### UNIVERSITE SCIENCES BRETAGNE DE LA MER LOIRE ET DU LITTORAL



### HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

**Université de Bretagne Occidentale** COMUE Université Bretagne Loire **Ecole Doctorale n° 598** Sciences de la Mer et du Littoral

### **Anne Trinquier**

Geo-Ocean | Univ Brest | CNRS | Ifremer | UMR6538 ANTIPOD | PSO

Stratégies Analytiques en Géochimie Isotopique Appliquées aux Sciences Planétaires, <u>à la Non-Prolif</u>ération Nucléaire et aux Géosciences Marines

Présentée à Plouzané, le 16/06/2022





Christophe Hémond DR, HDR CNRS Geo-Ocean, UMR 6538, UBO Plouzané Hélène Isnard IR, HDR Service d'Etudes Analytiques et de Réactivité des Surfaces (SEARS) CEA-Saclay Stefan Lalonde CR, HDR CNRS Geo-Ocean, UMR 6538, UBO Plouzané

Composition du Jury : Bernard Bourdon DR, HDR CNRS Laboratoire de Géologie de Lyon Terre, Planètes, Environnement UMR 5276, ENS Lyon Maud Boyet DR, HDR CNRS Laboratoire Magmas et Volcans Cézeaux

#### **AVANT-PROPOS**

Ce projet d'Habilitation à Diriger des Recherches est motivé par un quadruple objectif : (i) synthétiser deux décennies de recherche et de développements (R&D) en géochimie isotopique au sein de divers centres d'excellence, à la pointe de la recherche académique et industrielle (STARPLAN, Copenhague ; BIG, Bristol ; WWU, Münster ; Thermo Fisher Scientific, Brême ; ETH, Zurich ; Ifremer, Plouzané ) ; (ii) dresser un panorama des défis technologiques et analytiques que représente la mesure juste et précise de faibles signaux en spectrométrie de masse isotopique ; (iii) identifier mes futures orientations en R&D ; (iv) transmettre mon expérience, via la formation par la recherche.

Dans ma démarche scientifique, le développement de méthodologies et l'optimisation des dernières innovations technologiques et instrumentales se sont avérés déterminants pour répondre à des problématiques complexes en cosmochimie, en géochimie et en garantie nucléaire. A partir d'une sélection de projets de R&D, ce manuscrit propose de tisser un fil conducteur entre mes stratégies analytiques en spectrométrie de masse de dernière génération, voire en prototypage, destinées à repousser les limites de la précision analytique et de la détection, tout en contrôlant les biais analytiques. En particulier, la mesure précise et juste de faibles variations isotopiques, puis de faibles signaux, a nécessité la mise en place de protocoles novateurs, mais aussi la participation au développement de prototypes capables, soit, de diminuer la contribution du bruit électronique du système de détection, soit de décupler la quantité de signal émis. Mes développements ont d'abord permis l'analyse hautement précise et juste d'infimes variations isotopiques jusqu'au ppm (déviation relative à une référence terrestre en parts pour un million), puis d'infimes quantités, jusqu'à la centaine de pg (1 pg = 10<sup>-12</sup> g). Ces avancées technologiques ont sensiblement amélioré la compréhension des processus de formation et de différenciation planétaires et leur chronologie, ainsi que le traçage isotopique de faibles quantités d'uranium, l'un des jalons de la prévention de la prolifération des armes nucléaires. C'est à partir de ce socle de compétences analytiques et d'innovations métrologiques et en m'appuyant sur les futures avancées techniques en spectrométrie de masse, que je propose de contribuer aux thématiques de recherche de l'Unité Mixte de Recherche Geo-Ocean par l'amélioration de la chronologie U-Th des roches carbonatées pour reconstruire la paléocéanographie et la paléoclimatologie au cours des derniers 500 000 ans et concourir à une meilleure anticipation du changement climatique actuel et des aléas liés aux instabilités sédimentaires, aux crises tectoniques et sismiques.

#### **Remerciements :**

J'adresse mes remerciements aux membres de mon jury d'HDR (B. Bourdon, M. Boyet, N. Frank, C. Hémond, H. Isnard, S. Lalonde), à mon jury d'admissibilité (M. Boyet, N. Dauphas, E. Pili), à mes collègues, passés et présents, et, plus généralement, à celles et à ceux qui ont nourri ma réflexion et ont fait avancer ma recherche.

Une citation, une morale, deux devises : une approche de la géochimie isotopique

"Un [géochimiste] est un ignorant dont l'ignorance présente quelques lacunes." (Librement adaptée, *Science et Bonheur des hommes*, Leprince-Ringuet).



"Patience et longueur de temps Font plus que force ni que rage. " (*Le Lion et le Rat*, La Fontaine)



#### SOMMAIRE

CHAPITRE 1 – INTRODUCTION - CONTRAINTES ISOTOPIQUES SUR LA FORMATION DU SYSTEME SOLAIRE
CHAPITRE 2 - REVISION DES MODELES DE FORMATION PLANETAIRE PAR LA COSMOCHIMIE DES ISOTOPES DU Ti
CHAPITRE 3 - REVISION DE LA CHRONOLOGIE <sup>26</sup> Al- <sup>26</sup> Mg DE L'ACCRETION PLANETAIRE DANS LE SYSTEME SOLAIRE INTERNE
CHAPITRE 4 - AMELIORATION DE LA CHRONOLOGIE <sup>182</sup> Hf- <sup>182</sup> W DE LA DIFFERENCIATION PLANETAIRE ET DES COLLISIONS TARDIVES
CHAPITRE 5 - AMELIORATION DE LA CHRONOLOGIE U-Pb DE LA CRISTALLISATION DES ZIRCONS – PROGRAMME INTERNATIONAL D'INTERCALIBRATION EARTHTIME
CHAPITRE 6 - APPUI A LA PREVENTION DE LA PROLIFERATION DES ARMES NUCLEAIRES Page 75
CHAPITRE 7 - PROJETS DE RECHERCHE EN GEOSCIENCES MARINES – HORIZON A 5 ANS Page 90
REFERENCES Page 103
ANNEXE I : CURRICULUM VITAE Page 110
ANNEXE II : LISTE DES PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ET RAPPORTS Page 115

# CHAPITRE 1 - INTRODUCTION. CONTRAINTES ISOTOPIQUES SUR LA FORMATION DU SYSTEME SOLAIRE



FIGURE 1 : Vue d'artiste de la formation d'un disque protoplanétaire autour d'une étoile (Crédit image : NASA/JPL-Caltech)

Notre système solaire est issu de l'effondrement gravitationnel d'un nuage moléculaire de gaz et de poussière, ensemencé par de mutiples générations d'étoiles, dont la compression pourrait résulter de l'onde de choc émise par l'explosion d'une étoile, dans sa phase de supernova, ou d'une nébuleuse planétaire émise par une étoile AGB (Branche Asymptotique des étoiles Géantes), ou encore d'un vent d'étoile Wolf-Rayet. Une étoile naît au sein d'un disque de poussière et de gaz résiduels (FIGURE 1). Sous les effets combinés du rayonnement de l'étoile centrale, des champs magnétiques, de la rotation du disque, du transport radial, des frottements de poussière et du gaz, des forces électrostatiques entre les particules de matière, des forces gravitationnelles et des collisions entre planétésimaux, des planètes se forment, constituant un Disque ProtoPlanétaire (PPD) en orbite autour de l'étoile centrale (Williams et Cieza, 2011 pour une revue). Le PPD représente un environnement dynamique qui favorise le brassage mécanique, et par là, une homogénéisation chimique et isotopique de la matière primordiale. Pourtant, dans le détail, la matière n'est pas complètement uniformisée et l'on y décèle des variations isotopiques par rapport à une référence (communément, la photosphère solaire ou la Terre) et que l'on qualifie d'« anomalies isotopiques ». Il en est ainsi des anomalies isotopiques nucléosynthétiques, en particulier héritées des synthèses stellaires, qui ont été détectees dans le système solaire. Leur présence a initialement été interprétée comme le témoignage d'un mélange incomplet de la poussière et du gaz expulsés par les étoiles, préservant une hétérogénéité isotopique à grande échelle (e.g. Rotaru et al. 1992). Dans ce modèle, les planètes telluriques comme la Terre ou Mars conserveraient un taux d'hétérogénéité isotopique moins marqué que les planétésimaux, plus petits, ou encore que les premiers solides à condenser dans le système solaire, que sont les inclusions réfractaires riches en Ca et en Al (CAIs). Ce serait le

signe d'une homogénéisation temporelle et/ou spatiale, associée à un échantillonnage à plus grande échelle du PPD. Aux chapitres 2 et 3, nous proposons une révision de ce modèle.

Pour étudier la formation du disque d'accrétion du Système Solaire, l'on s'appuie sur la chronologie des archives isotopiques contemporaines de sa genèse et de son évolution : les météorites (FIGURE 2).



FIGURE 2. De l'échantillon à sa radio-chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr en passant par la spectrométrie de masse isotopique (Trinquier et al. 2007)

#### L'enregistrement météorique

Les météorites proviennent de collisions dans la ceinture d'astéroïdes située entre Mars et Jupiter (2-3 AU) ou d'impacts sur la surface de Mars et de la Lune. Il en existe deux types : les météorites différenciées qui représentent les étapes de la différenciation des corps planétaires (fusion, différenciations noyau-manteau, manteau-croûte, dégazage...) et les météorites primitives, d'un point de vue chimique, qui ne sont pas évoluées ou dont l'évolution s'est figée très tôt. Parmi elles, les chondrites carbonées (CCs) représentent des fragments d'astéroïdes ayant échappé à la fusion et à la différenciation ou bien constituent la croûte de surface d'astéroïdes partiellement différenciés, comme l'indique le paléomagnétisme du groupe des CVs (Carporzen et al. 2011). Les CC contiennent les composants les plus anciens du Système Solaire (SS) et apportent des contraintes sur sa composition chimique et isotopique originelles (FIGURE 3). En particulier, les chondrites de type lvuna ou CI, dont la matrice renferme la plus grande proportion de matériel présolaire préservé ou

Page 6 | 121

identifiable, sont censées avoir subi le moins de fractionnement chimique et de processus thermiques et sont considérées comme les matériaux représentant au plus près la composition de la photosphère solaire et, par là, la composition chimique moyenne du système solaire, du moins pour les éléments non volatils (Suess et Urey, 1956 ; Anders et Grevesse, 1989).



FIGURE 3. Les constituants d'une chondrite carbonée (CC) (Crédit photos : M. Bizzarro).

A. Section polie de la CC (CV3) Allende : chondres et CAIs sont réunis par une matrice à grain fin. B. Cartographie par rayons X d'une CAI : Mg (rouge), Ca (vert) et Al (bleu). C. Image d'un chondre par Microsonde Electronique à Balayage. Les CC sont des analogues texturaux de roches sédimentaires, formées par l'accrétion de matériaux de granulométries, de compositions, d'histoires physico-chimiques, d'origines nucléosynthétiques et d'âges variés. Ainsi, une matrice à grain fin (silicates, oxydes, matière organique, métal, grains présolaires) y cimente des objets submillimétriques à centimétriques: les inclusions réfractaires riches en Ca et en Al, ou CAIs, et les sphères silicatées à texture porphyritique ignée, riches en Mg et en Fe, ou chondres. Les CAIs sont les plus anciens solides à condenser dans le Système Solaire et en définissent l'âge (4567.18 ± 0.50 Ma ; Amelin et al. 2010), tandis que les chondres se forment de 0 à 4 Ma après l'apparition des CAIs (Connelly et al. 2017). Les CAIs et les chondres ont subi des épisodes thermiques intenses, localisés, transitoires et brefs. En particulier, les CAIs résulteraient de l'évaporation de poussière réfractaire, puis de sa condensation, à des températures élevées (≥ 1300 K), à une pression inférieure à 10<sup>-4</sup> bar, dans une région riche en <sup>16</sup>O ( $\Delta^{17}$ O ~ -25‰) (MacPherson, 2003 ; Krot et al. 2009). Ces régimes de température pourraient caractériser la partie la plus interne du disque protoplanétaire, au début de la formation du Système Solaire (e.g. Tscharnuter et al. 2009; Ciesla 2010). En revanche, les chondres représenteraient des agrégats de poussière rapidement fondus et refroidis à des températures moins élevées (<1000 K), mais à des pressions de vapeur plus élevées (≥10<sup>-3</sup> bar) (Scott, 2007). De par sa minéralogie à grain fin, et parce qu'elle associe des phases minérales diverses, à la fois solaires et présolaires (présentes en infimes quantités, depuis la part pour million (ppm) jusqu'à quelques centaines de ppm), issues de stades de formation différents (dont des phases secondaires issues du métamorphisme), et aux propriétés thermodynamiques distinctes, et donc des taux de refroidissements et d'altérations variés, on ne peut définir un âge moyen de la matrice.

Dans les CCs, des constituants de divers âges coexistent, marquant les jalons de la chronologie des premiers Ma de la formation planétaire.

#### Cosmochronologie de la formation planétaire

La datation des météorites repose sur des chronomètres radioactifs de longue période :  ${}^{238}U-{}^{206}Pb$  (demi-vie  $T_{1/2} = 4.46$  Ga) et  ${}^{235}U-{}^{207}Pb$  ( $T_{1/2} = 0.7$  Ga) ou de courte période :  ${}^{53}Mn-{}^{53}Cr$  ( $T_{1/2} = 3.7$  Ma, Honda et Imamura, 1971),  ${}^{26}Al-{}^{26}Mg$  ( $T_{1/2} = 0.73$  Ma)  ${}^{182}Hf-{}^{182}W$  ( $T_{1/2} = 8.9$  Ma) et est conditionné par des principes d'homogénéité initiale et d'évolution chimique en système fermé (ENCADRE 1). Grâce à leur courte demi-vie, les chronomètres courtes périodes offrent une résolution temporelle  $\leq 1Ma$  pour la datation des 1<sup>ers</sup> Ma du SS (FIGURE 4).

ENCADRE 1 : Principes de radio-chronologie et d'isochrone illustrés par la systématique <sup>53</sup>Mn/<sup>53</sup>Cr.

Les radio-chronomètres datent la fermeture des systèmes isotopiques à la suite d'un fractionnement chimique, consécutif à des processus variés, telles la fusion et la ségrégation d'un noyau planétaire, la différenciation mantellique, la différenciation crustale, le dégazage, le magmatisme, le métamorphisme, la cristallisation minérale, la condensation ou la volatilité. Les conditions pour obtenir un âge de fermeture du système isotopique sont : une constante de désintégration connue avec précision et invariante, un réservoir caractérisé par un équilibre isotopique initial (i.e. des rapports isotopiques de l'isotope-parent radioactif et de l'isotope-fils radiogénique homogènes) et ayant évolué en système chimiquement clos dans son ensemble, vis-à-vis du parent (P) et du fils.

Dans ces conditions, l'abondance du fils ne varie que par la décroissance du parent P. Le nombre de désintégrations par unité de temps, -dP/dt, est alors le produit de la probabilité pour un atome de P de se désintégrer par unité de temps par le nombre d'atomes du système. La loi de désintégration radioactive et la demi-vie T, ou période pendant laquelle la quantité de P diminue de moitié, s'expriment alors suivant les relations suivantes :

$$\frac{\mathrm{dP}}{\mathrm{P}} = -\lambda \mathrm{d}t \qquad T = \frac{\ln(2)}{\lambda}$$

avec  $\lambda$  la constante de désintégration radioactive de P, et dt l'intervalle de temps écoulé.

La datation radiométrique repose sur la détermination de l'abondance du produit de la décroissance et de l'abondance de l'isotope radioactif P, soit par la mesure directe de sa quantité résiduelle, dans le cas de la chronologie longue période, soit par le calcul, lorsque son abondance résiduelle est inférieure au seuil de

### détection analytique (environ 6 à 7 périodes), dans le cas de la chronologie courte période.

Cas particulier de la chronogie courte-période <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr et détermination de l'abondance relative du parent <sup>53</sup>Mn dans un diagramme isochrone:



 $({}^{53}Cr/{}^{52}Cr) = ({}^{53}Cr/{}^{52}Cr)_0 + ({}^{53}Mn/{}^{55}Mn)_0 x$  $({}^{55}Mn/{}^{52}Cr)$ 

L'ordonnée à l'origine représente l'abondance relative initiale du <sup>53</sup>Cr dans l'échantillon daté et la pente donne l'abondance relative en <sup>53</sup>Mn lors de du dernier équilibre isotopique du système.

L'âge relatif entre cet événement et un événement de référence, daté par un autre chronomètre, et caractérisé par une abondance relative <sup>53</sup>Mn/<sup>55</sup>Mn<sub>REF</sub> sera ainsi déduit de la relation :

 $\Delta t = 1/\lambda x \ln[(^{53}Mn/^{55}Mn)_0/(^{53}Mn/^{55}Mn)_{REF}]$ 

Avec  $\lambda$  = 1,87.10<sup>-7</sup> a<sup>-1</sup> (Honda et Imamura, 1971)

Ainsi, dans le cadre des radioactivités éteintes, l'obtention d'un âge absolu nécessite de caler les radiochronomètres courte-période sur des chronomètres longue période (comme l'U-Pb).

En détail, les chronologies <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr et <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg reposent sur les hypothèses que les rapports initiaux <sup>53</sup>Mn/<sup>55</sup>Mn = (6.28 ± 0.66) x 10<sup>-6</sup> (Trinquier et al, 2008a) et <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al = (5.23 ± 0.13) × 10<sup>-5</sup> (e.g. Jacobsen et al. 2008) au moment de la naissance du Système Solaire ( $t_0=t_{CAls}\sim4567$  Ma), représentent l'abondance initiale en <sup>53</sup>Mn et en <sup>26</sup>Al de l'ensemble des corps telluriques du Système Solaire Interne (SSI) localisés entre le Soleil et la ceinture d'astéroïdes.



FIGURE 4. Evolution temporelle des rapports d'abondance relative des radio-isotopes courte période <sup>53</sup>Mn et <sup>26</sup>Al, en lien avec leur décroissance radioactive. L'abondance des isotopes courte période passe sous leur seuil de détection analytique (matérialisé par des pointillés), après 6 à 7 demi-vies (T<sub>1/2</sub>). Si la cosmochronologie courte période présente l'inconvénient d'être une chronométrie relative nécessitant une calibration sur un chronomètre absolu, elle présente aussi l'avantage de posséder une excellente résolution temporelle : 1 Ma pour la chronologie Mn-Cr des 20 premiers millions d'années du Système Solaire (SS), et 10 ka pour la chronologie Al-Mg des 5 premiers millions d'années du SS.

Au début des années 2000, le chronomètre <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg se présente comme un système de datation homogène, en accord avec la datation longue période Pb-Pb, en particulier pour les chondrites ordinaires (FIGURE 5), tandis que le chronomètre <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr (Birck et Allègre 1985; Lugmair et Shukolyukov 1998; Rotaru et al. 1992 ; Trinquier et al. 2008a pour une revue) semble discordant, motivant l'équipe de La Jolla à proposer une hétérogénéité de l'isotope-père <sup>53</sup>Mn et un gradient héliocentrique de son abondance relative pour réconcilier les différents chronomètres (Lugmair et Shukolyukov 1998). Mais la découverte d'une hétérogénéité de l'abondance relative du <sup>54</sup>Cr à l'échelle du Système Solaire Interne (SSI) au cours de ma thèse (Trinquier, 2005), a révélé que le <sup>53</sup>Mn était bel et bien distribué de manière homogène dans le SSI. Tandis qu'au contraire, la découverte d'une anomalie isotopique de l'<sup>235</sup>U dans les CAIs (Brennecka et al. 2010), attribuée à un fractionation isotopique de l'U dépendant de la masse (Connelly et al. 2012), invite à une réévaluation de la chronologie Pb-Pb et de sa concordance avec les chronomètres courtes périodes.



FIGURE 5. Intercalibration des chronomètres <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg et Pb-Pb (Zinner et Göpel, 2002). Les rapports <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al initiaux des CAIs d'Allende et des chondrites ordinaires Ste-Marguerite et Forest Vale sont représentés en fonction de leurs âges relatifs <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg et de leurs âges absolus Pb-Pb. Aux incertitudes près, il existe une concordance entre les chronologies <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg et Pb-Pb dans ces météorites (Zinner et Göpel, 2002). Depuis, l'âge Pb-Pb des CAIs d'Allende (Amelin et al 2002) a été révisé, notamment par la mesure in situ de la composition (variable) de l'U, réduisant leur incertitude (4567.18 ± 0.50 Ma ; Amelin et al 2010) motivant la réévaluation de la concordance de ces chronomètres.

#### Panorama des anomalies isotopiques

Afin de procéder à la validation des chronologies courte période, une réévaluation de l'homogénéité isotopique du SSI s'impose. Il existe une multitude d'origines pour expliquer les écarts isotopiques relativement à une composition de référence, généralement la Terre ou le Soleil (ENCADRE 2).

### ENCADRE 2. Expression et nature des anomalies isotopiques

Formule générique de l'anomalie isotopique d'un échantillon A<sub>ij</sub>, exprimée en variation relative à une référence :

$$Aij = \left(\frac{Rij \ \acute{e} chantillon}{Rij \ \acute{e} f \ \acute{e} rence} - 1\right) \times k$$

où R<sub>ij</sub> est le rapport entre deux isotopes (i,j) d'un élément et le facteur k (k= 100, 1000, 10 000, 1 000 000) exprime les variations relatives en %, millièmes (unité ‰ et notation  $\delta$ ), dix-millièmes (notation  $\varepsilon$ ), parts pour million (unité ppm, notation  $\mu$ ), respectivement.



Anomalie isotopique de <sup>50</sup>Ti /<sup>48</sup>Ti dans les CAIs d'Allende, exprimée dans la notation  $\varepsilon^{50}$ Ti/<sup>48</sup>Ti (Birck 2004). Le <sup>50</sup>Ti présente des excès d'abondance relative aux autres isotopes du Ti. Les carrés blancs figurent les isotopes de référence (stables, non radiogéniques) et considérés invariants. Nous verrons au chapitre 2, qu'en réalité, le <sup>46</sup>Ti varie dans le Système Solaire Interne (SSI).

#### Origines :

(i) la désintégration radioactive, à la base de la radiochronométrie (CHAPITRES 1, 3-5).

(ii) les réactions de spallation par le rayonnement cosmique, solaire ou galactique (CHAPITRE 1)

(iii) localement, un mélange incomplet des composants présolaires constituant la composition solaire moyenne, qu'ils soient hérités des synthèses stellaires et préservés sous forme de phases minérales présolaires, ou de l'intense irradiation de la matière de la nébuleuse solaire par le jeune soleil dans sa phase TTauri. Il s'agit d'anomalies nucléosynthétiques (e.g. Lee, 1988; Rotaru et al. 1992) (CHAPITRES 1-3).

(iv) les fractionnements chimiques dépendants de la masse, naturels (e.g. par fusion, cristallisation, ou volatilisation, spéciation, adsorption, dissolution) (e.g. Clayton et al., 1973) et/ou instrumentaux (CHAPITRES 2-7).

(v) les fractionnements chimiques indépendants de la masse, induits par des différences dans la structure nucléaire (i.e. les effets de symétrie, de blindage, de volume, de spin, de décalage en champ nucléaire, de décalage isotopique, les effets d'isotope magnétique (Buchachenko 1995; Bigeleisen 1996; Thiemens, 1999; Lyons et Young, 2003; Yurimoto et Kuramoto, 2002; Cornet 2021 pour une compilation).

(vi) les fractionnements indépendants de la masse, induits par des processus thermo-physicochimiques, tel celui que nous invoquons dans le chapitre 2 de ce mémoire, ou encore l'effet de recul alpha associé à la désintégration radioactive des séries de l'U (CHAPITRE 7)

Les effets isotopiques dus au fractionnement isotopique naturel et instrumental sont généralement annulés par la correction du fractionnement de masse instrumental, laissant seules visibles les anomalies isotopiques indépendantes de la masse. Mais dans certains cas, il subsiste des fractionnements de masse du second ordre, dont nous verrons des illustrations dans ce mémoire (CHAPITRE 4).

#### Anomalies isotopiques d'origine nucléosynthétique stellaire

La vie d'une étoile est rythmée par une succession d'états d'équilibre entre la contraction gravitationnelle et l'expansion, soutenue par l'énergie libérée par la combustion nucléaire, développant la pression nécessaire à sa stabilisation. Des éléments de plus en plus lourds sont produits successivement pour servir à leur tour de combustible, jusqu'à la synthèse du silicium (FIGURE 6). A ce stade, le combustible nucléaire s'épuisant, l'effondrement gravitationnel n'est plus compensé par la combustion nucléaire. La température est si élevée qu'un équilibre s'instaure entre fusion et photodésintégration. Les étoiles suffisamment massives s'effondrent puis explosent sous forme de supernovae (que nous noterons Sn), soumises à des densités et des températures très élevées en leur coeur, siège de la synthèse nucléaire des éléments les plus lourds (par capture

neutroniques rapide (r), capture protonique (p) et photodésintégration) dans les supernovae de type II, Ib, Ic. Des supernovae de type Ia peuvent apparaître dans des systèmes binaires d'étoiles, lorsque l'une des étoiles au stade de naine blanche, accrète gravitationnellement le matériel de sa partenaire jusqu'à atteindre une masse critique, au-delà de laquelle elle s'effondrera sur elle-même, donnant naissance soit à une Snla (la naine blanche explosant entièrement) soit à une nova (seule la couche riche en H explosant). Dans les étoiles très massives de type Wolf-Rayet (>60 M<sub>solaires</sub>), des vents stellaires intenses éjectent les 4/5 de l'étoile. A la fin de la combustion de l'H, les étoiles de masse inférieure à 8 M<sub>solaires</sub> subissent une évolution instable avec des phases violentes (flashes d'He) et un stade AGB, de capture neutronique lente (s) (FIGURE 7).

Les figures suivantes (6-8) résument les processus de nucléosynthèse, conduisant à la surabondance des éléments du pic du fer, ou groupe du fer, et à la synthèse particulière de ses isotopes riches en neutrons.



FIGURE 6. Abondance cosmique des nucléides en fonction de leur numéro atomique et de leur nucléosynthèse, figurée par un chiffre romain (d'après Suess et Urey, 1956). L'abondance des nucléides est fonction de la probabilité de leur synthèse et de leur

stabilité nucléaire, les éléments légers (H,He,O) dominant. A noter que les métaux du groupe du fer, voisins de la masse du <sup>56</sup>Fe, le nucléide le plus stable, forment le pic du fer, ou groupe du fer.

I- L'explosion initiale du Big Bang conduit à la nucléosynthèse primordiale des nucléides les plus légers (H, He, <sup>7</sup>Li), à partir de protons et de neutrons.

II- Les étoiles de la séquence principale (FIGURE 7) sont le siège de la fusion d'H en He.

III- Les géantes rouges de la branche asymptotique des étoiles géantes (AGB) (FIGURE 7), transforment l'He du noyau en O<sup>16</sup> et en C<sup>12</sup>.

IV- Dans le cœur de l'étoile, se succèdent les fusions du C et de l'O en Ne, Na, Mg, Al, Si, tandis que les réactions de fusion antérieures se poursuivent dans les enveloppes circumstellaires.

V- Peu avant l'explosion de l'étoile (Sn), la combustion du Mg et du Si aboutisssent au pic du fer et la capture neutronique complète la synthèse des métaux.

VI- Au-delà du pic du fer, les éléments sont synthétisés par capture neutronique rapide (r) et lente (s), lors de la phase Sn ou lors d'épisodes AGB.
VII- La synthèse des éléments Li-Be-B, thermiquement instables, est complétée par le rayonnement cosmique galactique basse température dans le milieu interstellaire (ISM).

#### Diagramme Hertzsprung-Russell



CLASSE SPECTRALE (couleur= Teff)

FIGURE 7. Evolutions stellaires vues dans un diagramme température (classe spectrale) luminosité, dit de Hertzsprung-Russell (Hertzsprung (1911), Russell (1914), adapté par Trinquier, 2005). La composition, la température et la luminosité d'une étoile évoluent au rythme de la succession d'états d'équilibre entre la force de contraction gravitationnelle et la force générée par la combustion nucléaire, dissipée sous forme de rayonnement et de neutrinos. Les étoiles passent le plus clair de leur existence à brûler de l'H (séquence principale), jusqu'à épuisement de ce combustible. Une étoile de masse < 8 M<sub>soleil</sub> (trait plein) entre en expansion selon la trajectoire RGB (branche des géantes rouges) pour devenir une géante rouge, sa surface se refroidissant. Lorsque la combustion de l'He est initiée dans le noyau (flash de l'He), l'étoile retourne à la séquence principale, jusqu'à épuisement de l'He dans le noyau, et se refroidit à nouveau, rejoignant la RGB, puis la branche asymptotique des géantes rouges (AGB) où combustions d'H et d'He alternent en deux enveloppes. C'est en phase AGB que se produit la

capture neutronique lente (s). Enfin, la température de surface croissant, des vents stellaires soufflent les enveloppes circumstellaires, donnant naissance à une nébuleuse planétaire. La combustion nucléaire prend fin, l'étoile refroidit, son noyau devient une naine blanche, pouvant, dans un système binaire, générer une Snla (FIGURE 8). Une étoile massive, de masse > 8 M<sub>soleil</sub>, (pointillés) n'étant pas soutenue par la dégénérescence électronique, voit son cœur tendre vers des températures de plus en plus élevées, menant à la combustion d'éléments de plus en plus lourds, en enveloppes concentriques, jusqu'à produire un noyau de fer. L'effondrement de ce dernier libère une énergie considérable, dont une infime fraction suffit à l'explosion de l'étoile en supernova (Woosley et al., 2002) et dont l'onde de choc éjecte le matériel stellaire et génère des réactions nucléaires de combustion explosive caractérisée par des captures neutroniques rapides (r), des captures protoniques (p) et des photodésintégrations, à l'origine des éléments plus lourds que le fer.



Bas : Vue d'artiste d'une naine blanche accrétant la matière d'une géante rouge pour devenir une Snla-MCh (Crédit image : NASA/CXC/M.Weiss)

Le groupe du fer est synthétisé lors des derniers stades d'évolution et d'explosion stellaires. Les supernovae SnII (Ib,Ic) sont le siège de la synthèse des isotopes les plus légers de ce groupe, tandis que les isotopes riches en neutrons (Ca<sup>48</sup>, Ti<sup>50</sup>, Cr<sup>54</sup>, Fe<sup>58</sup>, Ni<sup>62,64</sup>, Zn<sup>66</sup>) se singularisent par leur nucléosynthèse dans des étoiles rares (FIGURES 8-9). Les étoiles dans leur stade AGB (processus s) et, surtout, les supernovae la, à la masse critique de Chandrasekhar (SnIa-MCh, ou naines blanches associées à des géantes rouges, 1.4 M<sub>soleil</sub>), siège d'un Equilibre Nucléaire Statistique (NSE ou « e-

process »), riche en neutrons, seraient leus sites de production privilégiés (Hartmann et al., 1985 ; Meyer 1994 ; Woosley et al., 2002 ; Clayton, 2003 ; Lugaro et al. 2004).

#### Contribution des différents sièges de nucléosynthèse stellaire aux éléments Cr et Ti

Les isotopes riches en neutrons, sont des traceurs des sources stellaires de la matière solaire.





Cas particulier des nucléosynthèses stellaires des paires de radiochronomètres <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg et <sup>182</sup>Hf - <sup>182</sup>W

• Synthèse des isotopes du Mg et de l'<sup>26</sup>Al

Les isotopes du Mg sont essentiellement synthétisés par la combustion hydrostatique du C et du Ne ou la combustion de l'He danx les étoiles massives (Woosley et Weaver, 1995 pour une revue). Une contribution radiogénique au <sup>26</sup>Mg provient de la décroissance d'<sup>26</sup>Al, d'origine nucléosynthétique

stellaire présolaire, lors de la combustion hydrostatique par réaction de capture de protons sur le <sup>25</sup>Mg, celle-ci pouvant survenir dans les étoiles massives (1) lors de la combustion de l'H dans le noyau, (2) dans l'enveloppe C/Ne, par combustion hydrostatique ou explosive (3) dans l'enveloppe O/Ne par combustion explosive, ou (4) dans l'enveloppe de combustion de l'H, à la base de l'enveloppe convective d'étoiles dans leur stade AGB (FIGURES 7, 10, Diehl et al. 2021, pour une revue).

Il est à noter que les étoiles massives qui synthétisent l'<sup>26</sup>Al co-produiraient des excès en <sup>54</sup>Cr (The et al. 2007), de sorte qu'un certain couplage de leurs abondances relatives n'est pas exclu, suite à des incorporations variables de débris d'un épisode stellaire proche dans le Système Solaire en formation ou bien, à la contamination du nuage moléculaire protosolaire par des générations d'étoiles massives.





FIGURE 10. Nucléoynthèse de l'<sup>26</sup>Al. <sup>26</sup>Al est synthétisé lors de combustions hydrostatiques et explosives dans les étoiles massives, avant la phase d'effondrement du noyau des supernovae, ou dans des étoiles AGB. Il peut être émis par des vents stellaires d'étoiles Wolf-Rayet (Diehl et al 2021, pour une revue). Gauche : Etoile Wolf-Rayet (Crédit photo : Hubble Legacy Archive (NASA, ESA; Processing & License: Judy Schmidt.). Droite : la nébuleuse du crabe, reliquat d'une explosion de supernova d'étoile massive (Crédit photo : NASA, ESA, J. Hester and A. Loll, Arizona State University).

• Synthèse des isotopes du W et de l'<sup>182</sup>Hf

Le Tungstène est pourvu de 5 isotopes stables : <sup>182W,183W,184,186</sup>W sont synthétisés par les processus s et r de capture neutronique, tandis que <sup>180</sup>W est un produit du processus p (p-process) dans Les SnII (Ia) (FIGURE 7). La contribution radiogénique du <sup>182</sup>W provient de la désintégration du <sup>182</sup>Hf qui serait synthétisé à la fois par capture neutronique lente (s) dans les AGBs et rapide (r) (FIGURE 7) (Trueman et al. 2022, pour une revue).

#### Préservation des anomalies nucléosynthétiques et leurs contraintes sur l'Evolution Chimique Galactique (GCE) et la radio-chronologie

Le milieu interstellaire présolaire (ISM) s'est nourri pendant ~10 Ga de la matière synthétisée et recyclée par les générations successives d'étoiles et éjectée lors de leur destruction par des Sn ou des vents stellaires, s'enrichissant ainsi progressivement en éléments lourds.

Du fait de leur désintégration rapide, les parents des cosmo-chronologies courtes périodes permettent, non seulement, de placer des contraintes temporelles sur la formation et l'évolution

précoce du disque protoplanétaire, mais aussi de déduire l'environnement astrophysique dans lequel notre soleil s'est formé.



FIGURE 11. Evolution Chimique Galactique (GCE) dans le milieu interstellaire présolaire (ISM) et origine des radionucléides éteints et des isotopes riches en neutrons du groupe du fer, représentés ici par le Cr<sup>54</sup> (Adapté de Wasserburg et al. (2006) par Trinquier, 2005). Selon certains auteurs, la présence de certaines radioactivités courte-période (<sup>26</sup>Al) est en faveur de leur injection tardive dans le disque porotoplanétaire. La présence d'anomalies isotopiques en isotopes riches en neutrons du groupe du fer dans les CAIs témoigne des origine(s) stellaire(s) multiples de la matière solaire et signifie que ces isotopes ont été isolés dans des poussières présolaires et préservés malgré les cycles successifs de formation et d'explosion stellaires dans les nuages moléculaires galactiques de l'ISM, avant l'effondrement du nuage moléculaire solaire et l'incorporation de la matière présolaire dans son protodisque planétaire.

Par ailleurs, les anomalies nucléosynthétiques apportent également des contraintes sur l'évolution galactique, puis sur les injections de matière interstellaire dans le disque protoplanétaire. Comprendre le taux d'hétérogénéité isotopique est essentiel pour contraindre l'environnement astrophysique dans lequel s'est formé le Système Solaire et proposer des modèles dynamiques de formation planétaire, qui s'appuient sur un mélange chimique plus ou moins efficace de la matière présolaire (et solaire) dans le disque d'accrétion.

L'existence d'anomalies nucléosynthétiques dans le groupe du fer peut remettre en question le postulat de l'homogénéité des radio-chronomètres dans le Système Solaire Interne (SSI).

Il n'existe pas de contrainte temporelle quant à la production du <sup>53</sup>Mn et du <sup>182</sup>Hf dans l'ISM, leurs abondances solaires étant compatibles avec la préservation de la matière synthétisée par les générations successives d'étoiles, au cours de l'évolution chimique galactique (GCE) (Wasserburg et al., 2006 ; Trueman et al 2022) (FIGURE 11).

En revanche, dans le cas de l'<sup>26</sup>Al, de très courte période de désintégration, une incorportation tardive dans le nuage moléculaire protosolaire juste avant ou pendant son effondrement a été invoquée pour expliquer son rapport canonique (<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al = ( $5.23 \pm 0.13$ ) × 10<sup>-5</sup> ; Jacobsen et al. 2008) dans les CAIs d'Allende, il y a 4.567 Ga (FIGURE 11 ; Wasserburg et al. 2006 pour une revue). S'il est confirmé, un tel apport tardif aurait des implications majeures pour la dynamique de la formation du protodisque planétaire et pour sa préservation.

De plus, si l'accrétion planétaire survint rapidement, la désintégration de l'<sup>26</sup>Al incorporé dans des proportions canoniques ( $\sim 5 \times 10^{-5}$ ) aurait fourni suffisamment de chaleur pour être responsable de la fusion et de la différenciation ignée des planétésimaux. La connaissance de son abondance relative intiale conditionne l'évolution thermique des corps accrétés.

Enfin, une injection tardive laisserait peu de temps pour l'homogénéisation de l'<sup>26</sup>Al dans le système solaire interne.

Pour ces raisons et parce que la concordance des chronomètre Pb-Pb et <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg est remise en question, l'homogénéité isotopique de <sup>26</sup>Al doit être vérifiée.

Généralisation des anomalies isotopiques nucléosynthétiques des isotopes riches en neutrons du groupe du fer à l'ensemble du Système Solaire Interne (SSI)

Inclusions réfractaires – CAIs

L'hétérogénéité des isotopes stables (non radiogéniques, non radioactifs) et riches en neutrons du groupe du fer, a été observée dès les années 80 dans les CAIs, contemporaines de la naissance du système solaire (il y a 4.567 Ga) (FIGURE 12)



FIGURE 12. Mise en évidence, dans les années 80, d'anomalies isotopiques dans les inclusions réfractaires riches en Ca et en Al (CAIs) de la chondrite carbonée (CC) Allende, sous la forme d'excès corrélés des isotopes riches en neutrons du groupe du fer (<sup>48</sup>Ca, <sup>50</sup>Ti, <sup>54</sup>Cr et <sup>64</sup>Ni). (Birck 2004 pour une revue). Les variations sont exprimées dans la notation ε par rapport à la composition de la Terre (ENCADRE 2), après correction du fractionnement de masse, par normalisation à deux isotopes considérés invariants et signalés par des carrés blancs. Ces variations, qui datent de la naissance du Système Solaire, il y a 4.567 Ga, sont interprétées comme des anomalies nucléosynthétiques, témoins des générations d'étoiles qui ont ensemencé le milieu interstellaire (ISM) avant que l'effondrememnt du nuage moléculaire protosolaire ne conduise à la formation du Système Solaire. Les isotopes riches en neutrons du groupe du fer seraient ainsi générés dans les mêmes environnements stellaires.

Page 17 | 121

#### Chondrites carbonées (CCs)

Dès les années 1990, différents laboratoires ont observé une variation de la signature en <sup>54</sup>Cr des CCs et de leurs phases minérales (Rotaru et al. 1992; Podosek et al. 1997; Shukolyukov & Lugmair 2001 ; Birck 2004 pour une revue ; Trinquier et al. 2007) et peut-être de quelques grains présolaires (Zinner et al. 2005), interprétée comme un témoignage de l'incomplète homogénéisation de la matière de l'ISM, issue d'une variété de synthèses stellaires, dans le disque protoplanétaire solaire. Cependant, la précision de l'analyse du Cr s'élevait à 70 ppm pour le <sup>54</sup>Cr et 20 ppm pour le <sup>53</sup>Cr (Rotaru et al., 1992) et une précision de l'ordre de quelques dizaines de ppm (ca 30 ppm) n'était obtenue qu'en moyennant un grand nombre d'analyses (Lugmair and Shukolyukov, 1998) avec le risque de masquer un biais analytique systématique lors de la chimie de séparation et/ou lors de l'analyse spectrométrique, qui s'est par la suite avéré s'élever à près de 70 ppm pour le <sup>54</sup>Cr.

#### Découverte d'une hétérogénéité du <sup>54</sup>Cr étendue à l'ensemble du SSI

Au début des années 2000, profitant des dernières avancées technologiques en spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) et en développant une stratégie analytique innovante combinée à des contrôles rigoureux des sources potentielles de dérives et de fractionnements instrumentaux (en lien avec le système de détection et les potentielles aberrations optiques) et de fractionnements de masse à l'équilibre en chromatographie ionique de séparation élémentaire (Trinquier 2005 ; Trinquier et al. 2008b), nous avons pu résoudre des variations isotopiques de 6 ppm/uma (unité de masse atomique, 2  $\sigma$ ) pour le Cr, améliorant ainsi la précision et la justesse d'un ordre de grandeur par rapport à la littérature. La précision interne et la répétabilité atteignirent ainsi la limite théorique de la statistique de comptage (bruit de Poisson).

