Quartz (Q), Orthose (Or).	96

Figure III-12 : Microphotographie en LPNA (à gauche) et en LPA (à droite) d'AMP3.8. Les minéraux présents sont : amphibole (Amp) et feldspath de type plagioclase (Plg).	99
Figure III-13 : Microphotographie en LPNA de VIL6, VIL13, TO35, 30-01, TL18 et TL19. Les minéraux présents sont : plagioclase (Plg), pyroxène (Px), olivine (Ol), verre (V), oxyde (Ox) et chlorite (Chl).	103
Figure III-14 : Images en électrons secondaires de VIL6 et VIL13.	106
Figure III-15 : Composition des feldspaths présents dans les échantillons de référence en fonction de la classification de Deer et al. (1992).	108
Figure III-16 : Spectres d'âge $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ et Ca/K de 15-yates-1-bio et 15-limou-1-musc. Les flèches montrent les paliers sélectionnés pour calculer l'âge plateau. Les âges plateau représentent la moyenne pondérée de l'âge individuel de chaque palier constituant le plateau. Les incertitudes analytiques sont données à 1σ (l'incertitude totale, comprenant l'incertitude sur standard à 1%, sont données entre parenthèses).	130
Figure III-17 : Nombre d'atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme en fonction de la teneur en K des échantillons de référence. La barre jaune représente les valeurs martiennes espérées (Boynton et al., 2007). 131	
Figure III-18 : Dispositif expérimental KArMars développé durant cette thèse : 1. Laser UV ; 1a. Alimentation laser ; 1b. Console de commande laser ; 2. Spectromètre optique ; 3. Boîtier optique ; 4. Ligne de purification sous ultraviolette ; 5. Spectromètre de masse quadripolaire (QMS) ; 6. Alimentation du multiplicateur d'électrons du QMS et Keithley 6514 pico-ampèremètre ; 7. Radiofréquence du QMS ; 8. Volume d'argon calibré pour définir la sensibilité du multiplicateur d'électrons du QMS ; 9. Volume d'argon calibré pour définir la sensibilité de la cage de faraday du QMS ; 10. Système d'analyse d'échantillons standards pour vérifier les volumes calibrés ; 11. Four à induction haute fréquence ; D. Contrôleur de la platine de déplacement x, y et z ; V. Interface contrôlant les vannes pneumatiques et l'obturateur laser ; P. Pompe turbo-moléculaire ; J. Affichage jauge de pression et G. Interface contrôlant les getters Al-Zr.	135
Figure III-19 : Schéma des différentes périodes d'émission des espèces se produisant après une ablation laser (d'après Cremers and Radziemski, 2006).	139
Figure III-20 : Schéma de ChemCam (Perez et al., 2011).	146
Figure III-21 : Schéma d'un spectromètre optique de type Ocean Optics : 1. Connecteur fibre optique ; 2. Miroir de collimation (permet l'alignement de la lumière) ; 3. Réfraction et choix de la gamme de longueur d'onde à analyser ; 4. Miroir permettant de focaliser les longueurs d'onde vers le détecteur ; 5. Lentilles de collecte et 6. Détecteur CCD et filtres de longueurs d'onde. ...	150
Figure III-22 : Nouvelle configuration du boîtier optique : 1. Nouvel hublot ; 2. Fibre optique ; 3. Miroir diélectrique ; 4. Lentille focale ; 5. Capteur de puissance laser ; 6. Pointeur laser ; 7. Caméra et 8. LED.	152
Figure III-23 : Image des cratères créés lors de l'ablation de la muscovite (15-limou-1-musc). La diffraction du faisceau laser par les bordures du hublot engendre une ablation latérale de l'échantillon. Le volume ablaté devient alors difficile à estimer dû à cette forme non régulière. 154	
Figure III-24 : Schéma du chemin optique emprunté par le faisceau laser dans la configuration développée durant ces travaux de thèse. Le shutter permet de contrôler le flux radiatif du laser	

