



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



CENTRE NATIONAL
DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

C R P G

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité Géosciences

par
Jérôme Aléon

Développement de l'analyse
isotopique de microparticules
par sonde ionique : étude des
poussières désertiques et
interplanétaires

Soutenue publiquement le 12 février 2001
devant
la commission d'examen

S. M. F. Sheppard	Ecole Normale Supérieure de Lyon, Rapporteur
E. K. Jessberger	Universität Münster, Allemagne, Rapporteur
F. E. Grousset	Université de Bordeaux I, Examineur
R. Jaenicke	Universität Mainz, Allemagne, Examineur
R. N. Clayton	Enrico Fermi Institute, Chicago, USA, Examineur
M. Chaussidon	CRPG, Nancy, Directeur de Thèse
B. Marty	Ecole Nationale Supérieure de Géologie, CRPG, Nancy, Co-directeur de Thèse



D 136 025980 4

136025 9804

01INPL0065

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
Centre National de la Recherche Scientifique

[M] 2001 ALÉON, J.

Thèse
présentée pour l'obtention du titre de
Docteur de l'Institut National Polytechnique de Lorraine
Spécialité Géosciences

par
Jérôme Aléon

Développement de l'analyse isotopique
de microparticules par sonde ionique : étude des
poussières désertiques et interplanétaires



Soutenue publiquement le 12 février 2001 devant la commission d'examen

S. M. F. Sheppard	Ecole Normale Supérieure de Lyon, Rapporteur
E. K. Jessberger	Universität Münster, Allemagne, Rapporteur
F. E. Grousset	Université de Bordeaux I, Examineur
R. Jaenicke	Universität Mainz, Allemagne, Examineur
R. N. Clayton	Enrico Fermi Institute, Chicago, USA, Examineur
M. Chaussidon	CRPG-CNRS, Nancy, Directeur de Thèse
B. Marty	Ecole Nationale Supérieure de Géologie, CRPG, Nancy, Co-directeur de Thèse

*Hoggar : l'Atakor vu de l'ermitage du Père de Foucauld
(aquarelle A. Aléon)*



à la mémoire de mon grand-père André Aléon

*à ma famille
Papa, Maman, Matthias et Cécile*

aux promeneurs nocturnes

à Alice

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier avant toute chose mon directeur de thèse Marc Chaussidon qui m'a appris tout ce que je sais sur la sonde ionique, et dont l'attitude scientifique aura été (et restera) un exemple pour moi. Je remercie Bernard Marty d'avoir accepté de co-diriger cette thèse et John Ludden de m'avoir accueilli au CRPG.

Je remercie Simon M. F. Sheppard et Elmar K. Jessberger d'avoir accepté d'être rapporteurs de ce manuscrit. Je remercie également Robert N. Clayton, Francis Grousset et Ruprecht Jaenicke de l'intérêt qu'ils montrent pour cette étude en acceptant d'être examinateurs de ce travail.

Que tous les collaborateurs à cette étude, Lothar Schütz de l'Institut de Physique de l'Atmosphère de Mayence, François Robert du Muséum National d'Histoire Naturelle de Paris et Cécile Engrand du Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse de la faculté d'Orsay, soient ici chaleureusement remerciés pour leur contribution indispensable et les échantillons qu'ils ont apportés à ces travaux.

Je remercie également le personnel du Service Commun de Microanalyse de l'Université Henri Poincaré de Nancy et en particulier Alain Kohler et Jacqueline Geoffrin. Cette thèse doit beaucoup à leur gentillesse et leur disponibilité.

Toute ma gratitude à «P'tit» Luc Marin ainsi qu'à Jitka Lhomme, Danielle Dole et Suzanne Boulmier, ses chimistes un peu déroutées par les toutes petites pipettes de mes micro-manips.