Notre protocole de haute précision nous a ainsi permis de vérifier l'homogénéité initiale des isotopes <sup>50,52,53</sup>Cr à 10 ppm près (Trinquier et al 2008b) et de révéler la variabilité isotopique du <sup>54</sup>Cr dans le SSI. La signature unique des corps planétaires en <sup>54</sup>Cr en fait un traceur isotopique des corps planétaires du Système Solaire comme l'isotopie de l'O. La FIGURE 13 démontre la coexistence de plusieurs réservoirs d'accrétion dans le disque protoplanétaire (Trinquier et al. 2007).

La classification des familles de météorites en <sup>54</sup>Cr et l'observation qu'aucune météorite connue n'est de composition terrestre, à la fois pour le <sup>53</sup>Cr et le <sup>54</sup>Cr (Trinquier et al 2008b), permettent d'établir des affinités isotopiques et des liens co-génétiques entre corps planétaires et de constituer un catalogue des groupes de météorites auquel comparer les signatures des sédiments terrestres, confirmant ainsi la présence de matériel extraterrestre dans la péninsule du Yucatan au moment de la limite Crétacé-Paléogène. La nature du bolide qui a impacté la Terre se précise : il s'agit d'un astéroïde de type CM2 dont la contribution massique s'élève à 6- 19% (FIGURE 14 ; Trinquier et al. 2006), confortant les conclusions de l'analyse élémentaire de l'abondance des sidérophiles, et, plus particulièrement, de l'Ir (Alvarez et al. 1980 ; Smit et Hertogen. 1980).

La Terre a une signature isotopique unique dans le SSI. Aucun des objets telluriques connus n'a, simultanément, la même signature en <sup>53</sup>Cr et en <sup>54</sup>Cr. Par conséquent, le matériau précurseur de la Terre a totalement été incorporé dans celle-ci, ou n'a pas encore été échantillonné, ou bien, encore, la Terre résulte du mélange de corps parents différenciés et de corps parents primitifs. Utiliser les seules chondrites comme analogues de la composition du manteau terrestre s'avère donc incorrect. A ce stade, l'hétérogénéité en <sup>54</sup>Cr du SSI semblait invalider l'hypothèse d'une homogénéisation rapide et totale de la matière présolaire hétérogène dans le disque d'accrétion, avant la formation planétaire.



FIGURE 13. Classification isotopique en <sup>54</sup>Cr des groupes de météorites et des planètes telluriques du Système Solaire Interne (SSI) (Trinquier et al. 2007). Haut : chaque groupe de météorites et chaque planète tellurique sont caractérisés par leur signature isotopique propre en <sup>54</sup>Cr. Tandis que les météorites différenciées (suite des achondrites basaltiques, météorites de fer, météorites martiennes) et les chondrites ordinaires sont appauvries en <sup>54</sup>Cr par rapport à la Terre et aux chondrites (et achondrites) à enstatite, les chondrites carbonées (CCs) présentent des excès en <sup>54</sup>Cr. Note - Les bandes grisées correspondent aux incertitudes sur les moyennes des classes de météorites ( $2\sigma$ ). Bas : <sup>54</sup>Cr vs.  $\Delta$ <sup>'17</sup>O (coordonnée  $\delta$ <sup>17</sup>O de l'intercept entre une droite de fractionnement de pente 0.52 ( $\Delta$ <sup>17</sup>O =  $\delta$ <sup>17</sup>O – 0.52  $\delta$ <sup>18</sup>O) passant par la météorite considérée et la droite définie par les minéraux anhydres des CCs (CCAM) de pente 1 dans un diagramme isotopique de l'oxygène et censée représenter la composition originelle de l'O avant tout fractionnement de masse). Une corrélation se profile dans les CCs (ligne pointillée) qui associe une augmentation de l'abondance en <sup>54</sup>Cr à un oxygène plus lourd et une tendance à la baisse du degré de métamorphisme. Notes - Composition de l'oxygène (d'après Clayton (2003) pour une compilation). ED, Mes, et Pal pour eucrites-diogénites, mésosiderites, et pallasites.





FIGURE 14. ε<sup>54</sup>Cr - Traceur d'impact. Haut. Détermination isotopique de l'impacteur de la limité Crétacé-Paléogène K-Pg (antérieurement dénommée limite K-T) (Trinquier et al. 2006). Les séquences sédimentaires marines de Caravaca (Espagne) et de Stevns Klint (Danemark) et la

formation continentale de Raton Basin (Etats-Unis) définissent une droite de mélange entre la composition de la Terre (mesurée 20-25 cm audessus de la couche d'impact à Caravaca) et celle d'une météorite primitive de type chondrite carbonée CM2 (photo). La modélisation en pointillés concorde avec les données expérimentales, à l'intérieur de l'enveloppe d'incertitude de ces dernières (en grisé). Les données sont cohérentes avec la formation d'un plume d'impact riche en vapeur (mélange de l'impacteur et des éjectats terrestres) et d'un transport stratosphérique, puis océanique, des débris d'impacts retombant dans les océans et distribuant la matière extraterrestre sur le globe par la circulation océanique avant de précipiter dans des argiles marines (Tringuier et al. 2006). Bas. Vue d'artiste de l'impacteur de la limité Crétacé-Paléogène K-Pg (Crédit image : NASA Don Davis)

La découverte d'une hétérogénéité isotopique primordiale en <sup>54</sup>Cr a aussi eu des implications capitales pour l'utilisation des systématiques courte période comme cosmo-chronomètres de la formation planétaire, comme la chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr.

#### Révision de la chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr du SSI

La paire <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr permet théoriquement de dater le magmatisme, la différenciation manteau-croûte (le Cr est compatible, tandis que le Mn est incompatible), l'altération, le métamorphisme, et la volatilité (le Mn est modérémént volatil, le Cr modérément réfractaire). L'existence d'une hétérogénité en <sup>54</sup>Cr dans le SSI, étant à l'origine d'un biais analytique propagé dans la correction du fractionnement de masse instrumental (Lugmair et Shukolyukov, 1998), a nécessité de réviser la chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr de la formation planétaire.

# ■ Cosmochronométrie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr de la formation et de la différenciation planétaires au cours des 1<sup>ers</sup> millions d'années du Système Solaire

Nous avons confirmé la concordance des âges <sup>53</sup>Mn/<sup>53</sup>Cr et Pb-Pb du métamorphisme de la chondrite ordinaire (H4) Ste.Marguerite, à 1 Ma près (FIGURE 15). Puis nous avons réévalué le rapport <sup>53</sup>Mn/<sup>55</sup>Mn à la fin du métamorphisme de Ste.Marguerite pour ancrer notre datation <sup>53</sup>Mn/<sup>53</sup>Cr sur cet événement. Ce nouvel initial constitue une révision de l'étude de Polnau and Lugmair (2001), probablement biaisée par la non prise en compte de l'hétérogénité isotopique en <sup>54</sup>Cr des phases minérales de Ste.Marguerite.



FIGURE 15. Révision de la chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr et son ancrage sur l'âge absolu du métamorphisme de la météorite Ste.Marguerite (chondrite ordinaire H4) (Trinquier et al. 2008a). La corrélation  $\varepsilon^{53}$ Cr vs. <sup>55</sup>Mn/<sup>52</sup>Cr est interprétée comme une isochrone dont la pente donne le rapport <sup>53</sup>Mn/<sup>55</sup>Mn au moment de la fin de la diffusion du Cr lors du métamorphisme rétrograde de Ste.Marguerite. Son existence valide les hypothèses qui sous-tendent la datation :

l'homogénéité isotopique initiale et l'évolution en système clos.

Par ailleurs, différentes observations et calculs résumés dans Trinquier et al (2008a) étayent (1) le caractère co-génétique des phosphates et de la chromite; (2) un équilibre élémentaire entre la chromite, le pyroxène et l'olivine, vers 1000 K; (3) la synchronicité de la fin de la diffusion du Cr dans les phases silicatées et de la fin de la diffusion du Pb dans les phosphates (à l'incertitude de la datation <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr de 1 Ma près) et concourrent à valider l'utilisation de l'âge Pb-Pb des phosphates de Ste.Marguerite (4562.7 ± 0.6 Ma, Göpel et al. 1994) comme pivot de la datation <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr.

L'on en déduit la composition initiale du Système Solaire Interne (SSI) :  ${}^{53}$ Mn / ${}^{55}$ Mn = (6.38 ± 1.21) x 10<sup>-6</sup>, en accord avec la valeur plus précise de (6.28 ± 0.66) x 10<sup>-6</sup> que nous avons obtenue dans la chondrite primitive C1 Orgueil (Trinquier et al, 2008a).

Note - Une correction de la contribution en <sup>53</sup>Cr par spallation (irradiation cosmique, solaire ou galactique) est indiquée par le symbole étoilé.

La distribution homogène du <sup>53</sup>Mn dans le système solaire interne (<sup>53</sup>Mn/<sup>55</sup>Mn initial ~ 6x10<sup>-6</sup>) permet d'exploiter la systématique <sup>53</sup>Mn–<sup>53</sup>Cr pour proposer une chronologie de la formation planétaire, de l'accrétion et de la différenciation des objets du SSI, indépendamment de leur distance héliocentrique, au cours des 1<sup>ers</sup> Ma du SSI.

# ■ Cosmochronométrie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr des processus thermiques et de la volatilité de la matière primordiale dans le Disque ProtoPlanétaire (FIGURE 16)

La systématique <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr des chondrites, des planétésimaux et des corps planétaires telluriques (corps parent des eucrites, probablement Vesta, Mars et la Terre) alliée à des considérations thermodynamiques (Palme et O'Neill, 2014, pour une revue) attestent d'un fractionnement volatil Mn/Cr précoce dans le Disque ProtoPlanétaire (PPD), marqué par l'isolement du matériel précurseur de la matrice, des chondres et de tous les corps planétaires et de tous les astéroïdes primitifs du SSI au cours des 2 Ma qui suivent la formation des CAIs (FIGURE 16). Plus de 99% du budget isotopique du Cr dans les chondrites est contenu dans un mélange de matrice et de chondres en porportions variables. Le fait que toutes les chondrites définissent une corrélation <sup>55</sup>Mn/<sup>52</sup>Cr– $\epsilon$ <sup>53</sup>Cr, quelle que soit leur proportion relative de chondres et de matrice, suggère que les réservoirs des chondres et de la matrice étaient à l'équilibre isotopique, en cohérence avec une formation dans un réservoir commun ou par recyclage de la matrice par les chondres, et en adéquation avec les modèles où chondres et matrice, complémentaires, se forment à partir d'un même réservoir (Palme et al. 2015). De là, la

conclusion que le fractionnement Mn/Cr enregistré par les corps telluriques et les astéroïdes du SSI, et leurs composants, date la formation des phases précurseurs des chondrites et des objets différenciés et que l'homogénéité isotopique du <sup>53</sup>Cr et du <sup>53</sup>Mn a été acquise très tôt dans l'histoire du système solaire, dès les 2 premiers Ma qui suivent la formation des CAIs. Tous les objets du SSI se seraient formés à partir d'un réservoir homogène et commun pour le <sup>53</sup>Cr et le <sup>53</sup>Mn.



FIGURE 16. Chronologie de la volatilité de la matière primordiale dans le disque protoplanétaire dans les 2 premiers Ma du Système Solaire (Adapté de Trinquier et al. 2008a). Les covariations en 55Mn/52Cr et  $\epsilon$ <sup>53</sup>Cr des corps telluriques du Système Solaire Interne (SSI) définissent une isochrone dont la pente donne une abondance relative  ${}^{53}$ Mn/ ${}^{55}$ Mn de (6.53 ± 1.93) x 10<sup>-6</sup>, qui est confondue avec l'initial du SSI il y a 4567 Ma, soit : (6.28 ± 0.66) x 10<sup>-6</sup>, dont notre calcul le plus précis est déduit de la systématique <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr dans la CI Orgueil qui représente la composition chimique moyenne du système solaire pour la plupart des éléments non volatils (Suess et Urey, 1956). Globalement, ces données concordantes confortent l'homogénéité initiale du <sup>53</sup>Mn dans le SSI. La corrélation entre les chondrites (cercles et diamants noirs) et les corps planétaires différenciés (Terre + EPB+ Mars) (carrés noirs), représente l'épisode du dernier équilibre isotopique du Mn et du Cr dans le disque protoplanétaire, que nous interprétons comme le fractionnement volatil précoce du rapport Mn/Cr associé à la perte préférentielle des éléments modérément volatils (Palme et O'Neill, 2014). A noter que l'initial  $\varepsilon^{53}$ Cr du SSI ainsi obtenu est compatible avec la composition de la chromite de la météorite de fer St-Aubin (carré gris). Ainsi, les corps terrestres, les planétésimaux différenciés et les chondrites tireraient leur origine du même matériel précurseur isolé du disque protoplanétaire et cessant tout équilibre Mn/Cr au cours des deux 1ers Ma du SS (et en partie contemporain de la formation des CAIs), suite à une période de volatilité marquée par le fractionnement volatil Mn/Cr. Notes - La dispersion des points de mesure pour l'ensemble des chondrites « OC+CC+EC » (encadré) pourrait résulter d'un sous-échantillonnage des météorites considérées, hétérogènes à l'échelle des prélèvements de l'ordre de la dizaine de milligrammes, qui induirait des biais isotopiques par rapport à la composition moyenne des météorites et donc de leurs corps parents. Ainsi, lorsque les météorites sont moyennées par groupes, l'hétérogénéité d'échantillonnage des rapports Mn/Cr (cercles noirs), serait lissée, induisant un meilleur alignement avec les compositions des corps basaltiques différenciés (carrés noirs). Les valeurs élevées des chondrites CR-CK-CM (étoiles de l'encadré) pourraient, quant à elles, être le fruit d'une dissolution incomplète des minéraux les plus réfractaires, dont on sait qu'ils sont caractérisés par un déficit en 53Cr.

## ■ Cosmochronométrie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr du magmatisme du corps parent des eucrites et des diogénites (Vesta)

La différenciation du corps parent des eucrites et des diogénites (EPB, probablement l'astéroïde Vesta), très précoce, est survenue il y a 4564.9  $\pm$  1.1 Ma (FIGURE 17), en accord avec Lugmair et Shukolyukov (1998), soit 2.3  $\pm$  1.3 Ma après la naissance du Système Solaire (âge Pb-Pb des CAIs) et environ 2 Ma après l'isolement dans le PPD des phases précurseurs, appauvries en <sup>54</sup>Cr, de la CI1 Orgueil.



FIGURE 17. Chronologie Mn-Cr du magmatisme du corps parent des eucrites et des diogénites (EPB, probablement l'astéroïde Vesta) (Trinquier et al. 2008a). La corrélation entre  $\epsilon^{53}$ Cr et  $^{55}$ Mn/ $^{52}$ Cr dans les roches totales des eucrites et des diogénites est une isochrone dont la pente représente l'abondance relative <sup>53</sup>Mn/<sup>55</sup>Mn au moment de la différenciation de EPB à 4564.9 ± 1.1 Ma, par ancrage sur l'âge Pb-Pb du métamorphisme de Ste.Marguerite (FIGURE 15). Note - la valeur initiale  $\epsilon^{53}$ Cr = -0.12 ± 0.05 a été révisée par rapport à celle de Lugmair et Shukolyukov (1998) suite à la découverte d'un déficit en  $\epsilon^{54}$ Cr (~ -0.7) dans ce matériel basaltique (Trinquier et al., 2007).



FIGURE 18. Evolution isotopique temporelle du  $\varepsilon^{53}$ Cr dans le Système Solaire Interne (SSI), déduite de diagrammes isochrones (Trinquier et al, 2008a). Tous les corps différenciés (telluriques) et primitifs (chondrites) sont compatibles avec des évolutions temporelles depuis un réservoir homogène, vis-à-vis du <sup>53</sup>Mn et du <sup>53</sup>Cr. Les abondances actuelles en  $\varepsilon^{53}$ Cr dans les chondrites et les corps planétaires telluriques (Terre, EPB et Mars) sont compatibles avec un (ou des) fractionnement(s) volatil(s) primordial(-iaux) du Mn/Cr dans la nébuleuse protoplanétaire et l'accrétion des corps parents différenciés et primitifs dès les 1<sup>ers</sup> 4.5 Ma du SSI.

Trois jalons marquants de la chronologie révisée <sup>53</sup>Mn/<sup>53</sup>Cr des 1<sup>ers</sup> Ma du PPD sont repris dans la FIGURE 18, à savoir : une période de fractionnement volatil Mn/Cr, au moins en partie synchrone de la formation du SS, à l'incertitude près (± 2) Ma, puis les débuts de la différenciation planétaire (+2 Ma), suivis du métamorphisme chondritique de Ste.Marguerite (+4.5 Ma). L'accrétion des corps parents des chondrites ordinaires (CO) et des CC, moins bien contrainte, surviendrait au cours des premiers 4.5 Ma du SS.

#### CONCLUSIONS

La réévaluation de la cosmochimie des isotopes du Cr dans les corps telluriques, les météorites et leurs composants (Trinquier 2005) a donné lieu à une révision de la systématique <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr, invalidant le postulat initial d'un gradient héliocentrique du <sup>53</sup>Mn dans le Système Solaire Interne (SSI), lui substituant une hétérogénéité en <sup>54</sup>Cr à l'échelle du SSI, permettant d'exploiter la systématique <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr comme chronomètre du SSI (Trinquier et al, 2007, 2008a). Afin de réévaluer la chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr du SSI, il a fallu améliorer la précision (erreur interne) et la répétabilité (écartype des analyses répétées) d'un ordre de grandeur, tout en contrôlant la justesse des données à 6 ppm/amu près (Trinquier et al 2008b). Ce travail minutieux et d'une grande précision (nécessitant des analyses de 9 h par échantillon, à raison de 2-3 analyses par échantillon) a eu des conséquences majeures pour la compréhension de la formation du système solaire. Cependant, des questions ont été laissées en supens qui ont motivé mes recherches et développements postérieurs : l'hétérogénéité en <sup>54</sup>Cr étaitelle unique ou était-elle reproductible pour les autres isotopes riches en neutrons du groupe du fer, comme le <sup>50</sup>Ti, dont on pense qu'il est co-synthétisé, et dont on observe déjà des co-variations dans les inclusions CAIs ? S'il est acquis que les excès en <sup>54</sup>Cr témoignent d'une origine stellaire spécifique, quelle est la source de son hétérogénéité dans le SSI ? L'homogénéité en <sup>53</sup>Mn et en <sup>53</sup>Cr du matériel précurseur du SSI étant validée, la discordance des datations <sup>53</sup>Mn/<sup>53</sup>Cr et <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg implique-t-elle l'existence d'une hétérogénéité initiale en <sup>26</sup>Al? Qu'en est-il de la systématique <sup>180</sup>Hf-<sup>180</sup>W? Les chapitres suivants montrent la poursuite du développement de stratégies analytiques, associées, dans les années 2010, à des innovations technologiques associées à des prototypes, pour mieux contraindre les datations Al-Mg, Hf-W, U-Pb, et, dans un autre registre, la détection de l'enrichissement de l'uranium dans le cadre de la non-prolifération des armes nucléaires.

# CHAPITRE 2 – REVISION DES MODELES DE FORMATION PLANETAIRE PAR LA COSMOCHIMIE DES ISOTOPES DU Ti



FIGURE 19. Structure thermo-physico-chimique du disque protoplanétaire d'après le modèle ANDES. (source Akimkin et al. 2013 / adaptation de T.Lombry)



FIGURE 20. Vue d'artiste d'un disque protoplanétaire. Les planètes en formation laissent des lacunes circumstellaires dans leur sillage. (Crédit image : Eso, L. Calçada)

Spécificités des développements analytiques appliqués à l'isotopie du Ti

Optimisation de la chimie de séparation et de la spectrométrie de masse par la mesure des interférences en moyenne résolution ; Véritable test de reproductibilité à long terme par une intercalibration de trois protocoles analytiques sur deux instruments MC-ICPMS, de générations différentes.

Gain en précision d'un facteur 3 à 5

Postulat de départ

Une hétérogénéité isotopique d'origine nucléosynthétique à grande échelle caractérise les solides, astéroïdes et planètes du Système Solaire Interne (SSI), notamment pour le <sup>54</sup>Cr (CHAPITRE 1), qui s'interprète comme le reflet d'une distribution hétérogène de composants présolaires dans le disque protoplanétaire solaire (Trinquier et al. 2007).

Or, parmi les éléments du groupe du fer, on s'attend à des anomalies corrélées entre les isotopes riches en neutrons (CHAPITRE 1). Cependant, aucun autre élément du groupe du fer ne présentait d'anomalies isotopiques identifiables à l'échelle des planétésimaux et des planètes telluriques, jusqu'à notre réévaluation de la cosmochimie du Ti.

■ Des propriétés thermodynamiques complémentaires pour étudier la volatilité dans le Disque ProtoPlanétaire (PPD)



FIGURE 21. Taux de volatilité des éléments dans les chondrites carbonées (CCs) (Adapté de Wasson (1985), Allègre et al. (2001), Trinquier (2005)). Le coefficient de fractionnement volatil K<sub>v</sub> dans les CCs définit l'ordre de volatilité des éléments. Les températures de 50% de condensation de certains éléments sont également reportées. Les éléments Mn, Cr, Ti, Al, Mg, aux propriétés thermodynamiques diverses, permettent de contraindre les processus de fractionnements thermodynamiques et leur chronologie dans le système solaire en formation. La plupart des paires radiochronométriques sont susceptibles de subir un fractionnement volatil (Mn/Cr, U/Pb, Al/Mg, Hf/W).

L'étude combinée des isotopes du Cr, du Ti et du Mn est idéale pour caractériser les mélanges et les processus thermiques de la matière solide primordiale dans le PPD (FIGURES 19-20). Leur synthèse

Page 26 | 121

commune, dans les mêmes environnements stellaires, laisse présager des covariations isotopiques entre le <sup>50</sup>Ti et le <sup>54</sup>Cr, s'ils ont condensé dans des phases solides identiques ou similaires, préservées dans le PPD. L'étude comparée du Cr et du Ti, métaux de transition modérément réfractaire à réfractaire, présentant des propriétés thermodynamiques complémentaires, et du Mn, modérément volatil (FIGURE 21), peut : caractériser les processus de fractionnement volatil dans le PPD (CHAPITRE 1), expliquer l'origine de l'hétérogénéité isotopique dans le Système Solaire Interne (SSI) et tracer l'évolution isotopique des solides qui ont formé les planètes telluriques.

#### Limitations

#### La taille des anomalies isotopiques du Ti

Si les variations isotopiques dans les CAIs sont de l'ordre du ‰ (FIGURE 12), du fait de l'homogénéisation croissante de la matière avec l'accrétion et la taille des corps planétaires (des inclusions, millimétriques, aux planétésimaux, kilométriques, et aux planètes), la détection d'éventuelles anomalies isotopiques dans les météorites nécessite de développer des stratégies permettant de déceler avec une grande précision et avec justesse des variations dans la gamme de l'epsilon (ε: déviation relative à la référence terrestre en parts pour 10 000) au ppm (déviation relative à la référence terrestre en parts pour 10 000) au ppm (déviation relative à la référence terrestre en parts pour un million). En effet, les modèles de nucléosynthèse stellaire (Birck 2004, pour une revue) prédisent que les variations de l'ordre de quelques dizaines de ppm du <sup>54</sup>Cr s'accompagnent de variations du même ordre pour le <sup>50</sup>Ti, soit d'un ordre de grandeur sous le seuil de détection analytique publié, d'environ 100 ppm (Leya et al. 2008). L'enjeu est d'atteindre une précision de l'ordre de quelques dizaines de ppm dans des quantités modérées de quelques mg d'échantillons extraterrestres.

#### La pureté des échantillons et le contrôle des biais analytiques

A l'échelle de la précision et de la justesse recherchée, les fractionnements de masse analytiques du 2<sup>nd</sup> ordre deviennent critiques et des stratégies rigoureuses incluant des contrôles qualité sont nécessaires. Ces fractionnements peuvent survenir lors de la purification des échantillons par séparation élémentaire chromatographique (e.g. fractionnements à l'équilibre lié à la spéciation, Trinquier et al. 2008b) et lors de la mesure isotopique par spectrométrie de masse, induits par des aberrations optiques couplées au vieillissement des détecteurs (Trinquier et al. 2008b), par un fractionnement à l'équilibre différent entre le standard de référence et les échantillons (Bizzarro et al. 2011, CHAPITRE 3), ou par la spéciation en cours d'analyse (Trinquier 2016, CHAPITRE 4). Pour limiter les interférences isobariques et les effets de matrice en spectrométrie de masse, après la mise en solution de l'échantillon par attaque acide dans un mélange HF-HNO3 à 150°C, il est nécessaire de développer une séparation chimique à rendement proche de 100% pour le Ti afin d'éviter tout fractionnement de masse à l'équilibre qui, se conjuguant au fractionnement de masse cinétique (ou assimilé) instrumental n'est pas corrigé de manière juste par la loi exponentielle (Trinquier et al. 2008b).

#### Contraintes instrumentales

#### Principes de spectrométrie de masse isotopique

Les principes de la séparation magnétique sont illustrés dans l'ENCADRE 3.

Les innovations dans le domaine de l'automatisation (Tessalina et al. 2015, pour une revue) et la commercialisation de spectromètres de masse ont sensiblement amélioré l'électronique, la géométrie de l'aimant, la géométrie du système de détection et l'optique des ions. La mise en place de la

détection simultanée des ions (multicollection) combinée à une électronique plus stable avec un meilleur rapport signal-sur-bruit, permet d'éliminer la dispersion associée à l'instabilité du signal, améliorant ainsi sensiblement la précision analytique. Ainsi, l'incertitude a sensiblement baissé, passant de 0.1–0.01% dans les années 1960 et 1970 (automatisation), à 0.1–0.01% dans les années 1980 et 1990 (géométrie de l'aimant, multicollection), et 0.001% au début des années 2000 (optique des ions, contrôle par le logiciel du mouvement des cages de Faraday). La plus grande gamme dynamique de 50 x 10<sup>-11</sup> A, en mode d'ionisation positif, autorise des faisceaux d'ions plus intenses, augmentant le rapport signal-sur-bruit et la précision des isotopes présents en faibles quantités. Le système de détection, où les détecteurs ont des réponses identiques, un contrôle électronique des associations entre amplificateur et détecteur et une correction de la dérive électronique des résistances des amplificateurs, a amélioré la précision pour la repousser aux limites de la statistique de comptage (e.g. Trinquier et al 2008b).



ENCADRE 3. Illustration synthétique des principes de la spectrométrie de masse à séparation magnétique à collection multiple (multicollection). La spectrométrie de masse à source d'ions repose sur la séparation magnétique des ions en fonction de leur rapport masse-sur-charge. Le faisceau ionisé est accéléré à un potentiel uniforme de plusieurs kV et focalisé par des lentilles soumises à des potentiels réglables, puis est défléchi dans un champ magnétique en fonction du rapport massesur-charge des espèces ionisées, dans un vide poussé, pour minimiser les collisions avec les molécules de gaz résiduelles et les parois du tube de vol. Le faisceau d'ions de masse m est ainsi accéléré, avec un état de charge q, via une différence de potential V dans un champ magnétique uniforme B, selon un rayon de courbure:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\left(\frac{m}{q}\right) \times 2V}$$

A charge égale, les ions les plus lourds sont défléchis avec un rayon plus large que les ions légers. Généralement, les ions sont collectés sur des cages de Faraday qui convertissent les charges incidentes en courant, amplifié par des amplificateurs de courant. Les signaux de très basse intensité sont mesurés sur des compteurs d'ions qui génèrent des courants électriques par l'émission d'électrons secondaires. Dans un système de détection de multicollection, les masses sont collectées simultanément.

#### Spectrométrie de Masse à MultiCollection à source Plasma à Couplage Inductif (MC-ICPMS)

La Spectrométrie de Masse MultiCollection à source Plasma à Couplage Inductif (MC-ICPMS) est préconisée pour la mesure des rapports isotopiques des éléments à potentiel de première ionisation élevé.

Dans un plasma d'Ar (T > 8000 °C) généré par induction, les espèces introduites sous forme d'aérosol sont atomisées, puis ionisées par excitation à plus de 80%. Les ions sont ensuite accélérés et focalisés et, afin de réduire la dispersion énergétique, ils sont déviés par un système de double focalisation intégrant un secteur électrostatique, suivi d'un secteur électromagnétique. Les faisceaux d'ions, ainsi séparés en fonction de leur rapport masse-sur-charge, sont ensuite détectés par un système de détection à multicollection.

#### ■ Ionisation et fractionnement de masse instrumental

Le fractionnement de masse isotopique naturel est lié à la différence relative de masse, à la nature des liaisons et à l'état redox (e.g. O'Neil, 1986). Au 1<sup>er</sup> ordre, il est comparable au fractionnement de masse chimique et instrumental, généré lors de la chimie de séparation et de la mesure spectrométrique.

Par analogie avec la Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS), la loi exponentielle est couramment employée pour corriger le fractionnement de masse par MC-ICPMS. Pourtant la nature du fractionnement diffère entre ces instruments. Par MC-ICPMS, la discrimination de masse est essentiellement associée aux effets de charge à l'interface entre la source et l'analyseur et dans les lentilles de focalisation, et à la transmission des ions, qui favorisent un transport préférentiel des isotopes lourds vers l'analyseur. La géométrie des cônes a ainsi une influence notable. (FIGURE 22, Albarède et Beard. 2004, pour une revue). Le biais de masse est plus stable mais plus élevé qu'en TIMS, de l'ordre de 10 à 20 % pour des masses inférieures à 10, de 2 à 10% pour des masses comprises entre 20 et 120 et de 1 à 2% pour des masses supérieures à 120 (Isnard, 2018). Par ailleurs, les fractionnements de masse résiduels y sont fréquents, notamment pour les masses les plus éloignées de l'axe focal (ex. Nd).

#### Précision interne

Lorsque la distribution des faisceaux d'ions et de leurs rapports isotopiques suit la loi de Poisson, l'incertitude de la statistique de comptage des ions (bruit de Poisson) représente la limite incompressible de la précision de la mesure. Par ailleurs, les convertisseurs de courant en tension des cages de Faraday associés à des résistances élevées ( $10^{10}\Omega$ ,  $10^{11}\Omega$ ,  $10^{12}\Omega$ ,  $10^{13}\Omega$ ) génèrent des bruits thermiques de Johnson-Nyquist, qui, intégrés sur 4 s, sont de l'ordre de 60 µV, 20 µV, 8 µV et 4 µV (1SD) respectivement (Trinquier 2014, Trinquier et al. 2014). La précision de la mesure est ainsi améliorée en générant un faisceau ionique d'intensité suffisante pour minimiser le rapport signalsur-bruit instrumental et rendre la contribution du bruit de Johnson-Nyquist négligeable.

La précision interne d'un isotope est caractérisée par l'incertitude de sa mesure :  $2\sigma=2/\sqrt{(\% \text{ q N i Tr }/M)}$  avec % la fraction atomique de l'isotope, q la quantité de l'élément, N le nombre d'Avogadro, i l'efficacité d'ionisation, Tr la transmission de l'instrument et M la masse atomique (Birck, 2001). La précision interne d'un rapport isotopique inclut l'incertitude sur le numérateur et le dénominateur et sur le rapport de normalisation du fractionnement instrumental qui dépendent de l'abondance relative des isotopes considérés.

#### Répétabilité des mesures

L'incertitude des mesures répétées des échantillons est caractérisée par leur écart-type, lui-même dépendant de l'intensité du signal et de sa stabilité, du nombre de mesures, et du temps d'intégration de chaque mesure. A la loi gaussienne est associée une incertitude qui décroît comme la racine du nombre de mesures.

La répétabilité d'une mesure isotopique va dépendre :

(i) de l'optique des ions et de l'adéquation entre la géométrie du tube de vol, typiquement optimisé pour des éléments de masses voisines du Nd, et de l'élément à analyser

(ii) des interférences isobariques

(iii) des effets de matrice, des inhibiteurs d'ionisation

(iii) des rebonds d'ions sur les parois et des collisions des faisceaux d'ions avec le gaz résiduel, atténués par la géométrie du tube de vol, la qualité du vide et l'utilisation de filtres en énergie.

(iv) du bruit aléatoire dû à la statistique de comptage des ions et du bruit électronique des amplificateurs, de la dérive des gains des amplificateurs et de l'efficacité des cages.

(iv) de la précision de l'analyse de l'isotope de référence, dénominateur des rapports, et de l'isotope supplémentaire pour la correction du fractionnement de masse instrumental (Ludwig,1977).



#### Stratégies pour résoudre des variations isotopiques de l'ordre du sub-epsilon (Trinquier et al. 2009)

La recherche d'anomalies isotopiques en <sup>50</sup>Ti nécessite la mise en place de stratégies capables de repousser les limites de la précision analytique en spectrométrie de masse isotopique et un contrôle

rigoureux de toute forme de biais ou de contamination qui pourrait fausser les mesures et leur interprétation.

#### Chimies de séparation élémentaire du Ti à rendement élevé

Le nouveau protocole de purification chimique du Ti dans les roches silicatées par chromatographie échangeuse d'ions est reporté dans la TABLE 1. Il est basé sur l'affinité relative des ions pour les résines, modifiée en jouant sur la nature de l'éluant et sur le pH (Trémillon, 1963).

Il assure des rendements > 90 % et des blancs de 10 ng, négligeables pour l'analyse de 10 à 100  $\mu$ g d'échantillon, tout en réduisant la contribution de l'interférence du <sup>50</sup>Cr sur la masse <sup>50</sup>Ti à moins de 10 à 20 ppm.

#### Optimisation de l'analyse du Ti par MC-ICPMS

Nous avons développé trois protocoles d'acquisition sur deux instruments, de générations, de stabilité électronique, de sensibilité et de géométries différentes (l'« antique » VG Axiom au Geological Institute de Copenhague et le modèle de dernière génération à l'époque, le Thermo Scientific Neptune du Bristol Isotope Group – BIG, FIGURE 23). Nous avons ainsi pu dupliquer nos données, contrôler les interférences isobariques, l'optique des instruments (notamment les réflexions de faisceaux, les espèces secondaires) et valider la robustesse de la chimie de séparation et de la correction des dérives instrumentales et du fractionnement de masse à 20-30 ppm près.

TABLE 1. Chimie de séparation du Ti

1. Addition d'HF 29M à chaud (d'après Blichert-Toft et al, 1997) et centrifugation (3 fois) Séparation d'un précipité de sels de fluorures (terres rares et l'essentiel de la matrice) et d'un surnageant (Ti, Cr, Zr, Nb, Mo, Ta, Hf, U et W)

#### Ou, pour les échantillons riches en Mg :

1. Chromatographie anionique AG1->	κ8 (4 mL)
Elution de Mg	HCI-H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Collecte de Ti	$HF\text{-}HCI\text{-}H_2C_2O_4\text{-}H_2O_2$

2. Chromatographie anionique sur colonne AG1-x8 (0.3 mL) (d'après Makishima et al, 2002) (2-3 fois)

Charge	2M HF
Elution de Al, Ca, Cr	2M HF (15 mL)
Elution de V	4M HCI-0.5M HF (6 mL)
Collecte du Ti	6M HCI-0.5M HF (4 mL)

Pour les échantillons riches en Zr : 3. Chromatographie anionique sur colonne TODGA (Connelly et al. 2006)

Elimination du Zr et du Ca



FIGURE 23. Spectromètres MC-ICPMS utilisés dans cette étude. Gauche : Axiom (crédit photo : Geologisk Institut, Copenhague) – Droite : Neptune (crédit photo : ThermoFisher Scientific)

#### Mode d'introduction des échantillons et gain en sensibilité

La mesure consiste en l'analyse séquentielle de standards et d'échantillons mis en solution dans des mélanges d'acides HNO<sub>3</sub>-HF dilués et introduits dans le plasma d'Ar grâce à un système de désolvatation (déshumidification) de type CETAC Aridus, sous flux d'Ar.

Les blancs instrumentaux mesurés dans la même solution de 2% HNO<sub>3</sub> (et traces d'HF) que les standards et les échantillons sont soustraits aux signaux.

Les courants de faisceaux d'ions de <sup>48</sup>Ti s'élèvent à ~ 5 × 10<sup>-11</sup> A pour des solutions de 2-3 ppm de Ti sur l'Axiom et à ~ 4 × 10<sup>-10</sup> A pour une solution de 0.5 ppm de Ti sur le Neptune.

#### Résolution

Tandis que sur l'Axiom, les analyses sont réalisées en basse résolution, sur le Neptune, les analyses s'opèrent en moyenne résolution (M/ $\Delta$ M > 4000 avec  $\Delta$ M l'écart de masse mesuré sur le flanc de pic entre 5% et 95% de la hauteur du plateau du pic) pour résoudre les interférences isobariques moléculaires <sup>22</sup>Ne<sub>2</sub>, <sup>36</sup>Ar<sup>14</sup>N et <sup>40</sup>Ar<sup>12</sup>C sur les pics des ions <sup>44</sup>Ca, <sup>50</sup>Ti et <sup>52</sup>Cr.

#### Configurations d'acquisition isotopique

Trois protocoles sont comparés pour contrôler les dérives instrumentales et vérifier l'absence d'aberrations optiques ou d'artefacts analytiques.

#### Protocole#1 - Axiom

Après la mesure de la ligne de base aux demi-masses pendant 120 s, les masses <sup>47,48,49,50</sup>Ti et <sup>52</sup>Cr sont collectées en une ligne d'acquisition simultanée (multicollection statique) de 60 intégrations de 10 s. La géométrie de l'Axiom ne permettant pas l'acquisition de la masse 46 simultanément aux masses sus-citées, et l'Axiom ne possédant pas d'hexapole pour corriger la dispersion massique, le <sup>46</sup>Ti n'a pas été mesuré sur cet instrument.

#### Protocole#2 et #3 - Neptune

Deux lignes d'acquisition en multicollection statique assurent la mesure simultanée de tous les isotopes du Ti, puis des espèces interférentes. Entre les deux lignes de mesure, la masse axiale est modifiée par l'application séquentielle de 2 champs magnétiques différents, soit dans une même analyse (Protocole#2), soit en deux analyses distinctes (Protocole#3). Pour ne pas déplacer les cages de Faraday, la dispersion en masse des ions est modifiée par l'application d'un potentiel de dispersion

et l'optique du faisceau d'ions, s'en trouvant dégradée, est corrigée par l'application d'un potentiel de focalisation qui règle la profondeur du plan focal du faisceau d'ions pour le superposer au plan focal des cages.

Le protocole#2 mesure en 15 cycles de 33.6 s d'intégration les isotopes <sup>44</sup>Ca<sup>+</sup>, <sup>91</sup>Zr<sup>2+</sup>, <sup>46</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>47</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>48</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>49</sup>Ti<sup>+</sup> et <sup>50</sup>Ti<sup>+</sup> (masse centrale du plan focal : <sup>47</sup>Ti<sup>+</sup>), en alternance avec 15 cycles de 4.2 s d'intégration des masses <sup>48</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>49</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>50</sup>Ti<sup>+</sup>, <sup>51</sup>V<sup>+</sup> et <sup>52</sup>Cr<sup>+</sup> (masse centrale : <sup>49</sup>Ti<sup>+</sup>).

Le Protocole#3 consiste en deux mesures en multicollection statique, en deux analyses distinctes : une mesure en 60 cycles de 8.4s de tous les isotopes du Ti et de leurs interférences, à l'exception du Ca :  ${}^{91}Zr^{2+}$ ,  ${}^{46}Ti^+$ ,  ${}^{47}Ti^+$ ,  ${}^{48}Ti^+$ ,  ${}^{49}Ti^+$ ,  ${}^{50}Ti^+$ ,  ${}^{51}V^+$  et  ${}^{52}Cr^+$ (masse axiale du plan focal :  ${}^{49}Ti^+$ ), suivie de l'analyse en 15 cycles de 1 s des ions  ${}^{44}Ca^+$  et  ${}^{48}Ti^+$  (masse axiale ~ 45).

#### Stabilité instrumentale

Le laboratoire de l'Axiom n'étant pas climatisé et la boîte des amplificateurs, dont l'électronique est sensible aux variations de température, n'étant pas thermostatée, occasionnant des dérives du signal et du fractionnement de masse, nécessitent la surveillance continue des analyses lancées manuellement lorsque la température de la pièce se stabilise.

Sur le Neptune, les échantillons ont été mesurés suivant deux protocoles en plusieurs sessions, puis moyennés pour pallier les instabilités éventuelles.

#### Contrôle des interférences isobariques :

Sur l'Axiom, les interférences isobariques de <sup>50</sup>V, <sup>48</sup>Ca et des espèces doublement chargées de Zr, Mo et Ru sont contrôlées avant analyse et leurs contributions (< 5 ppm) sont considérées négligeables, tandis que la correction de l'interférence du <sup>50</sup>Cr sur la masse <sup>50</sup>Ti (typiquement <20 ppm) est déduite de la mesure simultanée et en ligne du <sup>52</sup>Cr et corrigée.

Sur le Neptune, la mesure des interférences est réalisée en ligne, lors de l'analyse en multicollection statique du Ti.

#### Correction du fractionnement de masse

Les rapports isotopiques du Ti sont corrigés du fractionnement de masse instrumental par normalisation au rapport <sup>49</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti = 0.749766 (Niederer et Papanastassiou, 1981) et, dans le cas du Neptune, les variations représentent les déviations relatives aux régressions linéaires définies par la mesure d'un standard de référence pour absorption atomique (Aldrich).