envoyé vers l'échantillon ; le miroir diélectrique permet de dévier une partie du faisceau vers la cible et laisse passer la fraction restante vers un moniteur de puissance laser ; la lentille focale permet de focaliser le faisceau laser sur la cible.	155
Figure III-25 : Base de données martienne pour les raies d'émission LIBS. Les trois premières colonnes représentent l'état d'oxydation. Les raies les plus brillantes sont en gras ; les raies les plus fréquemment utilisées pour la quantification des éléments majeurs sont encadrées en rouge (d'après Cousin et al., 2011;Wiens et al., 2013).	159
Figure III-26 : Spectres LIBS obtenus par l'ablation de a. une amphibole présente dans AMP3.8, b. un plagioclase présent dans AMP3.8, c. une phlogopite (15-yates-1-bio) et d. une muscovite (15-limou-1-musc).	161
Figure III-27 : Spectres obtenus par l'ablation de JA3 (1,2%K) à différentes puissances laser.	168
Figure III-28 : Spectres obtenus par l'ablation de JA3 (1,2%K) à différentes pressions.	169
Figure III-29 : Valeurs du pic de K (766 nm) obtenues lors de l'ablation d'AGV-2, JA3 et JB2 à différentes distances focales (entre 0 et -2 mm de différence avec la focale conseillée à 200 mm). La lentille est fixe, c'est l'échantillon qui est rapproché grâce à l'axe z contrôlé par Newport EPS-300.	171
Figure III-30 : Evolution de l'intensité du pic de Mg (518 nm) et du pic de K (766 nm) lors d'une ablation de 30 secondes sur AMP3.8.	172
Figure III-31 : Evolution de l'intensité du pic de Si (506 nm) lors d'analyses réalisées sur AGV-2 à différents temps d'ablation.	173
Figure III-32 : Interférence de la raie du Mg (766,45 nm) sur la raie du K (766,49 nm)	174
Figure III-33 : Courbes de calibration obtenues pour les deux raies majeures du potassium.	176
Figure III-34 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure du magnésium.	177
Figure III-35 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure du sodium.	178
Figure III-36 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure du calcium.	179
Figure III-37 : Droite de calibration obtenue pour la raie majeure du silicium.	180
Figure III-38 : Courbe de calibration obtenue pour la raie majeure de l'aluminium.	181
Figure III-39 : Schéma de fonctionnement d'un spectromètre de masse quadripolaire.	193
Figure III-40 : Diagramme de stabilité des ions ayant un rapport m/z différents.	195
Figure III-41 : Signal spectral de la composition gazeuse présente dans le QMS obtenue par QuadUSB (logiciel d'origine du QMS). Le premier spectre montre la composition et la pression de chaque élément composant le gaz présent dans le QMS après 15 jours d'isolement. Le second spectre montre la composition gazeuse dans le QMS après le pompage de quelques minutes par pompe turbo-moléculaire.	197
Figure III-42 : Schéma détaillé de la partie calibration du QMS.	202
Figure III-43 : Représentation graphique du Tableau III-14.	207