Mention spéciale à l'équipe sonde ionique du CRPG. Mille mercis à Denis Mangin et Michel Champenois pour l'aide et les conseils techniques qu'ils m'ont apporté chaque fois qu'il en était besoin. Merci à Etienne Deloule d'avoir éclairé ma lanterne bien des fois. Espécialement très beaucoup merci à Claire Rollion-Bard pour tout ce que je n'ai pas la place d'énumérer ici (vous ne pouvez pas imaginer...).

Je voudrais aussi remercier ici les chercheurs du centre avec lesquels j'ai pu discuter de mes problèmes et en particulier Christian France-Lanord.

Je remercie Estelle Rose, Anne-Catherine Pierson-Wickmann, Albert Galy et Nicolas Dauphas pour toutes les discussions sur la vie, l'univers et le reste que nous avons eu dans le bureau du deuxième.

Merci à Gilles Levresse de m'avoir entretenu et tenu compagnie pendant une paire de longues soirées de rédaction, ça se remboursera au centuple chez Mourad.

Enfin je tiens à remercier tous ceux dont la bonne humeur à accompagné mon passage au CRPG que ce soient nos secrétaires de charme et de choc, le service général, les bibliothécaires, les musicos du big-band, les piliers de bar, les copains, j'en passe et des moins bons. En vrac et dans le désordre Chantal Lehmann, Valérie Sourlier, Isabelle Geoffroy, M'ame Annie Jeannot, Cathi Negre y Rossello, Caro Zimmer, Bruno Porcu, Jean Carignan, Pascal Audigane, Pavel

Alexandrov, Mouss Souhassou, Frank Humbert, Peggy Georges, Laurent «Tix» Tissandier, Nathalie Valle, Mathieu Roskosz et l'ensemble du personnel du labo et des étudiants qui s'y sont succédés.

« Mais du savant comme du poète, c'est la pensée désintéressée que l'on entend honorer ici. Qu'ici du moins ils ne soient plus considérés comme des frères ennemis. Car l'interrogation est la même qu'ils tiennent sur un même abîme, et seuls leurs modes d'investigation diffèrent.

[...]

Au vrai, toute création de l'esprit est d'abord «poétique» au sens propre du mot; et dans l'équivalence des formes sensibles et spirituelles, une même fonction s'exerce, initialement, pour l'entreprise du savant et pour celle du poète. De la pensée discursive ou de l'ellipse poétique, qui va plus loin, et de plus loin ? Et de cette nuit originelle où tâtonnent deux aveugles-nés, l'un équipé de l'outillage scientifique, l'autre assisté des seules fulgurations de l'intuition, qui donc plus tôt remonte, et plus chargé de brève phosphorescence ? La réponse n'importe. Le mystère est commun. »

Saint-John Perse - Allocution au banquet Nobel, 1960

RÉSUMÉ

Développement de l'analyse isotopique de microparticule par sonde ionique : étude des poussières désertiques et interplanétaires

Au cours de cette thèse une nouvelle technique analytique a été développée pour permettre l'analyse isotopique de microparticules. Cette technique est basée sur l'utilisation des potentialités d'imagerie de la sonde ionique IMS 1270 du CRPG. Le développement de l'imagerie isotopique a permis de mesurer le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de particules de moins de $2\text{ }\mu\text{m}$ avec une précision de 3 à 4 ‰ et de carter les variations isotopiques de D/H dans des particules de $10\text{ }\mu\text{m}$ avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre.

L'utilisation de cette nouvelle technique permet de résoudre le problème de l'origine des poussières sahariennes, en effet la distribution des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les quartz micrométriques des poussières et des sols sahariens est une empreinte caractéristique de la géologie de la région source. La mesure des rapports isotopiques de l'oxygène de mono-grains de quartz d'une tempête de poussière collectée au dessus de l'Océan Atlantique permet d'attribuer l'origine de cette tempête à la zone Aïr-Ténéré. Ce résultat a de profondes implications pour le cycle des poussières désertiques dans l'atmosphère et les processus de suspension des grains dans l'atmosphère.