#### Reproductibilité à long terme, justesse, validations inter-laboratoires et inter-instrumentales

#### Reproductibilité à long terme et justesse

La reproductibilité à long-terme et la justesse de notre protocole ont été évaluées par (a) l'analyse d'analogues terrestres (BCR-2 et AGV2) dans les mêmes conditions analytiques que les météorites, (b) la duplication de l'analyse des météorites, incluant la mesure de 7 aliquots d'une poudre homogène de Murchison (CM2) (c) la simulation d'anomalies isotopiques par le dopage gravimétrique d'un standard de Ti et d'un basalte terrestre (BCR-2) avec une solution pure à 99% de <sup>48</sup>Ti pour simuler des excès en <sup>48</sup>Ti (FIGURE 24). Le basalte de référence BCR-2, ainsi dopé par le traceur enrichi en <sup>48</sup>Ti, a été mesuré après sa purification chimique au cours de sessions différentes. L'incertitude gravimétriqe faible (l'incertitude sur la concentration de Ti est de 0.3% dans le standard analytique et de 2% dans BCR-2, avec 0.1-1% d'incertitude de pesée) est négligeable devant l'incertitude analytique.

Par ailleurs, pour évaluer les effets de matrice potentiels, les matrices de deux météorites purifiées de leur Ti (la chondrite ordinaire Juancheng et l'angrite SAH99555) ont été dopées par le standard de Ti et purifiées par notre chimie. Ces tests nous permettent de garantir une justesse et une reproductibilité à ~20ppm, ~10ppm et ~20ppm pour les rapports <sup>46</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti, <sup>48</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti et <sup>50</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti, validant le protocole de purification et l'absence d'effets de matrice.



FIGURE 24. Validation de la justesse du protocole d'analyse isotopique du Ti par MC-ICPMS (Axiom) (Tringuier et al. 2009). Une solution enrichie en <sup>48</sup>Ti (99%) été ajoutée а gravimétriquement à une matrice de standard analytique et à une matrice de roche terrestre, pour reproduire des excès théoriques en <sup>48</sup>Ti de 77 ppm et 21 ppm, respectivement. A l'incertitude de mesure près, les excès mesurés sont identiques aux excès prédits, validant ainsi une justesse et une reproductibilité meilleures que 30 ppm pour tous les isotopes du Ti.

#### Contrôle de la correction des interférences

La justesse de la correction des interférences est testée sur le Neptune, où des dopages du standard de Ti avec du Ca, du Zr, du V et du Cr ne révèlent aucun biais isotopique des rapports du Ti jusqu'à des rapports d'abondances relatives  ${}^{44}Ca^+/{}^{48}Ti^+ = 4 \times 10^{-3}$ ,  ${}^{91}Zr^{2+}/{}^{48}Ti^+ = 2 \times 10^{-4}$ ,  ${}^{51}V^+/{}^{48}Ti^+ = 1.5 \times 10^{-2}$ ,  ${}^{52}Cr^+/{}^{48}Ti^+ = 4 \times 10^{-3}$ , supérieurs à ceux que nous observons dans les échantillons.

#### Contrôle du choix du rapport de normalisation

La comparaison de deux modes de correction du fractionnement instrumental sur le Neptune valide la justesse de la correction du biais de masse et l'existence des anomalies en <sup>50</sup>Ti (FIGURE 25).

#### Inter-calibrations inter-laboratoires et inter-instrumentales

La comparaison de trois protocoles analytiques sur deux spectromètres (FIGURE 26), combinant une multicollection à 1 ligne en basse résolution (Axiom) à des multicollections à deux lignes avec saut de champ magnétique, en moyenne résolution (Neptune), joints aux tests de justesse complémentaires,

permettent de vérifier l'absence de biais d'acquisition, malgré les potentiels appliqués pour modifier la dispersion en masse et la profondeur du plan focal lors des sauts de pics, notamment.



FIGURE 25. Validation de la correction du fractionnement de masse sur le Neptune (Trinquier et al. 2009). A l'exception des inclusions CAIs et AOAs, les variations isotopiques du <sup>46</sup>Ti et du <sup>50</sup>Ti du SSI sont identiques (pente  $\sim$  1) qu'elles soient normalisées aux rapports <sup>49</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti ou <sup>48</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti, confirmant que <sup>47</sup>Ti, <sup>48</sup>Ti et <sup>49</sup>Ti sont généralement invariants et que seuls <sup>46</sup>Ti et <sup>50</sup>Ti présentent des anomalies. Pour les CAIs-AOAS, des variations isotopiques additionnelles du <sup>47</sup>Ti ou du <sup>49</sup>Ti sont envisagées. Notes - Les AOAs sont des agrégats de CAIs et de condensats de forstérite riches en <sup>16</sup>O ( $\Delta$ <sup>17</sup>O  $\sim$  -25‰) (MacPherson et al. 2005). Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude la plus élevée entre la reproductibilité (précision externe) et la précision interne.



26. FIGURE Concordance des rapports <sup>50</sup>Ti/<sup>47</sup>Ti corrigés du fractionnement de masse, mesurés **MC-ICPMS** sur par l'Axiom (Geologisk Institut, Copenhague) et le Neptune (BIG, Bristol) (Trinquier et al. 2009). Les deux instruments donnent des résultats identiques, à l'incertitude près, les variations isotopiques s'alignant sur une droite de pente 1, confirmant les anomalies <sup>50</sup>Ti des isotopiques en corps extraterrestres. Note - Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude la plus élevée entre la reproductibilité et la précision interne.

Par le soin apporté à la chimie de séparation et à l'analyse par MC-ICPMS, nous avons ainsi obtenu des mesures isotopiques du Ti de haute-précision dans les corps du Système Solaire Interne (SSI) précoce, avec une reproductibilité externe et une justesse de 20-30 ppm, représentant un gain d'un facteur 5 dans la résolution des anomalies en Ti, et atteignant, en ce qui concerne les analyses sur l'Axiom, la limite de la statistique de comptage. Ce qui nous a permis de mettre en évidence des anomalies en <sup>50</sup>Ti, mais aussi en <sup>46</sup>Ti, dans le SSI.

#### ■ Classification isotopique <sup>46,50</sup>Ti-<sup>54</sup>Cr des météorites et des planètes

Nous avons révélé une corrélation entre les variations du <sup>54</sup>Cr et du <sup>50</sup>Ti à l'échelle du SSI (FIGURE 27).



FIGURE 27. Découverte de covariations  $\epsilon^{54}$ Cr- $\epsilon^{50}$ Ti dans les planètes, les astéroïdes et les inclusions des chondrites (CAIs, AOAs) du Système Solaire Interne (SSI). (Trinquier et al 2009). Les CAIs, la chondrite CI Orgueil (de signature isotopique solaire), les météorites martiennes, les chondrites ordinaires et à enstatite et la plupart differenciées des météorites définissent une corrélation de pente 1.4 ± 0.1 (moyenne des déviations pondérées au carré, MSWD = 1.3). Tandis que les chondrites carbonées de classes CO, CV, CR et CK définissent des courbes de mélange entre un pôle CI, exempt de CAIs et de composition solaire, et un pôle CAI, et sont compatibles avec l'incorporation de

faibles teneurs de CAIs (<10 % en masse) (les CAIs sont enrichies en Ti et appauvries en Cr par rapport à la composition solaire). Notes- Les barres d'erreur représentent l'incertitude la plus élevée entre la reproductibilité et la précision interne. Les AOAs sont des agrégats de condensats de forstérite riches en <sup>16</sup>O ( $\Delta^{17}$ O ~ -25‰) et de CAIs (MacPherson et al. 2005).

A l'instar de la classification isotopique en O des familles de météorites, les signatures en <sup>54</sup>Cr et en <sup>50</sup>Ti sont désormais exploitées par la communauté scientifique pour établir une classification des groupes de météorites et en déduire des relations génétiques entre les astéroïdes et leurs composants, les planétésimaux, les planètes telluriques et les réservoirs planétaires. Elles apportent des contraintes sur le matériel précurseur des corps planétaires et sur les environnements stellaires de sa synthèse. Elles permettent de tracer les différents stades de formation planétaire depuis les processus thermodynamiques de la poussière primordiale dans le Disque ProtoPlanétaire (PPD) jusqu'à la formation des planètes telluriques.

# La singularité (isotopique) de la Terre dans le Système Solaire et la nécessaire révision des modèles d'accrétion planétaire

Conventionnellement, les modèles de la composition chimique de la Terre sont bâtis sur une composition de type chondritique. Cette vue est remise en question par la découverte des hétérogénités en <sup>54</sup>Cr, <sup>46,50</sup>Ti dans le SSI. A l'exception de la Lune, tous les objets du SSI, des météorites à Mars, se distinguent de la Terre. La Terre n'est pas de composition isotopique solaire, ni chondritique, et sa composition élémentaire ne peut donc être déduite de celle des chondrites.
Notamment, il n'existe aucun corps parent de météorite connu qui ait la composition isotopique du Cr et du Ti de la Terre, soit que le matériel précurseur de la Terre réside entièrement dans le système Terre-Lune, soit que la Terre résulte du mélange de corps parents primitifs (de type les chondrites) et de corps différenciés.

Les singularités isotopiques de la Terre et de Mars apportent des contraintes sur les matériels précurseurs des planètes telluriques.

Tandis que la plupart des CCs contiennent des teneurs variables de CAIs (jusqu'à 10% en masse, FIGURE 27), les covariations des abondances de <sup>54</sup>Cr et de <sup>50</sup>Ti dans les CIs, les chondrites ordinaires et à enstatite, les astéroïdes différenciés et les planètes telluriques révèlent que leurs matériels précurseurs contenaient peu ou pas de CAIs et impliquent que leurs régions d'accrétion en étaient essentiellement dépourvues. On peut aller plus loin en concluant que les CCs riches en CAIs ne sont pas des constituants majeurs de la Terre.

- Origine des covariations en <sup>50</sup>Ti-<sup>54</sup>Cr dans le SSI, contrainte par l'isotopie du Ti
- Découverte des covariations en <sup>46</sup>Ti-<sup>50</sup>Ti dans le SSI

Si les covariations entre le <sup>50</sup>Ti et le <sup>54</sup>Cr étaient prévisibles du fait du caractère cogénétique de leurs synthèses stellaires (CHAPITRE 1), plus surprenante est la covariation des isotopes <sup>46,50</sup>Ti dans les météorites, leurs composants et les planètes telluriques (FIGURE 28).

Ainsi, l'isotopie du Ti confirme la coexistence de réservoirs planétaires de signatures isotopiques bien caractérisées en <sup>46,50</sup>Ti - <sup>54</sup>Cr dont le mélange est nécessaire pour expliquer les compositions isotopiques planétaires du système Terre-Lune et de Mars. La classification <sup>46,50</sup>Ti - <sup>54</sup>Cr apporte ainsi de nouvelles contraintes sur la composition isotopique, et par là, chimique, de la Terre et de Mars et sur l'origine de leurs matériels précurseurs.



FIGURE 28. Découverte d'une covariation  $\epsilon^{46}$ Ti- $\epsilon^{50}$ Ti dans le Système Solaire Interne (SSI), à l'échelle des inclusions, de la matrice, des classes de météorites, du système Terre-Lune et de Mars (Trinquier et al 2009). Seules les chondrites et les achondrites à enstatite et la Lune présentent une signature terrestre. Encart - Compilation des variations  $\epsilon^{46}$ Ti,  $\epsilon^{48}$ Ti et  $\epsilon^{50}$ Ti et reproductibilité externe (2sd). Note - Les barres d'erreur représentent l'incertitude la plus élevée entre la reproductibilité et la précision interne.

#### Contraintes sur la phase porteuse des excès de <sup>54</sup>Cr et de <sup>50</sup>Ti

Pour comprendre l'origine de la covariation des isotopes <sup>46,50</sup>Ti, nous avons recherché leur ou leurs phase(s) porteuse(s). Un lessivage séquentiel d'acidité croissante permet une séparation chimique des phases minérales de la CI1 Orgueil en fonction de leur résistance aux acides (carbonates, sulfates et sulfures, puis métal, silicates et minéraux réfractaires) (Rotaru et al. 1992 ; Trinquier et al 2007). Les variations en <sup>46,50</sup>Ti de ces phases minérales sont reportées dans la FIGURE 29. L'hétérogénéité isotopique primordiale a été préservée à l'échelle du grain. L'absence d'alignement de la plupart des fractions issues du lessivage sur la tendance <sup>46,50</sup>Ti enregistrée par les astéroïdes, les planétésimaux et les corps planétaires du SSI (FIGURE 28) atteste que les isotopes <sup>46</sup>Ti et <sup>50</sup>Ti sont apportés par des phases porteuses distinctes et que plusieurs phases porteuses peuvent contribuer à l'enrichissement isotopique du <sup>46</sup>Ti et/ou du <sup>50</sup>Ti du SSI, mettant ainsi en évidence le mélange de générations multiples de minéraux présolaires, potentiellement issus d'environnements stellaires distincts, en accord avec les modèles de nucléosynthèses découplées du <sup>46</sup>Ti et du <sup>50</sup>Ti (CHAPITRE 1) et leur préservation dans des minéraux distincts d'Orgueil.

Des phases porteuses d'anomalies positives en <sup>46,50</sup>Ti et <sup>54</sup>Cr sont dissoutes avec la fraction silicatée (notée « 4 » dans la FIGURE 29 et dans Trinquier et al 2007), soit qu'elles soient des silicates présolaires (Trinquier 2007) soit que leur taille nanométrique, telle celle d'un nanospinelle (Dauphas et al. 2010) leur confère une résistance chimique comparable à celle des silicates.



FIGURE 29. Diagramme  $\varepsilon^{46}$ Ti- $\varepsilon^{50}$ Ti dans les fractions de la chondrite Cl Orgueil, obtenues par lessivage acide séquentiel (Trinquier et al. 2009, d'après le protocole de Trinquier et al. 2007). Le lessivage permet d'obtenir un tri chimique grossier des phases minérales présentes dans la matrice d'Orgueil en fonction de leur solubilité aux acides. Le fait que les fractions minérales ne s'alignent pas sur la tendance du SSI (FIGURE 28) nous permet de déduire que le <sup>46</sup>Ti et le <sup>50</sup>Ti ne sont pas préservés dans les mêmes phases porteuses présolaires. Encadré - Variations  $\varepsilon^{46}$ Ti- $\varepsilon^{50}$ Ti en fonction de l'étape de lessivage acide. Noter les deux échelles d'ordonnées. Note - Les barres d'erreur représentent l'erreur la plus élevée entre la reproductibilité et la précision interne.

# ■ Un nouveau modèle de formation planétaire associé à un processus thermique de la matière primordiale dans le SSI précoce

Dans le modèle d'accrétion planétaire qui prévalait, les objets planétaires formés le plus tardivement comme la Terre ou Mars étaient censés enregistrer le plus bas taux d'hétérogénéité isotopique en comparaison des solides les plus anciens du système solaire : les CAIs, et être les témoins d'une homogénéisation spatio-temporelle de la poussière présolaire au cours de l'évolution du disque protoplanétaire. En réalité, les hétérogénéités isotopiques des éléments du groupe du fer révèlent que les planètes telluriques et les planétésimaux primitifs et différenciés ont accrété à partir d'un

Page 38 | 121

matériel primordial commun, globalement déjà homogénéisée (à l'échelle du grain) dans le SSI, mais ayant subi un processus précédant l'accrétion planétaire, à l'origine d'une hétérogénéité secondaire enregistrée par les corps planétaires en formation.

Quelle que soient les origines des phases porteuses des isotopes <sup>54</sup>Cr, <sup>50</sup>Ti et <sup>46</sup>Ti et qu'elles soient préservées lors de l'évolution chimique galactique (GCE) ou fraîchement injectées dans la nébuleuse solaire par l'explosion d'une étoile massive voisine (Clayton 2003; Meyer et al. 1996 ; Dauphas et al. 2010), les covariations du <sup>54</sup>Cr, du <sup>50</sup>Ti et du <sup>46</sup>Ti sont d'origine solaire et non pas présolaire.

La covariation du <sup>46</sup>Ti et du <sup>50</sup>Ti ne peut être reliée à leurs nucléosynthèses, ni résulter d'une distribution hétérogène de leurs phases porteuses présolaires, puisque leurs synthèses sont découplées et que leurs phases porteuses sont distinctes. Cette corrélation implique, au contraire, que la poussière présolaire héritée du nuage moléculaire protosolaire fût bien mélangée au moment de la formation des solides les plus anciens du SSI, ne préservant qu'une hétérogénité résiduelle à l'échelle du grain, avant qu'un processus solaire ne génère une variabilité isotopique secondaire à l'échelle planétaire. Un processus thermique de sublimation dans le SSI, protentiellement associé à la perte d'éléments volatils à modérément volatils, pourrait ainsi détruire sélectivement des composants présolaires enrichis en <sup>54</sup>Cr, <sup>50</sup>Ti et <sup>46</sup>Ti, de faible résistance thermique, avant l'accrétion des premiers objets du SSI (FIGURE 30).

Si l'on exclut les CAIs, la corrélation <sup>46</sup>Ti-<sup>50</sup>Ti (FIGURE 28) et la covariation du <sup>50</sup>Ti avec le <sup>54</sup>Cr (FIGURE 27) imposent que les phases porteuses des isotopes <sup>54</sup>Cr, <sup>46</sup>Ti et <sup>50</sup>Ti soient perdues dans des proportions similaires et partagent des propriétés thermiques voisines. La faible résistance aux processus thermiques et à la destruction par sublimation des phases présolaires porteuses des anomalies en <sup>54</sup>Cr, en <sup>50</sup>Ti et en <sup>46</sup>Ti pourraient être attribuées à leur petite taille de grain, telle celle des nanospinelles enrichis en <sup>54</sup>Cr (Dauphas et al. 2010) et/ou à leur minéralogie (ex : silicates, Rotaru et al. 1992 ; Trinquier et al. 2007, 2009).

Par exemple, l'addition ou le retrait dans un matériel de composition terrestre d'environ ~500 parts par million (ppm) de silicates présolaires avec des concentrations chondritiques en Ti et des excès en <sup>50</sup>Ti, similaires à ceux des composants présolaires tels les carbures de Si (SiC), suffirait à générer la variabilité en <sup>50</sup>Ti du SSI.

L'amplitude des excès en <sup>54</sup>Cr des chondrites carbonées — et par extension, celles du <sup>46</sup>Ti et du <sup>50</sup>Ti — est aussi liée à leur taux d'appauvrissement en éléments modérément volatils (MVE) et au taux de diamants présolaires préservés dans leurs matrices (FIGURE 31), censés refléter l'intensité du processus thermique ressenti par le matériel précurseur de la matrice avant l'accrétion planétaire (Bland et al 2005 ; Huss et al. 2003). Ainsi, les épisodes thermiques responsables du fractionnement des MVE dans le SSI ont pu avoir pour conséquence la perte préférentielle par sublimation de minéraux présolaires thermiquement instables, dont des minéraux contenant des excès <sup>46,50</sup>Ti et <sup>54</sup>Cr.



FIGURE 30. Processus thermique de sublimation dans le Disque ProtoPlanétaire (PPD) du Système Solaire Interne (SSI). On assisterait à un mélange précoce homogénéisant la poussière primordiale, héritée du nuage moléculaire présolaire, puis à la perte secondaire de phases porteuses positives en 54Cr-46,50Ti et d'anomalies thermiquement instables, leur par destruction sélective par sublimation, induisant un fractionnement chimique et une hétérogénéité isotopique secondaire. Le matériel précurseur des corps planétaires du SSI subirait des pertes variées en <sup>54</sup>Cr-<sup>46,50</sup>Ti par rapport à la composition solaire (CI, pour les éléments non volatils), tandis que les CAIs, enrichies en <sup>54</sup>Cr-<sup>46,50</sup>Ti par rapport au soleil, représenteraient des condensats du réservoir gazeux complémentaire, enrichi en 54Cr-<sup>46,50</sup>Ti.



FIGURE 31. Variations en <sup>54</sup>Cr représentées en fonction des concentrations en diamants présolaires et en Cu et Ge (normées aux chondrites CI et à l'ytterbium) dans les matrices de CCs (Trinquier et al. 2007 avec les données de Bland et al. 2005 ; Huss et al. 2003 ; Trinquier et al. 2007). Note - Les barres d'erreur correspondent à l'incertitude maximale entre la reproductibilité et la précision interne.

Autre argument en faveur d'un processus thermique, une publication récente de Ganino et Libourel (2017), invoquant l'hydrothermalisme, induit par la chaleur restituée par les gaz nébulaires localement chauffés au moment de l'accrétion des corps parents, comme source possible du métamorphisme des CCs, pourrait expliquer l'observation que l'intensité de la perte en phases porteuses du <sup>54</sup>Cr (et donc des isotopes <sup>50,46</sup>Ti) suive globalement le degré de métamorphisme des CCs (FIGURE 32). La composition isotopique en O de ces fluides hydrothermaux pourraient-ils quant à eux expliquer la corrélation entre la composition de l'O et le <sup>54</sup>Cr dans les CCs (FIGURE 13)?



FIGURE 32. La perte en <sup>54</sup>Cr des CCs par rapport aux C1s (~Soleil) suit globalement la tendance croissante du métamorphisme, de 1 à 4 2005). (Tringuier Le métamorphisme des chondrites pourrait s'expliquer par des processus thermiques secondaires en présence de fluides après l'accrétion de leurs corps parents (Huss et al. 2006 et Brearley et al. 2012 pour une compilation). Ganino et Libourel (2020) proposent que le métamorphisme ait lieu dans des croûtes chondritiques à la surface planétésimaux, des sous

l'effet d'un hydrothermalisme induit par la chaleur restituée par les gaz nébulaires, localement chauffés au moment de l'accrétion des corps parents. Dans un tel modèle, on s'attend à ce que l'intensité du métamorphisme et la perte par sublimation du <sup>54</sup>Cr dans le PPD soient corrélées. Note - Cl1 (Orgueil), CM2 (Murchison), CR2 (Renazzo), CB3 (Bencubbin), CV3 (Allende, Léoville), CO3 (Félix, Lancé), CK4 (Karoonda)

# Ancrage temporel de la sublimation de la matière primordiale dans le SSI

La sublimation des phases porteuses des isotopes riches en neutrons du Cr et du Ti peut être synchrone du fractionnement volatil Mn/Cr précoce du PPD, dans les 2 premiers Ma du SSI (CHAPITRE 1).

Si les CAIs représentent les condensats du gaz complémentaire enrichi en <sup>46,50</sup>Ti et <sup>54</sup>Cr et issu du fractionnement gaz-poussière précoce dans le SSI, le processus thermique de sublimation précède leur formation et remonte à l'origine du SSI, il y a 4.567 Ga.

# CONCLUSIONS

Tous les objets telluriques du Système Solaire Interne (SSI) sont issus d'une même poussière primordiale initialement globalement homogénéisée par l'effondrement du nuage moléculaire présolaire.

L'hétérogénéité en <sup>54</sup>Cr et en <sup>46,50</sup>Ti dans le SSI permet de classer les planètes et les corps planétaires selon leur signature isotopique.

<sup>54</sup>Cr et <sup>46,50</sup>Ti sont aussi des traceurs des processus physico-chimiques et thermodynamiques dans le disque d'accrétion protoplanétaire, de l'évolution des réservoirs planétaires et de la formation planétaire. Les anomalies nucléosynthétiques des météorites et des planètes telluriques peuvent ainsi refléter le degré de processus thermique subi par leur matériel précurseur dans le SSI.

Oui, les anomalies isotopiques reflètent la préservation d'hétérogénéités fossiles, héritées de l'Evolution Chimique Galactique (GCE) dans l'ISM, dans des phases minérales à la résistance aux attaques acides variées (Rotaru et al 1992; Trinquier et al 2007; 2009) et aux propriétés thermiques variées.

Non, elles ne rendent pas compte d'un mélange incomplet de la matière présolaire qui aurait généré un disque hétérogène. Au contraire, elles nécessitent un mélange physique efficace initial de la

Page 41 | 121

matière primordiale dans le disque d'accrétion résultant en une homogénéité globale dans le SSI, avant qu'un processus thermo-physico-chimique secondaire de sublimation ne vienne détruire sélectivement la matière solide primordiale dans le disque protoplanétaire, triant les différentes générations de poussières présolaires en fonction de leurs propriétés thermiques, et créant des réservoirs hétérogènes secondaires (dans l'espace et/ou le temps) dans un intervalle de temps compris entre la naissance du Système Solaire (par définition synchrone de la formation des CAIs) et les premiers stades d'accrétion planétaire, au cours des deux 1<sup>ers</sup> Ma du SS. Le processus thermique qui a généré l'hétérogénité isotopique en <sup>54</sup>Cr et en <sup>46,50</sup>Ti est certainement contemporain de celui qui a donné lieu au fractionnement volatil Mn/Cr et pourrait ne faire qu'un avec ce dernier. C'est à partir des réservoirs hétérogènes secondaires, issus d'un fractionnement chimique de la matière solide, que les planétoïdes, les corps parents des météorites et, in fine, les planètes telluriques se seraient formés, figeant leur singularité isotopique.

La Terre et Mars n'ont pas pu se former à partir d'un précurseur de type CI (solaire), mais, au contraire, contiennent du matériel précurseur qui a subi des degrés variables de processus thermiques dans le disque protoplanétaire. La Terre, comme Mars, ne peuvent résulter de la collision d'un seul groupe de météorites connu.

Ainsi les anomalies isotopiques nucléosynthétiques témoignent de l'évolution thermo-physicochimique de la matière primordiale dans le protodisque d'accrétion planétaire. Elles complètent les observations astrophysiques pour développer des modèles théoriques de nucléosynthèses stellaires et d'accrétion, de formation et d'évolution planétaires. Ce n'est pas tant l'injection que les traceurs isotopiques du groupe du fer contraignent, puisqu'ils sont préservés dans des phases minérales présolaires (et sont une archive du GCE et de ses multiples générations d'étoiles) mais bien la naissance du Système Solaire et les processus thermiques conduisant à la formation planétaire.

Si l'hétérogénéité en <sup>54</sup>Cr et en <sup>46,50</sup>Ti n'est pas d'origine nucléosynthétique, qu'elle affecte des phases porteuses distinctes et non cogénétiques et qu'elle soit secondaire, héritée d'un processus thermique dans le Système Solaire, elle peut toucher d'autres systèmes isotopiques que le groupe du fer, motivant la poursuite de la validation de l'homogénéité des systèmes de datation courtes-périodes comme la paire <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg, condition nécessaire pour leur utilisation comme radio-chronomètres.

# CHAPITRE 3 - REVISION DE LA CHRONOLOGIE <sup>26</sup>AI-<sup>26</sup>Mg DE L'ACCRETION PLANETAIRE DANS LE SYSTEME SOLAIRE INTERNE



FIGURE 33. Vue d'artiste d'un disque d'accrétion circumstellaire (Crédit image : NOVA)

Spécificités des développements analytiques de l'isotopie du Mg

Chimie de séparation à rendement élevé du Mg permettant de conserver d'autres éléments pour leur étude isotopique ; Spectrométrie de masse MC-ICPMS à forte intensité de signal pour améliorer la statistique de comptage et la précision ; Mesure en moyenne résolution pour contrôler les interférences

Précision de l'ordre de la statistique de comptage - Gain en précision d'un facteur 2 à 3.

# Chronologie <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg

Parent de la radiochronologie <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg (T<sub>1/2</sub> <sup>26</sup>Al = 0.73 Ma), <sup>26</sup>Al présente le double avantage d'être doté d'une courte demi-vie, en faisant un chronomètre haute-résolution de la formation et de la différenciation planétaire au cours des 1<sup>ers</sup> Ma du Système Solaire (e.g. Wasserburg et Papanastassiou 1982; MacPherson et al. 1995, FIGURE 33) et de constituer une potentielle source de chaleur, contribuant au métamorphisme, à la fusion et à la différenciation planétaire (e.g. Urey 1947 ; Ghosh et McSween 1998). Ainsi la chronologie <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg a des implications majeures pour la compréhension de l'évolution thermique des planétésimaux. S'il existe un consensus sur la présence d'<sup>26</sup>Al dans les CAls de la CV Allende (e.g. Gray and Compston 1974; Lee et Papanastassiou 1974), définissant une valeur canonique de <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al = 5.23 × 10<sup>-5</sup> (Jacobsen et al. 2008 ; MacPherson et al. (1995) pour une compilation), les avis divergent quant à l'homogénéité de la distribution de l'Al<sup>26</sup> (et/ou du <sup>26</sup>Mg) dans le Système Solaire Interne (SSI).

Dans les objets les plus anciens du Système Solaire, des variations indépendantes de la masse de la composition isotopique du Mg, peuvent être consécutives à la nucléosynthèse stellaire ou à la décroissance courte-période du radionucléide <sup>26</sup>Al (CHAPITRE 1).

# Limitations analytiques de la systématique <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg

## Faibles variations isotopiques

Les variations isotopiques associées à la paire <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg sont très faibles. De sorte qu'une incertitude de ± 10 ppm dans les mesures du <sup>26</sup>Mg radiogénique de météorites de rapport <sup>27</sup>Al/<sup>24</sup>Mg solaire masquerait une hétérogénéité de 50 % dans l'abondance relative initiale <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al<sub>0</sub> (FIGURE 34). Par conséquent, la validation de l'homogénéité de la systématique <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg nécessite une précision analytique de quelques ppm.



FIGURE 34. Diagramme d'évolution temporelle du <sup>26</sup>Mg suite à la désintégration radioactive de l'<sup>26</sup>Al (Larsen et al. 2011). En prenant comme valeur initiale du SSI (<sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al)<sub>0</sub> =  $5.23 \times 10^{-5}$  (Jacobsen et al. 2008), µ<sup>26</sup>Mg\*, la contribution de <sup>26</sup>Mg, résultant de la décroissance in situ de <sup>26</sup>Al, dans un réservoir de rapport <sup>27</sup>Al/<sup>24</sup>Mg solaire (0.101) ne s'élèverait qu'à 38 ppm, soit l'ordonnée à l'origine de l'isochrone <sup>26</sup>Al–<sup>26</sup>Mg correspondante (encadré).

#### Fractionnement induit par le choix du standard de référence

Un fractionnement de masse résiduel du second ordre peut être généré par l'application d'une loi exponentielle, expression empirique d'un fractionnement cinétique, pour corriger un fractionnement complexe, à la fois instrumental (cinétique par TIMS ou assimilé par MC-ICPMS) et chimique (à l'équilibre), par exemple, lorsque le rendement de chimie n'est pas de 100% (Trinquier et al. 2008b). Ainsi, par MC-ICPMS, si l'échantillon et le standard de référence utilisé pour la correction du biais de masse instrumental ont subi des fractionnements de masse à l'équilibre différents avant analyse, un artefact analytique pourra se matérialiser par une anomalie isotopique apparente dans l'échantillon. On peut ainsi calculer que 100 ppm de fractionnement de masse à l'équilibre d'un échantillon de Mg induisent une anomalie apparente de  $\mu^{26}Mg^* = 4$ , critique au vu de la précision recherchée (FIGURE 35). Nous avons ainsi mesuré que les standards commerciaux sont fractionnés à l'équilibre par rapport au standard DSM-3.

Il est donc impératif de développer des protocoles analytiques perettant les mesures de  $\mu^{26}$ Mg\* et du rapport <sup>27</sup>Al/<sup>24</sup>Mg dans les météorites avec une précision externe de 2.5 ppm et 0.5%, respectivement, pour étudier en détail l'homogénéité primordiale du système <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg.



FIGURE 35. Effets théoriques de la correction du fractionnement de masse instrumental, cinétique, ( $\beta$  = 0.511) de la composition isotopique Mg en d'échantillons fractionnés à l'équilibre ( $\beta$  = 0.521) (Larsen et al 2011). A - logarithmes népériens des rapports <sup>25</sup>Mg/<sup>24</sup>Mg et  $^{26}Mg/^{24}Mg$  non corrigés B -  $\mu^{26}Mg^*$  vs µ<sup>25</sup>Mg corrigés du biais de masse. Les zones grisées indiquent les excès et déficits apparents induits par une correction inadéquate : des fractionnements en <sup>25</sup>Mg de 100 ppm induisant des biais de 4 ppm sur les valeurs de <sup>26</sup>Mg.

## Stratégies analytiques

#### Chimies de séparation élémentaire du Mg à rendements élevés

Nous avons développé de nouvelles méthodes en chromatographie échangeuse d'ions pour la purification chimique du Mg et l'isolement d'autres éléments d'intérêt (Cr, Ni, Fe, Ca) dans les roches silicatées.

Eluent	Vol.a	Elements eluted
Step 1: Fe clean-up <sup>b</sup>		
6M HCl	2	Conditioning
Load sample in 6M HCl	0.5	
6M HCl	2	Mg + matrix
Step 2: Cr, Na, Al, Ti clean-up <sup>c</sup>		
0.5M HCl	3	Conditioning
Load sample in 0.5M HCl	0.5	-
0.5M HCl	3	Cr + Na
1M HNO <sub>3</sub>	4	Cr + Na
2M HF	2	Al + Ti
6M HCl	8	Mg + Ca, Mn, Ni
Step 3; Ca clean-up <sup>d</sup>		
3M HNO <sub>3</sub>	3	Conditioning
Load sample in 3M HNO <sub>3</sub>	1	
3M HNO <sub>3</sub>	4	Mg + Mn, Ni
Step 4: Mn clean-up <sup>e</sup>		
0.5M HCI-95% acetone	3	Conditioning
Load sample in 0.5M HCl-95% acetone	2	
0.5M HCl-95% acetone	4	Mn
6M HCl	8	Mg + Ni
Step 5: Ni clean-up		
$\sim$ 0.2M NH <sub>4</sub> OH + 0.1M HCl	3	Conditioning
Load in ~0.2M NH <sub>4</sub> OH + 0.1M HCl	2	
$\sim$ 0.2M NH <sub>4</sub> OH + 0.1M HCl	4	Mg
Step 6: Na clean-up <sup>g</sup>		
0.5M HCl	3	Conditioning
Load sample in 0.5M HCl	0.5	-
0.5M HCl	7	Na
6M HCl	8	Mg
a		

<sup>a</sup> Volume of eluent (mL). <sup>b</sup> 1.5 mL pipette tip column with 0.5 mL AG 1X8 200-400 mesh resin. <sup>c</sup> Biorad-type column with 1 mL of Biorad AG50W-X8 200-400 mesh resin. <sup>d</sup> Biorad-type column with 1 mL of TODGA resin. <sup>e</sup> Biorad-type column with 1 mL of BioRad AG50W-X8 200-400 mesh resin. <sup>f</sup> Biorad-type column with 1 mL of Eichrom Ni-spec resin. <sup>g</sup> Biorad-type column with 1 mL of Biorad AG50W-X8 200-400 mesh resin. New pre-cleaned resins were used in all steps.

Table 2. Chimie de purification du Mg (Bizzarro et al. 2011). Une chimie en 6 étapes sépare le Mg des éléments créant des interférences isobariques (<sup>48</sup>Ca<sup>2+</sup>, <sup>48</sup>Ti<sup>2+</sup>, <sup>50</sup>Ti<sup>2+</sup>, <sup>50</sup>V<sup>2+</sup>, <sup>50</sup>Cr<sup>2+</sup> et <sup>52</sup>Cr<sup>2+</sup>) et/ou introduisant des biais dans le fractionnement de masse instrumental (e.g. Al, Fe, Na, Ni et Ca), tout en assurant un rendement de 99.9% pour la récupération du Mg. Les fractions contenant le Cr, le Fe, le Ca et le Ni peuvent être analysées dans les mêmes aliquots, comme ce fut le cas pour le Cr dans cette étude. Les rapports d'abondance entre les éléments interférents et le Mg (<0.0001) sont négligeables pour l'analyse du Mg.

## Analyse isotopique haute-précision des isotopes du Mg par MC-ICPMS (NEPTUNE)

La recherche d'éventuelles anomalies isotopiques en <sup>26</sup>Al nécessite de développer des protocoles capables de repousser les limites de la précision analytique pour atteindre la limite de précision imposée par la statistique de comptage.

#### Acquisition

Une fois purifiés par la chimie, les échantillons sont repris en milieu nitrique dilué (2% HNO<sub>3</sub>) et introduits dans la source plasma par un nébuliseur à taux d'aspiration ~ 60  $\mu$ L min<sup>-1</sup> dans une chambre cyclonique (Stable introduction System, SiS) générant 20V/ppm de Mg, et assurant une meilleure stabilité de l'intensité du signal et du biais de masse qu'un désolvateur, autorisant ainsi de longs lavages entre échantillons et standards (8 min). Sans refocalisation intermédaire, et en utilisant un cône écrêteur de type X (assurant une meilleure transmission), les dérives de  $\mu^{26}$ Mg\* et de l'intensité du faisceau de Mg sont limitées à 40 ppm et 25%, respectivement, sur une période de 48h.

Pour optimiser la statistique de comptage, les isotopes du Mg ont été analysés à une intensité de signal élevée sur cages de Faraday (<sup>24</sup>Mg = 1E<sup>-9</sup> A) à des concentrations de 5 ppm, combinant l'acquisition des masses (<sup>25,26</sup>Mg) avec des amplificateurs de courant à résistance 10<sup>11</sup>  $\Omega$  et la mesure de la masse plus abondante <sup>24</sup>Mg avec un amplificateur de courant à résistance 10<sup>10</sup>  $\Omega$ . La TABLE 3 permet de sélectionner l'amplificateur à connecter à une cage de Faraday en fonction du signal du faisceau d'ions et de la précision recherchée.



TABLE 3. Choix du système de détection et incertitude associée. Correspondance entre : (1) l'intensité du signal détecté sur une cage de Faraday en multiples d'Ampère ; (2) la tension correspondante (en V) lorsque la cage est reliée à un amplificateur de résistance 1<sup>E</sup>11  $\Omega$ ; (3) le signal exprimé en coups par seconde (cps) et (4) la précision (1RSE). Note – Le SEM est un compteur d'ions

La mesure simultanée des isotopes du Mg en mode statique et en moyenne résolution (M/ $\Delta$ M = 5000 défini par la largeur du flanc de pic entre 5–95% de hauteur de pic) permettent de résoudre les interférences moléculaires, plus lourdes que les masses du Mg (e.g. C<sub>2</sub><sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub><sup>+</sup>, CN<sup>+</sup>, NaH<sup>+</sup>). Avant chaque session, <sup>25</sup>Mg/<sup>24</sup>Mg et <sup>26</sup>Mg/<sup>24</sup>Mg sont mesurés à diverses positions du côté léger du pic pour définir un plateau de 100 ppm de largeur, correspondant à une résolution de masse de 2500, au milieu duquel est effectué la mesure du Mg, résolvant toutes les masses interférantes plus lourdes, à 100%, et l'hydrure de Mg : <sup>24</sup>MgH<sup>+</sup> à 70%. La production d'hydrures est généralement <100 ppm pour le Mg.

Chaque mesure comprend 630 s de ligne de base (avec un faisceau défocalisé) et 1667 s d'acquisition du signal de Mg (à raison de 100 intégrations de 16.67 s). Les échantillons sont mesurés 10 fois en alternance avec des standards de DSM-3 (Galy et al. 2003) pour la correction du biais de masse, aboutissant à une consommation totale de de 200 µg de Mg par échantillon.

Parce que les cônes de sensibilité élevée (X) peuvent générer une augmentation de la production d'oxydes et d'hydrures près de la surface du cône (Newman et al. 2009) et dégrader la justesse et la précision, nous avons testé l'effet de l'interférence de <sup>24</sup>MgH<sup>+</sup> sur la masse <sup>25</sup>Mg en comparant les rapports <sup>26</sup>Mg/<sup>24</sup>Mg corrigés du bais de masse instrumental d'un standard mesuré à différentes concentrations. Bien qu'aucun effet ne soit décelable quand la concentration ne varie pas plus que de 20%, nous avons ajusté toutes les concentrations à 2% près.

## Traitement statistique des données

Dans chaque analyse (1667 s), les valeurs aberrantes à  $3\sigma$  sont rejetées. Les échantillons sont ensuite moyennés sur 10 analyses (n=10).

Le standard DSM-3, obtenu par purification industrielle de saumure, n'introduisant pas de biais analytique lorsqu'il est utilisé comme référence de normalisation pour des échantillons basaltiques terrestres, présente un fractionnement à l'équilibre négligeable et est utilisé comme référence pour les échantillons extraterrestres.

Les variations en  ${}^{26}Mg/{}^{24}Mg$  sont corrigées du biais de masse par normalisation à  ${}^{25}Mg/{}^{24}Mg = 0.126896$ , en appliquant la loi exponentielle.

Les incertitudes (2 se) d'une analyse sont de 4 ppm pour  $\mu^{26}Mg^*$ , en accord avec le calcul théorique d'une incertitude de 3.5 ppm, obtenue en propageant les incertitudes liées à la statistique de comptage (bruit de Poisson, lié au nombre d'ions collectés), l'incertitude de la ligne de base, le bruit de Johnson-Nyquist des amplificateurs, et dominée par la statistique de comptage.

Les incertitudes sur la moyenne pondérée de 10 analyses sont  $\mu^{26}Mg^* = 1.5$  (2 se).

Les blancs combinant l'attaque acide, la chimie et l'analyse (<15 ng) peuvent être négligés par rapport aux quantitéd de Mg consommées (200  $\mu$ g).

## Test de répétabilité à long terme et justesse

Comme pour le Cr et le Ti (Trinquier et al. 2008b, 2009), la répétabilité à long-terme et la justesse des analyses du Mg ont été évaluées par l'analyse de roches terrestres (BHVO-2, BIR-1 et DTS-2), l'analyse dupliquée de roches terrestres et extraterrestres, dont 7 aliquots de DTS-2, 5 aliquots de cristaux d'olivine de la Iherzolite à spinelle J12 et 5 aliquots de la chondrite à enstatite SAH 97159, le dopage gravimétrique d'un standard de Mg avec un traceur de <sup>26</sup>Mg (pur à 99%) pour simuler des excès de <sup>26</sup>Mg, le dopage d'une matrice purifiée de son Mg avec un Mg de composition connue, suivi d'une purification chromatographique. La répétabilité à long-terme et la justesse des analyses du Mg sont de 2.5 ppm.