Figure III-44 : Evolution du signal dans le QMS au cours du temps en fonction de : a) désorption de l' ⁴⁰ Ar lors d'une mesure du blanc de ligne instrumental ; b) diminution du signal d' ⁴⁰ Ar en raison de l'implantation ionique sur les parois du QMS lors de l'analyse d'une PDC ; c) augmentation du signal d' ⁴⁰ Ar du SEM à l'introduction lors d'une mesure de gaz libérés par ablation laser (temps d'équilibration). La tendance linéaire (a) est due au dégazage superficiel de l'argon adsorbé. La tendance polynomiale d'ordre 2 (b) est due à un effet d'implantation. Toutes les valeurs du signal sont mesurées par SEM. Pour chaque point, l' ⁴⁰ Ar est déterminé en faisant la moyenne de 14 secondes de signal continu du SEM. Les barres d'erreur représentent l'incertitude (1σ) des données SEM durant ce temps de mesure.	211
Figure III-45 : Incréments de doses calibrées.	212
Figure III-46 : Régressions linéaires sur l' ⁴⁰ Ar à partir de décréments de trois PDC différentes.	214
Figure III-47 : Représentation de l'étude de répétabilité sur l'analyse de PDC durant 15 jours.	215
Figure III-48 : Photo du profilomètre utilisé et graphique présentant les différents domaines de résolution (indiqué par le constructeur) en fonction de la mesure de volume à partir des différents modes d'acquisition : confocal, interférométrie et variation de focus.	222
Figure III-49 : Exemple d'images obtenues par le profilomètre et reconstruction du profil par SensoMap. Ces cratères ont été formés par ablation à l'air libre sur un basalte provenant de la Creuse.	223
Figure III-50 : Image MEB et cartographies EDX d'un cratère réalisé par l'ablation d'AMP3.8 sous ultravide.	225
Figure III-51 : Comparaison de l'aspect des cratères d'ablation en fonction de la pression d'ablation.	226
Figure III-52 : Comparaison des résultats obtenus par profilométrie sur une muscovite (15-limou-1-musc) : 1) ablatée durant 30 secondes avec les paramètres d'ablation antérieurs de l'instrument expérimental et 2) ablatée durant 5 secondes avec les paramètres d'ablation définis durant cette étude.	228
Figure III-53 : Résultat brut obtenu par le profilomètre d'un cratère d'ablation d'une amphibole d'AMP3.8 (pas de traitement de reconstruction par SensoMap). Le fond du cratère n'est quasiment pas défini (NM).	229
Figure III-54 : Images MEB de cratères d'ablation formés sur AMP3.8 présentant des aspects très chaotiques dû, entre autres, à la puissance laser et à la diffraction du faisceau laser par le hublot. L'image 1 représente l'effet de la diffraction du faisceau laser par le hublot. L'image 2 représente quant à elle la formation de cratères secondaires liée à la retombée des éjectas autour du cratère d'ablation.	229
Figure III-55 : Résultats obtenus par SensoMap d'un même cratère en fonction de la surface à analyser.	230
Figure III-56 : Comparaison des résultats MEB et de profilométrie entre la biotite 15-yates1-bio et une amphibole d'AMP3.8. « NM », en jaune pâle, représente les zones qui n'ont pu être détectées par le profilomètre et qui ont été reconstruites à partir du logiciel SensoMap.	232
Figure III-57 : Comparaison des masses obtenues par profilométrie et par le QMS.	233

Figure III-58 : Schéma de l'installation KArMars présente au laboratoire GEOPS. 6 parties distinctes sont présentes : 1) la partie laser UV avec un laser Nd:YAG pulsé (266 nm), un pointeur laser, un miroir diélectrique et un capteur d'énergie ; 2) la partie optique, comprenant le spectromètre optique, la lentille de focalisation du laser et la cellule d'ablation où sont placés les échantillons ; 3) la partie purification des gaz libérés lors de l'ablation avec la présence de getters ; 4) la partie QMS permettant la mesure des gaz libérés lors de l'ablation ; 5) la partie calibration du QMS permettant de délivrer une dose calibrée d'argon atmosphérique purifié afin de convertir le signal électrique en nombre d'atomes et 6) la partie calibration des doses permettant la fusion d'aliquotes d'échantillons standards. 235

Figure IV-1: Schematic diagram of the experimental setup. 1: UV laser unit and pyroelectric laser energy sensor; 2: ablation unit; 3: purification unit; 4: spectrometer unit; 5: pipette unit (a known amount of atmospheric argon to calibrate the QMS detectors); GDC: large air pipette to calibrate the faraday cup; PDC: small air pipette to calibrate the electron multiplier (SEM); 6: standard calibration unit; QMS: quadrupole mass spectrometer; Zr-Al G: titanium zircon getter pump; Ti: titanium foam to purify; Ch: active charcoal to trap; STD: extraction of argon from standard samples for pipette unit calibration. 254

Figure IV-2: Determination of number of ^{40}Ar atoms of a large air pipette (uncertainties on standard age and of measurements are integrated). This determination was performed using standard and reference samples with a known number of ^{40}Ar atoms per gram. For that, GL-O [65], LP6 [65], AMP3.8 ([67] and this study), 15-limou-1-musc ([68] and this study) and 15-yates-1-bio ([69] and this study) were prepared and weighed with precision to be introduced in the standard calibration unit (Figure IV-1). The released purified gas of these samples was introduced in QMS and compared to a large pipette. 259