La cartographie des rapports D/H dans 4 poussières interplanétaires collectées dans la stratosphère par la NASA a permis de montrer que ces particules contiennent plusieurs types de matière organique d'origine interstellaire identiques à certains polymères mesurés dans les chondrites carbonées et les comètes. La présence de ces polymères au sein d'une même particule semble suggérer des liens entre les matériaux les plus primitifs du système solaire.

ABSTRACT

Development of the isotopic analysis of individual microparticles : a study of desert dust and interplanetary dust

During this thesis a new analytical technique has been developed to allow the determination of isotopic ratios in microparticles. This technique is based on the imaging properties of the IMS 1270 ion microprobe in CRPG in Nancy. The development of quantitative isotopic imaging allows the determination of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of individual microparticles having a size $< 2\text{ }\mu\text{m}$ with a 3 to 4 ‰ precision and to map, with a $\sim 1\text{ }\mu\text{m}$ lateral resolution, the isotopic variation of hydrogen in particles having a size of $10\text{ }\mu\text{m}$.

This new technique was used to study the problem of the origin of Saharan dust particles, indeed the distribution of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in individual quartz grains is shown to be a characteristic fingerprint of the geology of the source area. The determination of oxygen isotopic ratio in individual grains of a given dust storm above the Atlantic Ocean indicates that the likely source area of this storm is the Aïr - Ténéré region. This result has strong implications for the cycle of Saharan dust in the atmosphere and the processes of dust suspension into the atmosphere.

Mapping the D/H variations in 4 interplanetary dust particles collected in the stratosphere by the NASA shows that these particles contain several distinct types of organic matter having an interstellar origin. These organic matters can be related to polymers measured in comets and carbonaceous chondrites. The presence of these different polymers inside one single particle suggests that the most primitive materials of the solar system may be related to each other.

SOMMAIRE	pages
REMERCIEMENTS.....	5
RESUMÉ.....	7
ABSTRACT.....	8
SOMMAIRE.....	9
LISTE DES FIGURES ET DES TABLES.....	13
INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	17
<u>CHAPITRE 1 : DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE MESURE ISOTOPIQUE PAR IMA-</u> <u>GERIE IONIQUE - IMAGERIE ISOTOPIQUE QUANTITATIVE À L'ÉCHELLE DU MI-</u> <u>CROMÈTRE</u>	23
1. PRINCIPES DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR ÉMISSION D'IONS SECON- DAIRES (SIMS).....	25
1.1. Introduction et historique.....	25
1.2. Principe et description de la sonde ionique Cameca IMS 1270.....	26
1.3. L'émission ionique secondaire lors de la pulvérisation.....	32
1.3.1. Distribution en énergie des ions secondaires.....	32
1.3.2. Discrimination de masse instrumentale.....	33
1.3.3. Pulvérisation et émission des ions secondaires.....	34
1.3.4. Implications pratiques.....	36
1.4. Les trois focalisations de l'IMS 1270.....	37
1.4.1. Focalisation en image.....	37
1.4.2. Focalisation en énergie.....	41
1.4.3. Focalisation en masse.....	42
1.5. Le système de comptage de l'IMS 1270.....	43
1.5.1. Le multiplicateur d'électrons.....	43
1.5.2. Mesures en monocollection.....	45
1.5.3. Mesures en multicollection.....	45
1.6. Récapitulatif.....	47

2. DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGERIE QUANTITATIVE DES ISOTOPES STABLES À L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE.....	48
2.1. Principes de l'imagerie isotopique.....	49
2.2. Mesures de microparticules.....	50
2.3. Ion microprobe quantitative imaging of stable isotopes (manuscript soumis à Geostandards Newsletter) `.....	54
3. CONCLUSIONS.....	75
 <u>CHAPITRE 2 : TRAÇAGE DES SOURCES DES POUSSIÈRES SAHARIENNES.....</u>	 77
1. INTRODUCTION.....	79
2. LES POUSSIÈRES MINÉRALES DANS L'ATMOSPHÈRE : IMPACT CLIMATIQUE ET TRAÇAGE DES SOURCES.....	80
2.1. Les aérosols - généralités.....	80
2.2. Climat et poussières minérales.....	82
2.3. Le système saharien.....	85
2.4. Traceurs de source.....	88
2.4.1. <i>Traçage météorologique</i>	88
2.4.2. <i>Traçage minéralogique</i>	88
2.4.3. <i>Traçage élémentaire</i>	89
2.4.4. <i>Traçages isotopiques</i>	90
3. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DE L'OXYGÈNE DANS LE QUARTZ.....	92
3.1. Fractionnement isotopique de l'oxygène.....	92
3.1.1. <i>Notions théoriques</i>	92
3.1.2. <i>Processus affectant le $\delta^{18}O$ du quartz dans la nature</i>	94
3.2. Gamme de variation isotopique dans les quartz naturels.....	97
4. GÉOLOGIE RÉGIONALE.....	98
4.1. Introduction.....	98
4.2. Grands traits de l'histoire géologique du Maroc.....	99
4.3. Aperçu de la géologie du Hoggar.....	99
4.4. Description géologique de la région Aïr - Ténéré.....	102

4.5. Le bassin du Tchad et les formations environnantes.....	102
5. PROTOCOLE ANALYTIQUE.....	102
5.1. Etablissement du protocole analytique.....	102
5.1.1. Séparation chimique des quartz.....	102
5.1.2. Extraction des échantillons de leur support.....	109
5.2. Application aux échantillons - fraction granulométrique < 10 µm.....	109
5.2.1. Préparation des échantillons.....	109
5.2.2. Mode d'analyse par sonde ionique.....	109
5.3. Application aux échantillons - fraction granulométrique > 10 µm.....	112
5.3.1. Préparation des échantillons.....	112
5.3.2. Mode d'analyse par sonde ionique.....	112
6. ENREGISTREMENT DES TRAJECTOIRES ATMOSPHÉRIQUES PAR LES ISOTOPES DE L'OXYGÈNE DANS LES GRAINS DE POUSSIÈRES.....	112
6.1. Principaux résultats.....	112
6.2. Tracing the source of aerosols through oxygen isotopes in sin- gle dust grains (manuscript en préparation).....	114
7. CONCLUSION : LE CYCLE DES POUSSIÈRES SAHARIENNES DANS L'ATMOS- PHÈRE.....	122
8. ANNEXE.....	125
<u>CHAPITRE 3 : EAU ET MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES POUSSIÈRES INTERPLANÉTAI- RES.....</u>	137
1. INTRODUCTION.....	139
2. NUAGES MOLÉCULAIRES ET NÉBULEUSE PROTOLOLAIRE : L'HYDROGÈNE DANS LE SYSTÈME SOLAIRE.....	140
2.1. Nucléosynthèse et évolution galactique de l'hydrogène.....	140
2.1.1. Nucléosynthèse et astration.....	140

2.1.2. <i>Chimie du milieu interstellaire</i>	143
2.2. Matière organique, eau et deutérium dans le système solaire.....	147
2.2.1. <i>Les planètes géantes</i>	147
2.2.2. <i>Les comètes</i>	148
2.2.3. <i>Les chondrites</i>	151
2.2.4. <i>Micrométéorites et poussières interplanétaires</i>	157
3. ORIGINE DES POUSSIÈRES INTERPLANÉTAIRES D'APRÈS L'ÉTUDE ISOTOPIQUE DE LEURS PHASES RICHES EN HYDROGÈNE.....	162
3.1. Résumé.....	162
3.2. Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases (manuscript sou- mis à <i>Geochimica et Cosmochimica Acta</i>).....	164
4. CONCLUSIONS.....	191
4.1. IDPs et nébuleuse protosolaire.....	191
4.2. Interprétation des D/H mesurés dans les IDPs.....	191
4.3. Vers une détermination des corps parents des IDPs.....	193
4.4. Un nouveau regard sur la matière organique météoritique et interstellaire.....	194
4.5. Questions ouvertes et perspectives.....	195
4.5.1. <i>Hétérogénéité isotopique des comètes ?</i>	195
4.5.2. <i>Comètes et chondrites carbonées, des parents éloignés ?</i>	195
5. ANNEXES.....	197
CONCLUSIONS GÉNÉRALES.....	219
BIBLIOGRAPHIE.....	225