Le <sup>25</sup>Mg du standard DSM-3 est fractionné de 150 ppm par rapport au manteau terrestre (Teng et al. 2007 ; Thrane et al. 2006) sans doute suite à sa purification industrielle à partir de saumure. Il est nécessaire de vérifier qu'il n'induise pas une composante de fractionnement à l'équilibre non corrigé par la loi exponentielle (cinétique) générant des biais allant jusqu'à  $\mu^{26}Mg^* = 6$  s'il est utilisé comme référence (FIGURE 35). Cependant, nous avons vérifié que les échantillons mantelliques normés au DSM-3 ne présentent pas d'anomalies ( $\mu^{26}Mg^* = 0.9 \pm 1.7$ ) et sont en faveur de l'absence de biais analytique.

Ces innovations en terme de spectrométrie de masse isotopique et de purification chimique permettent la mesure du <sup>26</sup>Mg\* des matériaux extraterrestres à une reproductibilité externe et à une justesse de 2.5 ppm, soit un gain de 2 à 3 fois par rapport à la littérature.

# Mise en évidence d'une hétérogénéité en <sup>26</sup>Mg\* corrélée à l'hétérogénéité en <sup>54</sup>Cr dans le Système Solaire Interne (SSI)

Les mesures isotopiques haute-précision des éléments Cr, Ti et Mg révèlent que les variations indépendantes de la masse des isotopes riches en neutrons du groupe du fer corrèlent non seulement entre elles, mais aussi avec les variations indépendantes de la masse du <sup>26</sup>Mg\* dans les CAIs (4.567 Ga), les astéroïdes primitifs et différenciés et les planètes telluriques du SSI, issus de réservoirs de composition solaire ou quasi solaire en <sup>27</sup>AI/<sup>24</sup>Mg (FIGURE 36).



FIGURE 36. Corrélation  $\mu^{26}Mg^*-e^{54}Cr$  dans le Système Solaire Interne (SSI) (Larsen et al 2011). La systématique <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Mg ne remplit pas la condition d'homogénéité initiale et ne peut constituer un chornomètre de l'ensemble du SSI (Larsen et al. 2011). Notes - La composition isotopique du Mg est mesurée sur un MC-ICPMS NEPTUNE, tandis que la composition isotopique du Cr est réalisée dans les mêmes échantillons sur un TIMS TRITON, en adaptant le protocole de Trinquier et al. (2008b). Les barres d'erreur représentent l'incertitude la plus élevée entre la reproductibilité et la précision interne.

#### Révision de la chronologie de la naissance du système solaire

Après la révision de la chronologie <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr, dont l'hétérogénéité présumée a été infirmée, on assiste à une révision de la chronologie <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg dont, au contraire, la validité est rejetée.

Il existe ainsi une hétérogénéité généralisée du <sup>26</sup>Mg, soit d'origine nucléosynthétique, soit plus vraisemblablement, une hétérogénéité en <sup>26</sup>Mg\* (issue de la désintégration du <sup>26</sup>Al), d'origine protosolaire et héritée de l'hétérogénéité en <sup>26</sup>Al dans le matériel précurseur des objets du Disque ProtoPlanétaire (PPD). La comparaison des âges U–Pb et <sup>26</sup>Al–<sup>26</sup>Mg des objets les plus anciens du SSI est en faveur d'une hétérogénéité en <sup>26</sup>Al (Connelly et al. 2017).

On retrouve la valeur canonique ( $\sim 5 \times 10^{-5}$ ) définie dans les CAIs de la CV Allende, dans la CV Efremovka (FIGURE 37), qui représenterait la moyenne en <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al dans le seul réservoir des CAIs des CVs, mais ne serait pas la moyenne solaire, tandis qu'une hétérogénéité à grande échelle d'<sup>26</sup>Al, allant jusqu'à 80% de la valeur canonique, affecterait le SSI (FIGURE 38).

Il en découle que le chronomètre <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg ne peut être appliqué à la chronologie relative de l'ensemble du SSI.

## Sublimation de la matière primordiale dans le PPD

Si l'on admet le modèle de processus thermique d'origine solaire invoqué pour expliquer la covariation du <sup>54</sup>Cr, du <sup>50</sup>Ti et du <sup>46</sup>Ti (CHAPITRE 2), l'hypothèse la plus simple est qu'il soit aussi responsable de la variation de l'<sup>26</sup>Al. Les covariations entre le <sup>54</sup>Cr, le <sup>50</sup>Ti et les abondances initiales en <sup>26</sup>Al et/ou en <sup>26</sup>Mg dans le SSI pourraient ainsi résulter de la sublimation et de la perte sélective de phases minérales présolaires héritées du nuage moléculaire, enrichies en <sup>26</sup>Al et instables thermiquement, après leur introduction dans le Système Solaire en formation, précédant ou étant contemporaine de la formation des CAIs, il y a 4.567 Ga. Ces épisodes sont probablement associés aux pertes d'éléments modérément volatils (MVE) dans le SSI, comme le Mn (CHAPITRE 1). Ainsi, CAIs et AOAs représenteraient le réservoir gazeux enrichi en <sup>26</sup>Al et en <sup>54</sup>Cr – <sup>46,50</sup>Ti par rapport à la photosphère solaire (assimilée aux CIs), et complémentaire des réservoirs appauvris des planétésimaux primitifs et différenciés.



FIGURE 37. (b) (c) Isochrone <sup>26</sup>Al–<sup>26</sup>Mg dans les inclusions de type AOAs et les CAIs de la CV Efremovka (Larsen et al 2011). Cette isochrone date le fractionnement Al/Mg précédant ou accompagnant la formation des CAIs et des AOAs par évaporation, condensation, et fusion évaporative. Les données sont en accord avec l'isochrone <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg des CAls de la CV Allende, donnant un rapport initial (5.23 ± 0.13) × 10<sup>-5</sup> (Jacobsen et al. 2008). L'intercept  $(\mu^{26}Mg_0 = -15.9 \pm 1.4)$  représenterait l'initial du réservoir des CAIs, distinct de la valeur de -38 ppm prédite dans un Système Solaire Interne (SSI) homogène pour l'<sup>26</sup>Al (c) Encart : L'isochrone des CAIs-AOAs d'Efremovka intercepte la composition solaire  $({}^{27}AI/{}^{24}Mg = 0.101)$  à  $\mu^{26}Mg^* = 22.2 \pm$ 1.4, bien au-dessus de l'intercept des chondrites CIs à 4.5 ± 1.0 ppm. Notes - Les paramètres de la régression propagent l'incertitude la plus large entre la reproductibilité et la précision interne. Fo: forsterite.

## Contraintes sur la formation planétaire

Si l'on attribue les variations en  $\mu^{26}$ Mg à une hétérogénéité initiale en <sup>26</sup>Al, on en déduit une valeur moyenne pour le soleil (CI) de <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al <sub>soleil</sub> ~2.8 × 10<sup>-5</sup>.

Il en résulte de nouvelles contraintes sur les modèles de formation et de différenciation planétaires et sur la taille des corps planétaires. L'impossibilité d'accréter des planétésimaux primitifs d'un rayon supérieur à 30 km, moins de 2 Ma après la formation des CAIs ( $T_o = 4567.18 \pm 0.50$  Ma ; Amelin et al., 2010) au prétexte que la chaleur générée par la décroissance d'<sup>26</sup>Al aurait induit leur fusion partielle et leur différenciation, si l'abondance initiale en <sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Al avait été homogènement canonique (e.g., Ghosh et McSween, 1998; LaTourrette et Wasserburg, 1998) s'en trouve levée. Le budget initial en <sup>26</sup>Al, nettement revu à la baisse dans le SSI (jusqu'à 80%), et son déficit marqué dans les objets différenciés et les corps parents des chondrites primitives ordinaires et à enstatite (<sup>26</sup>Al/<sup>26</sup>Al ~ (1 - 2.8) x 10<sup>-5</sup>), impliquent que l'accrétion de ces planétésimaux puisse avoir eu lieu bien plus tôt qu'initialement modélisé.

Les modèles d'évolution thermique reposant sur l'<sup>26</sup>Al comme principale source de chaleur pour induire le métamorphisme des CVs et des COs doivent aussi être révisés. Enfin, la surabondance

relative de l'<sup>26</sup>Al solaire par rapport à sa valeur issue de l'Evolution Chimique Galactique (GCE) dans le milieu interstellaire (ISM) s'en trouve divisée par 2.



FIGURE 38. Distribution du  $\mu^{26}Mg^*$  dans les astéroïdes primitifs et differenciés et les planètes du SSI. Tous les  $\mu^{26}Mg^*$  sont appauvries de 4–12 ppm par rapport aux chondrites CIs, démontrant l'hétérogénéité en <sup>26</sup>Al du SSI.

## Contraintes sur la nucléosynthèse stellaire d'<sup>26</sup>Al

L'abondance relative en <sup>26</sup>Al dans notre Système Solaire serait-elle finalement compatible avec une simple GCE, autrement dit, pourrait-on s'affranchir d'une injection tardive d'<sup>26</sup>Al? Les données de Diehl et al. (2021) permettent de (re)lancer le débat. En effet, ces auteurs parviennent à recalculer un rapport modèle dans l'ISM il y a 4.6Ga, en considérant une masse de gaz de  $4.95 \times 10^9$  masses solaires et en partant de l'abondance solaire actuelle d'<sup>27</sup>Al (Lodders, 2010). Ils obtiennent un rapport <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al<sub>ISM</sub> ~1.8 ×10<sup>-5</sup>, de l'ordre de grandeur de notre valeur révisée du rapport <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al<sub>soleil</sub> (~2.8 × 10<sup>-5</sup>) au moment de la formation du Système Solaire, il y a 4.567 Ga.

# **CONCLUSIONS**

- Les variations isotopiques des métaux du groupe du fer et les radio-chronomètres à courte période placent des contraintes fortes sur la formation planétaire et sa chronologie.
- La valeur canonique de <sup>26</sup>Al/<sup>27</sup>Al ~5.2 × 10<sup>-5</sup> mesurée dans les CAIs ne représente pas l'abondance relative initiale en <sup>26</sup>Al du SSI et la paire <sup>26</sup>Al-<sup>26</sup>Mg ne peut être exploitée comme cosmo-chronomètre du SSI. En revanche, l'hétérogénéité en <sup>26</sup>Al confirme l'existence d'un ou plusieurs épisode(s) de sublimation de la matière primordiale et de fractionnement volatil lors des 1<sup>ers</sup> Ma du disque protoplanétaire et apporte de nouvelles contraintes sur la fusion et la différenciation thermique des corps planétaires.
- La terre n'est pas de composition solaire, du type les chondrites carbonées primitives. Elle résulte de la collision d'objets non identifiés ou d'un mélange de différentes classes d'astéroïdes ou de planétésimaux primitifs et/ou différenciés.
- Une injection tardive d'<sup>26</sup>Al dans le Disque ProtoPlanétaire (PPD) n'est peut-être plus nécessaire.

# CHAPITRE 4. AMELIORATION DE LA CHRONOLOGIE <sup>182</sup>Hf-<sup>182</sup>W DE LA DIFFERENCIATION PLANETAIRE ET DES COLLISIONS TARDIVES



FIGURE 39. Vues d'artiste des enveloppes différenciées de la Terre et de la collision de deux corps telluriques (Crédit images : Shutterstock & NASA)

Spécificités des développements analytiques de l'isotopie du W (et de l'O)

Analyse simultanée du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O pour une correction en ligne de la dérive de la composition isotopique de l'O et une meilleure correction des interférences du W et du Re ; Optimisation de prototypes d'amplificateurs de courant à résistance 1E13  $\Omega$  (stabilité, détermination des gains, correction du temps de décroissance) et leur utilisation pour améliorer le rapport signal-sur-bruit (de Johnson-Nyquist) pour une mesure plus précise des faibles signaux (< 100 fA); Mise en évidence d'un fractionnement de masse non-linéaire de l'O, lors de la spéciation de l'U par TIMS.

Gain en précision d'un facteur 5-8

#### ■ Chronologie <sup>182</sup>Hf-<sup>182</sup>W

La paire lithophile-modérément sidérophile <sup>182</sup>Hf-<sup>182</sup>W (T<sub>1/2</sub> <sup>182</sup>Hf = 8.9 Ma), où le W est très incompatible, est susceptible de contraindre la chronologie de la formation des noyaux planétaires, de la différenciation du manteau et de mettre en évidence des collisions tardives de bolides extraterrestres apportant jusqu'à 0.5% de la masse du manteau terrestre et/ou le recyclage de matériel provenant du noyau dans le manteau (invoqués pour expliquer la surabondance des éléments hautement sidérophiles (HSE) dans le manteau) (Harper et al. 1996 ; Touboul et al., 2015 pour une revue, FIGURE 39). Le chronomètre <sup>182</sup>Hf/<sup>182</sup>W nécessite des analyses de haute précision de la composition isotopique du rapport <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W, avec une répétabilité à long-terme <5 ppm (écart-type relatif, RSD, 2 $\sigma$ ).

#### Limitations analytiques par TIMS

L'analyse isotopique du W par TIMS repose sur la mesure des espèces moléculaires W<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>-</sup> en polarité négative (N-TIMS) (Harper et al. 1996 ; Touboul et Walker, 2012, pour une revue).

# Interférences isobariques des isotopologues des oxydes du W et du Re et fractionnement de l'O

La gageure analytique réside en la correction juste et précise des contributions des multiples interférences isobariques des isotopologues des trioxydes de W (W<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, W<sup>17</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sup>-</sup>, W<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>, W<sup>17</sup>O<sub>3</sub><sup>-</sup>, W<sup>17</sup>O<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>-</sup> et W<sup>18</sup>O<sub>2</sub><sup>16</sup>O<sup>-</sup>) et de Re (lorsque celui-ci constitue le métal du filament sur lequel est déposé l'échantillon) (FIGURE 40). La statistique de comptage de faisceaux d'ions de faible intensité, et le bruit électronique associé à la détection sur cages de Faraday limitent la précision des rapports <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O. La correction des interférences est elle-même tributaire de la maîtrise du fractionnement de l'oxygène et/ou de la bonne connaissance des rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, prérequis pour une correction juste du biais de masse. En effet, une corrélation résiduelle a été observée entre les rapports <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W et <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W corrigés du fractionnement de masse instrumental, qui a été attribuée à un fractionnement de masse des isotopes de l'oxygène et cours d'analyse et entre analyses (Touboul et Walker, 2012 ; FIGURE 41).

Pour tenter de pallier les fractionnements de masse résiduels et obtenir une répétabilité de 5 ppm  $(2\sigma)$  pour le rapport <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W, une double normalisation à 3 isotopes (une 1<sup>ère</sup> normalisation à <sup>183</sup>W/<sup>186</sup>W, suivie d'une normalisation à <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W) a été introduite (Touboul et Walker, 2012 ; Touboul et al. 2015). Mais, la mesure du <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W par cette méthode n'est pas assez précise pour confirmer son invariance, et la découverte d'une variabilité en <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W dans les échantillons cosmochimiques (Burkhardt et al. 2012) invalide cette approche, comme une source potentielle d'artefacts analytiques (Trinquier et al. 2007).



FIGURE 40. Diagramme <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W <sub>N6/4</sub> – Re/W. Les rapports <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W corrigés du biais de masse de standards de W contenant de 50 à 1000 ng de W dérivent lorsque les rapports Re/W excèdent 0.3. Ce phénomène est peutêtre lié à des fractionnements de masse différents entre les espèces de W et de Re. Les analyses où Re/W > 0.3 ne sont pas prises en compte dans le traitement statistique de ce chapitre. Notes - Le rapport <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W est corrigé du biais de masse par normalisation au rapport <sup>186</sup>W/<sup>184</sup>W. Les barres d'erreur (2σm) sont plus petites que les symboles.



FIGURE 41. Covariation linéaire des rapports <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W et <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W, corrigés du biais de masse par normalisation au rapport <sup>186</sup>W/<sup>183</sup>W (45 dépôts d'1.5 μg de W Alfa Aesar) (Adapté de Touboul et Walker, 2012). Elle suit les effets théoriques du fractionnement isotopique de l'O (en grisé), impactant la correction des interférences d'oxydes. Les jalons numériques correspondent aux variations relatives en <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O (%).

## Stratégies

En partenariat avec M. Touboul et R. Walker de l'Université du Maryland, j'ai développé un protocole analytique qui assure une répétabilité de 5 ppm des isotopes du W par la mesure simultanée des espèces du W et du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, pour un suivi du fractionnement de masse de l'O en cours d'analyse, et une correction en ligne précise et juste des interférences de Re et de W, tout en évitant la double normalisation des isotopes du W (Trinquier et al. 2016).

Améliorer la précision et la justesse pour atteindre quelques ppm de reproductibilité nécessite de s'appuyer sur de nouveaux instruments de mesure, plus précis, dont la géométrie, l'optique, la stabilité de l'électronique ont été améliorées et de développer des méthodologies pour contrôler et corriger les fractionnements de masse, les interférences isobariques et minimiser les sources de dérives et d'incertitudes.

#### Principes de Spectrométrie de Masse à Thermo-Ionisation (TIMS)

La thermo-ionisation repose sur une ionisation de surface. L'échantillon est déposé à la surface d'un filament de métal réfractaire sous forme acide (HCI, HNO<sub>3</sub>, le plus souvent) et séché sous forme d'un sel. Le filament est ensuite chargé dans la source d'ionisation du TIMS et chauffé par le passage d'un courant sous vide poussé (<10<sup>-7</sup> Pa) pour optimiser l'évaporation, l'ionisation par interaction avec la surface chaude du métal réfractaire, et la transmission du faisceau d'ions, tout en minimisant les interférences et les collisions avec les molécules de gaz résiduelles.

#### Taux d'ionisation – loi de Saha-Langmuir

Le processus d'ionisation thermique, ou d'ionisation de surface, suit l'équation de Saha-Langmuir (Langmuir et al. 1925), expression mathématique de la distillation de Rayleigh :

$$\frac{N^+}{N^0} = A \exp^{[e(\phi - I)/kT]}$$

Avec, en mode positif, N<sup>+</sup> le nombre d'ions à une charge et N<sup>0</sup> le nombre d'atomes neutres qui quittent la surface du filament par unité de surface et par seconde ; A le rapport des poids statistiques des états de repos ionique et atomique, constant pour un élément donné ; e la charge d'un électron (e =  $1.602 \times 10^{-19}$  C) ;  $\phi$  la fonction de travail de la surface métallique (eV) ; I le potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation de l'atome (eV) ; k la constante de Boltzmann (k =  $1.381 \times 10^{-23}$  J·K<sup>-1</sup>) et T la température de la surface métallique (K).

Le rapport entre la quantité d'ions émis et la quantité d'atomes évaporés (neutres) est une fonction de la différence entre la fonction de travail  $\phi$  du filament (i.e. en mode positif, l'énergie délivrée par le filament pour qu'il arrache les électrons de l'élément déposé), et le potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation I, qui mesure le travail nécessaire pour libérer l'électron le moins lié de l'atome de l'élément.

L'ionisation thermique produit un rendement d'ionisation qui s'échelonne de 0.001% à 40% de la charge d'échantillon.

Des stratégies ont été développées pour augmenter l'efficacité d'ionisation des éléments dont les potentiels d'ionisation trop élevés empêchent l'ionisation avant d'atteindre la fusion du filament ou l'évaporation totale de l'échantillon. Il peut s'agir de l'ajout d'activateurs, telles des solutions colloïdales, qui optimisent l'émission en contrôlant la température d'évaporation de l'élément et en altérant les propriétés de la surface d'émission (ie par la présence d'un composé électronégatif, capteur d'électrons ou par substitution cationique, en mode positif) pour en augmenter la fonction de travail (e.g. Trinquier et al 2008b). D'autres approches sont le découplage entre ionisation et évaporation sur plusieurs filaments de métal réfractaire et/ou l'analyse d'ions négatifs en mode négatif (N-TIMS).

L'élément d'intérêt est préalablement débarrassé de sa matrice par chromatographie, pour minimiser les interférences isobariques et les résidus de matrice qui peuvent inhiber son ionisation. Les effets mémoire des analyses précédentes sont généralement négligeables.

#### Fractionnement de masse du 1<sup>er</sup> ordre par TIMS

Le processus d'ionisation qui implique une diffusion à la surface du filament induit un fractionnement de masse cinétique assimilable à la distillation de Rayleigh.

La loi de Rayleigh prédit que le fractionnement de masse instrumental associé à l'évaporation dans des conditions cinétiques à basse pression provient de l'émission des isotopes légers du filament conduisant à un enrichissement des isotopes lourds dans le résidu solide et s'accompagnant d'une évolution temporelle vers des rapports isotopiques de plus en plus lourds au fur et à mesure de la consommation de l'échantillon. L'amplitude du fractionnement est de l'ordre d'1% par unité de masse pour les éléments légers (e.g. lithium), et de 0.1% par unité de masse pour les éléments lourds (e.g. uranium) (e.g. Birck 2001). L'amplitude du fractionnement de masse dans les spectromètres de masse à source à plasma (CHAPITRES 2 et 3) est jusqu'à 10 fois plus élevé, mais plus stable temporellement.

Le fractionnement de masse par TIMS peut être corrigé par évaporation totale (CHAPITRE 6) et/ou par normalisation externe ou interne, en fixant un rapport de correction de deux isotopes de référence invariants, stables et non radiogéniques.

Par TIMS, la loi exponentielle (Russell et al. 1978), expression empirique de la distillation de Rayleigh, qui tient compte de la masse absolue des isotopes, est la plus couramment employée pour corriger le fractionnement de masse.

Loi exponentielle

 $({}^{i}E/{}^{j}E)_{corrige} = ({}^{i}E/{}^{j}E)_{mesure} \times (M_{i}/M_{j})^{p}$ 

où p = ln [( $^{j}E/^{k}E$ )<sub>référence</sub>/( $^{j}E/^{k}E$ )<sub>mesuré</sub>]/ln(M<sub>j</sub>/M<sub>k</sub>)

avec i l'isotope d'intérêt, j et k les isotopes invariants, dont le rapport définit le pivot de normalisation, M<sub>i</sub>, M<sub>j</sub>, M<sub>k</sub> les masses atomiques des espèces considérées.

# Les fractionnements de masse du 2<sup>nd</sup> ordre

Lorsque le comportement du dépôt à l'évaporation ne suit pas parfaitement la loi du fractionnement de masse théorique, il est susceptible de générer des effets du second ordre, sources de biais analytiques, comme observés pour les éléments légers à fort taux de fractionnement instrumental (Hart et Zindler, 1989) ou lorsque plusieurs espèces sont en compétition pour l'ionisation.

# Stratégies instrumentales et analytiques

Le protocole mis en place permet d'évaluer et de corriger les sources de dérives instrumentales des lignes de base, des rapports isotopiques, des interférences, des gains des amplificateurs, des temps de réponse des amplificateurs et des efficacités de cage.

# Standardisation des dépôts

Des dépôts de standard de W SPEX CertiPrep entre 50 ng et 3000 ng ont été réalisés en plusieurs sessions d'analyses échelonnées sur une période de 9 mois.

Le dégazage préalable des filaments de Re sous vide poussé (<10<sup>-6</sup> mbar) à 4,5 A, pendant environ 30 min, permet d'augmenter l'efficacité d'émission en débarrassant les filaments des inhibiteurs d'ionisation et en réduisant les interférences. L'évaporation et l''ionisation sont découplées sur deux filaments.

Lanthane et gadolinium sont ajoutés comme émitteurs d'électrons (Touboul et al. 2015) et la source est alimentée en O ( $P_{O2} \sim (1 - 2) \times 10^{-7}$  mbar) pour favoriser la production d'oxydes.

Le protocole vise à reproduire la quantité d'échantillon déposée sur le filament, son positionnement de taille minimale, en position centrale, sa composition, son homogénéité, et le rapport élément/additif pour optimiser l'ionisation et la maîtrise du fractionnement de masse instrumental.

La standardisation du protocole de chauffage, lent et progressif, et la répétition de la focalisation visent à reproduire les conditions de température et de fractionnement entre les dépôts.

# Collection simultanée des isotopes (Multicollection) et intercalibration des détecteurs

L'analyse de faisceaux d'ions de W et de Re de rapports d'intensités extrêmes est réalisée sur des cages de Faraday en combinant des amplificateurs de courant de résistances  $10^{11}$ ,  $10^{12}$  et  $10^{13} \Omega$  (TABLE 3).

## Principe des amplificateurs de courant

Le système composé d'une cage de Faraday et de son amplificateur de courant se comporte comme un circuit RC, avec R la résistance et C la capacité d'amortissement. Les ions incidents se déchargent sur le fond de la cage générant un courant amplifié par un amplificateur de courant et converti en tension électrique (TABLE 3).

# Intercalibration des détecteurs

L'intercalibration des détecteurs est nécessaire pour la mesure juste et précise des rapports isotopiques. La calibration des gains des amplificateurs de résistance 1<sup>E</sup>11  $\Omega$  repose sur la mesure d'un signal électronique constant appliqué séquentiellement à chaque amplificateur par le logiciel de l'instrument. La justesse et la précision de la mesure sont limitées par le bruit des amplificateurs, le bruit de la source de calibration, l'intensité du signal émis (statistique de comptage) et la stabilité du système dans son ensemble. L'incertitude relative de la calibration du gain d'un amplificateur 1<sup>E</sup>11  $\Omega$  dG/G s'élève à 10 ppm (2SD) (Lerche et Schwieters, 2002), se traduisant, par propagation de l'incertitude, en une précision de ~ 20 ppm pour un rapport isotopique, après correction du biais de masse, valeur qui excède la statistique de comptage (CHAPITRES 2-3).

# Amplificateur virtuel

La méthode d'amplificateur virtuel consiste en la permutation séquentielle, en cours d'analyse, de la connexion entre les cages de Faraday et les amplificateurs de courant de résistance 1<sup>E</sup>11  $\Omega$  activés pour moyenner les gains des amplificateurs sur une analyse et appliquer le même gain d'amplification moyen à toutes les cages et, donc, à tous les faisceaux d'ions détectés. Cette approche minimise les biais d'intercalibration stochastiques entre les cages de Faraday et réduit à 1 ppm la propagation de l'incertitude associée à la calibration des gains des amplificateurs, à condition que ces derniers dérivent de manière négligeable à l'échelle de la mesure et au cours d'une session d'analyse.

# Augmenter le rapport signal-sur-bruit électronique avec des amplificateurs à résistance 1<sup>E</sup>13 Ω

La mesure des faibles signaux est limitée par la statistique de comptage et le bruit électronique du système de détection. Les abondances relatives d'<sup>17,18</sup>O sont trop faibles (<sup>186</sup>W<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup> < 100 fA) pour être mesurés avec précision avec un système de détection classique, nécessitant l'utilisation d'amplificateurs de courant à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$ . Ceux-ci améliorent le rapport bruit électronique (de Johnson-Nyquist)-sur-signal d'un facteur 10 par rapport à un amplificateur conventionnel de résistance 10<sup>11</sup>  $\Omega$  (FIGURE 42). Ainsi, ils autorisent la mesure sur cage de Faraday de signaux normalement réservés aux compteurs d'ions, d'intensités comprises entre 3aA (3.10<sup>-18</sup> A, équivalent à 2000 cps sur un compteur d'ions) à 0.5 fA (5.10<sup>-16</sup> A), tout en s'appuyant sur la stabilité supérieure des cages de Faraday, leur plus large gamme dynamique et la possibilité d'une mesure simultanée des ions (multicollection statique) avec des temps d'acquisition accrus.

A l'usine Thermo Scientific de Brême, j'ai contribué à l'amélioration des prototypes d'amplificateurs de courant à résistance  $10^{12} \Omega$  et  $10^{13} \Omega$  et des fonctionnalités du logiciel des spectromètres de masse, en mettant en place des solutions pour améliorer la stabilité des amplificateurs, et en développant des protocoles d'optimisation, de calibration, de correction des temps de décroissance et des effets de traîne (Brevet US 10,312,071 B2) et en proposant une enveloppe d'applications diversifiée pour les Géosciences.



FIGURE 42. Bruits en spectrométrie de masse. Le bruit de Poisson (Shot) est induit par la statistique de comptage. Le bruit de Johnson-Nyquist est le bruit électronique généré par l'agitation thermique des porteurs de charges dans la résistance de l'amplificateur, indépendamment du signal mesuré. La gamme optimale d'utilisation d'un amplificateur est fonction du signal et de son temps de décroissance. Plus l'intensité du signal diminue et plus le bruit de Johnson-Nyquist devient dominant, le rapport signal-sur-bruit pouvant alors être amélioré d'un facteur 10 en augmentant la résistance d'un facteur 100 (Crédit image : C. Coath)

## Optimisation de la stabilité des amplificateurs 1<sup>E</sup>13 Ω

Les amplificateurs de résistance étant sensibles aux fluctuations de température et de pression, j'ai amélioré leur stabilité sur le TIMS de démonstration de Thermo Scientific à Brême par la mise en place, en collaboration avec Pfeiffer Vacuum, d'une pompe dédiée qui maintienne un vide peu poussé mais constant. Ce montage a été repris à l'ETH (FIGURE 43, chapitre 5).



FIGURE 43. Ecart-type du bruit de fond (ligne de base) des amplificateurs  $10^{13} \Omega$  mesuré pendant 1 h. L'écarttype fluctue beaucoup, signe de la dérive des amplificateurs, en particulier après la mise à l'air de la source, jusqu'à l'introduction d'une pompe dédiée (vonQuadt et al 2016).

# Protocole de calibration des gains des amplificateurs de courant à résistance 10<sup>13</sup> Ω

La calibration des gains des amplificateurs de courant à résistance  $10^{13} \Omega$  est réalisée par l'analyse en mode positif du standard de Nd JNdi-1 (Split 1 position 179, Tanaka et al. (2000)), permettant de déterminer jusqu'à 5 gains d'amplificateurs  $10^{13} \Omega$  simultanément en environ 30-45 min (Trinquier 2015 et Trinquier et Komander (2016). Le Nd présente l'avantage de posséder 7 isotopes d'intensités comparables et JNdi-1, distribué gracieusement, contient peu de contaminants interférents (Ce, Sm). Les rapports isotopiques, corrigés du biais de masse,  $^{142}Nd/^{144}Nd$ ,  $^{143}Nd/^{144}Nd$ ,  $^{145}Nd/^{144}Nd$ ,  $^{145}Nd/^{144}Nd$ ,  $^{148}Nd/^{144}Nd$  et  $^{150}Nd/^{144}Nd$ , mesurés avec des amplificateurs de courant à résistance  $10^{11} \Omega$  avec la permutation des connexions cage de Faraday – amplificateur (suivant le principe de l'amplificateur virtuel) constituent la référence de calibration (TABLE 4).

<sup>142,143,145,148,150</sup>Nd sont connectés à des Les isotopes amplificateurs à résistance 10<sup>13</sup> Ω, tandis que les masses <sup>144</sup>Nd et <sup>146</sup>Nd sont mesurées sur des amplificateurs 10<sup>11</sup> Ω dont les gains ont été calibrés par le logiciel de calibration du TRITON (exploitant une source de courant constante de haute précision) permettant au dénominateur <sup>144</sup>Nd et au rapport de normalisation <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd d'être calibrés de manière indépendante. Ainsi les rapports <sup>142,143,145,148</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd corrigés du biais de masse instrumental (en normalisant au rapport <sup>146</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd = 0.7219) sont normés à la moyenne sur le long terme des mêmes rapports isotopiques mesurés uniquement sur amplificateurs 1<sup>E</sup>11 Ω (FIGURE 44).

ng	<sup>142</sup> Nd (V)	<sup>142</sup> Nd/ <sup>144</sup> ND	2RSD	2RSD (ppm)	<sup>143</sup> Nd/ <sup>144</sup> ND	2RSD	2RSD (ppm)	<sup>145</sup> Nd/ <sup>144</sup> ND	2RSD	2RSD (ppm)	<sup>148</sup> Nd/ <sup>144</sup> ND	2RSD	2RSD (ppm)	<sup>150</sup> Nd/ <sup>144</sup> ND	2RSD	2RSD (ppm)
400	8	1.141836	9E-06	8	0.512107	5E-06	9	0.348404	3E-06	10	0.241580	2E-06	9	0.236452	4E-06	17

Line No.	Mass Set	L4	L3	L2	и	RPQ/ IC1 C	H1	H2	НЗ	H4	Integration Time(s)	Number of Integrations	ldle Time(s)	Control Cup Peakcenter	Control Cup Focus
1	Main	<sup>140</sup> Ce	<sup>142</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd	<sup>145</sup> Nd	<sup>148</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd	<sup>150</sup> Nd	16.77	1	18.000	<sup>144</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd

TABLE 4. Composition isotopique en Nd de JNdi-1 et configuration de cages pour la calibration des gains des amplificateurs à résistance 1<sup>E</sup>13  $\Omega$  (Trinquier, 2015). Note – La composition de JNdi-1 est obtenu par la combinaison de 3 sessions : en juillet 2013 - répétabilité 2RSD = 2–5 ppm/uma (n=15, 500 ng, 9.9 V <sup>142</sup>Nd<sup>+</sup>), Janvier 2014 - répétabilité 2RSD = 1–2 ppm/uma (n=3, 300-500 ng, 7.4 V <sup>142</sup>Nd<sup>+</sup>) et Février 2014 - répétabilité 2RSD = 2–8 ppm/uma (n=7, 200 ng, 4.6V <sup>142</sup>Nd<sup>+</sup>). La répétabilité des sessions combinée est de 2–10 ppm/amu (2RSD, n=25, 200-500 ng).



FIGURE 44. Stabilité des gains des amplificateurs à résistance  $10^{13} \Omega$  (Trinquier, 2014). La répétabilité (2RSD) est évaluée sur 6 mois (#1-2) et 3 mois (#3-4)

L'intercalibration des amplificateurs à résistance  $10^{11}$  et  $10^{13} \Omega$  est d'autant plus essentielle par TIMS que toute dérive du système de détection doit être contrôlée, car l'évolution temporelle du fractionnement de masse, intrinsèque à chaque dépôt, doit être corrigée en cours d'analyse et ne peut être déduite de l'analyse de standards de référence, comme par MC-ICPMS.

## Mesure en ligne du fractionnement isotopique de l'oxygène pour l'analyse du W

TABLE 5. Amplificateurs associés à l'analyse simultanée des trioxydes de W et de Re

Résistance (Ω)	<b>10</b> <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	<b>10</b> <sup>11</sup>	10 <sup>13</sup> /10 <sup>12</sup>	<b>10</b> <sup>11</sup>	10 <sup>13</sup> /10 <sup>12</sup>	10 <sup>13</sup>			
Espèces	$^{182}W^{16}O_3^{-}$	$^{183}W^{16}O_{3}^{-}$	$^{184}W^{16}O_{3}^{-}$	$^{185}\text{Re}^{16}\text{O}_3^-$	$^{186}W^{16}O_{3}^{-}$	$^{187}\text{Re}^{16}\text{O}_3^-$	$^{186}W^{18}O^{16}O_2^{-1}$			
Notes - Les interférences ne sont pas reportées. Les rapports <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O sont déduits des rapports <sup>186</sup> W <sup>18</sup> O <sup>16</sup> O <sub>2</sub> / <sup>186</sup> W <sup>16</sup> O <sub>3</sub>										

Les espèces  ${}^{182,183,184,186}W{}^{16}O_3{}^-$ ,  ${}^{186}W{}^{18}O{}^{16}O_2{}^-$  et  ${}^{185,187}Re{}^{16}O_3{}^-$  sont mesurées simultanément en mode de multicollection statique (TABLE 5).  ${}^{186}W{}^{18}O{}^{16}O_2{}^-$  (<100 fA) est mesuré sur une cage associée à une

résistance  $10^{13} \Omega$  et les intensités de  $^{185,187}$ Re $^{16}O_3^-$  sont amplifiées par des résistances  $10^{12} \Omega$  ou  $10^{13} \Omega$  (<500 fA) ou encore  $10^{11} \Omega$  (>500 fA). Le logiciel a été modifié pour que l'amplificateur virtuel (permutation des associations cages-amplificateurs) ne soit utilisé que pour les cages connectées à des amplificateurs à résistance  $10^{11} \Omega$ , limitant la propagation de l'incertitude de leur calibration à 1 ppm. Cette approche permet l'acquisition simultanée de très grande précision et justesse des faisceaux d'ions de W et l'analyse précise et juste des isotopes mineurs (moins abondants) du W et/ou des interférences.

Une analyse dure de 60 à 240 min, en fonction de la concentration de W, et se décompose en intégrations de 33 s, intercalées de 120s de mesure du bruit de fond (lignes de base).

## Traitement des données

## Correction des interférences d'oxydes

Le rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O est déduit de la mesure du rapport <sup>186</sup>W<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>/<sup>186</sup>W<sup>16</sup>O<sub>3</sub><sup>-</sup> (TABLE 5) mesuré en continu, simultanément aux espèces de W et de Re, pour suivre le fractionnement isotopique de l'O pendant l'analyse, puis il est moyenné sur des intervalles de 5 min, pour en améliorer la précision. La précision du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, de l'ordre de 200 ppm, dénote sa dérive temporelle, excédant la précision (<50 ppm,  $2\sigma_m$ ) et la répétabilité sur un an (≤100 ppm,  $2\sigma$ ) des gains d'amplificateurs à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$ , dont les incertitudes de calibration ne sont, de ce fait, pas propagées.

La composition isotopique de l'O est obtenue par itérations. D'abord, la composition de l'O de Nier (1950) est prise comme référence pour corriger du biais de masse et les rapports <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O sont déduits de la mesure de <sup>186</sup>W<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub>-/<sup>186</sup>W<sup>16</sup>O<sub>3</sub>-, puis les rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O sont déduits des rapports <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O et de la droite de fractionnement  $\delta^{17}$ O- $\delta^{18}$ O (TFL). Puis, les rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ainsi obtenus, sont utilisés comme nouvelles références et ainsi de suite jusqu'à atteindre la convergence, à l'incertitude près.

La correction des interférences d'oxydes aux masses des espèces de W et de Re est réalisée sur chaque intégration de 33s.

## Correction du biais de masse

Puis, trois modes de normalisation exponentielles ont été comparés pour corriger le biais de masse : la normalisation à <sup>186</sup>W/<sup>184</sup>W = 0.92767 (notée <sub>N6/4</sub>), la normalisation à <sup>186</sup>W/<sup>183</sup>W =1.98594 (notée <sub>N6/3</sub>) avec pour dénominateurs respectifs <sup>184</sup>W et <sup>183</sup>W (Völkening et al. 1991). Si la masse <sup>183</sup>W intervient dans le schéma de normalisation, son incertitude de mesure est propagée.

## Précision interne

Suivant le schéma de normalisation et le rapport de W considérés, la précision interne moyenne varie de 3 à 6 ppm (1-3 µg de W,  $2\sigma_m$ , n= 45), 6 à 10 ppm (200 ng,  $2\sigma_m$ , n= 3 et 50 ng,  $2\sigma_m$ , n= 2).

## Corrélation résiduelle entre les isotopes du W corrigés

La répétabilité sur 9 mois (2 $\sigma$ ) des rapports de W des dépôts de 1-3 µg s'échelonne de 10 à 18 ppm (1-3 µg de W, 2 $\sigma$ , n= 45) suivant le rapport considéré et le schéma de normalisation (FIGURE 45), soit entre 3 et 4 fois mieux qu'un protocole mesurant des quantités similaires, mais sans inclure la mesure simultanée de l'<sup>18</sup>O (Touboul et Walker, 2012, FIGURE 41). L'estimation plus fragmentaire de la répétabilité des rapports de W des dépôts de 200 ng s'échelonne de 10 à 26 ppm (2 $\sigma$ , n= 3) et de 4 à 13 ppm pour les dépôts de 50 ng (2 $\sigma$ , n= 3). Les meilleures précision interne et répétabilité sont obtenues avec la normalisation à <sup>186</sup>W/<sup>184</sup>W dont les masses sont les plus éloignées des isotopes

<sup>183,184</sup>W. Les rapports corrigés sont identiques à l'incertitude près, quel que soit le schéma de normalisation et la concentration de W.

On n'observe plus de corrélation résiduelle entre les rapports corrigés de W et d'O, contrairement à ce que montrait la FIGURE 41. Cependant, un fractionnement de masse non-idéal apparaît sous la forme de corrélations résiduelles linéaires entre les rapports isotopiques du W corrigés (FIGURE 45).



FIGURE 45. Covariations résiduelles entre les raports isotopiques du W corrigés des interférences d'oxydes et du biais de masse sur une période de 9 mois, quel que soit le schéma de normalisation adopté (Trinquier et al. 2016).

Diagramme  $^{183}W/^{184}W_{N6/4}-^{182}W/^{184}W_{N6/4}$  après normalisation à  $^{186}W/^{184}W.$  Pente = 1.96  $\pm$  0.27. (MSWD = 1.2).

Diagramme  ${}^{184}W/{}^{183}W_{N6/3} - {}^{182}W/{}^{183}W_{N6/3}$  après normalisation à  ${}^{186}W/{}^{183}W$ . Pente = 0.55 ± 0.20. (MSWD = 2.0).

Note : les paramètres des régressions sont déduits d'ISOPLOT4 (Ludwig, Berkeley Geochronology Center)

Il s'agit d'une dérive monotone des rapports corrigés du W avec le temps et en effet, à l'échelle d'une session d'analyse (Mai 2014/Novembre 2014/Janvier 2015), la répétabilité externe ( $2\sigma$ ) des rapports du W (1–3 µg) est ramenée à 4-15 ppm (normalisation à <sup>186</sup>W/<sup>184</sup>W) et à 3-9 ppm (normalisation à <sup>186</sup>W/<sup>183</sup>W) (FIGURE 46).