Figure IV-3: Mass spectrometer signal evolution with time as a function of (a) degassing of ^{40}Ar during a line blank measurement; (b) signal of ^{40}Ar decrease due to ion implantation on the QMS during air pipette measurement; and (c) signal ^{40}Ar increase due to EM equilibration during sample measurement. Only the first 20 s of the signal increase are here attributed to EM equilibration. The linear tendency is due to surface degassing of adsorbed Ar. The polynomial tendency (degree 2) is due to implantation effect. All signal values are SEM outputs. For each point, ^{40}Ar is determined by averaging 14 s of continuous SEM output. Error bars represent 1σ uncertainties of the SEM output during this measurement time. 260

Figure IV-4: Composition of feldspars present in reference samples based on the classification of [86]. 270

Figure IV-5: Number of Ar atoms per gram versus K% for reference samples. The yellow bar represents expected Martian values [5,24]. 271

Figure IV-6: Calibration curve for the potassium doublet at 766 nm and 770 nm under high vacuum conditions (10^{-8} mbar). Signal is calculated as the integrated peak area of the K doublet normalized by the total integrated emission intensity of the spectrum (following [10,51,90–92]; see section 3.1.1.). The horizontal error bars indicate the standard deviations for the inter-laboratory measurements of references samples (AIST, USGS and this study), while the vertical error bars represent the standard deviations of more than ten LIBS spectra measurements of the same sample. 274

- Figure IV-7:** QMS linearity, at low intensity values, is highlighted by (a) linear regression obtained from successive introducing of air pipettes (PDC analyses); (b) comparison between data obtained by successive decrements of 3 PDC during a conventional experiment and values calculated from theoretical modelling of a perfect decrement. Intensity measured (in 10^{-11} A) decreases linearly with the number of decrement. Uncertainty of each point is less than 1% and is integrated in graphic representation. 277
- Figure IV-8:** Raw and processed images from profilometry measurement (left) and SEM image (right) of ablation craters. a. Images of a crater formed following a 60s long UV-laser ablation on phlogopite 15-yates-1-bio (laser power = 260 mW). b. Image of a crater formed following a 40s long UV-laser ablation on amphibolite AMP3.8 (laser power = 260 mW). This highlights the rough morphology of craters. The lack of observations by the profilometer is represented by NM on pale yellow (no measurement). 279
- Figure IV-9:** Comparison between masses deduced from QMS measurements and those obtained by profilometry on 15-yates-1-bio and AMP3.8. For samples compatible with the profilometry method, such as phlogopite 15-yates-1-bio (small craters and homogeneous material), the QMS presents masses identical to those obtained by profilometry. For samples less favorable to profilometry, such as amphibolite (narrow and deep craters, large ablated mass, roughness and chemical diversity of the material), the profilometer systematically underestimates the ablated mass. 280
- Figure IV-10:** Correlation line defined from plagioclase minerals of reference sample AMP3.8 and 30-01, between the ablated mass obtained via QMS and the ablation time. 281
- Figure IV-11:** KArMars results obtained on Viluy basalts used as unknown samples (A: TL18 and B: TO35). The ablated mass of each crater is determined from the correlation between ablated mass and ablation time on plagioclase minerals (Figure IV-10). The error bars on each point are defined by the uncertainties on the K (between 10 and 30%), the mass (around 5%) and the ^{40}Ar (less than 2%) measurements, which have variable abundances and blanks over time. The results obtained on TL18 give an age of 401 ± 41 Ma (reference K-Ar age: 381 ± 7 Ma) and on TO35 show an age of 415 ± 64 Ma (reference K-Ar age: 374 ± 5 Ma). 283
- Figure IV-12:** KArMars results obtained on reference sample AMP3.8. The ablated mass of each crater is determined by the correlation determined on plagioclase in Figure IV-10. The error bars on each point are defined by the uncertainties on the K (between 10 and 30%), the mass (about 5%) and the ^{40}Ar (less than 2%) measurements. During the AMP3.8 analyses the different minerals present in the rock can be ablated. In this graph amphibole phases and mixture between amphibole and plagioclase minerals are represented. The ages obtained for the amphiboles give an average of 2947 ± 231 Ma (reference K-Ar age: 2649 ± 38 Ma). The ages obtained on the "MIX plg + amp" phases give an average of 2587 ± 187 Ma. 285