Figure 1.1. Schéma de la sonde ionique Cameca IMS 1270.....	27
Figure 1.2. Source césium.....	28
Figure 1.3. Canon à électrons.....	29
Figure 1.4. Autocompensation des charges à la surface d'échantillons isolants.....	30
Figure 1.5. Distribution en énergie des ions secondaires $^{16}\text{O}^-$ et principe du filtrage en énergie.....	33
Figure 1.6. Collision en cascade et pulvérisation de l'échantillon.....	35
Figure 1.7. Plan image et plan cross-over.....	37
Figure 1.8. Répartition des plans image et cross-over dans la sonde.....	38
Figure 1.9. Optique de transfert de la sonde IMS 1270.....	39
Figure 1.10. Utilisation du transfert dynamique.....	40
Figure 1.11. Principe de la double focalisation dans le spectromètre de masse de la sonde.....	41
Figure 1.12. Principe de la résolution de masse.....	42
Figure 1.13. Multiplicateur d'électrons.....	44
Figure 1.14. Distribution d'amplitude des pics du multiplicateur d'électrons.....	44
Figure 1.15. Principe des mesures en multicollecion.....	46
Figure 1.16. Pouvoir de résolution de masse comparé de l'IMS 1270 et de l'IMS 3F.....	48
Figure 1.17. Construction des images par balayage et correction de temps de vol.....	50
Figure 1.18. Effets topographiques sur section polie similaires à ceux observés sur micrograins et variation du fractionnement instrumental en fonction de l'énergie des ions secondaires.....	53
Figure 2.0. Distribution des zones potentiellement sources de poussières sahariennes.....	79
Figure 2.1. Distribution granulométrique volumétrique des aérosols en relation avec leur nature.....	81
Figure 2.2. Forçage radiatif des poussières minérales en fonction de la latitude.....	83
Figure 2.3. Mise en suspension des poussières désertiques.....	85
Figure 2.4. Systèmes atmosphériques responsables du transport des poussières sahariennes.....	86
Figure 2.5. Ages modèles Sm-Nd des sédiments éoliens dans l'Atlantique	

	pages
nord.....	91
Figure 2.6. Domaine de variation isotopique des eaux naturelles.....	96
Figure 2.7. Gammes de composition isotopique de l'oxygène dans les quartz.....	97
Figure 2.8. Carte géologique du Maroc.....	100
Figure 2.9. Carte géologique simplifiée du Hoggar.....	101
Figure 2.10. Carte géologique de l'Aïr et de la région d'Agadez.....	103
Figure 2.11. Carte géologique du bassin du Tchad.....	104
Figure 2.12. Schéma des étapes de dissolution sélective.....	105
Figure 2.13. Morphologies typiques des microquartz sahariens.....	107
Figure 2.14. Distribution granulométriques en nombre des aérosols désertiques.....	110
Figure 2.15. Micrograins de quartz sahariens avant et après analyse par sonde ionique.....	111
Figure 2.16. Modèle de suspension de poussière dans l'atmosphère.....	123
Figure 2.17. Formation et déplacement d'un panache de poussière à partir d'une source ponctuelle.....	124
Figure 3.0. Histogramme des D/H mesurés dans les poussières interplanétaires.....	139
Figure 3.1. Concentration des nucléides en fonction de la densité baryonique dans un modèle de Big-Bang standard.....	141
Figure 3.2. Mesure de la composition des nuages moléculaires.....	142
Figure 3.3. Modèle de Greenberg des grains interstellaires.....	144
Figure 3.4. Rapports isotopiques de l'hydrogène dans le milieu interstellaire.....	145
Figure 3.5. Spectres d'absorption dans les kérogènes des chondrites carbonées et dans le milieu interstellaire.....	146
Figure 3.6. D/H interstellaires : hydrogène moléculaire et matière organique.....	147
Figure 3.7. Représentation schématique du système solaire externe.....	149
Figure 3.8. Noyau de la comète de Halley.....	150
Figure 3.9. Modèles de noyaux cométaires.....	151
Figure 3.10. Micrographies MEB et spectres EDS de deux IDPs avant analyse à la sonde ionique.....	159
Figure 3.11. Représentation de la minéralogie typique d'une IDP floconneuse.....	160
Figure 3.12. Histogrammes de D/H dans les IDPs, les chondrites carbonées, les micrométéorites antarctiques et les chondrites de type LL3.....	192