Pour expliquer ces corrélations résiduelles, plusieurs pistes peuvent être explorées.

On ne peut exclure que l'aimant placé dans la source (B ~ 100 G) pour défléchir les électrons en mode d'ionisation négatif et protéger la source des arcs électriques n'altère l'optique des ions, générant des biais de masse non-idéaux, comme observés en mode positif pour le Cr (Trinquier, 2005) ou le Nd (Caro et al., 2006), générant jusqu'à 200 ppm de dispersion pour le  $^{53}$ Cr.

De plus, il n'a pas été vérifié que l'oxydation du W par l'addition de La-Gd à la surface du filament et son oxydation par l'introduction d'oxygène dans la source suivent les mêmes lois de fractionnement de masse.

Une légère dérive des cages de Faraday serait cependant plus compatible avec la dérive temporelle observée, comme rapporté pour d'autres systèmes isotopiques (e.g. Trinquier et al. 2008b).

# Amélioration de la précision

La répétabilité et la justesse sont améliorées par la moyenne de 3-4 duplicats des rapports <sup>182,183</sup>W/<sup>184</sup>W (( $2\sigma_m$ , FIGURE 47). Suivant le schéma de normalisation et le rapport considéré, on obtient une répétabilité entre 5 et 11 ppm ( $2\sigma$ , 1-3 µg) ou 5-6 ppm ( $2\sigma_m$ , 1-3 µg). Ainsi l'incertitude combinée par session est meilleure que 4 ppm pour <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W et que 6 ppm pour <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W ( $2\sigma_m$ ) pour des dépôts compris entre 3000 et 50 ng.



FIGURE 46. Evolution temporelle du rapport <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W <sub>N6/4</sub> pour des dépôts d'1 µg de W. (Trinquier et al. 2016)

# CONCLUSIONS

Notre protocole basé sur la mesure simultanée des rapports du W et du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O permet un suivi continu de la dérive du <sup>18</sup>O et une correction en ligne précise et juste des interférences d'oxydes. Il assure une répétabilité de 5–6 ppm (2 $\sigma$ ) par session d'analyse de quelques jours pour les moyennes <sup>182,183</sup>W/<sup>184</sup>W de 3–4 duplicats, tout en propageant l'incertitude du <sup>183</sup>W dans le rapport de normalisation. Cette méthodologie est aussi précise que la double normalisation à 3 isotopes pour des dépôts de 1-3 µg, et la seule juste si le <sup>183</sup>W varie, évitant ainsi tout biais isotopique. Bien qu'impliquant des duplicats, elle ne nécessite pas plus de matériel, car la quantité d'échantillon déposée peut être réduite significativement (jusqu'à 50 ng) et elle offre aussi l'avantage de mesurer le rapport <sup>184</sup>W/<sup>183</sup>W à très grande précision (2 $\sigma \le 5$  ppm). Le gain en précision s'élève ainsi à un facteur 5 à 8 par rapport à un protocole sans double normalisation.

Notre protocole a depuis été amélioré par Archer et al. (2017), sur la base d'une révision de la loi de fractionnement de l'oxygène (déduite de l'analyse des espèces oxydées du Re) utilisée pour déduire l'abondance relative en <sup>17</sup>O de la mesure du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O.

On peut envisager une généralisation de cette approche aux analyses des espèces oxydées d'autres systèmes isotopiques.

Au vu du rôle capital que joue la variabilité temporelle de la composition de l'O dans la correction du biais de masse instrumental, l'hypothèse d'un fractionnement linéaire  $\delta^{17}$ O- $\delta^{18}$ O de l'O (TFL) nécessite une validation par l'analyse simultanée des rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O.



FIGURE 47. Amélioration de la répétabilité des rapports isotopiques du W. Diagrammes <sup>183</sup>W/<sup>184</sup>W<sub>N6/3</sub>-<sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W<sub>N6/3</sub> après correction des interférences et normalisation à <sup>186</sup>W/<sup>183</sup>W. En haut : Touboul et Walker (2012) En bas : Trinquier et al. (2016). L'incertitude combinée  $2\sigma_m$  de la moyenne de 3 à 4 analyses de 1-3 µg par session est inférieure à 5-6 ppm. La correction en ligne du fractionnement de l'oxygène (mesure in situ du <sup>16</sup>O et du <sup>18</sup>O sur des cages connectées à des amplificateurs de résistance 1E13  $\Omega$ ) améliore la répétabilité d'un facteur 5. Note - Les rapports de W mesurés dans un standard de W Spex Certiprep (Trinquier et al. 2016) sont plus légers que dans le standard de W d'Alpha Aesar de Touboul et Walker (2012) dont la valeur actualisée du rapport <sup>182</sup>W/<sup>184</sup>W normé au rapport <sup>186</sup>W/<sup>183</sup>W dans Archer et al. (2017) est de 0.864868.

# Le fractionnement de l'O est-il linéaire ?

Bien que l'on n'observe pas d'espèces ionisées de W sous forme métallique en mode négatif (N-TIMS), un fractionnement entre les espèces métalliques (neutres) et oxydées (ionisées) du W à la surface du filament ne peut être exclue. Une telle compétition entre espèces ionisées a ainsi été observée pour le Ce entre les espèces Ce<sup>+</sup> et CeO<sup>+</sup> (Willbold, 2007). Par ailleurs, l'ionisation du Re du filament pourrait aussi introduire une composante non-idéale de fractionnement de masse du  $WO_3^-$ .

L'objectif de cette section est d'évaluer le fractionnement de masse des isotopes de l'O, à savoir: (a) suit-il la droite TFL et peut-on déduire le rapport <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O de la mesure du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O et de la relation  $\delta^{17}$ O = 0.52 ×  $\delta^{18}$ O, indépendamment du protocole analytique adopté? (b) est-il altéré par d'autres espèces ionisées au cours de l'ionisation de l'élément d'intérêt ou lors des processus d'oxydation ? (c) est-il sensible à la nature de l'oxydation, qu'elle soit générée par la réaction entre l'échantillon et les activateurs à la surface du filament ou par une contribution de l'O<sub>2</sub> qui alimente la source en cours d'analyse ?

## Limitations

En TIMS, il n'a pas été vérifié que les rapports <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O évoluent sur la TFL, à cause des intensités de signal très faibles, dégradant la statistique de comptage, et au bruit électronique des cages de Faraday qui limitent la précision des rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O. Par ailleurs, les variations d'abondance des isotopes <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O et <sup>18</sup>O ne peuvent être mesurées simultanément car trop peu de détecteurs sont disponibles une fois mesurées les interférences isobariques générées par les isotopologues du W et les isotopologues du Re, provenant du filament, sur lequel est déposé le W.

## Protocole de détermination de la composition de l'O

Pour caractériser le fractionnement des isotopes de l'O par TIMS, on peut tirer avantage de l'analyse isotopique d'un élément dont la spécificité est de s'ioniser sous forme métal et/ou sous forme oxydée : l'uranium. L'analyse d'oxyde d'U s'affranchit des interférences de Re et n'est pas impactée significativement par les interférences isobariques d'oxydes d'U sur les espèces UO<sub>2</sub><sup>+</sup> (6 ppm sur le <sup>235</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 380 ppb sur le <sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>+</sup>, 75 ppb sur le <sup>238</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, 265 ppm sur le <sup>238</sup>U<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O<sup>+</sup>, soit 2 ordres de grandeur de moins que l'interférence d'oxyde de Re sur le <sup>186</sup>W<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O<sub>2</sub><sup>-</sup>), autorisant la mesure précise du rapport <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O. Enfin, l'U peut être mesuré en mode métal seul ou en mode combiné métal-oxyde en polarité positive, permettant d'évaluer les effets de la compétition entre espèces ionisées sur le fractionnement isotopique de l'O.

## Protocole de « forçage » du fractionnement de l'oxygène

Pour étudier le biais de masse de l'oxygène, le fractionnement isotopique de l'U a été amplifié et accéléré par l'augmentation continue et rapide du signal d'U en cours d'analyse par le chauffage du filament. Cependant, les fluctuations de l'intensité du faisceau d'ions d'U, jusqu'à  $\pm$  36%/min, ne permettent plus de négliger l'incertitude liée aux temps de réponse des amplificateurs de courant, qui croissent avec la résistance. Les amplificateurs de résistance ont des constantes de temps ( $\tau$ = RC) variables (~0.1 s pour une résistance 10<sup>11</sup>  $\Omega$ , ~0.3 s pour une résistance 10<sup>12</sup>  $\Omega$ , ~0.5 s pour une résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$ ) et présentent des décalages temporels non négligeables, même à résistance donnée (Gourgiotis et al, 2014), suffisamment longues comparées aux temps d'acquisition des signaux de quelques secondes, pour induire des dérives isotopiques lorsque les signaux varient rapidement (FIGURE 48) qui nécessitent un traitement du signal.

## Correction des temps de réponse des amplificateurs du système de détection

τ augmentant avec la résistance des amplificateurs de courant, les temps de réponse plus longs des résistances  $10^{13}$  Ω, combinés à des intensités d'ions variables, induisent des signaux résiduels (positifs ou négatifs). Après l'optimisation des temps de décroissance de tous les amplificateurs, liés à leur décharge (Trinquier et al. 2014), une correction de la décroissance du signal a été réalisée en exploitant les régressions linéaires obtenues pour le standard de Nd JNdi-1, référence de calibration

interlaboratoire (FIGURE 48). Il est possible de caractériser la relation entre la déviation d'un rapport isotopique mesuré sur une paire d'amplificateurs  $10^{13} \Omega$  et  $10^{11} \Omega$  et le taux de la dérive temporelle de l'intensité du faisceau d'ions associée. Ce protocole est une généralisation de l'approche de Kimura et al. (2016) et permet de corriger le signal, connaissant sa dérive temporelle, pour n'importe quel système isotopique, indépendamment des rapports d'abondances isotopiques.



FIGURE 48. Variations relatives des rapports <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd et <sup>145</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd du standard de référence JNdi-1 en fonction de la dérive relative du signal de Nd. <sup>143,145</sup>Nd sont mesurés avec un amplificateur 1<sup>E</sup>13  $\Omega$ , par rapport à leurs moyennes à long terme (mesurées sur le même instrument avec des amplificateurs 1<sup>E</sup>11  $\Omega$ ). Ces relations linéaires permettent de calculer un facteur correctif lié au temps de réponse des amplificateurs 1<sup>E</sup>13  $\Omega$  et ce, indépendemment du système isotopique considéré (Trinquier, 2016). On note que la dérive temporelle varie entre amplificateurs.

Pour l'analyse du JNdi-1, les temps d'intégration et de latence sont repris de l'analyse de l'U (TABLE 6) et deux routines permettent une mesure en 1 ligne (comme pour l'U oxyde) ou en 2 lignes (comme pour l'Umétal+oxyde), et ce, afin de contrôler l'absence d'autres biais analytiques, liés aux temps de décroissance notamment. Les intensités élevées de Nd (~ 1400 fA pour le <sup>143</sup>Nd) favorisent la statistique de comptage et la précision. Les paramètres des régressions sont déduits des rapports <sup>143</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd et <sup>145</sup>Nd/<sup>144</sup>Nd corrigés du biais de masse en appliquant le logiciel ISOPLOT 4 (développé par Dr. Ken Ludwig au Berkeley Geochronology Center). Les pentes obtenues dans la routine à deux lignes et à une ligne sont identiques à l'incertitude près, confirmant l'absence de signal résiduel. Une correction des temps de réponse a été appliquée aux signaux <sup>238</sup>U<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O et <sup>238</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O amplifés par des amplificateurs à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$ .

## Dépôts d'U

Uoxyde - Sur simple filament, un mélange d'activateurs, émetteurs d'electrons (gel de silice et  $H_3PO_4$ ) est ajouté à des dépôts de 125 à 250 ng d'un matériel de référence certifié (CRM) d'U (IRMM-187) pour ne produire que des espèces  $UO_2^+$ .

Uoxyde+métal - En assemblage à double filament, un dépôt de 4.5  $\mu$ g et 11 dépôts de 9  $\mu$ g d'U sans additifs s'ionisent sous forme U<sup>+</sup> et UO<sub>2</sub><sup>+</sup>.

L'influence sur le fractionnement de l'O des paramètres de dépôt et d'analyse est testée, à savoir : le rapport échantillon/activateur, la PO<sub>2</sub> et la compétition entre espèces ionisées métallique et oxydée.

Pour les deux protocoles, 3 sessions de tests ont ainsi été menées à différentes PO<sub>2</sub> dans la source: (1) PO<sub>2</sub> = 0 mbar (2) PO<sub>2</sub> =  $4.10^{-7}$  mbar (3) PO<sub>2</sub> =  $8.10^{-7}$  mbar.

## ■ Mesure en ligne des rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O

Les rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O et <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O sont déduits, en ligne et en continu, des rapports <sup>238</sup>U<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub> et <sup>238</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, où des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$  amplifient les faibles intensités des espèces mineures <sup>238</sup>U<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O et <sup>238</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O (1.6 - 113.8 fA) et améliorent le rapport signal-sur-bruit (Johnson-Nyquist) d'un facteur 10 par rapport aux résistances 10<sup>11</sup>  $\Omega$ . La collecte simultanée des espèces les plus abondantes : <sup>235,238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub> est réalisée sur des cages connectées à des amplificateurs 10<sup>11</sup>  $\Omega$ .

Faraday cup	L3	12	u	С	HI	H2	H3
		G	ain Calibration and 7 G	Correction			
beam setting	142Nd	143 Nd	144Nd	445Nd	346Nd	147Sm	148Nd
amplifiers	1013	1013	1011	1013	1011	1011	1013
1000-00000			U Oxide				
beam setting	235U16O2	238U16O2	238U17O16O	238U18O16O			
amplifiers	1011	1011	1013	1013			
			U Oxide + U Me	tal			
beam setting 1	255U16O2	238U16O2	238U17O16O	238U18O16O			
beam setting 2						235U	238U
amplifiers	1011	1011	1013	1013		1011	1011

TABLE 6. Configurations des cages pour la mesure des gains et du facteur correctif des  $\tau$  des couples d'amplificateurs, pour l'analyse de l'U sous sa forme oxydée seule et de l'U sous sa forme oxydée et métallique. Des sels de matériel de référence certifié IRMM-187 en milieu nitrique ont été déposés sur des assemblages de filaments simples ou doubles de Re de grande pureté, préalablement dégazés. La mesure en multicollection statique en 1 ligne pour le mode oxyde (intégrations de 33s) et en 2 lignes pour l'analyse séquentielle de la forme oxydée (intégrations de 33s) et de la forme métallique (intégrations de 8s) est précédée de 1200 s de ligne de base. La reproductibilité des gains des amplificateurs à résistance  $10^{13} \Omega \le 140$  ppm (2 $\sigma$ ) est négligeable par rapport à la variabilité de 2% du rapport  $^{18}O/^{16}O$  en cours d'analyse (11-86 min) (2 $\sigma$  – 2RSD). Note : dans l'analyse combinant espèces métal et oxydée, les cages utilisées pour les espèces métal et oxydée sont différentes pour éviter tout signal résiduel lors du saut du champ magnétique.

#### Composition isotopique de l'O

La dérive des faisceaux d'UO<sub>2</sub><sup>+</sup> résultant de la différence des temps de réponse entre les amplificateurs  $10^{11}$  et  $10^{13}$   $\Omega$ , et entre les amplificateurs  $10^{13}$   $\Omega$ , est corrigée par régression linéaire (FIGURE 48). Puis, les espèces d'oxydes d'U, collectées simultanément aux rapports <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O sont corrigées des interférences d'oxydes en ligne.

La composition isotopique de l'O a été déterminée par itérations. La 1<sup>ère</sup> itération prend comme référence la composition de l'O de Nier (1950) et, pour chaque intégration d'acquisition du signal, déduit les rapports <sup>17,18</sup>O/<sup>16</sup>O des rapports <sup>238</sup>U<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub> et <sup>238</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O<sub>2</sub> corrigés de leurs interférences d'oxydes. Dans une deuxième itération, les rapports <sup>17,18</sup>O/<sup>16</sup>O moyens d'une analyse (constituée de plusieurs intégrations) deviennent les nouvelles références de l'analyse. L'itération est répétée jsuqu'à ce que la différence entre la valeur de référence et la nouvelle valeur calculée soient confondues à l'incertitude analytique près. Après correction des interférences d'oxydes, sur chaque intégration, les variations  $\delta^{17}$ O and  $\delta^{18}$ O étaient normées à trois références (1) Nier (1950) (2) SMOW (Standard Mean Ocean Water), et (3) la médiane des intégrations de l'analyse des oxydes d'U (la 1ère configuration de faisceau d'ions dans la TABLE 6).

L'incertitude sur les rapports <sup>238</sup>U<sup>17</sup>O<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O et <sup>238</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O/<sup>238</sup>U<sup>16</sup>O est dominée par le bruit associé à la statistique de comptage (>80%) et le bruit thermique de Johnson-Nyquist des amplificateurs (<20%).

## Fractionnement de masse de l'O

Il est possible de générer une variabilité de 2% du  $\delta^{18}$ O au cours des analyses d'oxydes d'U (U<sub>ox</sub>), du même ordre qu'observé pour les analyses de WO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Trinquier et al. 2016), qui se propagent en des variations de 14 à 93 ppm pour les rapports <sup>182,183</sup>W/<sup>i</sup>W et <sup>182</sup>W/<sup>183</sup>W, nécessitant la mesure du  $\delta^{18}$ O pour chaque intégration. De plus,  $\delta^{17}$ O et  $\delta^{18}$ O varient avec les conditions de dépôt (rapport d'abondance additif-échantillon, PO<sub>2</sub>) dès que les espèces oxydes et métal sont ionisées simultanément.

L'observation que  $\delta^{18}$ O varie de 10% pour les analyses combinées d'U oxyde et métal, et que le fractionnement est plus important pour les charges de 250 ng d'U que pour les charges de 125 ng, dans lesquelles le rapport activateur/échantillon est doublé, illustrent le rôle des additifs comme activateurs de l'oxydation, en minimisant le fractionnement de masse.

## Fractionnement de masse linéaire de l'O en mode oxyde

Dans les analyses où seuls sont générés des oxydes d'U, les isotopes de l'O suivent un fractionnement linéaire (TFL)  $\delta^{17}O - \delta^{18}O$ , de pente 0.52, à l'incertitude près, qui permet de déduire la composition de  $\delta^{17}$ O de la mesure de  $\delta^{18}$ O (FIGURE 49). A rapport activateur-U donné, le fractionnement de l'O ne varie pas avec la PO<sub>2</sub>. La concentration d'U, le rapport additif-U, la PO<sub>2</sub> n'affectent pas la loi de fractionnement (FIGURE 49). Si la pente du fractionnement ne dépend pas du choix de la composition de référence de l'O pour définir les variations  $\delta^{17}O - \delta^{18}O$ , à l'incertitude près, la composition de Nier et du SMOW donnent des intercepts non nuls (Tringuier 2016) et la composition de Nier est la plus éloignée des valeurs médianes d'O obtenues dans les analyses d'oxydes d'U. Ainsi, les références de Nier et du SMOW ne représentent pas le fractionnement de l'O observé par TIMS, générant des biais sur les espèces oxydées d'autant plus élevés que l'écart à la valeur réelle (mesurée) augmente. Le choix de la composition d'O est donc un facteur déterminant pour la justesse et la précision des rapports d'espèces oxydées corrigées des interférences d'oxydes. On peut calculer des biais allant de 7 à 87 ppm pour les rapports <sup>182,183</sup>W/<sup>i</sup>W et <sup>182</sup>W/<sup>183</sup>W. La détermination de la composition de l'O par itérations en ligne permet de s'affranchir des biais liés au choix de la référence de l'O. La pente de la régression  $\delta^{17}O - \delta^{18}O$  ainsi déterminée ne propage pas plus de ±2 ppm d'incertitude dans les rapports isotopiques du W, si  $\delta^{18}$ O varie de 2% en cours d'analyse.

## Fractionnement de masse non linéaire de l'O lié à la spéciation de l'U

Pour les analyses combinées d'U sous ses formes oxydée et métallique, la quantité d'U (4.5 ou 9 µg) n'a pas d'influence sur le fractionnement, comme prédit par l'absence d'activateurs. Mais le fractionnement  $\delta^{18}O - \delta^{17}O$  est beaucoup plus élevé qu'en présence d'activateurs en cours d'analyse (10% au lieu de 2%) et dévie de la TFL (FIGURE 50). La loi de fractionnement dépend de la PO<sub>2</sub> qui augmente le taux d'oxydes d'U (de UO<sub>2</sub>/U = 0.01, sans injection d'O<sub>2</sub> à UO<sub>2</sub>/U = 4.38 à PO<sub>2</sub> = 8.10<sup>-7</sup> mbar). Dès que l'on atteint un taux seuil UO<sub>2</sub>/U  $\geq$  0.58, le fractionnement de l'O suit la TFL définie par l'analyse des oxydes d'U (FIGURE 49) et la gamme de variation de  $\delta^{18}O - \delta^{17}O$  est la même (encadré bleu de la FIGURE 50).

Cependant, le fractionnement de l'O augmente avec le taux d'U métal et s'éloigne de la TFL à  $UO_2/U$  < 0.58, invitant à optimiser l'efficacité de l'oxydation avant l'ionisation.

On assiste ainsi à un fractionnement du second-ordre lié à la spéciation de l'U, qui rappelle le fractionnement à l'équilibre associé à la spéciation du Cr<sup>3+</sup> en complexes chloro-aqueux lors de sa chimie de séparation (Trinquier et al 2008b).



FIGURE 49 Diagramme  $\delta^{17}O - \delta^{18}O$  des analyses d'oxydes d'U (Trinquier, 2016).  $\delta^{17}O$  et  $\delta^{18}O$  sont les déviations relatives aux rapports médians  $^{17}O/^{16}O$  et  $^{18}O/^{16}O$  mesurés dans les analyses d'oxydes d'U. Toutes les analyses s'alignent sur une droite de fractionnement terrestre de pente 0.528 ± 0.039.



FIGURE 50. Diagramme  $\delta^{17}O - \delta^{18}O$  des analyses d'U sous sa forme métal et oxydée (Trinquier, 2016). Les notations sont les mêmes que dans la FIGURE 49. La gamme de fractionnement de la FIGURE 49 est figurée par un encadré bleu. Les analyses combinant l'U sous sa forme oxydée et sa forme métal ne suivent une pente terrestre (0.528) qu'à la condition que UO<sub>2</sub>/U  $\geq$  0.58, révélant que la spéciation métal/oxyde peut générer des fractionnements de masse du second ordre.

# CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Malgré un léger fractionnement de masse résiduel, nous avons amélioré l'analyse isotopique du W par N-TIMS en incluant la mesure en ligne du  $\delta^{18}$ O. Nous avons obtenu une précision et une justesse de 5 ppm (2 $\sigma$ ) en 3-4 duplicats, sans recourir à une double normalisation. Le fractionnement isotopique de l'O par TIMS a pu être caractérisé dans une large gamme de conditions d'analyses par la mesure d'un standard certifié d'U et l'amplification de signaux de 1.6 à 133.8 fA avec des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$ . Il ne suit pas toujours une loi linéaire et ne peut être corrigé par normalisation à la composition de l'oxygène de Nier ou du SMOW. Une révision de la composition de l'oxygène, par calcul itératif en ligne, permet de s'affranchir des biais liés au choix de la référence de l'O qui peuvent propager des artefacts de dizaines de ppm dans les rapports isotopiques du W. Archer et al. (2017) ont adopté une nouvelle référence de l'O, confirmant cette conclusion. Ainsi, à moins de contrôler parfaitement la reproductibilité des conditions d'analyse, une mesure simultanée des isotopes <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>O et <sup>18</sup>O s'avère indispensable pour tout système isotopique où une spéciation surviendrait en cours d'acquisition.

# CHAPITRE 5 : AMELIORATION DE LA CHRONOLOGIE U-Pb DE LA CRISTALLISATION DES ZIRCONS – PROGRAMME INTERNATIONAL D'INTERCALIBRATION EARTHTIME



FIGURE 51. Zircon (Crédit photo: www.mineralminers.com)

Spécificités des développements analytiques de l'isotopie du Pb (et de l'U)

Utilisation des résistances  $1^{E}13$   $\Omega$  qui améliorent le rapport signal-sur-bruit et permettent la mesure simultanée de tous les isotopes du Pb, puis de l'U, aumentant la précision des faibles signaux ; Intercalibration des détecteurs (cages de Faraday et compteur d'ions) ; Comparaison inter-laboratoires dans le cadre du programme de datation EARTHTIME.

Gain en répétabilité des âges U-Pb d'un facteur 2

## Géochronologie U-Pb des zircons (FIGURE 51)

La robustesse de la datation U-Pb résulte de la combinaison de deux géochronomètres : le chronomètre  $^{238}U^{-206}$ Pb (T<sub>1/2</sub> = 4.46 Ga) et le le chronomètre  $^{235}U^{-207}$ Pb (T<sub>1/2</sub> = 0.7 Ga). Elle requiert l'analyse précise et juste des rapports isotopiques parents-fils Pb/Pb et U/Pb (ENCADRE 1).

La Dilution Isotopique par TIMS (ID-TIMS) est la méthode la plus précise et la mieux calibrée pour la datation de la cristallisation des minéraux accessoires car les faisceaux d'ions très stables permettent des mesures de plusieurs heures (Schoene et al, 2010 ; Blackburn et al. 2013 ; Wotzlaw et al. 2014) donnant des âges de zircons à une précision et une justesse de l'ordre de 0.05%.

Le fractionnement de masse est corrigé en ligne par l'addition du traceur calibré <sup>202,205</sup>Pb-<sup>233,235</sup>U ET2535, distribué dans le cadre du programme d'intercalibration EARTHTIME (Condon et al. 2015 ; McLean et al. 2015) et permet la détermination de l'isotopie du Pb et des rapports U/Pb.

## Limitations

Les minéraux étudiés, petits (100 à 500  $\mu$ m) et contenant peu de Pb radiogénique (noté Pb\*) (<1 pg à 1 ng), donnent des signaux faibles qui requièrent un système de détection à faible rapport bruitsur-signal. S'il est d'usage d'employer des compteurs d'ions de faible bruit électronique : des multiplicateurs d'électrons secondaires (Secondary Electron Multipliers ou SEMs pour Thermo Scientific) dont le bruit électronique, négligeable, permet la mesure de faibles signaux isotopiques (de 0.01 à 200 fA), ceux-ci présentent des dérives temporelles de l'ordre de 2 ‰ par heure (1  $\sigma$ ) à des signaux de 300 kcps (spécification de Thermo Scientific), bien plus marquées que celles des amplificateurs des cages de Faraday (10 ppm/jour (2 $\sigma$ ) pour les résistances 1<sup>E</sup>11  $\Omega$  et 100 ppm/mois  $(2\sigma)$  pour les résistances 1<sup>E</sup>13  $\Omega$ ) et des réponses variables en fonction de l'intensité du signal (défaut de linéarité) qui nécessitent une calibration plus fréquente (horaire) que celle des amplificateurs des cages de Faraday (journalière, hebdomadaire, voire mensuelle, en fonction des applications).

Les limitations analytiques sont l'incertitude associée à la correction de la contamination en Pb commun ( $\geq$ 0.2 pg), la correction du fractionnement de masse instrumental, la statistique de comptage, le bruit du système de détection et l'intercalibration entre détecteurs.

# Stratégies analytiques

La préparation des échantillons avant analyse par spectrométrie reste inchangée (VonQuadt et al. 2016).

# ■ Multicollections et intercalibration cages de Faraday - SEM

La datation U-Pb nécessite de combiner des systèmes de détections dont les temps de réponse ne sont pas identiques et dont les dérives sont indépendantes.

En partenariat avec A. Von Quadt de l'ETH Zurich, j'ai développé un protocole qui permette l'analyse simultanée en une ligne d'intégration (multicollection statique) de toutes les masses du Pb, combinant un SEM pour le <sup>204</sup>Pb et des cages de Faraday connectées à des amplificateurs de courant à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$  pour les masses <sup>202,205,206,207,208</sup>Pb sur un TIMS de type TRITON Plus (Thermo Scientific). Puis, l'U est mesuré sous sa forme oxydée, en multicollection statique sur des cages de Faraday connectées à des amplificateurs à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$  (TABLE 7, Von Quadt et al. 2016). La justesse, la précision et la répétabilité sont comparées à celles d'une acquisition classique du Pb en monocollection séquentielle à 6 lignes sur un seul compteur d'ions (SEM) et, pour l'U, en multicollection statique, mais avec des amplificateurs à résistance 10<sup>11</sup>  $\Omega$ .

Les amplificateurs à résistance  $10^{13} \Omega$  offrant une plus large gamme dynamique de mesure que le SEM, limité à 1.6 Mcps (TABLE 3), et étant plus stables, facilitent l'intercalibration entre détecteurs et assurent une meilleure répétabilité.

# **\blacksquare** Amélioration de la stabilité des amplificateurs 10<sup>13</sup> $\Omega$ : un système de pompage dédié

Reprenant une stratégie que j'avais mise en place à l'usine de Thermo Scientific à Brême, une pompe à membrane a été installée pour évacuer la boîte des amplificateurs en continu et éviter des variations de pression et de température préjudiciables à la stabilité des amplificateurs de résistance élévée. La répétabilité de la mesure des lignes de base et la précision interne sont améliorées (FIGURE 43).

# **Calibration des gains des amplificateurs 10**<sup>13</sup> $\Omega$

Les gains des amplificateurs  $10^{13} \Omega$  obtenus grâce au standard JNDI-1 suivant le protocole développé au CHAPITRE 4, varient de moins de 100 ppm (2 SD) sur une période de 6 mois et entre 66 et 117 ppm pendant cette étude (3 mois). Les gains sont mesurés 1 à 2 fois par semaine en utilisant le standard de Nd JNdi-1 (TABLE 7) en stabilisant le taux de dérive du signal à 5% pendant 1 h d'analyse.

## Calibration du compteur d'ions

L'intercalibration du compteur d'ions (SEM) et des cages de Faraday était réalisée quotidiennement par la mesure de signaux stables du standard NBS 982 ou d'un échantillon de Pb. Les gains de SEM obtenus pour des signaux de <sup>206</sup>Pb compris entre 6 et 8 mV ont des incertitudes <0.1 % et la répétabilité est meilleure que 0.3 % sur plusieurs jours.

TABLE 7. Compilation des configurations du système de détection pour les analyses en multicollection statique (1) des isotopes du Pb naturel et de son traceur ( $^{202,204,205,206,207,208}$  Pb), (2) des isotopes de l'U (3) des isotopes du Nd pour la calibration des gains des amplificateurs à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$ .

Cup	L4	L3	L2	L1	С	H1	H2	H3	H4
U-Pb routine									
Amp Pb	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>13</sup>	SEM	$10^{13}$	$10^{13}$	$10^{13}$	$10^{13}$
Mass				<sup>202</sup> Pb	<sup>204</sup> Pb	<sup>205</sup> Pb	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
Amp U	10 <sup>11</sup>	$10^{13}$	$10^{13}$	$10^{13}$	SEM	$10^{13}$	$10^{13}$	10 <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>
Mass		<sup>265</sup> UO <sub>2</sub>	<sup>267</sup> UO <sub>2</sub>	<sup>270</sup> UO <sub>2</sub>					
Amp Nd	$10^{13}$	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>13</sup>	10 <sup>11</sup>	1011	$10^{13}$	$10^{13}$	10 <sup>11</sup>
Mass	<sup>142</sup> Nd	<sup>143</sup> Nd	<sup>144</sup> Nd	<sup>145</sup> Nd	<sup>146</sup> Nd	<sup>147</sup> Sm	<sup>148</sup> Nd	<sup>150</sup> Nd	

#### Lignes de base

Les lignes de base correspondent à la moyenne de 900 intégrations d'1 s du bruit de fond acquis avec une vanne fermée et sont soustraites aux signaux. La ligne de base pour le Pb est acquise pendant le temps de chauffe du filament avant l'analyse du Pb. La ligne de base pour l'U est acquise une fois la connexion cages-amplificateurs modifiée pour l'analyse de l'U (TABLE 7). Les lignes de base sont comprises entre 3.1  $\mu$ V et 4.8  $\mu$ V pour les amplificateurs à résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$  (1 SD, 4 s d'intégration, normées au gain des résistances 10<sup>11</sup>  $\Omega$ ) sur plusieurs mois, soit 5 fois moins que pour des résistances 10<sup>11</sup>  $\Omega$  (20  $\mu$ V).

#### Correction du fractionnement de masse instrumental

Les facteurs de fractionnement du Pb sont déduits de la mesure du rapport <sup>202</sup>Pb/<sup>205</sup>Pb normé au rapport de référence du double traceur ET2535 = 0.99924 (Amelin et Davis, 2006). Les rapports isotopiques de l'U sont corrigés des interférences isobariques de <sup>233</sup>U<sup>18</sup>O<sup>16</sup>O sur la masse <sup>235</sup>U<sup>16</sup>O<sup>2</sup> en utilisant un rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O de 0.00205 ± 0.000025 et du biais de masse par normalisation du rapport <sup>233</sup>U/<sup>235</sup>U mesuré à la valeur vraie de 0.99506 (Amelin et Davis, 2006) et du rapport <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U à 137.818 ± 0.045 (Hiess et al. 2012).

#### Correction des blancs

Le Pb commun attribué aux contamination de laboratoire est compris entre 0.09 et 0.59 pg et corrigé avec les valeurs :  ${}^{206}Pb/{}^{204}Pb = 18.10 \pm 0.38$ ,  ${}^{207}Pb/{}^{204}Pb = 15.35 \pm 0.47$  et  ${}^{208}Pb/{}^{204}Pb = 38.01 \pm 1.14$  (2 SD).



## **Comparaison de l'incertitude entre résistances 10**<sup>13</sup> $\Omega$ et SEM (FIGURE 52)

FIGURE 52. Incertitude (2 $\sigma$ ) sur le rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U (corrigé du fractionnement de masse, du traceur et du blanc) en fonction de l'intensité du faisceau de <sup>206</sup>Pb (en mV, normalisé à un amplificateur de courant de résistance 10<sup>11</sup>  $\Omega$ ) (Von Quadt et al. 2016). Entre 100 et 0.1 mV, une cage de Faraday connectée à un amplificateur de courant de résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$  a la même incertitude qu'un compteur d'ions (SEM), le SEM ne devenant plus précis qu'à une intensité de 0.1 mV. A noter, que si l'on considère l'incertitude gobale de l'âge <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, il n'y a en réalité pas d'avantage à utiliser un SEM en-deçà de ~0.1 mV, car l'incertitude est alors dominée par les blancs et non plus par le bruit électronique.
#### ■ Validation de la justesse, de la précision et reproductibilité de la datation U-Pb des zircons

Le protocole est validé par les analyses U-Pb de la solution d'U/Pb synthétique ET100 (Condon et al. 2008) et de deux standards de zircons naturels (Temora-2, AUSZ7\_5), sélectionnés pour leurs âges <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U de 417 Ma et 2.4 Ma et leurs abondances de 0.5 pg à 700 pg en Pb radiogénique (Pb\*) qui représentent les deux situations les plus extrêmes en termes d'intensités de faisceaux d'ions et de rapport échantillon-dopant. La comparaison de ces mesures à leurs analyses U-Pb conventionnelles confirme l'intercalibration juste et précise des deux approches, et démontre la meilleure répétabilité du nouveau protocole (FIGURE 53).



FIGURE 53. Amélioration de la précision interne et de la répétabilité de la systématique U–Pb dans le zircon synthétique ET100. L'analyse séquentielle (monocollection) de faisceaux d'ions de Pb sur le même compteur d'ions (SEM) (15 aliquots, de 47 à 152 pg de Pb\*) est moins reproductible que l'analyse simultanée (multicollection statique) combinant des cages de Faraday (FAR) (connectées à des amplificateurs de courant à résistances 1<sup>E</sup>13  $\Omega$ ) et un compteur d'ions (SEM) (15 aliquots, de 39 à 107 pg de Pb\*). En haut - Les âges <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U : 100.203 ± 0.011 Ma (SEM) et 100.189 ± 0.008 Ma (FAR) sont concordants entre eux et avec les âges <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U dans un espace concordia, confirmant l'excellente inter-calibration des deux approches (2 $\sigma$ ). L'incertitude (lignes pointillées) est dominée par l'incertitude associée aux constantes de désintégration de l'U. En bas - Les âges <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U (2 $\sigma$ ) (SEM) et (FAR) sont concordants mais la précision interne et la répétabilité sont 2 fois meilleures en multicollection (FAR). Note \_ Sont représentées les moyennes pondérées avec les incertitudes à 2SE ; les incertitudes à 2 $\sigma$  (95% d'intervalle de confiance) et la répétabilité à 2SD (MSWD).

Pour la mesure en multicollection (FAR), l'intensité moyenne en <sup>206</sup>Pb varie de 0.172 à 0.572 mV (normée au gain d'un amplificateur 10<sup>11</sup>  $\Omega$ ). A ces intensités, la précision interne sur le rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>205</sup>Pb et la précision finale du rapport <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U sont similaires entre monocollection (SEM) et mesure simultanée (FAR) (FIGURE 52). Les isotopes <sup>207,208</sup>Pb ont des intensités moyennes de 25–40 mV et 63–137 mV, respectivement (normées au gain d'un amplificateur 10<sup>11</sup>  $\Omega$ ). Dans cette gamme d'intensité, la précision interne des rapports <sup>207,208</sup>Pb/<sup>205</sup>Pb est nettement plus précise avec le SEM, mais l'incertitude finale des âges <sup>207</sup>Pb/<sup>235</sup>U est dominée par l'incertitude du rapport <sup>207</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb des blancs. Pour les âges <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U, les incertitudes sur les rapports <sup>208</sup>Pb/<sup>205</sup>Pb et <sup>206</sup>Pb/<sup>208</sup>Pb contribuent pour moins de 0.5% à l'incertitude du rapport Th/U et l'incertitude associée à la correction du déséquilibre initial du <sup>230</sup>Th reste négligeable.

Le protocole de multicollection exploitant les résistances  $10^{13} \Omega$  donne des âges U-Pb précis pour des zircons âgés de 400 à 2 Ma et pour des quantités de Pb\* comprises entre 700 et 1 pg, ces dernières ne générant que des faisceaux d'ions <sup>206</sup>Pb <1 mV et <sup>207</sup>Pb <0.04 mV (normalisés au gain d'un amplificateur  $10^{11} \Omega$ ). La plus grande gamme dynamique des amplificateurs  $10^{13} \Omega$  permet de dater des zircons riches en Pb\* avec le même protocole, améliorant la précision interne d'un facteur 2 à 5 par rapport à la monocollection sur SEM. Désormais, c'est l'incertitude du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O propagée lors de la correction des interférences d'UO<sub>2</sub> qui domine, représentant 60% de l'incertitude des âges <sup>206</sup>Pb/<sup>238</sup>U (Von Quadt et al. 2016), et nécessitant une correction en ligne de la composition de l'O, corroborant ainsi notre étude de la systématique des isotopes du W (CHAPITRE 4).

# CONCLUSIONS

Nous avons démontré que les amplificateurs à résistance  $10^{13} \Omega$  permettent la mesure précise et juste d'une large gamme de Pb radiogénique sur cages de Faraday en mode statique, réduisant les temps d'acquisition et les quantités d'échantillons nécessaires. L'excellent accord avec les données acquises en monocollection sur compteur d'ions (SEM) valide la justesse de ce nouveau protocole. Par ailleurs, l'analyse répétée de zircons synthétiques est plus reproductible que par monocollection, représentant un facteur d'amélioration 2 à 3. En outre, la mesure en ligne du rapport <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O réduirait l'incertitude de la correction des interférences d'oxydes d'U et, par là, l''incertitude des âges U-Pb des zircons à teneur élevée en Pb\* d'un facteur 2 par rapport à la monocollection, comme confirmé par Wotzlaw et al. (2017). Cette approche précise et juste s'avère optimale pour la datation des minéraux accessoires, permettant de repousser les limites de la géochronologie U–Pb, étape majeure vers une reproductibilité de l'ordre de 0.01% intra- et inter-laboratoires, en adéquation avec les objectifs fixés par le projet d'intercalibration EARTHTIME.

# CHAPITRE 6 – APPUI A LA PREVENTION DE LA PROLIFERATION DES ARMES NUCLEAIRES

La composition isotopique de l'uranium est caractéristique de chaque étape du cycle de ce combustible, depuis son extraction jusqu'à son retraitement et au stockage des déchets radioactifs, en passant par les étapes de son enrichissement (FIGURE 54). Le traçage isotopique de l'U permet ainsi de contribuer à la surveillance des impacts environnementaux, au contrôle du respect des traités internationaux de non-prolifération de l'armement nucléaire ou du trafic illicite de matériaux radioactifs.



FIGURE 54. Discrimination isotopique des sources d'uranium depuis son extraction jusqu'à son enrichissement. L'uranium subit un fractionnement de masse lors de son enrichissement (i.e l'augmentation de la teneur en <sup>235</sup>U) qui permet de déterminer son origine et de répondre aux garanties nucléaires et de non-prolifération des armes nucléaires. On retrouve l'U naturel dans les gisements uranifères, l'U peu enrichi dans les centrales nucléaires, destinées à une production civile d'électricité, et l'U très enrichi dans l'armement nucléaire. (Crédit photos : Energy Fuels Inc, AREVA/France, EDF, AP/Sipa)

#### Spécificités des développements analytiques de l'isotopie de l'U

Deux stratégies, combinables :

(1) Utilisation des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$  pour améliorer le rapport signal-sur-bruit, la précision et la justesse de la mesure des faibles signaux des isotopes mineurs de l'U (<sup>234,236</sup>U) et des effets de traîne des isotopes majeurs de l'U (<sup>235,238</sup>U) (BREVET US 10,312,071 B2, Radke et al. 2016); Evaporation totale améliorée (MTE) pour une meilleure stabilité du signal et un meilleur contrôle de l'évolution du fractionnement de masse et des effets de traîne, et une optimisation du signal en cours d'analyse.