VIII Table des tableaux

Tableau III-1 : Données de la littérature des échantillons de référence.	90
Tableau III-2 : Tableau regroupant les données microsonde et ICP-OES de 15-yates-1-bio en % poids d'élément (%elt). Les incertitudes sont données en relatif (%rel). La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue).	93
Tableau III-3 : Tableau regroupant les données microsonde et ICP-OES de 15-limou-1-musc. La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue).	95
Tableau III-4 : Tableau regroupant les données microsonde (N = nombre d'analyses réalisées par phase minérale) et ICP-OES de 107AE, 107AT, 107AD1. La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue). « nd » est noté lorsque la valeur n'a pas pu être déterminée avec précision, car elle se trouve sous la limite de détection de l'appareil ou l'écart type est trop élevé (> 50%).	97
Tableau III-5 : Tableau regroupant les données microsonde (N = nombre d'analyses réalisées) et ICP-OES de AMP3.8. La colonne PF regroupe les données obtenues par perte au feu effectuée avant les analyses ICP-OES (calcination de l'échantillon et mesure de masse perdue). La nature des minéraux secondaires détectés est précisée mais leur composition chimique n'est pas détaillée.	100
Tableau III-6 : Tableau regroupant les données microsonde (N = nombre d'analyses réalisées par phase minérale) et ICP-OES des basaltes de Viluy. La nature des minéraux secondaires détectés est précisée mais leur composition chimique n'est pas détaillée.	104
Tableau III-7 : Les données K-Ar obtenues dans cette étude.	127
Tableau III-8 : Les données $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ obtenues dans cette étude.	129
Tableau III-9 : Comparaison des paramètres laser utilisés par les différentes études développant le LIBS pour une étude martienne. ChemCam est la référence martienne étant donné qu'il fonctionne actuellement à la surface de Mars (<i>Maurice et al., 2012</i>), le Projet USA correspond à l'équipe de Stipe (<i>Stipe et al., 2012</i>), le Projet Japon correspond à l'équipe de Cho (<i>Cho et al., 2017</i>), le Projet NASA correspond à l'équipe de Cohen (<i>Cohen et al., 2014a</i>) et enfin le Projet Mexico correspond à l'équipe de Solé (<i>Solé, 2014</i>).	144
Tableau III-10 : Raies d'émission choisies pour notre étude.	160
Tableau III-11 : Biais relatif (%B) et déviation standard résultant de l'étude de répétabilité sur 7 semaines pour les échantillons SRM278, JA3, AGV-2, TL18 (plagioclase) et AMP3.8 (plagioclase et amphibole). Les concentrations vraies de chaque élément majeur constituant les échantillons sont reportées dans la colonne %connu et les résultats obtenus par la LIBS sont dans la colonne %LIBS. Les résultats supérieurs à 25% sont notés en gras orangé.	186
Tableau III-12 : Limites de détection et de quantification définies à partir des courbes d'étalonnage.	188
Tableau III-13 : Comparaison des paramètres du spectromètre optique et des choix ainsi que des limites de détection du potassium utilisés par les différentes études développant le LIBS pour une	

étude martienne. ChemCam est la référence martienne étant donné qu'il fonctionne actuellement à la surface de Mars (*Maurice et al., 2012*), le Projet USA correspond à l'équipe de Stipe (*Stipe et al., 2012*), le Projet Japon correspond à l'équipe de Cho (*Cho et al., 2017*), le Projet NASA correspond à l'équipe de Cohen (*Cohen et al., 2014a*) et enfin le Projet Mexico correspond à l'équipe de Solé (*Solé, 2014*). 191