LISTE DES TABLEAUX

pages

Tableau 1.1. Variation du fractionnement instrumental en fonction de l'énergie.....	52
Tableau 3.1. Matière organique soluble dans les chondrites carbonées.....	153
Tableau 3.2. Arguments en faveur d'une filiation matière organique macromoléculaire - molécules organiques solubles dans les chondrites carbonées.....	156

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE

« Je parle de pierres qui ont toujours couché dehors ou qui dorment dans leur gîte et la nuit des filons. Elles n'intéressent ni l'archéologue ni l'artiste ni le diamantaire. Personne n'en fit des palais, des statues, des bijoux; ou des digues, des remparts, des tombeaux. Elles ne sont ni utiles, ni renommées. Leurs facettes ne brillent sur aucun anneau, sur aucun diadème. Elles ne publient pas, gravés en caractères ineffaçables, des listes de victoires, des lois d'Empire. Ni bornes ni stèles, pourtant exposées aux intempéries, mais sans honneur ni révérence, elle n'attestent qu'elles.

[...]

Je parle des pierres plus âgées que la vie et qui demeurent après elle sur les planètes refroidies, quand elle eut la fortune d'y éclore. Je parle des pierres qui n'ont même pas à attendre la mort et qui n'ont rien à faire que laisser glisser sur leur surface le sable, l'averse ou le ressac, la tempête, le temps. »

Roger Caillois - Pierres, 1966

J'ai travaillé sur des poussières car ce sont des petites petites pierres.

L'un des défis actuels en sciences de la Terre et du système solaire est l'étude d'échantillons sans cesse plus petits. Le changement d'échelle dans la mesure d'échantillons naturels a, de tous temps, permis de mettre en évidence des hétérogénéités liées à l'histoire de ces échantillons et aux processus auxquels ils ont participé. Cette histoire et ces processus sont enregistrés par les échantillons à la fois dans leur structure et leur composition chimique et isotopique. Alors qu'il existe maintenant des outils performants permettant d'analyser en routine la structure et la composition chimique des solides à très petite échelle, du micromètre au nanomètre (microscopie électronique à balayage ou en transmission, utilisation du rayonnement synchrotron pour faire de l'analyse spectroscopique dans le domaine des rayons X, de l'infra-rouge, microscopie Raman, etc.), l'analyse isotopique et l'analyse des éléments traces est encore limitée à la dizaine de micromètres. Ce type d'analyse est réalisé à l'aide de spectromètres de masse utilisant une ablation laser ou un bombardement ionique. Les limitations de la spectrométrie de masse dans la taille des échantillons analysables proviennent de la quantité de matériel nécessaire pour atteindre les hauts niveaux de précision requis pour résoudre les processus mis en jeu.