Diminution des quantités d'U d'un facteur 10 à 20 à précision et justesse équivalentes

(2) Augmentation du signal (et de la statistique de comptage) en optimisant l'efficacité d'ionisation, par le développement d'un prototype de source à cavité (ETH Zurich)

Gain en signal d'un facteur 10

#### Limitations

#### Quantité des échantillons

Dans les sites nucléaires qu'ils contrôlent, les inspecteurs de l'International Atomic Energy Agency (IAEA) échantillonnent l'U en essuyant les surfaces contaminées pour, au final, ne collecter que des microparticules ne contenant que quelques centaines de ng d'U ou moins (FIGURE 55). La prise de décision repose souvent sur l'analyse juste et précise de quelques dizaines de pg d'échantillon et est limitée par les blancs, la statistique de comptage et le bruit électronique.



FIGURE 55. Microparticules d'U telles que prélevées par les inspecteurs de l'IAEA (International Atomic Energy Agency) dans les sites nucléaires pour la caractérisation du taux d'enrichissment de l'U (Crédit photo : JRC-Geel).

#### Faible ionisation par TIMS

La spectrométrie de masse à thermoionisation conventionnelle (TIMS) génère des taux combinés d'ionisation et de transmission (que l'on mesure par le rapport entre les ions détectés et les atomes d'échantillon chargés) compris entre 0.1% et 2%, en fonction du protocole et de l'élément, motivant le développement de sources plus ionisantes. L'efficacité d'ionisation des dépôts d'U sur des filaments de Re est limitée à 0.01–0.1% sans additif (Bürger et al. 2009 ; Edwards et al. 1987 ; Zhai et al. 2011) ou à 0.5–2% en déposant de la poudre de Re et du carbone sur l'U adsorbé à un grain de résine échangeuse d'ions (Smith et al. 1981) ou en exploitant des émitteurs d'ions poreux (Watrous et al. 2010). Pour une analyse de grande précision de faibles quantités et/ou des faibles signaux d'U

par TIMS, le faible taux d'ionisation (<2%) doit être compensé en optimisant la détection et/ou en favorisant l'efficacité d'ionisation.

Effets de traîne des pics des isotopes majeurs sur les pics des isotopes mineurs

Les rapports isotopiques, extrêmes, de l'ordre de 10<sup>-3</sup> à 10<sup>-8</sup>, sont affectés par des effets de traîne.



FIGURE 56. Illustration de l'effet de traîne d'une masse majeure (<sup>232</sup>Th) sur une masse mineure (<sup>230</sup>Th). L'effet de traîne peut être atténué par l'utilisation d'un filtre en énergie (RPQ) (Crédit : Thermo Scientific)

Le faisceau ionisé est accéléré dans un potentiel électrique, puis défléchi dans un champ magnétique dans un vide poussé, pour minimiser les collisions avec les molécules de gaz résiduelles et les parois du tube de vol et minimiser les pertes en énergie des faisceaux d'ions. En effet, celles-ci se traduisent par une perte de masse, conduisant à des effets de traîne, généralement matérialisés par des interférences isobariques des signaux élevés des isotopes dits « majeurs » sur les signaux faibles des isotopes « mineurs », plus légers (FIGURE 56).

La précision de la mesure des isotopes mineurs de l'U (<sup>234,236</sup>U) est limitée par la justesse de la correction de l'effet de traîne des pics majeurs de <sup>235,238</sup>U.

Les interférences sur les masses mineures de l'uranium varient au cours du temps, en partie avec les fluctuations du vide de l'instrument et doivent être mesurées et corrigées en continu.

#### Fractionnement de masse

Seule la masse <sup>238</sup>U est invariante, nécessitant une évaporation totale de l'échantillon, qui est censée permettre de collecter et de sommer tous les ions de l'échantillon en cours d'analyse et donc d'annuler le fractionnement de masse. En pratique, une partie de l'échantillon n'est pas ionisée, ou n'est pas transmise et ne sera pas détectée ou à des signaux trop faibles, qui dégraderaient trop la statistique de comptage s'ils étaient pris en compte dans le traitement des données.

# Stratégie 1 – amélioration de la détection des faibles faisceaux d'ions (Trinquier et Komander, 2016)

L'évaporation totale consiste en un chauffage continu de l'échantillon, qui ne permet pas la refocalisation du faisceau d'ions pour contrôler son fractionnement ni l'optimisation de son taux d'ionisation, ni la correction des interférences isobariques, dues aux effets de traîne des majeurs sur les mineurs. Une version améliorée de l'évaporation totale (MTE) développée par Richter et al. (2011) permet d'introduire des séquences de chauffage du filament pour optimiser l'ionisation, puis des séquences de refocalisation pour optimiser la transmission du signal, puis de mesure à T et à signal constants, pour une mesure précise et juste des faisceaux d'U, des effets de traîne, et du biais de masse, pour leur correction en continu. Un traitement statistique des données devient possible, par un rejet possible des valeurs aberrantes à  $2\sigma$ .

La MTE permet de déterminer les rapports isotopiques de l'U  $\ge 3.10^{-5}$  sur cages de Faraday amplifiées par des résistances 10<sup>11</sup> ou 10<sup>12</sup> $\Omega$ , mais dans des quantités d'U de l'ordre du µg (2.5-5 µg, Richter et al. 2011) qui restent très élevées par rapport aux quantités d'échantillons disponibles. Dans un premier temps, j'ai reproduit le protocole d'évaporation totale améliorée (MTE, Richter et al. 2011) en utilisant des amplificateurs à résistance 10<sup>12</sup>  $\Omega$  pour des dépôts d'U compris entre 2 et 4.5 µg, puis l'ai généralisé en diminuant la quantité d'U d'un ordre de grandeur, ce qui revient à mesurer des faisceaux d'ions de 6 kcps, en les amplifiant par des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$ , prévues pour améliorer les signal-sur-bruit de Johnson à intensité d'ions <50 fA, par rapport à des résistances 10<sup>11</sup>  $\Omega$  et 10<sup>12</sup>  $\Omega$ .

### Mesure simultanée (Multicollection) des isotopes de l'U et des effets de traîne

L'U est déposé sur le filament d'évaporation d'un assemblage à double filament de Re de pureté élevée, préalablement dégazé à 4.5A. La meilleure reproductibilité d'ionisation est obtenue en fixant la température d'ionisation à 1800°C (TABLE 8).

En adaptant le protocole d'évaporation totale de Richter et al (2011) et en employant des amplificateurs de résistance  $10^{13} \Omega$ , l'on peut s'affranchir de l'intercalibration entre cages de Faraday et SEM et corriger les effets de traîne des majeurs sur les mineurs en ligne.

Une première série d'analyses pour des concentrations d'U de l'ordre du  $\mu$ g utilise des amplificateurs de résistance 10<sup>12</sup>  $\Omega$  pour amplifier les isotopes mineurs (et les effets de traîne) (TABLE 8, 2-4  $\mu$ g d'U). Puis, dans la gamme du sub- $\mu$ g, les mineurs (et les effets de traîne) sont amplifiés par des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$ . (TABLE 8, 0.25-1  $\mu$ g d'U).

Protocol	Ionization filament	Sample load (ng)	Integration time (s)		Baseline
			Minor isotopes	Half-masses	
4.5	200 mV <sup>187</sup> Re	4500	17	8	Defocus
4.5-C	200 mV <sup>187</sup> Re	4500 + graphite	17	8	Defocus
3	200 mV <sup>187</sup> Re	3000	17	8	Defocus
2	200 mV <sup>187</sup> Re	2000	17	8	Defocus
1	1800 °C	1000	33	16	On-peak-zero
0.5 #1	1800 °C	500	33	16	On-peak-zero
0.25	1800 °C	250	33	16	On-peak-zero
0.5 #2	1800 °C	500	17	8	On-peak-zero

TABLE 8. Protocoles analytiques

La mesure en trois lignes de multicollection statique sur cages de Faraday, adaptée de Richter et al. (2011), permet la mesure des masses de l'U et des demi-masses des isotopes mineurs <sup>234,236</sup>U pour la correction en ligne des effets de traîne par la soustraction de leur moyenne géométrique à chaque intégration des masses mineures (TABLE 9).

Seuls les rapports associés à des faisceaux d'ions <sup>238</sup>U ≥10 pA sont inclus dans le traitement des données. La cible d'intensité cumulée d'U est 0.2 nA (protocoles associés à des résistances 10<sup>12</sup>  $\Omega$ ), ou 0.1 nA (protocoles associés à des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$ ). Pour les isotopes mineurs, seuls les faisceaux d'ions ≥30 % des intensités maximales de l'analyse sont inclus dans le traitement des données.

Résistance (Ω)	10 <sup>13</sup> /10 <sup>12</sup>	10 <sup>11</sup>	10 <sup>13</sup> /10 <sup>12</sup>	<b>10</b> <sup>11</sup>	10 <sup>11</sup>	Temps d'intégration (s)
Ligne 1	<sup>234</sup> U	<sup>235</sup> U	<sup>236</sup> U	237	<sup>238</sup> U	17/33
Ligne 2	<sup>234</sup> U -0.3	<sup>235</sup> U -0.3	<sup>236</sup> U -0.3	236.7	<sup>238</sup> U -0.3	8/16
Ligne 3	<sup>234</sup> U +0.4	<sup>235</sup> U +0.4	<sup>236</sup> U +0.4	237.4	<sup>238</sup> U +0.4	8/16

TABLE 9. Choix des résistances et temps d'intégration

Chaque analyse d'U est encadrée de mesures du bruit de fond (ligne de base) de 15 min à 1 h, en l'absence de transmission d'ions (faisceau défocalisé ou filament à froid) (TABLE 8).

### Calibration des gains

La calibration des gains suit le protocole présenté au CHAPITRE 4. La répétabilité caractéristique des gains des amplificateurs de courant à résistance  $10^{13} \Omega$  sur une année était de l'ordre de 100 ppm ou meilleure (écartype relatif RSD, k = 2, 95% de confiance), et la mesure de chaque gain d'amplificateur était mesuré à la précision de 50 ppm (erreur standard relative RSE, k = 2). Dans cette étude, l'écartype (2RSD) des gains par session d'analyse était compris entre 6 et 19 ppm. De manière à suivre une approche conservative, nous avons considéré que l'incertitude associée à la calibration des gains était de 50 ppm, toujours négligeable par rapport à l'incertitude de la mesure des faisceaux d'ions et, de fait, non propagée dans l'incertitude.

#### Lignes de base

L'écartype de toutes les lignes de base des cages associées à des amplificateurs de courant de résistance  $10^{13} \Omega$  mesurées pendant plus de 17 h est compris entre 4 et 12 aA (25–75 cps ; 2SD, indice de confiance >90 %), soit 2 à 9 fois mieux que pour des résistances  $10^{11} \Omega$ . L'incertitude de la ligne de base est de l'ordre du % du faisceau d'ion des mineurs, et donc de l'ordre de grandeur des faisceaux mesurés aux demi-masses. On considère qu'elle est déjà propagée dans la répétabilité de la mesure et elle n'est pas propagée.

#### Correction de l'effet de traîne des isotopes majeurs (<sup>235-238</sup>U) sur les isotopes mineurs (<sup>234-236</sup>U)

L'effet de traîne s'élevant jusqu'à quelques centaines de cps (coups-par-seconde) est corrigé par la mesure en ligne des demi-masses, dont la précision est affectée par la stabilité de la ligne de base. Pour une correction la plus juste possible de la contribution des effets de traîne aux isotopes mineurs, les moyennes géométriques des faisceaux d'ions aux demi-masses sont moyennées sur l'intégralité de l'analyse et soustraites à chaque intégration. L'incertitude RSD (k = 2) sur l'estimation de l'effet de traîne sur le <sup>236</sup>U et le <sup>234</sup>U, fonction du vide dans la source, varie de 1-2 % (P<sub>source</sub> ~ 10<sup>-8</sup> mbar) à 30 % (P<sub>source</sub> ~ 10<sup>-7</sup> mbar). L'incertitude sur les rapports des isotopes mineurs combine l'incertitude analytique et la propagation de l'incertitude associée à la correction de l'effet de traîne. Pour les

sessions d'analyse de 1 à 0.25  $\mu$ g d'U, l'incertitude de l'effet de traîne sur la masse <sup>236</sup>U contribue ainsi pour moitié dans l'incertitude des rapports <sup>236</sup>U/<sup>238</sup>U.

# Correction du fractionnement de masse instrumental

Pour améliorer la statistique de comptage, les intégrations de mineurs dont l'intensité des ions est inférieure à 30 % de l'intensité maximale de l'analyse sont rejetées.

Pour pallier la perte d'ions non collectés en début et en fin d'analyse et en période de chauffage et de focalisation, le fractionnement de masse doit être pris en compte. L'écart-type relatif (RD) entre les rapports <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U mesuré et certifié, étant généralement supérieur à la somme de l'incertitude du rapport certifié et de l'incertitude de la moyenne du rapport mesuré, impose une correction du fractionnement de masse.

La correction du biais de masse est réalisée en deux temps. La mesure du matériel de référence certifié (CRM) IRMM-187 permet la détermination d'un facteur correctif entre son rapport <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U mesuré moyen et sa valeur certifiée (Richter et al. 2011), puis l'application de cette correction aux rapports <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U mesurés de l'échantillon (correction externe). Puis, le rapport <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U corrigé moyen de l'échantillon sert de référence de normalisation interne pour la correction des rapports <sup>234,236</sup>U/<sup>238</sup>U mesurés de l'échantillon, en appliquant une loi exponentielle à chaque intégration (correction interne).

L'incertitude du rapport <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U corrigé du biais de masse (correction externe) propage l'incertitude du rapport mesuré de l'échantillon et du rapport mesuré moyen de la référence, et de la valeur certifiée. Cette incertitude, prise comme la valeur la plus élevée entre la précision interne moyenne des réplicats (2RSE) et leur répétabilité (2RSD/ $\nu$ n avec n le nombre de réplicats), varie de 0.03-0.05% pour 2 à 4.5 µg d'U (Résistances 10<sup>12</sup>  $\Omega$ ) à 0.04-0.06% pour 0.25 à 1 µg d'U (résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$ ). Elle est propagée dans le schéma de correction externe du biais instrumental.

# Résultats

Pour évaluer la justesse du protocole, le standard certifié IRMM-187 est ici traité comme un échantillon.

Pour les mesures avec des résistances  $10^{12} \Omega$ , le rapport  $^{235}U/^{238}U$  corrigé du biais de masse (correction externe) est répétable à 0.01-0.02%, en accord avec sa valeur certifiée. La répétabilité des rapports  $^{234,236}U/^{238}U$  (2RSD/ $\nu$ n) est de l'ordre du sub‰, bien en-deçà des 0.5% recommandés par l'IAEA dans la cadre des garanties nucléaires, et comparable à celle obtenue par Richter et al. (2011).

Un léger biais résiduel aux valeurs certifiées (déviation relative, 2RD) subsiste pour les rapports <sup>234,236</sup>U/<sup>238</sup>U (~0.07 et 0.15 % respectivement) et peut être imputé au rejet des intégrations dont l'intensité des ions est inférieure à 30 % de l'intensité maximale de l'analyse.

Pour les mesures avec des résistances  $10^{13} \Omega$ , la répétabilité des rapports  $^{235}$ U/ $^{238}$ U corrigés est de 0.01 % (1 µg d'U) ou 0.02 % (0.5–0.25 µg d'U), en accord avec la valeur certifiée. La répétabilité des rapports  $^{234,236}$ U/ $^{238}$ U corrigés est de l'ordre du sub-‰ et du ‰, respectivement, toujours nettement meilleure que les 0.5% recommandés par l'IAEA. On retrouve un biais systématique d'environ 0.1 % pour les rapports  $^{234}$ U/ $^{238}$ U, le biais du rapport  $^{236}$ U/ $^{238}$ U n'étant, quant à elle, pas systématique.

Dans cette étude, le protocole était optimisé pour des concentrations < 500 ng, avec une précision du sub-‰ pour les rapports  ${}^{234}U/{}^{238}U$  (~4 x 10<sup>-4</sup>) et du ‰ pour les rapports  ${}^{236}U/{}^{238}U$  (~7 x 10<sup>-5</sup>), et une justesse de l'ordre du ‰. L'incertitude des rapports  ${}^{236}U/{}^{238}U$ , plus élévée pour des concentration d'U

de 0.5-1  $\mu$ g (0.2–0.3 %) que pour des dépôts de 0.25  $\mu$ g (0.1 %), implique que le protocole peut être optimisé en fonction de la concentration analysée.

#### Discusion

L'incertitude augmente d'un facteur 3 lorsque l'on abaisse les concentrations de 4.5 à 0.25  $\mu$ g, c'est légèrement meilleur que le facteur 4 prédit par la statistique de comptage (conditionnée par le temps d'analysis et l'intensité du faisceau d'ions), confirmant que plusieurs sources de bruits contribuent à l'incertitude de l'analyse. L'amélioration est en revanche significative lorsque l'on considère la justesse du protocole, exprimée par la déviation relative à la valeur certifiée (RD) et propagée dans l'incertitude combinée U<sub>c</sub> (FIGURE 57), appelée performance dans Richter et al. (2011). La performance somme justesse et répétabilité. Pour des dépôts de 250 ng, U<sub>c</sub><sup>234</sup>U < 0.15% et U<sub>c</sub><sup>236</sup>U < 0.25% (FIGURE 57). Ainsi, elle n'augmente que d'un facteur 1.8 et 1.4 pour les rapports <sup>234,236</sup>U/<sup>238</sup>U respectivement, alors que la concentration d'U est diminuée d'un facteur 18 (de 4.5 à 0.25  $\mu$ g). La correction en ligne juste et précise des effets de traîne et du biais de masse (correction interne) sur cages de Faraday associées à des amplificateurs de résistance 10<sup>13</sup>  $\Omega$  sont les atouts majeurs de ce protocole. La performance des rapports <sup>234,236</sup>U/<sup>238</sup>U des dépôts de 0.25  $\mu$ g est en accord avec les performances présentées dans Richter et al. (2011) pour des rapports isotopiques comparables, mais avec 10 à 20 fois moins d'U analysé. Elle est sous le seuil de performance recommandé par l'IAEA, contrairement aux analyses antérieures de dépôts de 250 ng par évaporation totale classique (Richter et al. 2011).



FIGURE 57. Incertitude combinée U<sub>c</sub> de l'analyse isotopique de l'U, intégrant répétabilité (2RSE moyen des réplicats ou 2RSD/1/n) de la mesure et déviation relative (RD) moyenne, définissant la justesse. Pour les concentrations de 250ng, l'incertitude est comparable aux résultats obtenus par Richter et al (2011) mais avec 10 à 20 fois d'U analysé (Adapté de Trinquier et Komander, 2016)

# CONCLUSIONS

Cette étude a permis de démontrer le potentiel de la mesure sur cages de Faraday associées à des amplificateurs de courant de résistances  $10^{13} \Omega$  pour l'analyse précise et juste des rapports isotopiques de l'U compris entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$ , pour des faisceaux d'ions dans la gamme du fA, à une précision et une justesse du sub-‰ au ‰, répondant ainsi aux spécifications définies par les inspecteurs de l'IAEA, mais avec 10 à 20 fois d'U qu'auparavant. Dans cette gamme d'intensités, la répétabilité et la justesse ne sont plus limitées par la statistique de comptage mais sont gouvernées par les conditions d'analyse, comme le vide et la correction des effets de traîne et du biais de masse.

# Stratégie 2 - Augmentation de l'intensité du signal par l'optimisation de l'ionisation (Trinquier et al. 2019)

A l'ETH de Zürich, et en collaboration avec le CEA d'Arpajon et l'ENS de Lyon, j'ai participé à l'optimisation physique d'un prototype de source d'ionisation à cavité pour spectromètre de masse de type TIMS et j'ai développé des protocoles analytiques pour démontrer son gain en sensibilité.

De multiples stratégies ont été mises en oeuvre pour augmenter la fonction de travail du métal réfractaire, et augmenter l'efficacité de l'ionisation par TIMS. Parmi elles, la graphitisation induit la formation d'une couche de carbure de rhenium (Re–C) avec une fonction de travail de 5.84 eV, soit 0.4 eV plus élévée que la fonction de travail recommandée pour une surface de Re polycrystalline (Zandberg et al. 1965 ; Smith, 1971). Cependant, elle reste trop faible pour le potentiel de 1<sup>ère</sup> ionisation de l'U de 6.19405(6) eV (Coste et al. 1982 ; Waldek et al. 2000), nécessitant des stratégies complémentaires pour mieux ioniser l'U. Les sources d'ionisation à cavité ont été développées dès les années 1970, améliorées dans les années 1990–2000, puis appliquées à la TIMS pour mesurer la composition iotopique des actinides et identifier la source des matériaux nucléaires dans le cadre de la non-prolifération des armes nucléaires (Beyer et al. 1971 ; Johnson et al. 1973 ; Kirchner, 1990 ; Wayne et al. 2002 ; Riciputi et al. 2003 ; Bürger et al 2009 ; Zhai et al. 2011).

#### Principe d'une source d'ionisation à cavité

L'ionisation a essentiellement lieu à la surface du métal réfractaire de la cavité (Kirchner, 1981), la cavité faisant office de fourneau pour l'évaporation et l'ionisation. A une température proche de 2700 K, plusieurs paramètres physiques se conjuguent pour augmenter la probabilité d'ionisation par rapport à la TIMS conventionnelle. La combinaison de multiples surfaces de contact dans un volume confiné, les champs électriques générés par les charges d'espace des ions et des électrons guidant les ions en un faisceau bien défini hors de la cavité (FIGURE 58), limitent les collisions avec les parois de la cavité et les recombinaiseons en atomes neutres (Maden et al. 2016).



FIGURE 58. Trajectoire des atomes et des ions dans une cavité (Ingenirii et al. 2002)

#### Prototype de source à cavité à l'ETH

#### Préparation des échantillons

Des grains de résine échangeuse d'ions ou à extraction sont prélevés à la pipette Eppendorf puis triés en fonction de leur taille et de leur forme sous un microscope binoculaire. 50 grains de taille équivalente sont ensuite transférés à la pipette dans 0.5 mL de ca. 20 ppb d'U en solution, et laissés à adsorber l'U 48 h, de manière à obtenir des grains de résine liés à 89 à 197 pg d'U.

Un grain de résine, où l'U est préalablement adsorbé, est ensuite repris dans 0.1 µL de glucose (1:10 glucose:eau) avec une seringue Hamilton et déposé à la pointe du porte-échantillon (FIGURE 59) préalablement dégazé pendant plusieurs jours pour les analyses par cavité, ou à la surface d'un filament dégazé quelques heures, pour les analyses comparatives par TIMS classique. Le glucose agit comme un liant pour la résine. La présence de carbone (assurée par le grain de résine et les divers additifs testés: glucose et AquaDag = solution colloïdale de C) assure la réduction de l'U sous sa forme métallique. Les surfaces de Re–C augmentent la fonction de travail en comparaison de celle du Re pur, favorisant l'ionisation de l'U. L'additon de poudres de Re ou du Pt a aussi été testée pour augmenter la fonction de travail.

Après le dépôt sous microscope binoculaire et le séchage des additifs par chauffage du porteéchantillon (cavité) ou du filament (TIMS classique), l'assemblage porte-échantillon-cavité (FIGURE 59) et le filament sont insérés dans leur source respective pour analyse.

#### Maîtrise du vide et du chauffage

La meilleure stratégie a été d'adopter des cycles de chauffage lents de la cavité (source à cavité) et du filament (source conventionnelle) avant analyse pour conditionner l'échantillon, éviter la décomposition violente du grain de résine et la perte de l'échantillon d'U, suivis de cycles de chauffage et de refroidissements pour maintenir l'analyse à une pression de 10<sup>-7</sup> mbar et éviter les arcs électriques à des pressions trop élevées.



FIGURE 59. Illustration de la cavité de l'ETH et photo du porte-échantillon (Maden et al. 2018) a) Vue en coupe de la source à cavité le long de l'axe optique des ions où sont chématisés la plaque de graphite, le tube de la cavité en Re, le porte-échantillon, et la tige de Re pour l'insertion du porte-échantillon et du tube de la cavité dans la plaque de graphite b) Photographie du porte-échantillon pendant le dépôt d'une particule d'oxyde d'U, remplacée dans cette étude par le dépôt, sous loupe binoculaire, d'U métal piégé dans un grain de résine adsorbé à l'extrémité d'un capillaire Note- avant le dépôt de l'échantillon, la cavité et le porte-échantillon de Re, purs à 99.99% (H. Cross) sont dégazés pendant plusieurs jours.



FIGURE 60. Ionisation par bombardement électronique et chauffage de la cavité. a) Simulation par le logiciel Sofie, à se représenter dans une symétrie rotationnelle suivant l'axe vertical que constitue le tube de la cavité. b) Photographie de la source d'ions à cavité en opération où l'on distingue le tube de la cavité chauffée (2), le porte-échantillon plus froid (3) insérés dans une plaque de graphite (1) et l'électrode du repousseur d'électrons (4).

#### Focalisation

Le potentiel du repousseur d'électrons (electron shield plate) (FIGURE 60) focalise le bombardement électronique généré par un filament de Re sur l'assemblage porte-échantillon-cavité. Il est refocalisé après chaque échange du filament (4 fois en 19 mois) en visualisant la distribution de la température par un pyromètre de manière à optimiser la température à la surface de tube de la cavité pour que la

Page 84 | 121

température d'ionisation excède la température d'évaporation dans le porte-échantillon. Des ajustements du potentiel étaient répétées avec l'usure du filament, qui se traduisait par un amincissement. Lors de la phase de chauffage de l'échantillon et, entre analyses, la focalisation consistait essentiellement en l'ajustement manuel de la position x-y de l'assemblage de la cavité par rapport aux lentilles du bloc source (FIGURE 61), pour pallier les instabilités du signal et optimiser l'efficacité d'extraction des ions, et, dans une moindre mesure, en quelques ajustements du potentiel du repousseur d'électrons. Les potentiels des lentilles du bloc source ont été optimisées en début de projet.



FIGURE 61. Photos et illustration de la source à cavité de l'ETH Zurich. a) Vue de coupe de la cavité et du bloc de la lentille d'extraction. b) et c) Photographies de la source à cavité dans le bloc source du spectromètre MAT262. 1: plaque de graphite, 2: tube de la cavité et porte-échantillon, 3: repousseur d'électrons (masquant le filament), 4: tige d'insertion de la cavité, en Re 5: électrode d'extraction, 6: lentille d'Einzel, 7: lentille x, 8: fente de la source, 9: support de la cavité à positionnement xyz.

# Un signal décuplé

L'efficacité d'ionisation et de transmission est déterminée par évaporation totale, en basse résolution, correspondant à une ouverture de la source de 0.8 mm pour la source à cavité.

Nous avons démontré que l'on pouvait décupler l'efficacité d'ionisation, i.e la quantité de signal émis, ou la sensibilité, entre un TIMS classique et un TIMS à source à cavité (FIGURE 62).

Les meilleures efficacités d'ionisation et de transmission pour des dépôts de 100–200 pg d'U sont obtenues avec la résine anionique et s'élèvent à 4.00% - 5.56%, soit au moins 2 à 3 fois mieux que par MC-ICPMS (Boulyga et al. 2016) ou par TIMS classique (en utilisant les meilleurs protocoles), et 4 à 15 fois mieux que par TIMS à source classique en utilisant les mêmes protocoles que pour la cavité (cette étude). L'efficacité d'ionisation et de transmission obtenue sur le prototype de l'ETH est comparable à celle obtenue sur un autre prototype de source à cavité de 5.8% (100–500 pg d'U, n = 17) (Riciputi et al. 2003), mais est plus reproductible d'1 à 2 ordres de grandeur.

Suivant le protocole adopté, l'efficacité d'ionisation et de transmission augmente d'un facteur 4 à 15 entre TIMS à source conventionnelle et TIMS à source à cavité, tandis que la température d'ionisation n'augmente que de 600 K, contre les 2660 K prédits par la loi de Saha–Langmuir, si les fonctions de travail restaient inchangées, en utilisant des protocoles avec la résine AG 1-X8 sans addition de Pt (FIGURE 62). L'efficacité d'ionisation ne peut résulter de la seule ionisation de surface et implique un gain d'ionisation, d'un ordre de grandeur, provenant de la géométrie de la source à cavité.



FIGURE 62. Gain de l'efficacité d'ionisation et de transmission pour des dépôts d'environ 150 pg d'U sur des grains de résine échangeuse d'ions ou d'extraction, entre source d'ionisation pour TIMS conventionnelle et source à cavité (Trinquier et al. 2019). L'augmentation de l'efficacité d'ionisation et de transmission cumulées est un facteur 4 pour le protocole employant du Pt et de plus de 10 fois, sinon.

#### Acquisition des données

Les rapports isotopiques d'uranium ont été déterminés sur des standards de référence, liés à des grains de résine soit échangeuse d'ions soit d'extraction.

Dans la source à cavité, pour une meilleure résolution des plateaux de pic, la mesure est réalisée avec une ouverture de fente de 0.3 mm, augmentant la résolution en masse d'un facteur 2, mais divisant le signal d'un facteur 1.67 par rapport à une fente de 0.8mm.

#### Intercalibration des détecteurs

L'intercalibration des cages de Faraday (pour la source à cavité) et du gain entre le SEM et les cages de Faraday (pour les deux sources) est réalisée par la mesure du <sup>238</sup>U ou du <sup>235</sup>U sur différents détecteurs. Les facteurs de cage apparaissent négligeables et sont déjà représentés dans la précision et la répétabilité des analyses. Pour la source à cavité, le gain du SEM est corrigé en ligne pour des faisceaux d'ions <sup>235,238</sup>U <10 mV (I<sup>235,238</sup>U < 0.1 pA). Pour la source à cavité, lorsque les faisceaux <sup>238</sup>U > 10 mV et pour la source conventionnelle, une correction externe est appliquée, sans propagation de l'incertitude (source conventionnelle) et avec propagation (cavité).

#### Lignes de base

Elles sont mesurées avec un faisceau défocalisé et soustraites au signal par le logiciel (source conventionnelle) ou en l'absence de signal et soustraites à chaque intégration (source à cavité). L'incertitude associée à leur correction est censée être incluse dans la précison de l'analyse.

#### Mesure de l'U

L'U est mesuré jusqu'à épuisement de l'échantillon par évaporation totale. Avec la source conventionnelle, une seule analyse des masses <sup>234,235,238</sup>U se décompose en blocs d'intégrations de 63–126 s. Avec la source à cavité, plusieurs sessions de mesure se succèdent ( $\geq 1$  j), car l'analyse est interrompue dès que le vide se dégrade. Chaque session est traitée comme une mesure, consistant en plusieurs blocs de 10 intégrations de 8 s des masses <sup>234,235,238</sup>U, intercalés d'intervalles de focalisation et de chauffage. Une interpolation linéaire permet de corriger les dérives temporelles du signal à chaque intégration. Seules les données acquises à <sup>238</sup>U > 1 mV (I > 0.01 pA) sont traitées.

#### Blancs

Les blancs ( $\leq 1$  pg,  $\leq 1.2\%$  de l'U déposé) ont une composition naturelle et la correction de leur contribution propage peu d'incertitude.

#### Correction de l'effet de traîne

Dans la source conventionnelle, en l'absence de mesure des effets de traîne aux demi-masses, une correction de la contribution de l'effet de traîne et des composés organiques au rapport <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U est réalisée en utilisant la régression linéaire observée entre les rapports <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U et 237.05/<sup>238</sup>U définie dans ISOPLOT 4 (développé par Dr. Ludwig au Berkeley Geochronology Center), dont les incertitudes sont propagées. La correction de l'effet de traîne n'a pas été réalisée pour la source à cavité.

#### Précision interne

Les rapports d'U sont les moyennes pondérées des blocs d'intégrations.

Avec la source conventionnelle, l'incertitude est de l'ordre du bruit combiné de la statistique de comptage (bruit de Shot), du bruit des amplificateurs de courant (bruit de Johnson-Nyquist) et du bruit du SEM, ce dernier représentant 2 à 27‰ du bruit sur les intégrations de 8.4 s du rapport <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U.

Avec la source à cavité, l'incertitude est dominée par l'instabilité du signal (jusqu'à 30% de fluctuations), qui pourrait résulter de l'expansion thermique du filament de bombardement électronique pendant le chauffage de la cavité et bénéficierait d'un assemblage d'une plus grande stabilité thermique.

#### Répétabilité et justesse (FIGURE 63)

La justesse est évaluée par la mesure de matériels de référence certifiés CRM 112A, U500 et IRMM-187.

Les rapports <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U de 100 à 150 pg de standards de référence de composition naturelle sont mesurés à des précisions externes de 0.5–1.0 % (2RSD, 2 < n < 11, source conventionelle) ou 2.0% (2RSD, n = 6, source à cavité) et à des justesses inférieures à l'incertitude de la mesure (source conventionelle et cavité). Les rapports <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U sont déterminés à une précision externe de 1.7–3.6% (2RSD, 2 < n < 11, source conventionelle) ou 5.6% (2RSD, n = 6, source à cavité) et des justesses de

0.01–2.5%, toujours meilleures que la précision externe (source conventionelle) ou de 0.5–8.3% (sans correction de l'effet de traîne et des interférences (source à cavité).

La justesse des rapports <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U mesurés avec la cavité pourrait être améliorée par la correction des interférences organiques et des effets de traîne.



FIGURE 63. Rapports isotopiques de l'uranium dans des standards naturels par TIMS à source conventionnelle et à cavité. Haut: Par TIMS, avec une source conventionelle; gauche, mesurés; droite, après correction de l'effet de traîne et du bruit de fond (tous types de résines) et correction interne du biais de masse (résines anionique et cationique) des rapports <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U. Bas: Rapports isotopiques de l'U mesurés par une source à cavité comparés aux mêmes rapports mesurés par TIMS classique et représentés par des carrés verts (2SD). A gauche sans correction. Les données mesurées avec la source à cavité sont compatibles avec celles d'une source conventionelle. A droite, avec correction pour les données de TIMS conventionnelles. La justesse des données acquises avec la source à cavité serait améliorée par une mesure des effest de traîne. Note - Les lignes pointillées rouges correspondent aux valeurs certifiées (Richter et al. 2011).

# CONCLUSIONS

Le prototype de source à cavité pour TIMS développé à l'ETH de Zurich délivre jusqu'à 5.6% d'efficacité d'ionisation et de transmission pour des concentrations d'U de l'ordre de 100 pg, soit 4 à 15 fois mieux qu'un TIMS à source classique (utilisant les mêmes protocoles), et 2 à 3 fois mieux qu'un MC-ICPMS à source plasma. C'est comparable à la sensibilité de la source à cavité de Riciputi et al. (2003), mais le taux d'ionisation est plus reproductible d'1 à 2 ordres de grandeur. Les rapports <sup>235</sup>U/<sup>238</sup>U de références certifiées naturelles (100–150 pg d'U) sont mesurées à des incertitudes de l'ordre de plusieurs ‰, une précision externe de l'ordre du % (2RSD), et une justesse comprise entre 0.4 et 0.9%. Les rapports <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U sont déterminés à des incertitudes de 0.4–2.7% et une précision externe de 5.6% (2RSD). Une correction en ligne de l'effet de traîne pourrait améliorer la justesse d'un facteur 10. L'incertitude reste dominée par les instabilités du signal qu'un bombardement électronique plus stable pourrait supprimer. En combinant l'approche de l'optimisation de l'ionisation

Page 88 | 121

(et de la statistique de comptage) par une source à cavité, avec l'approche précédente d'amélioration du bruit du système de détection, comprenant des amplificateurs à résistance élevé, ainsi qu'une correction en ligne des effets de traîne et du biais instrumental, la répétabilité et la justesse pourraient être améliorées d'un facteur 10, pour atteindre le ‰, voire le sub-‰ pour des échantillons d'U de l'ordre du subnanogramme.

Ce protocole pourrait être généralisé aux domaines des garanties nucléaires, de la surveillance environnementale, de la criminalistique nucléaire, des Géosciences, des missions spatiales de retour d'échantillons et de l'étude des inclusions issues de météorites ou de la Terre profonde.

Ainsi, au cours des 20 dernières années, le soin apporté à la préparation des échantillons, à leurs chimies de séparation et au développement de stratégies pour leur analyse précise et juste par spectrométrie de masse, nous a permis de réaliser des mesures isotopiques de grande précision (jusqu'au ppm) dans des objets terrestres et extraterrestres, améliorant de 2 à 10 fois la résolution d'anomalies isotopiques.

L'utilisation stratégique de prototypes et leur optimisation ont amélioré la mesure de faibles faisceaux d'ions. Les amplificateurs de courant à résistance  $10^{13} \Omega$  (Thermo Fisher Scientific, Brême) augmentent le rapport signal-sur-bruit électronique du système de détection, et donc, la précision de la mesure, tandis que la source d'ionisation à cavité (ETH Zurich) décuple le signal, améliorant la statistique de comptage.

Ces avancées nous invitent à ré-explorer des systèmes isotopiques dont la précision est limitée par de faibles signaux et des interférences isobariques. L'enveloppe d'applications se diversifie, couvrant la planétologie, la géo- et la cosmo-chronométrie (Al/Mg, Hf-W, U-Pb), la formation et la différenciation planétaire (Ti) ainsi que le traçage isotopique d'infimes quantités d'uranium dans le cadre de la prévention de la prolifération des armes nucléaires, et, depuis 2018, les Géosciences Marines.

Mes futurs projets en Géosciences Marines développeront ces approches, conjuguant une meilleure détection et une meilleure sensibilité, pour la mesure de faibles signaux dans des échantillons présents en faibles quantités, en tirant profit des avancées technologiques, en cours, ou à venir.

# CHAPITRE 7 : PROJETS DE RECHERCHE EN GEOSCIENCES MARINES – HORIZON A 5 ANS



Contribuer à anticiper les défis environnementaux ... (Crédit : C. Bernardo dos Santos)

#### Enjeux

L'objectif est de développer des méthodologies en géochimie isotopique appliquées aux Géosciences Marines, repoussant les limites de la détection, tout en conservant précision et justesse.

Mon premier projet pour les 5 prochaines années est l'étude de stratégies pour généraliser la chronologie U-Th aux formations carbonatées contaminées par des oxy-hydroxydes de ferromanganèse, parmi lesquelles des coraux chauds et froids et des carbonates de suintements froids.

La complémentarité des outils de traçage isotopique (e.g. l'isotopie du Nd, du Sr, de l'Hf) et de la datation radiochronologique permettent de caractériser les mécanismes, le taux et la chronologie des processus d'érosion, d'altération continentales et des cycles (bio)géochimiques qui résultent des perturbations climatiques, tectoniques et sismiques, ainsi que le traçage des masses d'eau (Frank et al. 2004 ; Copard et al. 2012 ; Toucanne et al. 2015 ; Boswell et al. 2019) ou, encore, les transferts de fluides continents-océans, aux marges passives, actives et aux points chauds. Elle peut révéler des liens spatio-temporels entre la dynamique profonde, les processus de surface, le paléoclimat et le changement climatique en cours (Skonieczny et al. 2015).

# ■ Datation <sup>230</sup>Th/U des formations carbonatées pour une paléocéanographie et une paléoclimatologie à très haute résolution temporelle

Les roches carbonatées, tels les coraux ou les carbonates authigènes de suintements froids aux marges océaniques, résultant de l'émanation de fluides riches en hydrocarbures (hydrates de gaz) depuis les fonds marins, au travers de volcans de boue ou de « pockmarks » (dépressions concaves en forme de cratères, FIGURE 64), enregistrent les changements rapides de la température, de la pression, de la chimie, des cycles et des processus (bio)-géochimiques (e.g. diagenèse et biominéralisation, cycles du C et du méthane), et de la circulation océanique, en réponse à des événements climatiques, tectoniques et sismiques. La datation <sup>230</sup>Th-U de ces archives palé-océanographiques peut ainsi fournir une chronologie absolue des changements environnementaux pendant la période s'échelonnant de l'actuel à 500 000 (voire 600 000) ans avant le présent. Les incertitudes associées aux âges <sup>230</sup>Th/U varient de quelques années pour un échantillon d'un siècle à un millier d'années pour un échantillon de 100 ka.

La chronologie <sup>230</sup>Th/U des récifs coralliens fossiles permet de dater et de caractériser l'évolution du niveau de la mer et de la température de surface au cours des temps géologiques et de reconstruire le paléoclimat, la paléocéanographie et la paléocirculation océanique à haute résolution temporelle (e.g. Edwards et al., 2003, Frank et al. 2004, 2006, 2009, Stirling et Andersen, 2009). Par extension, les coraux nous renseignent sur les perturbations tectoniques et climatiques au cours des temps géologiques et peuvent contribuer à contraindre les projections de l'évolution du niveau de la mer et des effets climatiques de la pollution anthropogénique et à anticiper les aléas liés aux instabilités sédimentaires, aux crises tectoniques et sismiques.

L'activité biogéochimique associée aux émanations de fluides, enrichis en méthane, peut conduire à l'oxydation anaérobie du méthane et à la précipitation de carbonates authigènes de suintements froids (Bayon et al. 2009 pour une revue). La datation <sup>230</sup>Th/U de ces carbonates permet de caractériser la survenue et la durée des émanations de fluides aux marges continentales et d'étudier la dissociation des hydrates de gaz, instables dans les sédiments marins, et leur contribution au budget océanique et atmosphérique des gaz à effet de serre (CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>), consécutifs des forçages climatiques, des variations de température et de pression, des fluctuations du niveau de la mer et de la circulation océanique (Bayon et al. 2009, Bayon et al. 2015, Himmler et al. 2016, Wang et al. 2021, Wang et al. 2022).