Tableau III-14 : Tableau regroupant les données obtenues sur les échantillons standards et la GDC associée. Le signal électrique (10^{-10} A) d' ^{40}Ar de chaque échantillon est issu d'une moyenne de 10 valeurs acquises durant 5 minutes. Le nombre d'atomes d' ^{40}Ar d'une GDC et l'incertitude associée (In. %) ont été calculés à partir des valeurs connues des standards..... 207

Tableau III-15 : tableau regroupant les données obtenues sur 15-yates-1-bio après calibration de la dose GDC. Les âges K-Ar obtenus par la technique Cassinot-Gillot et ceux obtenus dans cette étude sont comparés afin de déterminer la justesse de nos mesures (colonne %B). 208

Tableau III-16 : Séries de mesures effectuées par deux électromètres différents, Keithley 6485 et Keithley 6514. Les analyses de différentes PDC intercalées par la mesure du blanc de ligne permettent d'obtenir le rapport S/B..... 209

Tableau III-17 : Modélisation d'un signal de décrétement théorique pour la masse 40 d'une PDC.... 213

Tableau III-18 : Comparaison des paramètres du spectromètre de masse utilisés par les différentes études développant une technique de datation *in-situ* dédiée à la surface de Mars. SAM est la référence martienne étant donné qu'il fonctionne actuellement à la surface de Mars (*Mahaffy et al., 2012*), : le Projet Japon correspond à l'équipe de Cho (*Cho et al., 2016*), le Projet NASA correspond à l'équipe de Cohen (*Cohen et al., 2014a*) et enfin le Projet Mexico correspond à l'équipe de Solé (*Solé, 2014*). 219

Table IV-1: Reference data obtained by previous studies of selected calibration samples. Column headings are: locality, sample name, coordinates using the World Geodetic System 84 (WGS84) projection, K content known, age $\pm 1\sigma$ uncertainty (in Ma), method used to obtain age, analyzed phases and references..... 264

Table IV-2: Concentration of K present in the K-bearing phases and whole-rock of reference samples. Column headings are: sample name, analyzed phase, analytical method, Potassium contents $\pm 1\sigma$ uncertainty (in percent) and the number of measurement spots performed by EPMA are listed for the minerals found in each sample. Uncertainty of EPMA data is obtained by standard deviation of K content for each type of mineral. Uncertainty of ICP-OES data is given by CRPG-SARM. 269

Table IV-3: New K-Ar ages. Column headings are: locality, reference sample name, analyzed phase (phase size in μm), potassium content (K) in percent (with 1% of uncertainty), radiogenic ^{40}Ar ($^{40}\text{Ar}^*$) content in atoms per gram (in $\times 10^{14}$ at g^{-1}), radiogenic ^{40}Ar content (in %), ages $\pm 1\sigma$ uncertainty (in Ma), and weighted (by the radiogenic content) mean ages $\pm 1\sigma$ uncertainty (in Ma). 270

Table IV-4: $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages obtained by this study. Column headings are: locality, sample name, analyzed phase (phase size in μm), plateau ages $\pm 1\sigma$ analytical uncertainty (and with total uncertainty in parentheses) (in Ma), and integrated ages $\pm 1\sigma$ total uncertainty (in Ma). 272

Table IV-5: LIBS results, obtain on standard and our reference samples, to obtain calibration curve. Column headings are: sample name, known K content of standard and reference samples (in percent), A/Itot (K peak analyzed) present the LIBS intensity normalized (see text), standard deviation obtained on N spectra. furthermore, measurements with ablation time different were performed to highlight the possible variation on results, which present the K% predict by the calibration curve and the standard deviation of this K content defined by N spectra. 275

Table IV-6: Relative precision (%B) and relative standard deviation (RSD) resulting from the 7-weeks repeatability study for SRM278, JA3, AGV-2, TL18 (plagioclase) and AMP3.8 (plagioclase and amphibole). The known K content of each sample is given in the %known column, and the results obtained by LIBS are in the %LIBS column..... 276

Titre : Définition d'une collection de minéraux de référence afin de développer et de calibrer une méthode de datation *in-situ* adaptée à la surface de Mars.