Un des objectifs de cette thèse était de développer une technique permettant de combiner à la fois une haute résolution latérale, analyse à l'échelle du micromètre, et une précision suffisamment élevée pour pouvoir étudier in-situ les fractionnements isotopiques naturels dans des microparticules. Cette technique a été mise au point à l'aide de l'analyseur ionique (ou sonde

ionique) CAMECA IMS 1270 installé au CRPG, à Nancy en utilisant ses potentialités en imagerie. Cette technique a été appliquée à deux problématiques scientifiques dans lesquelles les microparticules représentent un composant essentiel des cycles géochimiques : la circulation des poussières dans l'atmosphère et le traçage de leurs sources, d'une part, et l'origine dans le système solaire des poussières du milieu interplanétaire d'autre part. Par souci de clarté et de lisibilité, ces deux études seront présentées séparément et les problématiques scientifiques concernées seront décrites en détail dans une introduction pour chacune des parties. Ainsi seule une brève description des travaux est abordée ici.

A l'heure où les regards se tournent vers notre environnement et son évolution, il convient de s'intéresser aux différents facteurs qui influencent le climat et aux enregistrements sédimentaires qui témoignent de ses variations. De nombreux modèles climatiques ont été élaborés afin de comprendre les relations entre les différents paramètres climatiques. Cependant la plupart d'entre eux ne prennent pas en compte une composante clé de l'atmosphère : les microparticules en suspension dans l'atmosphère ou aérosols. Les poussières minérales sont les aérosols les plus abondants en masse (~2 à 3 Gt/an; Berner and Berner, 1996) mais aussi ceux dont les propriétés optiques pouvant influencer le bilan radiatif terrestre sont les plus mal connues et les plus variables. Les poussières minérales ont un impact sur le bilan radiatif terrestre tel qu'elles influencent profondément le climat local (Tegen et al., 1996; Sokolik et Toon, 1996). Seule une compréhension détaillée et quantifiée des processus qui conduisent à leur injection dans l'atmosphère, de leurs régions sources, de leurs propriétés radiatives et de leurs trajets et temps de résidence dans l'atmosphère permettra de quantifier l'impact climatique des poussières minérales. Les techniques météorologiques satellitaires actuelles (e.g. Total Ozone Mapping Spectrometer) permettent de tracer les trajectoires atmosphériques à partir des régions sources de façon précise (Chiapello et al., 1999), la modélisation des propriétés radiatives en fonction de la minéralogie des poussières fait de grands progrès (e.g. Sokolik et Toon, 1999; Claquin et al., 1999) et on connaît les propriétés des sols qui favorisent l'émission de poussières atmosphériques. Cependant il manque un maillon clé, indispensable à l'intégration de ces connaissances dans un modèle climatique complet : un traceur qui permette de relier les poussières dans l'atmosphère à un sol donné. L'approche suivie dans cette thèse est basée sur les travaux de l'équipe du Professeur Clayton dans les années 70 (e.g. Clayton et al., 1972) qui ont montré comment la composition isotopique de l'oxygène des grains de quartz des aérosols pouvait être un marqueur de leur origine. En effet, les isotopes de l'oxygène sont des traceurs des conditions de formation des grains de quartz et permettent de relier ces grains au contexte géologique de leur cristallisation. Ainsi les mesures de la littérature réalisées en bulk sur les quartz de 1 à 10 μm extraits des aérosols et des sédiments éoliens montrent une signature caractéristique d'un mélange de roches sources différentes. Par ailleurs le quartz étant un minéral abondant des poussières désertiques dont la composition isotopique n'est pas altérée par les processus de surface (Clayton et al., 1978), sa composition isotopique en oxygène est un traceur fiable qui peut être utilisé dans tous

les échantillons de poussières minérales. L'analyse isotopique grain par grain réalisée ici permet de s'affranchir du mélange inhérent aux mesures bulk afin de déterminer les proportions des différentes familles de roches sources ayant contribué à l'aérosol. La comparaison de cette distribution isotopique avec celles mesurées dans les quartz de fraction granulométrique équivalente dans les fractions érodables par le vent des sols de régions sources potentielles permet alors de retrouver la région source dont la contribution est prépondérante. Dans cette étude, réalisée en collaboration avec l'Institut de Physique de l'Atmosphère de l'université de Mayence, nous nous sommes intéressés aux poussières Sahariennes qui traversent l'Océan Atlantique chaque année au printemps et en été et aux régions sources potentielles du Sahara occidental puisque le Sahara est un des contributeurs majeurs aux poussières atmosphériques (0.3 à 0.7 Gt/ an, Schütz et al., 1981; Marticorena et Bergametti, 1996).