L'on peut ainsi établir des reconstructions stratigraphiques des formations carbonatées et leur taux de croissance, qu'il s'agisse de récifs coralliens (eg Smith et al. 1997, Frank et al. 2004, 2006, 2009) ou de carbonates de suintements froids (Bayon et al. 2009, Bayon et al. 2015, Wang et al. 2021, Wang et al. 2022).

Par ailleurs, la systématique <sup>230</sup>Th/U peut servir de calibration pour la chronologie au <sup>14</sup>C (Reimer et al. 2013).



FIGURE 64. Photos de coraux (Bathypathes, Anthipathaires du Golfe de Gascogne) et de volcans de boue (Crédit Photos : Ifremer)

#### Principes de la chronologie <sup>230</sup>Th/U (Bourdon et al. 2003) (ENCADRE 4)

La datation <sup>230</sup>Th/U repose sur le déséquilibre radioactif des séries de l'U. L'uranium a 3 isotopes radioactifs (<sup>234,235,238</sup>U). Les relations de décroissance radioactive et de croissance radiogénique des nucléides des séries de l'U : <sup>234</sup>U, <sup>238</sup>U, <sup>230</sup>Th, combinées au fractionnement U/Th (Bourdon et al. 2003 ; Edwards et al. 2003) en lien avec la mobilité de l'U (soluble en conditions oxydantes), dont le temps de résidence dans l'eau de mer est long ( $\tau \sim 0.4$ -0.5 Ma, Ku et al. 1977), et du Th (insoluble). Lorsque les coraux précipitent leurs squelettes d'aragonite (carbonate de calcium) à partir de l'eau de mer, ils incorporent de l'U marin (~3 ppm), sans fractionnement isotopique du  $\delta^{234}$ U, et peu ou pas de Th, qui, s'adsorbant préférentiellement sur les particules, a un temps de résidence très court dans la colonne d'eau ( $\tau_{eau}$  de surface ~ 0.1-0.7 a, Broecker et al. 1973).

#### Système fermé

Le chronomètre des séries de l'U enregistre l'intervalle de temps écoulé depuis la formation des carbonates et repose sur la relation entre la décroissance radioactive du <sup>234</sup>U (T = 245 ka) et la croissance radiogénique du <sup>230</sup>Th (T = 76 ka), lorsque le système tend vers l'équilibre séculaire entre les nucléides radioactifs <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U et <sup>230</sup>Th (Edwards et al. 2003, FIGURE 65). En système fermé et à l'équilibre séculaire, s'établit alors un équilibre radioactif, qui pour la série de désintégration de <sup>238</sup>U se caractérise par la relation entre les activités, mesures du nombre d'événements de décroissance radioactive par unité de temps :

 $\lambda_{238U}N_{238U} = \lambda_{234U}N_{234U} = \lambda_{230Th}N_{230Th}$  avec  $\lambda$ , la constante de désintégration et N, le nombre d'atomes.

Tout fractionnement du rapport U/Th crée un déséquilibre père-fils. Il peut être chimique, essentiellement induit par la solubilité de l'U au cours de l'altération et du cycle hydrologique ou par l'adsorption et la complexation du Th, ou bien encore, il peut être généré par la désintégration radioactive (recul alpha) (Bourdon et al. 2003).



FIGURE 65. Age <sup>230</sup>Th/U en système fermé, exemple de récifs coralliens (Stirling et Andersen, 2009).  $\delta^{234}$ U, la déviation relative (‰) à l'équilibre radioactif (ENCADRE 4) est représentée en fonction des rapports d'activité (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U). La courbe d'évolution des rapports d'activité (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U) et du  $\delta^{234}$ U de l'eau de mer moderne en système fermé est figurée en rouge. Elle est ponctuée d'âges <sup>230</sup>Th/U (ka). Elle représente aussi l'évolution d'un corail depuis un  $\delta^{234}$ U initial = 147‰ (eau de mer moderne) s'il est dépourvu de <sup>230</sup>Th lors de sa formation, et qu'il évolue en système fermé après sa formation (sans échanger de <sup>238</sup>U, de <sup>234</sup>U et de <sup>230</sup>Th). Toute déviation de la courbe d'évolution marque une ouverture du système (FIGURE 66) En vert : (a) corail vivant (b) corail de 125 ka (c) corail de 225 ka. La résolution de la datation <sup>230</sup>Th/U décroît avec l'âge du corail.

#### Ouverture du système après la formation des coraux

La réouverture du système limite fortement la justesse des âges <sup>230</sup>Th/U. Les coraux, essentiellement de surface, sont sensibles aux altérations secondaires (diagenèse), notamment après exposition aux eaux météoriques (Thompson et al., 2003).

La validité des âges <sup>230</sup>Th/U repose sur un examen minutieux de la fermeture du système vis-à-vis des isotopes des séries de l'U. La diffraction X (XRD) et la microsonde électronique permettent d'exclure les échantillons où l'aragonite a recristallisé et/ou s'est altérée en calcite secondaire.

Les échanges en système ouvert sont matérialisés par des écarts à la courbe d'évolution de l'eau de mer dans un diagramme  $\delta^{234}$ U –  $^{230}$ Th/ $^{238}$ U (FIGURES 66 – 67). Lorsque les variations  $\delta^{234}$ U –  $^{230}$ Th/ $^{238}$ U sont corrélées positivement, elles sont interprétées comme l'addition (ou la perte) couplée du <sup>234</sup>Th (produit de la désintégration du <sup>238</sup>U) et du <sup>230</sup>Th (produit de la désintégration du <sup>238</sup>U, puis du <sup>234</sup>U). Des approches théoriques permettent alors de calculer des âges <sup>230</sup>Th/U modèles, en système ouvert, des coraux altérés, en supposant, soit, une redistribution sélective continue du <sup>234</sup>U (produit du <sup>234</sup>Th) et du <sup>230</sup>Th (produit du <sup>234</sup>U) sous l'effet du recul alpha du <sup>234</sup>Th consécutif à la désintégration du <sup>238</sup>U en <sup>234</sup>Th, suivie de sa décroissance rapide en <sup>234</sup>U associée à de l'altération et à la mobilisation du <sup>234</sup>U situé dans un réseau cristallin endommagé (Thompson et al., 2003; Villemant and Feuillet, 2003). Une approche, empirique, attribue les covariations linéaires  $\delta^{234}U - {}^{230}Th/{}^{238}U$  à des échanges variables d'U dans les sous-échantillons d'un corail, quelle que soit l'origine de l'altération diagénétique (Scholz et al., 2004) et déduit l'âge du corail avant altération de l'intersection de ces covariations avec la courbe d'évolution marine (FIGURE 66). Cependant, si plusieurs processus de diagenèse coexistent ou si des épisodes diagénétiques distincts affectent des sous-échantillons du corail, l'information chronologique est perdue. Notamment, une dissolution de l'échantillon conduira à un lessivage de I'U, soluble, et à une reprécipitation du Th, insoluble, augmentant le rapport d'activité (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U) sans modifier significativement le  $\delta^{234}$ U (FIGURE 67) tandis que la précipitation d'aragonite secondaire diminuera le rapport d'activité (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U) en augmentant légèrement le  $\delta^{234}$ U (par contribution marine) (Frank et al. 2021).



FIGURE 66. Exemple de datation empirique des âges <sup>230</sup>Th/U en système ouvert (Scholz et al., 2004). Les rapports d'activité de 6 échantillons d'un corail (AQB 3A) s'alignent (coefficient de corrélation R = 0.987, en pointillé, l'enveloppe d'incertitude à 95% de degré de confiance). L'intersection de cette régression linéaire (nommée « isochrone ») avec la courbe d'évolution marine donne l'âge du récif corallien.

#### ENCADRE 4. Principes de datation <sup>230</sup>U-Th

#### Sélection des échantillons

Calcite/aragonite < 2%

1. Age <sup>230</sup>Th/U conventionnel en système fermé :

L'échantillon doit satisfaire aux conditions suivantes:

Absence de <sup>230</sup>Th initial Peu de <sup>232</sup>Th (ordre du ppb) : Un <sup>232</sup>Th élevé est le signe d'une altération ou d'une contamination détritique. Concentration normale en <sup>238</sup>U Système isotopiquement fermé

L'équation 1 permet d'obtenir l'âge 230Th/U par itérations (Edwards et al. 2003) :

$$1 - \left[\frac{^{230}\text{Th}}{^{238}\text{U}}\right]_{\text{act}} = e^{-\lambda_{230}T} - \left(\frac{\delta^{^234}\text{U}(0)}{1000}\right) \left(\frac{\lambda_{230}}{\lambda_{230} - \lambda_{234}}\right) \left(1 - e^{(\lambda_{234} - \lambda_{230})T}\right)$$

avec  $({}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U})_{act} = ({}^{230}\text{Th}/{}^{238}\text{U})/(\lambda_{238}/\lambda_{230})$  et les constantes de désintégration de Chen et al. (2000)

<u>L'équation 2 permet le calcul du  $\delta^{234}$ U <sub>initial</sub> de l'échantillon en fonction de son  $\delta^{234}$ U <sub>actuel</sub> et de son âge <sup>230</sup>Th/U <u>(équation 1) (Edwards et al. 2003)</u></u>

$$\delta^{234} \mathrm{U}(\mathrm{T}) = \delta^{234} \mathrm{U}(0) \mathrm{e}^{\lambda_{234} T}$$

Où  $\delta^{234}U = \{[(^{234}U/^{238}U)/(^{234}U/^{238}U)_{eq}] - 1\} \times 10^3$  est l'écart relatif (‰) au rapport à l'équilibre séculaire  $[^{(234}U/^{238}U)_{eq}] = \lambda_{238}/\lambda_{234} = 5.4891 \times 10^{-5}$ , T l'âge de l'échantillon et 0 le présent.

Critère de validation :  $\delta^{234}$ U(T) ~  $\delta^{234}$ U <sub>eau de mer moderne</sub> (~150) (FIGURE 65).

2. Ages <sup>230</sup>Th/U modèles en système ouvert (Villemant et Feuillet, 2003; Scholz et al. 2004)

Si  $\delta^{234}$ U initial  $\neq \delta^{234}$ U eau de mer moderne Présence possible de <sup>230</sup>Th initial non-radiogénique

Les sous-échantillons doivent satisfaire aux conditions suivantes:

Un seul processus de diagenèse perturbe le système. Les sous-échantillons sont cogénétiques et définissent un âge moyen de la structure carbonatée

L'analyse de sous-échantillons permet de déduire le <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U de l'échantillon, avant son altération diagénétique, dans un diagramme  $\delta^{234}$ U – <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U (FIGURE 66). L'âge <sup>230</sup>Th/U est déduit de l'intersection des régressions linéaires avec la courbe d'évolution en système fermé depuis un  $\delta^{234}$ U <sub>initial</sub> =  $\delta^{234}$ U <sub>eau de mer moderne</sub>.

Une dispersion élevée dans la régression linéaire exclut toute interprétation chronologique. Elle peut résulter (1) de multiples processus de diagenèse, ou (2) de diagenèses distinctes des sous-échantillons (3) d'ajout variable d'U avec un  $\delta^{234}$ U variable (4) de mobilisation diagénétique de l'U (ou du Th) par dissolution/reprécipitation du Th dans l'aragonite (Frank et al. 2021 et FIGURE 67) (4) de la précipitation d'aragonite secondaire (5) d'une contamination détritique.

3. Age <sup>230</sup>Th/U corrigé d'un <sup>230</sup>Th initial (non radiogénique)

Les rapports <sup>230</sup>Th/U et <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U, corrigés d'une contamination dans des diagrammes isochrones de type Rosholt ou de leur généralisation 3D (FIGURES 69-70) peuvent donner des âges conventionnels (1) ou des âges modèles en système ouvert (2).



FIGURE 67. Illustration de la perturbation des âges modèles par altération (Andersen et al 2009). La dispersion des échantillons de part et d'autre d'une régression essentiellement contrôlée par l'ouverture du sytème peut résulter de la perte ou du gain non couplés de l'U ou du Th, en contexte d'altération diagénétique de dissolution/reprécipitation (Frank et al. 2021).

#### Limitations de la datation <sup>230</sup>Th-U

L'obtention d'âges <sup>230</sup>Th-U fiables est limitée par des biais d'échantillonnage, liés aux contaminations détritiques et d'oxydes de fer et de manganèse, ainsi que par des biais analytiques induits par la mesure de très faibles signaux.

#### Biais analytiques induits par la mesure de très faibles signaux

Les faibles quantités d'échantillons et les faibles concentrations d'U et de Th (<sup>238</sup>U de l'ordre du ppm, <sup>232</sup>Th de l'ordre du ppb, <sup>230</sup>Th de l'ordre du fg/g, Frank et al. 2004), dégradent la statistique de comptage. La précision de la mesure du <sup>230</sup>Th et du <sup>234</sup>U, de l'ordre du ‰, se propagent en des incertitudes sur les âges de ±5 ka (à 300 ka) et ±90 ka (à 600 ka) ou, de l'ordre du sub-‰, se propagent en des incertitudes de ±0.8 (à 300 ka) et ±14 ka (à 600 ka) (Stirling et Andersen, 2009). Les rapports isotopiques <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U (~10<sup>-4</sup>), <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U (~10<sup>-5</sup>), <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th (~ 10<sup>-5</sup> à 10<sup>-4</sup>), extrêmes, nécessitent de contrôler et de corriger les interférences instrumentales générées par les effets de traîne et d'évaluer la contribution des interférences d'hydrures de l'U.

Lorsque la mesure des faibles signaux est réalisée sur compteur d'ions (SEM), les défauts de linéarité liés à une réponse variable en fonction du signal nécessitent de mesurer des signaux comparables entre les échantillons et les standards et de vérifier l'intercalibration avec les cages de Faraday, utilisées pour les signaux plus abondants. De plus, le recours à des références d'étalonnage aux compositions isotopiques les plus proches possibles de celles des échantillons semble indispensable, pour comparer directement des mesures réalisées sur le même système de détection.

#### Biais systématiques

- Les incertitudes des constantes de désintégration (e.g. Cheng et al. 2000), des valeurs de référence des standards et de la calibration des traceurs sont à propager pour l'intercalibration entre laboratoires ou entre chronomètres, par exemple avec la datation au <sup>14</sup>C. Elles affectent la valeur du δ<sup>234</sup>U initial de l'échantillon et de l'eau de mer moderne.
- Le δ<sup>234</sup>U initial de l'eau de mer peut avoir varié de l'ordre du % au cours des temps géologiques, notamment aux transitions glaciaires/interglaciaires associées à de fortes variations du niveau de la mer et à d'intenses épisodes d'altération continentale enrichissant les eaux de rivières en δ<sup>234</sup>U >0 par désintégration alpha du <sup>238</sup>U et lessivage préférentiel du <sup>234</sup>U (produit du <sup>234</sup>Th) des sites cristallins endommagés par le recul alpha, ou encore suite à des variations de solubilité de l'U en fonction des conditions redox (Esat et Yokoyama, 2006). Chen et al. (2016) proposent également des variations liées à la circulation océanique. La variabilité du δ<sup>234</sup>U initial augmente l'incertitude à associer à cette valeur ou nécessite sa détermination.
- Le rapport <sup>238</sup>U/<sup>235</sup>U naturel, initialement fixé à 137.88, est utilisé pour la normalisation du biais de masse instrumental. Il varie, en réalité, de 1-2 ‰ dans les roches, l'eau de mer, les coraux, les sédiments et les encroûtements d'oxydes de ferromanganèse suite à des fractionnements basse-température indépendants de la masse (décalage de champ nucléaire) liés aux changements redox, de spéciation de l'U et/ou d'adsorption (Weyer et al. 2008, FIGURE 68). De nouvelles stratégies doivent être développées par tenir compte de son fractionnement naturel dans les échantillons.
- Il existe une incertitude sur la composition isotopique des standards de référence et il pourrait exister une variabilité entre aliquots du standard Harwell Uraninite HU-1 à l'équilibre séculaire entre les isotopes <sup>234</sup>U et <sup>238</sup>U.

#### Biais d'échantillonnage

La préparation d'échantillons est compliquée par les biais d'échantillonnage, et les contaminations (oxydes, détritiques et hydrogénées : oxy-hydroxydes de Fe et de Mn). Généralement, des lessivages acides sont réalisés, mais la possibilité qu'ils induisent un biais analytique en lien avec un fractionnement isotopique et/ou un fractionnement chimique mérite d'être explorée en détail.

#### Contamination par adsorption particulaire dans la colonne d'eau

Suite à l'adsorption particulaire du Th dans la colonne d'eau, le rapport <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U initial augmente avec la profondeur, le  $\delta^{234}$ U et le <sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th actuels y sont également biaisés, affectant particulièrement la datation des coraux profonds (compris entre 60 et 6000 m).

#### Contamination détritique

De plus, les coraux, essentiellement profonds, sont particulièrement contaminés par des sédiments détritiques enrichis en Th (5 ppm dans les argiles) au <sup>230</sup>Th non radiogénique et aux rapports actuels <sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U élevés dont les contributions en <sup>230</sup>Th (<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th ~ 5 x 10<sup>-6</sup>) sont à corriger.

La contamination détritique peut être corrigée par des relations de mélange reportées dans un diagramme 2D de Rosholt (FIGURE 69) ou 3D <sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U – <sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U - <sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U (FIGURE 70). En

supposant que la composition du sédiment n'ait pas changé depuis la formation de l'échantillon, ces « isochrones » permettent de déduire les rapports d'activité actuels ( $^{230}$ Th/ $^{238}$ U) et ( $^{234}$ U/ $^{238}$ U) et d'en déduire le  $\delta^{234}$ U initial du pôle radiogénique (i.e le corail) (ENCADRE 4, équation 2) et son âge (Ludwig, 2003). L'addition de liqueur lourde (mélange de tribromométhane et d'éthanol), en décomposant l'échantillon en composantes plus ou moins contaminées par le pôle détritique, permet d'améliorer la précisison de l'isochrone (Wang et al. 2021).





#### Contamination par les oxy-hydroxydes de ferromanganèse

Pour les échantillons formés en profondeur (coraux et carbonates de suintements froids), à la correction du <sup>230</sup>Th initial non radiogénique, généré par adsorption dans la colonne d'eau et par contamination détritique, s'ajoute la correction de la contamination du <sup>230</sup>Th initial non radiogénique des oxy-hydroxydes de ferromanganèse (Bayon et al. 2009 ; FIGURE 71) apporté par adsorption du Th de l'eau de mer profonde (<sup>230</sup>Th/<sup>232</sup>Th ~ 2 x 10<sup>-4</sup>) (Moran et al. 2002). Les encroûtements d'oxydes sont concentrés en <sup>232</sup>Th (20-100 ppm) par rapport à la surface. En l'absence de mesures directes du réservoir d'oxy-hydroxydes de Fe, une valeur moyenne leur est attribuée (Bayon et al. 2009). L'un des objectifs de ce projet est de déterminer la composition isotopique de ce réservoir et d'en évaluer la variabilité, pour la correction d'échantillons contaminés. Ainsi, nous étudierons, de manière systématique, des encroûtements carbonatés, riches en oxydes de fer, de sites et d'origines variés, pour caractériser la variabilité de la composition U-Th de leurs oxydes.



FIGURE 69. Déconvolution de la composante radiogénique et non-radiogénique (détritique) du <sup>230</sup>Th dans un diagramme isochrone dit de Rosholt (Bayon et al. 2009). A. Si la décroissance du <sup>230</sup>Th dans le sédiment est négligeable, de la pente des régressions linéaires entre le réservoir détritique et un échantillon, on déduit le rapport d'activités (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U) de l'échantillon et son âge <sup>230</sup>Th/U (ENCADRE 4, équation 1). La ligne pointillée représente l'équilibre séculaire B. La tendance entre carbonates de suintements froids de plusieurs sites pourrait refléter le taux de contamination détritique



FIGURE 70. Isochrone 3D <sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U-<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U-<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U (Ludwig et Titterington 1994). La contamination en proportions variables d'un échantillon dépourvu de <sup>232</sup>Th, par un composant détritique enrichi en <sup>232</sup>Th, génère une droite de mélange dont la projection sur le plan (<sup>232</sup>Th/<sup>238</sup>U) = 0 donne la composition actuelle des rapports d'activité (<sup>234</sup>U/<sup>238</sup>U) et (<sup>230</sup>Th/<sup>238</sup>U) de l'échantillon non contaminé.



FIGURE 71. Chronologie <sup>230</sup>Th/U d'une encroûtement carbonaté de suintement froid du delta profond du Nil (NL7-CC2) recouvert d'oxy-hydroxydes de ferromanganèse (Bayon et al. 2009). (A) Photographie de l'échantillonnage du fond marin par le submersible Nautile. (B) section verticale. La croûte est caractérisée par une porosité élevée, cimentée par des carbonates : de l'aragonite fibreuse remplit les porosités ou les fissures, et est remplacée par des carbonates enrichis en Mg en profondeur (Gontharet et al., 2007). Sont représentés les âges <sup>230</sup>Th/U de forages manuels (carrés blancs) et de forages par microforeuse (rectangles verts). Le carré rouge dont le <sup>230</sup>Th initial est dominé par l'eau de mer, est exclu.

#### Stratégies

Dans la mesure où la dispersion des données isotopiques est un critère de validation des âges <sup>230</sup>Th/U, il est important de procéder à une inspection minutieuse de la propagation des incertitudes, pour déconvoluer la dispersion d'origine analytique de la dispersion résultant d'altérations diagénétiques.

#### Préparation des échantillons

Eviter tout lessivage chimique permettra de s'affranchir du risque de générer des fractionnements élémentaires ou isotopiques. Après addition d'un traceur <sup>236</sup>U/<sup>229</sup>Th, la chimie de purification de l'U et du Th repose sur leur concentration par coprécipitation avec des oxy-hydroxydes de fer en présence d'ammoniaque et leur séparation par chromatographie sur résine échangeuse d'anions

(Robinson et al. 2002 ; Bayon et al. 2009). Des tests seront menés pour valider que la chimie de purification n'induise pas de fractionnement isotopique.

### Repousser les limites de la détection

La précision sera améliorée par l'augmentation du signal généré lors de l'ionisation de l'échantillon pour plus de précision (statistique de comptage) et la diminution du rapport bruit électronique (de Johnson-Nyquist)-sur-signal par l'utilisation d'amplificateurs à résistance  $10^{13}$   $\Omega$ , améliorant l'incertitude analytique jusqu'à un ordre de grandeur.

L'intercalibration du compteur d'ions (SEM) équipé d'un filtre en énergie (fournissant un potentiel de retardement pour limiter la perte en énergie et, donc, l'effet de traîne) et des amplificateurs de résistance élevée des cages de Faraday sera ré-examinée. Des analyses combinant SEM et cages de Faraday seront comparées à des analyses n'incluant que des cages de Faraday amplifiées par des résistances 10<sup>13</sup>  $\Omega$  (sans filtre en énergie), qui nécessiteront l'emploi d'une stratégie pour la correction d'effets de traîne plus marqués.

Les stratégies analytiques de correction du biais de masse seront réévaluées, en particulier, l'utilisation de l'U comme traceur de fractionnement pour le Th. Le <sup>235</sup>U/<sup>238</sup> U des échantillons sera évalué.

Ce projet accompagne logiquement notre projet transdisciplinaire d'acquisition d'un nouveau système de désolvatation pour MC-ICPMS (projet AMIGO pour AMplification de l'Intensité pour les GéOsciences marines, porteur principal : A. Trinquier), qui a fait l'objet d'une soumission aux programmes FCR 2021 de Brest Métropole et APRE 2021 du CD29. Le projet AMIGO sera co-financé par les projets de recherche de partenaires de GEO-OCEAN et du PSO (ANR Ifremer ECLIP-SED, porteur principal : G. Bayon), ANR UBO RadiCal (porteur principal : J. Sutton), projet MOODIESLIFE (porteur principal : S. Lalonde).

Les systèmes de désolvatation permettent la déshumidification des échantillons en solution, grâce à une série de chambres et d'un condenseur portés à des températures variables. Le modèle qui nous intéresse, doté d'une membrane, diminuera la production d'hydrures, sources d'interférences isobariques, notamment pour l'uranium (Diez-Fernandez et al. 2020), stabilisant ainsi le signal, et atténuera la production d'oxydes (et donc des interférences des composés de l'argon) par rapport aux désolvateurs de 1<sup>ère</sup> génération, permettant ainsi d'utiliser des cônes de haute sensibilité, pour accroître le signal (Field et al. 2019, Conway, 2021). De plus, deux régulateurs de débit massique, ainsi qu'une interface USB, autoriseront le réglage, le contrôle, la sauvegarde et le chargement des paramètres de désolvatation (dont les flux de gaz d'argon et d'azote) par l'ordinateur de pilotage du spectromètre de masse, assurant une meilleure reproductibilité des mesures (Conway, 2021; Hubert, 2021). Nous prévoyons que ce nouveau système d'introduction par désolvatation décuplera le signal et améliorera la statistique de comptage et, par suite, la précision des mesures, d'un facteur 3.

Ce projet accompagne aussi l'acquisition d'un nouveau spectromètre de masse MC-ICPMS de dernière génération qui offrira une meilleure sensibilité, une meilleure résolution et une électronique moins bruitée et, éventuellement l'option d'une cellule de collision-réaction, et sera financé à l'horizon 2023 par un Contrat de plan Etat-Région (CPER). Il nous permettra de combiner des amplificateurs à résistance élevées, améliorant le rapport signal-sur-bruit d'un facteur 5 et un système d'introduction décuplant le signal, améliorant la statistique de comptage d'un facteur 3.

<u>En cumulant les amplificateurs à résistance  $10^{13} \Omega$  et le gain en sensibilité, la précision analytique pourrait être améliorée jusqu'à un facteur 10.</u>

#### Choix des références

Nous utiliserons des références terrestres carbonatées d'âges stratégiques et des références artificielles avec des matrices et des abondances analogues à celles des échantillons pour valider les protocoles d'analyse.

### Correction du <sup>230</sup>Th initial

Nous évaluerons la variabilité de la composition isotopique des oxy-hydroxydes de Fe-Mn pour proposer une correction mathématique de la contamination des carbonates par les encroûtements ferromanganésifères, sans recourir à un lessivage chimique.

#### Evaluation de l'ouverture du système

L'extrême porosité des carbonates, notamment de suitements froids (Bayon et al. 2009) nécessite de vérifier la fermeture du sytème. En effet, le recul alpha induit une forte mobilité des produits des chaînes de désintégration de l'<sup>238</sup>U, en particulier dans les roches poreuses (Frank et al. 2006).

#### Résultats préliminaires

La résolution d'interférences isobariques est améliorée en précision et en justesse jusqu'à 10%, par la correction in situ de la décroissance du pic du majeur <sup>232</sup>Th sur le mineur <sup>230</sup>Th, autorisant une meilleure caractérisation des environnements géologiques et climatiques via leur enregistrement sédimentaire (Thollon et al., 2020) et une possible révision de la datation des coraux de zones volcaniques, contaminés par des encroûtements de ferromanganèse, en collaboration avec G.Bayon et S. Jorry (GEO-OCEAN) et E. Edinger (Memorial University) (Trinquier et al. 2020).

#### Perspectives

Ainsi, ce projet, dont l'objectif est d'améliorer la datation U-Th des roches carbonatées, archives marines des changements climatiques passés, verra des applications dans divers environnements marins (coraux chauds et froids, carbonates de suintements froids) pour une datation et une caractérisation haute résolution des changements paléo-climatiques, paléo-environnementaux et paléo-océaniques.

Ce que nous proposons de développer est une méthodologie innovante et unique en Bretagne qui jouera un rôle structurel au sein de l'UMR GEO-OCEAN en fédérant la communauté des chercheurs exprimant des besoins analytiques similaires, et qui sera mise à disposition des partenaires extérieurs du PSO : secteur académique breton, national et international et secteur privé.

De manière plus générale, les avancées technologiques envisagées requerront de nombreux développements qui se prêteront à l'encadrement de thèses avec une forte composante en R&D, appliquées aux Géosciences Marines, en soutien à des projets de recherche en rupture, encore limités par les quantités d'échantillons et les faibles signaux.

En cas de succès, nous prévoyons de participer à une intercalibration internationale de datation U-Th basée sur l'analyse comparée de matériels de référence. Par ailleurs, la datation U-Th pourra servir de référence pour la calibration de la chronologie au C-14 en projet de développement à l'Ifremer avec l'acquisition prochaine d'un Spectromètre de Masse à Accélération (AMS) de type MICADAS (Mini Carbon Dating System : Système de Datation Carbone Miniaturisé) par un CPER (Porteur Principal : G. Soulet).

# REFERENCES

Α

Akimkin V., Zhukovska S., Wiebe D., Semenov D., Pavlyuchenkov Y., Vasyunin A., Birnstiel T., Henning T. (2013) *The Astrophysical Journal* 766 :8.

Albarède F., Beard B. (2004) In *Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes*, *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 55 (Mineralogical Society of America, Washington, DC) 113-152.

Allègre C.J., Manhès G., Lewin E. (2001) Earth and Planetary Science Letters 185, 49-69.

Alvarez L.W., Asaro F., Michel H.V. (1980) Science 208, 1095-1108.

Amelin Y., Krot A.N., Hutcheon I.D., Ulyanov A.A. (2002) Science 297, 1678-1683.

Amelin Y., Davis W. J. (2006) Geochimica et Cosmochimica Acta 70, A14.

Amelin Y., Kaltenbach A., Iizuka T., Stirling C.H., Ireland T.R., Petaev M., Jacobsen S.B. (2010) *Earth and Planetary Science Letters* 300, 343-350.

Anders, E., Grevesse N. (1989) Geochemica et Cosmochimica Acta 53, 197-214.

Andersen M.B., Erel Y., Bourdon B. (2009) Geochimica et Cosmochimica Acta 73, 4124–4141.

Archer G.J., Mundl A., Walker R.J., Worsham E.A., Bermingham K.R. (2017) *International Journal of Mass Spectrometry* 414, 80–86.

### В

Bayon G., Henderson G.M., Bohn M. (2009) Chemical Geology 260(1-2) 47-56.

Bayon G. et al. (2015) Marine Geology 370, 87-98.

Beyer, G. J., Herrmann, E., Piotrowski, A., Raiko, V. J., Tyrroff, H. (1971) Nuclear Instruments and Methods 96, 437–439.

Bigeleisen, J. (1996) Journal of the American Chemical Society 118(15) 3676–3680.

Birck J.L., Allègre C.J. (1985) Geophysical Research Letters 12, 745-748.

Birck J.L. (2001) Geostandards Newsletter 25 (2-3) 253-259.

Birck J.L. (2004) In Geochemistry of Non-Traditional Stable Isotopes, Reviews in Mineralogy & Geochemistry Reviews in Mineralogy & Geochemistry 55 (Mineralogical Society of America, Washington, DC) 25-64.

Bizzarro M., Paton C., Larsen K., Schiller M., Trinquier A., Ulfbeck D. (2011) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26(3), 565-577.

Blackburn T. J., Olsen P. E., Bowring S. A., McLean N. M., Kent D. V., Puffer J., McHone G., Rasbury E. T., Et-Touhami M. (2013) *Science* 340, 941–945.

Bland P. A., Alard O., Benedix G.K., Kearsley A.T., Menzies O.N., Watt L.E., Rogers N.W. (2005) *The Proceedings of the National Academy of Sciences* 102, 13755-13760.

Blichert-Toft, J., Chauvel C., Albarède F., (1997) *Contributions to Mineralogy and Petrology* 127, 248-260.

Boswell S.M, Toucanne S., Pitel-Roudaut M., Creyts T.T., Eynaud F., Bayon G. (2019) *Geology* 47(7), 664-668.

Boulyga, S. F., Koepf, A., Konegger-Kappel, S., Macsik, Z., Stadelmann, G. J. (2016) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31, 2272–2284.

Bourdon B., Turner S., Henderson G.M., Lundstrom C.C. (2003) In *Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 52 (Eds Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. Mineralogical Society of America, Washington, DC) 1-19.

Brearley, A. J., Krot, A. N. (2012) In *Metasomatism and the Chemical Transformation of Rock* (Eds Harlov D. E., Austrheim H., Springer) 659–789.

Brennecka G.A., Weyer S., Wadhwa M., Janney P. E., Zipfel J., Anbar A. D. (2010) *Science* 327, 449-451. Broecker W.S., Kaufman A., Trier R.M. (1973) *Earth and Planetary Science Letters* 20(1), 35-44.

Buchachenko A.L. (1995) Chemical Reviews 95 (7) 2507-2528.

Burkhardt, C.; Kleine, T.; Dauphas, N.; Wieler, R. (2012) *The Astrophysical Journal Letters* 753, L6–L11.

Page 104 | 121

Bürger, S.; Riciputi, L. R.; Bostick, D. A.; Turgeon, S.; McBay, E.H.; Lavelle, M. (2009) *International Journal of Mass Spectrometry* 286, 70–82.

С

Caro G., Bourdon B., Birck, J.-L., Moorbath S. (2006) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 164–191.

Carporzen L., Weissa B.P, Elkins-Tantona L.T., Shuster D.L., Ebel D., Gattacceca J. (2011) *The Proceedings of the National Academy of Sciences* 108(16) 6386-6389.

Cheng H., Edwards R.L., Hoff J., Gallup C.D., Richards D.A., Asmerom Y. (2000) *Chemical Geology* 169, 17–33.

Ciesla, F. J. (2010) *Icarus* 208, 455-467.

Williams JP, Cieza LA (2011) In Protoplanetary disks and their evolution. Annual Review of Astronomy and Astrophysics 49, 67–117.

Clayton, R.N., Grossman L., Mayeda T.K. (1973) Science 182, 485-488.

Clayton D. D. (2003) *Handbook of Isotopes in the Cosmos: Hydrogen to Gallium* (Cambridge University Press, Cambridge, UK).

Condon D. J., McLean N. M., Schoene B., Bowring S. A., Parrish R., Noble S. (2008) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72(12S), A175.

Condon D. J., Schoene B., McLean N. M., Bowring S. A., Parrish R. R. (2015) *Geochimica et Cosmochimica Acta* 2015, 164, 464–480.

Connelly, J. N. D. Ulfbeck, K. Thrane, M. Bizzarro, T. Housh (2006) Chemical Geology 233, 126.

Connelly J.N., Bizzarro M., Krot A.N., Nordlund Å., Wielandt D., Ivanova ; M.A. (2012) *Science* 338(6107) 651–655.

Connelly J.N., Bollard J., Bizzarro M. (2017) Geochimica et Cosmochimica Acta 201, 345–363.

Conway (2021) University of South Florida, comm.pers.

Copard K., Colin C., Henderson G.M., Scholten J., Douville E., Sicre M.-A., Frank N. (2012) *Earth and Planetary Science Letters* 313–314, 34–44.

Cornet M. (2021) Nouvelles utilisations des isotopes du chrome comme traceurs environnementaux PhD thesis, ENS de Lyon.

Coste, A., Avril, R., Blancard, P., Chatelet, J., Lambert, D., Legre, J., Liberman, S., Pinard J. (1982) *Journal of the Optical Society of America* 72, 103–109.

# D

Dauphas N., Remusat L., Chen J. H., Roskosz M., Papanastassiou D. A., Stodolna J., Guan Y., Ma C., Eiler J. M. (2010) *The Astrophysical Journal* 720:1577–1591.

Diehl R. et al. (2021) *Publications of the Astronomical Society of Australia* 38, e062.

Diez-Fernández S., Jaegler H., Bresson C., Chartier F., Evrard O., Hubert A., Nonell A., Pointurier F., Isnard H. (2020) *Talanta* 206, 120221.

# Ε

Edwards, R. L., Chen, J. H., Wasserburg, G. J. (1987) *Earth and Planetary Science Letters* 81, 175–192. Edwards R.L., Gallup C.D., Cheng H. (2003) In *Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 52 (Eds Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. Mineralogical Society of America, Washington, DC) 363-465.

Esat T. M., Yokoyama Y. (2006) *Geochimica Cosmochimica Acta* 70, 4140–4150.

# F

Field P., Conway T., Summers B., Saetveit N., Sakowski J. (2019) Automated Processing of Seawater Samples for Iron Isotope Ratio Determination, *Goldschmidt Abstract*.

Frank N., Paterne M., Ayliffe L. K., Blamart D., van Weering T., Henriet J. P. (2004) *Earth and Planetary Science Letters* 219, 297–309.

Frank N., Turpin L., Cabioch G., Blamart D., Tressens-Fedou M., Colin C. et al. (2006) *Earth and Planetary Science Letters* 249, 274–289.

Frank N. et al. (2009) *Marine Geology* 266 (2009) 129–142.

Frank N., Hemsing F. (2021) In *Paleoclimatology, Frontiers in Earth Sciences*, (Eds Ramstein G. et al. Springer) 89-100.

# G

Galy A., Yoffe O., Janney P. E., Williams R. W., Cloquet C., Alard O., Halicz L., Wadhwa M., Hutcheon I. D., Ramon E., Carignan J. (2003) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 18, 1352–1356.

Ganino C., Libourel G. (2017) Nature Communications 8: 261.

Gontharet S. et al. (2007) Deep Sea Research II 54, 1292–1311.

Göpel C., Manhès G., Allègre C.J. (1994) Earth and Planetary Science Letters 121, 153-171.

Ghosh A., McSween H. Y. Jr. (1998) *Icarus* 134, 187–206.

Gourgiotis A. et al. (2014) 2014 Journal of Analytical Atomic Spectrometry 29, 1607.

Gray C. M., Compston W. (1974) Nature 1974, 251, 495-497.

# Н

Harper C.L. Jr., Jacobsen S. B. (1996) Geochemica et Cosmochimica Acta 60 (7), 1131-1153.

Hart S.R., Zindler A. (1989) International Journal of Mass spectrometry and Ion processes 89, 287-301.

Hartmann P., Woosley S.E., El Eid M.F. (1985) The Astrophysical Journal 297, 837-845.

Hertzsprung E. (1911) Publications of the Astrophysical Observatory in Potsdam. 1. 22 (63).

Hiess J., Condon D. J., McLean N. M., Noble S. R. (2012) Science 335, 1610-1624.

Himmler T., Bayon G., Wangner D., Enzmann F., Peckmann J., Bohrmann G. (2016) Scientific Reports 6, 37439.

Honda M., Imamura M. (1971) Physical Review C 4, 1182-1188.

Hubert (2021) CEA, comm.pers.

Huss G. R., Meshik A. P., Smith J. B., Hohenberg C. M. (2003) *Geochemica et Cosmochimica Acta* 67, 4823.

Huss G. R., Rubin A. E., Grossman J. N. (2006) In *Meteorites and the Early Solar System II* (Eds. Lauretta D.S., McSween H.Y.Jr. Arizona University Press, Tucson) 567-586.

# L

Ingeneri K.B., Riciputi L.R., Hedberg P.M.L. (2002) In *The Journal of Nuclear Materials Management* 43rd Annual Meeting Proceedings.

Isnard H. (2018) Développements analytiques pour des mesures isotopiques par spectrométrie de masse multicollection dans le domaine du nucléaire, HDR.

J

Jacobsen B., Yin Q.-z., Moynier F., Amelin Y., Krot A.N., Nagashima K., Hutcheon I.D., Palme H. (2008) *Earth and Planetary Science Letters* 272, 353-364.

Johnson P. G., Bolson, A., Henderson C. M. (1973) Nuclear Instruments and Methods 106, 83-87.

Κ

Kirchner R. (1981) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research 186, 275–293.

Kirchner R. (1990) Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A 292,203–208.

Krot A.N. et al. (2009) Geochemica et Cosmochimica Acta 73, 4963

Ku T.-L., Knauss K.G., Mathieu G.G. (1977) Deep Sea Research 24, 1005–10017.

L

Langmuir I., Kingdon K. H. (1925) *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, A107, 61–79.

Page 106 | 121

Larsen K., Trinquier A., Paton C., Schiller M., Wielandt D., Ivanova M. A., Connelly J. N., Nordlund A., Krot A. N., Bizzarro M. (2011) *The Astrophysical Journal Letters* 735(2), L37.

LaTourrette T., Wasserburg G. J. (1998) Earth and Planetary Science Letters 158, 91–108.

Lee T., Papanastassiou D. A. (1974) Geophysical Research Letters 1, 225–228.

Lee T., Papanastassiou, D. A., Wasserburg G. J. (1977) The Astrophysical Journal 211, L107.

Lee T. (1988) In *Meteorites and the early solar system* (Eds. Kerridge F., Matthews M.S., Tucson, AZ, University of Arizona Press) 1063-1089.

Lerche H., Schwieters J. (2002) Method for measuring ionic currents and a catching device therefor *Brevet US 6,472,659 B1* 

Leya I., Schönbächler M., Wiechert U., Krähenbühl U., Halliday A. N. (2008) *Earth and Planetary Science Letters* 266, 233.

Lodders, K. (2010) In *Principles and Perspectives in Cosmochemistry*. *Astrophysics and Space Science Proceedings* (Eds Goswami A., Reddy B. Springer, Berlin, Heidelberg) 379-417.

Ludwig K.R. (1977) Chemical Geology 135, 325-334.

Ludwig K.R. (2003) In *Uranium-series Geochemistry, Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 52 (Eds Bourdon B., Henderson G.M., Lundstrom, C.C., Turner, S.P. Mineralogical Society of America, Washington, DC), 631-652.

Ludwig, K. R., Titterington, D. M. (1994) Geochimica et Cosmochimica Acta 58 (22), 5031–5042.

Lugaro M., Davis A.M., Gallino R., Savina M.R., Pellin M.J (2004) *Memorie della Società Astronomica Italiana* 75, 723-728.