Mots clés : Datation potassium-argon, *in-situ*, Mars, LIBS, QMS.

Résumé : La détermination d'âges absolus est nécessaire pour calibrer la chronologie relative martienne basée sur la densité de cratères d'impact. Dans ce but, nous avons développé au laboratoire GEOPS un prototype pour la datation *in-situ* des surfaces planétaires par la méthode K-Ar. Cette installation, financée dans le cadre d'un programme de recherche CNES-CNRS, est basée sur l'ablation laser permettant la vaporisation d'un volume reproductible de roche. La composition chimique de la matière ablatée, et en particulier la teneur en potassium (K), est estimée par Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) et la quantité d'argon (Ar) libérée est mesurée par spectrométrie de masse quadripolaire (QMS). La détermination de l'âge K-Ar requiert en outre la quantification précise de la masse d'échantillon ablatée.

Après une phase importante de développement instrumental visant à améliorer la précision et la sensibilité de la technique, nos efforts ont porté sur la calibration du dispositif. Pour ce faire, une collection d'échantillons de référence (micas, feldspaths, amphibolite, basaltes) a été réalisée et

analysée (chimie totale et mesures d'âges par les techniques K-Ar et $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ classiques). Ces échantillons présentent des teneurs en K de 0,15 à 11% et des teneurs de 1 à 100×10^{14} atomes d' $^{40}\text{Ar}^*$ par gramme, équivalent à des basaltes martiens âgés de 700 Ma à 3 Ga pour 0,4% K.

Les résultats obtenus ont permis de définir une corrélation entre le temps d'ablation et la masse ablatée selon le type de phase minérale ciblée. Afin de valider cette corrélation, des mesures ont été menées « en aveugle » sur plusieurs échantillons, en particulier un basalte microlitique (Trapps de Viluy) similaire aux basaltes composant la surface de Mars. L'âge K-Ar *in-situ* de 401 ± 41 Ma obtenu par notre approche est consistant avec l'âge de 381 ± 5 Ma mesuré indépendamment sur populations de minéraux.

Plus généralement, cette étude a permis d'obtenir des âges K-Ar mesurés par notre méthode de datation *in-situ* avec une incertitude inférieure à 15%, y compris sur des roches peu potassiques et relativement jeunes comparées aux roches martiennes.

Title: Checking and calibrating, with a set of terrestrial analogue rock minerals, a system for *in-situ* K-Ar dating at the surface of Mars.

Keywords: K-Ar dating, *in-situ*, Mars, LIBS, QMS.

Abstract: Absolute age determination is necessary to check and calibrate the relative Martian chronology presently available from meteoritic crater counting. For this purpose, we have developed an *in-situ* K-Ar dating prototype for planetary surfaces at GEOPS laboratory. This instrument, supported by a CNES-CNRS research program, is a laser ablation-based system built to vaporize a reproducible volume of rock or mineral. It quantifies potassium content (K) by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and argon (Ar) by quadrupole mass spectrometry (QMS). The K-Ar age determination also requires accurate quantification of the ablated sample mass. Following an important period of experimental set-up development to improve precision, accuracy and sensitivity of the technique, our efforts focused on the calibration of the different parts of this instrument. To that purpose, a collection of reference samples (micas, feldspars, amphibolite, basalts) was done and analyzed (total

chemistry and age measurements by K-Ar and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ conventional techniques). These samples show a K content between 0.15 and 11% and an Ar content between 1 and 100×10^{14} $^{40}\text{Ar}^*$ atoms per gram, corresponding to Martian basalt from 700 Ma to 3 Ga for 0.4% K.

The results obtained evidence a correlation between the ablation time and the ablated mass depending on the mineral phase analyzed. In order to check this correlation, measurements were conducted on several samples, in particular a microlitic basalt (Viluy basalt) similar to Martian basalts. The K-Ar *in-situ* age of 401 ± 41 Ma obtained by our approach is consistent with the age of 381 ± 5 Ma measured independently on mineral populations.

More generally, this study allows to obtain K-Ar ages measured by our *in-situ* dating method with uncertainties lower than 15%, on relatively low-K and young samples compared to Martian rocks.