Lugmair G.W., Shukolyukov A. (1998) Geochemica et Cosmochimica Acta 62(16), 2863-2886.

Lyons J.R., Young E.D. (2003) *Lunar and Planetary Science Conference* 34, Abstract # 1981.

# М

Makishima A., Zhu X. K., Belshaw N. S., O'Nions R. K. (2002) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 1290.

Maden, C., Baur, H., Fauré, A.-L., Hubert, A., Pointurier, F., Bourdon, B. (2016) *International Journal of Mass Spectrometry* 405, 39–49.

Maden C., Trinquier A., Fauré A.-L., Hubert A., Pointurier F., Rickli J., Bourdon B. (2018) *International Journal of Mass Spectrometry* 434, 70–80.

MacPherson G. J., Davis A. M., Zinner E. K. (1995) Meteoritics 30, 365-386.

MacPherson G. J. (2003) In *Treatise on Geochemistry* Vol. 1, (Ed. Davis A.M. Elsevier, Amsterdam) 201–246.

MacPherson G. J., Simon S. B., Davis A. M., Grossman L., Krot, A. N. (2005) in *ASP Conference Series* 341, Chondrites and the Protoplanetary Disk, (Eds. Krot A. N., Scott E. R. D., Reipurth B. San Francisco, CA) 225.

McLean N. M., Condon D. J., Schoene B., Bowring S. A. (2015) *Geochemica et Cosmochimica Acta* 164, 481–501.

Meyer B.S., Krishnan T.D., Clayton D.D. (1996) *The Astrophysical Journal* 462, 825-838. Meyer B.S. (1994) *Meteoritics* 29 (4), 503.

Moran S. B., Shen C.-C., Edmonds H. N., Weinstein S. E., Smith J. N., Edwards R. L. (2002) *Earth and Planetary Science Letters* 203, 999–1014.

# Ν

Newman K., Freedman P. A., Williams J., Belshaw N. S., Halliday A. N. (2009) *The Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 24, 742–751.

Niederer F. R., Papanastassiou D. A., Wasserburg G. J. (1981) *Geochemica et Cosmochimica Acta* 45, 1017-1031.

Nier, A. O. (1950) Physical Review 77, 789-793.

Niu H., Houk R.S. (1996) Spectrochimica Acta Part B 51 : 779-815.

Ρ

Palme H., O'Neill H.St.C. (2014) In *Treatise on Geochemistry* (Ed. Turekian K., Holland H. Elsevier, Oxford, 2nd edn) 3, 1-39.

Palme H., Hezel D.C, Ebel D.S. (2015) *Earth and Planetary Science Letters* 411, 11–19.

Podosek F.A., Ott U., Brannon J.C., Neal C.R., Bernatowicz T.J., Swan P., Mahan S.E. (1997) *Meteoritics & Planetary Science* 32, 617-627.

Polnau E., Lugmair G. W. (2001) *Lunar and Planetary Science Conference XXXII* (Lunar and Planetary Institute and NASA Johnson Space Center, Houston) Abstract#1527.

# R

Radke J., Hilkert A., Trinquier A., Schwieters J. (2017) Dynamic Range Improvement for Isotope Ratio Mass spectrometry, *Brevet US 10,312,071 B2*.

Reimer P. J. et al. (2013) Radiocarbon 55(4) 1869–1887.

Riciputi L. R., Ingeneri K. B., Hedberg P. M. L. (2003) *IAEA Conference Proceeding* IAEA-CN-98/25P Vienna, Austria, 347–353.

Richter S., Kuehn H., Aregbe Y., Hedberg M., Horta-Domenech J., Mayer K., Zuleger E., Buerger S., Boulyga S., Koepf A., Poths J., Mathew K. (2011) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26:550–564.

Robinson L.F., Henderson G.M., Slowey N.C. (2002) *Earth and Planetary Science Letters* 196, 175–187. Rotaru M., J.-L. Birck, C. J. Allègre (1992) *Nature* 358, 465–470.

Russell H.N. (1914) Popular Astronomy 22: 275–294.

Russell W.A., Papanastassiou D.A., Tombrello T.A. (1978) *Geochemica et Cosmochimica Acta* 42, 1075–1090.

Russell S. S., Srinivasan G., Huss G. R., Wasserburg G. J. (1996) Science 1996, 273, 757–762.

# S

Schaltegger U., Schmitt A. K., Horstwood M. A. (2015) Chemical Geology 402, 89–110.

Schauble E., Rossman G. R., Taylor H. P. Jr. (2004) *Chemical Geology* 205, 99–114.

Schmitz M. D. (2012) in *The Geologic Time Scale* (Eds Gradstein F. M., Ogg J. G., Schmitz M. D., Ogg G. M., Elsevier, Oxford) 115–126.

Schoene B., Guex J., Bartolini A., Schaltegger U., Blackburn T. J. (2010) Geology 38, 387–390.

Schoene B. (2014) In *Treatise on Geochemistry* (Ed. Turekian K., Holland H. Elsevier, Oxford, 2nd edn) 341–378.

Scholz D., Mangini A., Felis T. (2004) *Earth and Planetary Science Letters* 218, 163–178.

Scott E. R. D. (2007) Annual Review of Earth and Planetary Sciences 35, 577.

Shukolyukov A., Lugmair G.W. (2001) *Meteoritics & Planetary Science* 36, A188.

Skonieczny C. et al. (2015) Nature Communications 6, 9751

Smit J., Hertogen J. (1980) Nature 285, 198-200.

Smith D. H. J. (1971) Chemical Physics 55 (8), 4152-4154.

Smith D. H., Carter J. A. (1981) *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics* 40, 211–215. Smith J.E., Risk M.J., Schwarcz H.P., McConnaughey T.A. (1997) *Nature* 386 (1997) 818-820.

Stirling C.H., Andersen M.B. (2009) Earth and Planetary Science Letters 284, 269–283.

Suess H.E., Urey H.C. (1956) Reviews of Modern Physics 28, 53-74.

Т

Tanaka T. et al. (2000) Chemical Geology 168 (3-4), 279-281

Teng F.-Z., Wadhwa M., Helz R. T. (2007) Earth Planet. Sci. Lett., 261, 8492. Tessalina S, Jourdan F., Nunes L., Kennedy A., Denyszyn S., Puchtel I., Touboul M., Creaser R., Boyet M., Belousova E. et Trinquier A. (2015) In *Principles and Practice of Analytical Techniques in Geosciences* (Eds. Kliti Grice, Royal Society of Chemistry) 49-93.
The L.-S., El Eid M. F., Meyer B. S. (2007) The Astrophysical Journal Letters 655, 1058-1078.

Thollon M., Bayon G., Toucanne S., Trinquier A., Germain Y., Dosseto A. (2020) *Geochimica Et Cosmochimica Acta* 290, 216-234.

Toucanne S., Soulet G., Freslon N., Silva R., Jacinto, Dennielou B., Zaragosi S., Eynaud F., Bourillet J.F., Bayon G. (2015) *Quaternary Science Reviews* 123, 113-133.

Thiemens M.H. (1999) Science 283, 341-345.

Thompson W. G., Spiegelman M. W., Goldstein S. L., Speed, R.C. (2003) *Earth and Planetary Science Letters* 210, 365–381.

Thrane K., Bizzarro M., Baker J. A. (2006) *The Astrophysical Journal* 646, L159–L162.

Touboul, M., Walker, R. J. (2012) International Journal of Mass Spectrometry 309, 109–117.

Touboul, M., Puchtel, I. S., Walker, R. J. (2015) Nature 520, 530-533.

Trémillon B. (1963) Les séparations par les résines échangeuses d'ions, Gauthier et Villars, eds.

Trinquier A. (2005) Cosmochimie des isotopes du chrome PhD thesis, Paris 7, IPGP, Paris.

Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C. J. (2006) Earth and Planetary Science Letters 241(3-4), 780-788.

Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C. J. (2007) The Astrophysical Journal 655(2), 1179-1185.

Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C. J., Göpel C., Ulfbeck D. (2008a) *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 72(20), 5146-5163.

Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C. J. (2008b) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23(12), 1565-1574.

Trinquier A., Elliott T., Ulfbeck D., Coath C., Krot A. N., Bizzarro M. (2009) *Science* 324(5925), 374-376. Trinquier A. (2014) Gain calibration protocol for  $10^{13} \Omega$  resistor current amplifiers using the certified neodymium standard JNdi-1 on the TRITON Plus. *ThermoFisher Scientific Note* TN30285

Trinquier A., Bouman C., Schwieters J., Lloyd N. (2014)  $10^{12} \Omega$  amplifiers for high precision isotope ratio measurements of small sample sizes. *ThermoFisher Scientific Note* TN30249

Trinquier A. (2016) Analytical Chemistry 88, 5600-5604.

Trinquier A. et Komander P. (2016) *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 307:1927–1932. Trinquier A., Mathieu Touboul M., Walker R.J. (2016) *Analytical Chemistry* 88, 1542-1546.

Trinquier A., Maden C., Fauré A.-L., Hubert A., Pointurier F., Bourdon B., Schönbächler M. (2019) *Analytical Chemistry* 91, 9, 6190–6199.

Trinquier A., Bayon G., Edinger E., Jorry S. (2020) Reassessing coral U-Th dating, *Goldschmidt Abstract*. Trueman T.C.L., Côté B., Yagüe López A., den Hartogh J., Pignatari M., Soós B., Karakas A.I., Lugaro M. (2022) *The Astrophysical Journal* 924:10.

Tscharnuter W. M., Schönke J., Gail H.-P., Trieloff M., & Lüttjohann, E. (2009) Astronomy & Astrophysics 504, 109.

#### U

Urey H.C. (1947) Journal of the Chemical Society 0, 562-581.

#### V

Villemant B., Feuillet N. (2003) Earth and Planetary Science Letters 210, 105–118.

Völkening J., Köppe M., Heumann K. G. (1991) International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes 107, 361–368.

Von Quadt A., Wotzlaw J.-F., Buret Y., Large S. J. E., Peytcheva I., Trinquier A. (2016) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 31(3), 658-665.

#### w

Waldek A. et al. (2000) AIP Conference Proceedings 584, 219-224.

Wang M. et al. (2022) Geochemica et Cosmochimica Acta 320, 105–121.

Wang L. et al. (2021) *Quaternary Geochronology* 66, 101199.

Wasserburg G.J., Papanastassiou D.A. (1982) In *Essays in Nuclear Astrophysics* (Eds. Barnes C.A., Clayton D.D., Schramm D.N. Cambridge University Press) 77.

Wasserburg G.J., Busso M., Gallino R., Nollett K.M., (2005) Nuclear Physics A 777, 5-69.

Wasson J. (1985) Meteorites, their record of Earth solar system history, (Ed. Freeman W.H., New York). Watrous M. G., Delmore J. E., Stone M. L. (2010) *International Journal of Mass Spectrometry* 296, 21–24.

Wayne D., Majidi V., Olivares J. A. (1999) *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 10, 1008–1015.

Wayne D. M., Hang W., McDaniel D. K., Fields R. E., Rios, E., Majidi, V. (2002) International Journal of Mass Spectrometry 216, 41–57.

Weyer S., Anbar A.D., Gerdes A., Gordon G.W., Algeo T.J., Boyle E.A. (2008) *Geochemica et Cosmochimica Acta* 72, 345–359.

Willbold M. (2007) Journal of Analytical Atomic Spectrometry 22 (22), 1364–1372.

Williams JP, Cieza LA (2011) Annual Review of Astronomy and Astrophysics 49:67-117

Woosley S.E., Heger A., Weaver T.A. (2002) *Reviews of Modern Physics* 74, 1015-1071.

Woosley, S.E., Weaver T.A (1995) Astrophysical Journal Supplement Series 101, 181.

Wotzlaw J. F., Hüsing S. K., Hilgen F. J., Schaltegger U. (2014) *Earth and Planetary Science Letters* 407, 19–34.

Wotzlaw J. F., Buret Y., Large S. J. E., Szymanowski D., von Quadt A. (2017) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32, 579-587.

#### Υ

Yurimoto, H., Kuramoto K. (2002) Science 305, 1763-1766.

#### Ζ

Zandberg E. Y., Tontegode A. Y. (1965) Soviet Physics Technical Physics 10, 260.

Zhai L. H., Deng H., Wei G. Y., Li, Z. M., Wang, C. H., Li X.S., Zhou G. Q., Su, Y. Y., Zhang, Z. B. (2011) *International Journal of Mass Spectrometry* 305, 45–49.

Zinner E.K., Göpel C. (2002) *Meteoritics & Planetary Science* 37:1001–13.

Zinner, E., Nittler L.R., Hoppe P., Gallino R., Straniero O., Alexander C.M.O.D. (2005) *Geochemica et Cosmochimica Acta* 69 (16) 4149-4165.

### ANNEXE I : CURRICULUM VITAE

#### Anne Trinquier

#### GEO-OCEAN | ANTIPOD | PSO CNRS | Ifremer | UBO | UBS

anne.trinquier@ifremer.fr

## Diplômes

2005 Doctorat en Géochimie Fondamentale et Appliquée : « Cosmochimie des isotopes du chrome »

Mention très honorable avec les félicitations du jury

Thèse soutenue le 25/11/2005, à Paris 7-Denis Diderot, devant le jury composé de :

Marc Javoy (président), Claude Allègre (directeur), Jean-Louis Birck (directeur), Nicolas Dauphas (rapporteur), Bernard Marty et François Robert (examinateurs), Roberto Gallino (invité)

Université Denis Diderot, Paris VII / Institut de Physique du Globe de Paris, France

2002 Master de Sciences (MSc) en Géochimie Fondamentale et Appliquée

« Cosmochimie des Isotopes du Chrome »

Université Denis Diderot, Paris VII / Institut de Physique du Globe de Paris, France

2001 Maîtrise (BSc) en Sciences de la Terre et de l'Univers, option Géophysique

#### Université Paul Sabatier, Toulouse, France

Stage de programmation informatique pour le dépouillement des données élémentaires de la mission Lunar Prospector

Centre d'Etude Spatiale des Rayonnements (CESR), Toulouse, France

### **Fonctions**

2018-présent GEO-OCEAN | ANTIPOD | PSO Ifremer, Plouzané, France Ingénieure MC-ICPMS Correspondante du site internet du PSO Correspondante Ifremer de l'axe Prélèvements, Mesures et Caractérisation (PMC) d'ANTIPOD

Gestion et coordination instrumentale et développements analytiques en spectrométrie de masse MC-ICPMS, pour le PSO, GEO-OCEAN, l'Ifremer, l'UBO, le LEMAR, les partenaires extérieurs (secteur privé, universités, EPIC)

2016-2018 Institute for Geochemistry and Petrology, ETH Zurich, Suisse Scientifique Senior (Senior Scientist/ Oberassistentin)

2011-2016 Thermo Fisher Scientific, Brême, Allemagne

Spécialiste en Applications en Spectrométrie de Masse Inorganique par TIMS et MC-ICPMS

2010-2011 Institut für Planetologie, Westfälische-Wilhelms-Universität (WWU) Münster, Allemagne Professeure Adjointe (Assistant Professor/ Akademische Rätin)

2006-2010 Centre for Star and Planetary Formation (STARPLAN), Geological Museum, Geological Institute, Université de Copenhague, Danemark Chercheuse Postdoctorale

## Résumé

Mes activités de recherche et de développement analytique en géochimie isotopique se concentrent sur l'optimisation de la précision et de la justesse de l'analyse de variations infinitésimales, à partir d'échantillons en quantités infinitésimales, par spectrométrie de masse à multicollection, à sources solide et plasma. J'ai ainsi participé au développement : (i) de protocoles analytiques qui améliorent la précision d'un ordre de grandeur par rapport à la littérature (IPGP Paris, STARPLAN Copenhague, Thermo Fisher Scientific, Brême) (ii) d'un prototype qui décuple la quantité de signal émis (ETH Zurich) et (iii) d'un prototype qui diminue le bruit électronique du système de détection, et donc, l'incertitude de la mesure des faibles signaux (Thermo Fisher Scientific, Brême). Ces avancées technologiques améliorent significativement la compréhension et la chronologie des processus de formation et de différenciation planétaires, le traçage isotopique des sources d'uranium dans le cadre de la non prolifération nucléaire, ainsi que les enregistrements des variations environnementales, paléocéanographiques et paléoclimatiques.

## 1. Compétences et développements technologiques

SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE PLASMA (MC-ICPMS) : ThermoFinnigan Neptune; ThermoFinnigan VG-Axiom et Thermo Scientific NEPTUNE Plus)

SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE SOLIDE (TIMS) : ThermoFinnigan Mat 262; ThermoFinnigan Triton et Thermo Scientific TRITON Plus. Développements de protocoles analytiques et d'optimisation de prototypes

SPECTROMETRIE DE MASSE A SOURCE SOLIDE A SOURCE A CAVITE (TIC-TIMS) : Participation au développement d'un prototype à l'ETH, Zürich

CHIMIE INORGANIQUE DE SEPARATION ELEMENTAIRE ET DE LESSIVAGE CHIMIQUE

MICRO-ECHANTILLONNAGE

# 2. Formations professionnelles

Gestion de Projet	2022
	lfremer
	2013
	ThermoScientific
	« Projektmanagement
	for Professionals »
B+B	Unternehmensberatung
	GmbH & Co. KG
Secourisme	2010 à 2022
Incendie	WWU
Radioprotection	ThermoScientific
Laser	lfremer
Lusei	in ciner
Correspondants	2018
de site internet	lfremer
Statistiques et express	sion 2012
de l'incertitude « Guic	le to NBL & IAEA
the Expression of	
Uncertainty in	
Measurement (GUM)	»

## Activités de recherche et de développement (2002 – 2022)

#### 2002 – 2011

Chronologie de la formation du système solaire et des processus de formation et de différenciation planétaire par TIMS et MC-ICPMS (<u>IPGP</u>, Université Paris 7 - Denis Diderot ; <u>STARPLAN</u>, Université de Copenhague ; <u>WWU Münster</u>).

Etude des fractionnements analytiques du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>nd</sup> ordres, par chromatographie et par TIMS (Cr)

#### 2011 – 2016

Participation au développement de prototypes d'amplificateurs pour diminuer le rapport bruit électronique-sur-signal induit par le système de détection des spectromètres de masse (<u>Thermo Fisher Scientific</u>, Brême). Etude des fractionnements analytiques du 1<sup>er</sup> et du 2<sup>nd</sup> ordres, par chromatographie et par spectrométrie de masse (métaux du groupe du fer, isotopologues du WO<sub>3</sub><sup>-</sup>, oxygène). Applications en non prolifération nucléaire, en géochronologie et en géosciences.

#### 2016 - 2018

Participation au développement d'un prototype de source d'ionisation pour TIMS, qui décuple le signal (source à cavité, <u>ETH</u> Zurich). Application à la non prolifération nucléaire.

#### 2018 - présent

Développement de méthodologies et d'outils isotopiques de traçage isotopique et de datation radiochronologique par MC-ICPMS, pour répondre aux problématiques des Géosciences Marines et caractériser : (i) les <u>transferts de fluides</u> dans les marges passives et actives, et en contexte de point chaud ; (ii) les processus métallogéniques en lien avec les permis d'exploration des <u>ressources minérales</u> délivrés par l'autorité internationale des fonds marins ; (iii) les archives de variations en apports sédimentaires, T, chimie et circulation océanique, en réponse à des événements climatiques, tectoniques et sismiques ; (iv) les cycles biogéochimiques, la vie primitive, et la calibration de la chronologie au C-14 ; (v) la toxicité des nanoplastiques dans les écosystèmes.

Optimisation du traitement des signaux en réduisant ou en corrigeant bruit, interférences spectrales et incertitudes liées à l'intercalibration des détecteurs.

Développements en datation U-Th :

- Amélioration de la résolution d'interférences spectrales sur les faibles signaux, par la correction *in situ* de l'ffet de traîne du pic du <sup>232</sup>Th sur le <sup>230</sup>Th, qui améliore précision et justesse jusqu'à 10% (Thollon et al. 2020)
- Caractérisation des environnements géologiques et climatiques via leur enregistrement sédimentaire (Thollon et al. 2020, GCA). Collaboration PSO -LGS
- Révision de la datation des coraux de zones volcaniques, par une correction précise et juste des contaminations d'encroûtements de Fe-Mn. Application à la datation des coraux de Mayotte. « Reassessing Coral U-Th Dating » (Trinquier, <u>Bayon</u>, Edinger, <u>Jorry</u>, 2020, Goldschmidt abstract). Collaboration PSO – LGS -Memorial University

#### Développement Si :

Amélioration de la sensibilité, de la stabilité du signal, du lavage entre échantillons, ainsi que du contrôle *in situ* de la stabilité de l'aimant, pour l'analyse du silicium en moyenne résolution sur le Neptune, permettent des analyses plus justes, plus précises et plus rapides sur de plus petites quantités d'échantillon, pour un enregistrement haute résolution des changements climatiques en l'absence d'échantillons carbonatés. (Sauer, Trinquier, Sutton, en prép.) Collaboration PSO -Lemar

## 4. Contrats de recherche

#### Appel d'offres

Appel d'offre ISBLUE 2021 : gratification de stage de M2 « Datation U-Th des carbonates par spectrométrie de masse à multicollection à source plasma couplée par induction (MC-ICPMS) »

Appel d'offres APRE2021 du Conseil Départemental 29 pour le projet AMIGO « AMplification de l'Intensité pour les GéOsciences marines » : Abondement de 7k€

Appel d'offres Fonds de Concours à la Recherche 2021 de Brest Métropole pour le projet AMIGO : Abondement de 7k€.

#### Contrats de R&D avec des industriels

2020 Trinquier Anne, Rouxel, Olivier, Convention avec EDF et le BRGM - Traçabilité chimique et isotopique des métaux critiques (Co, Ni et Li) nécessaires aux batteries lithiumion

## 5. Activités d'enseignement et d'encadrement

#### **Encadrement d'étudiants**

#### 2020-2021

Etudiant en contrat de professionnalisation de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux, Strasbourg : Nathan Wateau « Stratégies de datation U-Th des carbonates océaniques »

#### **Co-encadrement d'étudiants**

#### 2018-2019

M2 : Ayoub Khelili, Master Sciences de la Mer Parcours : Océanographie Physique et Biogéochimique, « Evaluation du fractionnement isotopique du silicium du plancton siliceux (Rhizaria) marin », Lemar, UBO

#### 2009-2014

Thèse : Kirsten Larsen, PhD, « Origin and Distribution of <sup>26</sup>Al and Mg Isotopes in the Solar Protoplanetary Disk ». STARPLAN, Muséum d'histoire Naturelle du Danemark, Faculté des Sciences, Université de Copenhague.

#### Cours dispensés

#### 2020

Cours et TP, tous niveaux (Formation bisannuelle à la spectrométrie de masse ISOTRAPIK du PSO | Ifremer | UBO | CNRS) :

« Spectrométrie de masse par MC-ICPMS, les incertitudes associées et leur propagation »

#### 2019

Cours et TD de M2 (Sciences Chimiques de l'Environnement Marin SCEM, UE Méthodes des Sciences de l'enviornnement marin, UBO) : « les incertitudes et leur propagation »

#### 2018

Cours et TDs de M1 (ETH Zurich) : « Rédiger un manuscrit; Préparer une présentation orale; Proscrire le plagiat; Référencer les sources; Exploiter les images de la Terre depuis l'espace et les bases de données (Google Earth Maps et Geofacets) »

Cours et TP, tous niveaux (Formation ISOTRAPIK): « Spectrométrie de masse par MC-ICPMS »

#### 2011-2016

Cours et TDs, tous niveaux (de l'étudiant au spécialiste) et toutes disciplines de recherche (Thermo Fisher Scientific, Brême) : « Stages de formation à la spectrométrie de masse »

# Diffusion, Rayonnement, Appui à la communauté scientifique

Activités d'évaluation pour des revues à comité de lecture

Science Advances; Earth and Planetary Science Letters; Geochimica and Cosmochimica Acta; Analytical Chemistry; Journal of Analytical Atomic Spectrometry, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy; Meteoritics & Planetary Science; International Journal of Mass Spectrometry

Activités d'évaluation pour des projets de recherche

2022 | Programme Emerging Worlds, ROSA-22 (NASA)

Participation à l'organisation du congrès Français de Sédimentologie - ASF 2022

Apports de la géochimie des processus de surface au climat

Participation à l'organisation de la Goldschmidt

Participation à, puis organisation d'ateliers présentant les carrières non-académiques aux étudiants - Goldschmidt 2019 et 2020

Co-organisatrice (Primary Convener) de la session Innovative theoretical and analytical approaches to using isotope systems for understanding Earth Surface and crustal processes, Goldschmidt 2021

#### Jurée de thèse

2019 | Examinatrice de la thèse de Miroslav Groen « Tweaking of Earth's geological timescales and concurrent mantle processes » STARPLAN, Muséum d'histoire Naturelle du Danemark, Faculté des Sciences, Université de Copenhague (Octobre 2019)

2021 | Examinatrice de la thèse de Mélie Cornet « Nouvelles utilisations des isotopes du chrome comme traceurs environnementaux » Ecole Normale Supérieure de Lyon (Octobre 2021)

#### Jurée de commission de recrutement

2021 | Jurée pour le recrutement d'un ingénieur de recherche en microanalyse in-situ à l'Institut de Recherche pour le Développement (IRD)

#### ANNEXE II : LISTE DES PUBLICATIONS, COMMUNICATIONS ET RAPPORTS

#### Brevet (US10312071B2; GB2541385B)

#### 2017

"Dynamic Range Improvement for Isotope Ratio Mass spectrometry" Radke Jens, Bremen (DE); Hilkert Andreas, Delmenhorst (DE); <u>Trinquier Anne</u>, Zurich (CH); and Schwieters Johannes, Ganderkesee (DE)

Publications (19 ; h-index : 11, 1539 citations ; source : Scopus, avril 2022)

#### Journaux à comité de lecture

#### 2022

Bayon Germain, Bindeman Ilya N., Trinquier Anne, Retallack Gregory J., Bekker Andrey (2022). Long-term evolution of terrestrial weathering and its link to Earth's oxygenation. Earth and Planetary Science Letters, 584, 117490

https://doi.org/10.1016/j.epsl.2022.117490

#### 2021

Bayon Germain, Freslon Nicolas, Germain Yoan, Bindeman Ilya N., Trinquier Anne, Barrat Jean-Alix (2021). A global survey of radiogenic strontium isotopes in river sediments. Chemical Geology, 559, 119958 https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.11995 8

#### 2020

Thollon Maude, Bayon Germain, Toucanne Samuel, Trinquier Anne, Germain Yoan, Dosseto Anthony (2020). The distribution of (234U/238U) activity ratios in river sediments . Geochimica Et Cosmochimica Acta, 290, 216-234. <u>https://doi.org/10.1016/j.gca.2020.09.007</u>

#### 2019

Trinquier Anne, Maden Colin, Faure Anne-Laure, Hubert Amélie, Pointurier Fabien, Bourdon Bernard, Schönbächler Maria (2019). More than Five Percent Ionization Efficiency by Cavity Source Thermal Ionization Mass Spectrometry for Uranium Subnanogram Amounts. Analytical Chemistry, 91(9), 6190-6199.

https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b00849

#### 2018

Maden Colin, Trinquier Anne, Faure Anne-Laure, Hubert Amelie, Pointurier Fabien, Rickli Jorg, Bourdon Bernard (2018). Design of a prototype thermal ionization cavity source intended for isotope ratio analysis. International Journal Of Mass Spectrometry, 434, 70-80.

https://doi.org/10.1016/j.ijms.2018.09.006

#### 2016

Trinquier Anne (2016). Fractionation of Oxygen Isotopes by Thermal Ionization Mass Spectrometry Inferred from Simultaneous Measurement of <sup>17</sup>O/<sup>16</sup>O and <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O Ratios and Implications for the <sup>182</sup>Hf–<sup>182</sup>W Systematics. Analytical Chemistry, 88(11), 5600-5604.

https://doi.org/10.1021/acs.analchem.6b01101

Vollstaedt Hauke, Mezger Klaus, Nagler Thomas, Leya Ingo, Trinquier Anne (2016). Selenium isotope analysis by N-TIMS: Potential and challenges. International Journal Of Mass Spectrometry, 401, 55-63. https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.02.016

Invitée : Trinquier Anne, Komander P. (2016). Precise and accurate uranium isotope analysis by modified total evaporation using 1013 ohm current amplifiers. Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry, 307(3), 1927-1932 . https://doi.org/10.1007/s10967-015-4400-2

Von Quadt Albrecht, Wotzlaw Joern-Frederik, Buret Yannick, Large Simon J. E., Peytcheva Irena, Trinquier Anne (2016). High-precision zircon U/Pb geochronology by ID-TIMS using new 1013 ohm resistors. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 31(3), 658-665. https://doi.org/10.1039/c5ja00457h Trinquier Anne, Touboul Mathieu, Walker Richard J. (2016). High-Precision Tungsten Isotopic Analysis by Multicollection Negative Thermal Ionization Mass Spectrometry Based on Simultaneous Measurement of W and 18O/16O Isotope Ratios for Accurate Fractionation Correction. Analytical Chemistry, 88(3), 1542-1546. https://doi.org/10.1021/acs.analchem.5b04006

#### 2011

Larsen Kirsten K., Trinquier Anne, Paton Chad, Schiller Martin, Wielandt Daniel, Ivanova Marina A., Connelly James N., Nordlund Ake, Krot Alexander N., Bizzarro Martin (2011). Evidence for magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. Astrophysical Journal Letters, 735(2), L37 (7p.). https://doi.org/10.1088/2041-8205/735/2/L37

Bizzarro Martin, Paton Chad, Larsen Kirsten, Schiller Martin, Trinquier Anne, Ulfbeck David (2011). High-precision Mg-isotope measurements of terrestrial and extraterrestrial material by HR-MC-ICPMSimplications for the relative and absolute Mgisotope composition of the bulk silicate Earth. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 26(3), 565-577.

https://doi.org/10.1039/c0ja00190b

#### 2009

Trinquier Anne, Elliott Tim, Ulfbeck David, Coath Christopher, Krot Alexander N., Bizzarro Martin (2009). Origin of Nucleosynthetic Isotope Heterogeneity in the Solar Protoplanetary Disk. Science, 324(5925), 374-376. <u>https://doi.org/10.1126/science.1168221</u>

#### 2008

Trinquier Anne, Birck Jean-Louis, Allègre Claude Jean, Göpel Christa, Ulfbeck David (2008). <sup>53</sup>Mn–<sup>53</sup>Cr systematics of the early Solar System revisited. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 72(20), 5146-5163. https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.03.023

Trinquier Anne, Birck Jean-Louis, Allègre Claude Jean (2008). High-precision analysis of chromium isotopes in terrestrial and meteorite samples by thermal ionization mass spectrometry. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 23(12), 1565-1574. https://doi.org/10.1039/b809755k

#### 2007

Bizzarro Martin, Ulfbeck David, Trinquier Anne, Thrane Kristine, Connelly James N., Meyer Bradley S. (2007). Evidence for a late supernova injection of Fe-60 into the protoplanetary disk. Science, 316(5828), 1178-1181. <u>https://doi.org/10.1126/science.1141040</u>

Trinquier Anne, Birck Jean-Louis, Allègre Claude J. (2007). Widespread <sup>54</sup>Cr Heterogeneity in the Inner Solar System. Astrophysical Journal, 655(2), 1179-1185. <u>https://doi.org/10.1086/510360</u>

#### 2006

Trinquier Anne, Birck Jean-Louis, Allègre Claude J. (2006). The nature of the KT impactor. A <sup>54</sup>Cr reappraisal. Earth And Planetary Science Letters, 241(3-4), 780-788. https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.11.006

#### Publication de chapitre d'ouvrage

#### 2015, invitée

Tessalina Svetlana, Jourdan Fred, Nunes Laurie, Kennedy Allen, Denyszyn Steven, Puchtel Igor, Touboul Mathieu, Creaser Robert, Boyet Maud, Belousova Elena and Tringuier Anne (2015) Chapter 3 : Application of Radiogenic Isotopes in Geosciences: Overview and Perspectives, Principles and Practice Techniques of Analytical in Geosciences: 49-93. https://doi.org/10.1039/9781782625025-00049

## Publication d'article dans des actes de colloques

#### 2015

Trinquier A, Isnard H, Aubert M, Komander P (2015) Precise and Accurate U Isotope Analysis using 1E13 Ohm Resistor Amplifiers on a Thermo Scientific<sup>™</sup> TRITON Plus<sup>™</sup> MC-TIMS. ESARDA (European Safeguards Research & Development Association Symposium 37th Annual Meeting – Proceedings)

## Rapports techniques – Instruments et méthodologies

#### 2016

Trinquier A (2016) TIMS: Accuracy of La Jolla Nd Isotopic data acquired on TRITON Plus. <u>AN30281.pdf</u>

Craig G, Bouman C, Lloyd N, Trinquier A, Schwieters J (2016) Dynamic Response Time Correction Algorithms for High Precision Isotope Ratio Measurements Using High Gain Current Amplifier Technology. <u>PN30361.pdf</u>

#### 2015

Bouman C et al. (2015) New design  $10^{13} \Omega$  amplifiers for measurement of small ion beam currents. <u>AN30282.pdf</u>

#### 2014

Trinquier A (2014) Gain calibration protocol for  $10^{13} \Omega$  resistor current amplifiers using the certified neodymium standard JNdi-1 on the TRITON Plus. <u>TN30285.pdf</u>

Trinquier A (2014) TIMS: Long-term reproducibility of Nd isotopic data acquired on TRITON Plus. <u>AN30280.pdf</u>

Trinquier A (2014) TIMS: High-precision Cr TRITON Plus isotope analysis with virtual amplifier. <u>AN30274.pdf</u>

Schmitt A.-D. et al. (2014) TIMS and ion chromatography: <sup>44</sup>Ca/<sup>40</sup>Ca analysis in plants. <u>AN30270.pdf</u>

Trinquier A. et al. (2014)  $10^{12} \Omega$  amplifiers for high precision isotope ratio measurements of small sample sizes. <u>TN30249-EN.pdf</u>

#### Présentations invitées

2018	Museum d'Histoire Naturelle, Berlin
2017	Paul Scherrer Institute (PSI), Villigen
2017	Commissariat à L'Energie Atomique (CEA), Bruyères-Le-Châtel
2017	Laboratoire Géosciences Environnement Toulouse (GET), Toulouse
2011	Thermo Fisher Scientific, Brême
2010	Observatoire Aquitain des Sciences de l'Univers, Bordeaux
2010	Department of Earth Sciences, University of Oxford
2009	Institut für Planetologie, WWU, Münster
2009	Muséum National d'Histoire Naturelle, Paris
2009	Max Planck Institute for Chemistry Mayence
2009	UCSC, University of California, Santa Cruz
2008	Ecole Normale Supérieure de Lyon
2008	Goldschmidt Conference, Vancouver
2007	Workshop on the Chronology of Meteorites and the Early Solar System, Hawaii, Lunar & Planetary Institute (LPI) Conferences
2005	Geological Institute, University of Copenhagen

#### **Communications à des conférences**

#### Goldschmidt

#### 2020

Trinquier A, Bayon G, Edinger E, Jorry S, Reassessing coral U-Th dating, Goldschmidt 2020

#### 2017

Trinquier A, Maden C, Hubert A, Fauré A-L, Pointurier F, Bourdon B, Rickli J & Andersen M, Comparison of Ionization Efficiencies by Cavity Source and Conventional Thermal Ionization Mass Spectrometry for Sub-Ng Loads of Uranium

#### 2016

Trinquier A, Hu Z, Schwieters J & von Quadt A, A New Workflow to Measure Zircons Using High Gain Current Amplifiers on the Thermo Scientific TRITON Plus Thermal Ionization Mass Spectrometer

Craig G, Bouman C, Lloyd N, Trinquier A & Schwieters J, Dynamic Response Time Correction Algorithms for High Precision Isotope Ratio Measurements Using High Gain Current Amplifier Technology

#### 2015

vonQuadt A, Buret Y, Large S, Trinquier A & Peytcheva I, High-Precision Zircon U-Pb Dates Obtained Using New 10<sup>13</sup> Ohm Resistor Current Amplifiers by TIMS

#### 2014

Trinquier A, Touboul M & Walker RJ, High-Precision Tungsten Isotope Analyses by Multicollection N-TIMS

#### 2013

Trinquier A, Bouman C & Schwieters J, High-Precision Neodynium Isotope Analyses by MC-TIMS

#### 2012

Trinquier A, Bouman C, Lloyd N, Derbeerg M & Schwieters J, Advances in MC-TIMS for Precise and Accurate Ca Isotopic Analysis

Lloyd N, Shuttleworth S, Bouman C, Roy J, Trinquier A & Schwieters J, High Sensitivity Laser Ablation MC-ICPMS

#### 2008 – présentation invitée

Trinquier A, Bizzarro M, Ulfbeck D, Elliott T, Coath C, Mendybaev R, Richter F & Krot A, Origin of Ti Isotope Heterogeneity in the Protoplanetary Disk

#### 2007

Baker J, Bizzarro M, Schiller M & Trinquier A, High-Precision 26AI-26Mg Dating of Early Solar System Processes

Bizzarro M, Ulfbeck D, Trinquier A, Thrane K, Connelly J & Meyer B, Evidence for a Late Injection of 60Fe into the Propoplanetary Disk

Trinquier A, Bizzarro M & Ulfbeck D, 50Ti Anomalies in Primitive and Differentiated Meteorites

Connelly J, Bizzarro M, Baker J, Thrane K, Ulfbeck D & Trinquier A, Refining Step-Leaching Pb-Pb Dating Methods for Meteorites and their Components

#### 2006

Ulfbeck D, Bizzarro M, Trinquier A, Connelly J & Thrane K, Chemical purification and isotopic analysis of Nickel by MC-ICPMS

Bizzarro M, Ulfbeck D, Trinquier A, Thrane K & Connelly J, Ni isotope anomalies in meteorites

#### Lunar & Planetary Institute (LPI) Conferences

#### 2011

Larsen K K, Trinquier A, Paton C, Schiller M, Wielandt D, Ivanova M A, Connelly J N, Nordlund Å, Krot A N, and Bizzarro M, Heterogeneous Distribution of <sup>26</sup>Al in the Solar Protoplanetary Disk

#### 2007

Trinquier A., Bizzarro M., Ulfbeck D., Krot A. N., Connelly J. N. Origin of Titanium Isotope Heterogeneity in the Protoplanetary Disk. Workshop on the Chronology of Meteorites and the Early Solar System

Lugmair G. W., Birck J.-L., Nyquist L. E., Shukolyukov A., Trinquier A., Wadhwa M., Yin Q.-Z. The <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr System. Workshop on the Chronology of Meteorites and the Early Solar System

#### 2005

Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C. J. <sup>54</sup>Cr Anomalies in the Solar System: Their Extent and Origin. 36th Lunar and Planetary Science Conference

Trinquier A., Birck J.-L., Allègre C. J. Reevaluation of the <sup>53</sup>Mn-<sup>53</sup>Cr Systematic in the Basaltic Achondrites. 36th Lunar and Planetary Science Conference

#### **Meteoritical Society Meetings**

#### 2010

Larsen K K, Trinquier A, Paton C, Schiller M, Wielandt D, Ivanova M A, Connelly J N, Nordlund Å, Krot A N, and Bizzarro M, Heterogeneous Distribution of <sup>26</sup>Al in the Solar Protoplanetary

#### 2006

Bizzarro M., Ulfbeck D., Trinquier A., Thrane K., Connelly J. N. Nickel Isotope Anomalies in Meteorites. 69th Annual Meeting of the Meteoritical Society

#### American Geophysical Union (AGU) Meetings

#### 2014

Bouman C., Trinquier A., Lloyd N., Schwieters J. Use of New 1013 Ohm Current Amplifiers in U and Pb Isotope Ratio Analysis by TIMS

#### 2013

Lloyd N., Trinquier A., Bouman C. Improvements in Isotope Ratio Accuracy and Precision using 'Jet' Sample Cone for ICP-MS

European Geosciences Union (EGU) Meetings

#### 2012

Bouman C., Schwieters, J., Lloyd N., Trinquier A. Multicollector ICPMS and TIMS as tools for isotopic fingerprinting

#### 2005

Trinquier, A.; Birck, J-L; Allègre, C.J <sup>54</sup>Cr vs <sup>17</sup>O anomalies in the solar system: a two reservoir model ?

#### 2003

Trinquier A., Birck J. L., Allègre C. J. A specific Cr isotopic signature for the HED parent body

Methods and Applications of Radioanalytical Chemistry (MARC) Conferences

#### 2015

Trinquier A. and Komander P. Precise and Accurate U Isotope Analysis by Modified Total Evaporation (MTE) using 1013 Ω Resistor Amplifiers on a Thermo Scientific <sup>™</sup> TRITON Plus<sup>™</sup> MC-TIMS. MARC X

#### 2012

Trinquier A. et al. Advances in MC-TIMS and MC-ICPMS for precise and accurate U Isotope measurement. MARC IX

#### European Safeguards Research & Development Association (ESARDA) Symposium

#### 2015

Trinquier A, Isnard H, Aubert M, Komander P (2015) Precise and Accurate U Isotope Analysis using 1E13 Ohm Resistor Amplifiers on a Thermo Scientific<sup>™</sup> TRITON Plus<sup>™</sup> MC-TIMS. ESARDA Symposium 37th Annual Meeting)

International Atomic Energy Agency (IAEA) Symposium on Nuclear Safeguards

#### 2014

Trinquier A. and Komander P.  $10^{13} \Omega$  Resistor Amplifiers in MC-TIMS for Precise and Accurate U Isotope Analysis

#### **Atelier Isotrace**

#### 2013

Trinquier A.,  $10^{13} \Omega$  resistor amplifiers on TIMS (TRITON Plus)