La compréhension de la formation et de l'évolution du système solaire peut être abordée de deux points de vue complémentaires : l'étude des matériaux nouveaux formés dans le système solaire à ses premières heures et l'étude des matériaux anciens préservés et/ou modifiés lors de l'évolution du système solaire. Les météorites sont des témoins des roches formées dans la nébuleuse protosolaire qui permettent de reconstituer l'histoire des planétésimaux à l'origine de la formation des planètes et des astéroïdes dans les régions internes du système solaire. Cependant les régions externes du système solaire sont encore très mal connues. Si l'on sait que les comètes sont probablement les objets les plus primordiaux du système solaire et ont la plus forte probabilité d'avoir préservé de la matière interstellaire antérieure à la naissance du système solaire, cette connaissance est limitée par l'absence d'échantillons disponibles pour l'analyse en laboratoire. Les seuls candidats au titre d'échantillons cométaires disponibles à la surface de la Terre se trouvent parmi les poussières interplanétaires (ou IDPs, interplanetary dust particles) collectées dans la stratosphère par la NASA depuis la fin des années 70 (Brownlee, 1985). Les études pétrographiques et géochimiques de ces poussières ont montré que les deux origines, astéroïdales et cométaires, peuvent être proposées mais de façon non univoque. Ces micro-échantillons de matière extraterrestre (5 à 50 μm) représentent une population à part entière d'objets du système solaire. En effet, si certaines présentent des similitudes avec les météorites les plus « primitives », une grande partie d'entre elles n'ont aucun équivalent connu. L'abondance de volatils et de matière carbonée qu'elles présentent en font les échantillons les plus primordiaux du système solaire disponibles en laboratoire. L'étude des isotopes de l'hydrogène réalisée par le groupe de l'université de Saint-Louis (e.g. McKeegan et al., 1985; Messenger, 2000) a montré que certaines particules présentent des rapports D/H 10 à 20 fois supérieurs au rapport terrestre. Ces rapports très élevés sont distribués de façon hétérogène à l'échelle micro-métrique dans les particules et sont attribués à des reliques de matière organique interstellaire, héritées du nuage moléculaire qui a donné naissance au système solaire. L'identification de ces phases présolaires est nécessaire à la mise en évidence de composantes cométaires dans ces poussières. La connaissance de ces phases et leurs relations avec les autres objets du système

solaire doit permettre d'apporter de nouvelles informations sur les processus ayant pris place dans la nébuleuse protosolaire. Afin d'identifier ces phases porteuses d'excès de deutérium une cartographie isotopique de l'hydrogène est associée à une cartographie élémentaire de 5 particules de poussières interplanétaires. Cette cartographie faite avec une résolution de 1.5 à 2 μm a permis de mettre en évidence des liens entre les poussières interplanétaires, les comètes et certaines météorites.

Cette thèse est structurée autour de ces trois thématiques. Tout d'abord, une première partie est centrée sur le développement analytique nécessaire à la réalisation des objectifs scientifiques de la thèse. L'étude des poussières sahariennes et le traçage de leurs sources géologiques fait l'objet d'un second chapitre tandis que l'étude de la matière organique interstellaire préservée dans les poussières interplanétaires clôt ce mémoire. Chacune des parties a fait l'objet d'un manuscript soumis pour publication. Les chapitres de ce mémoire s'articulent autour de ces manuscripts : après une introduction qui présente l'ensemble des connaissances actuelles sur le sujet nécessaires pour replacer l'étude dans son contexte, l'essentiel des travaux réalisés dans cette thèse sont présentés dans chaque manuscript avant de conclure sur les perspectives ouvertes dans chacun des domaines abordé.

Les résultats de ces études ouvrent de nouveaux champs de recherche dans des domaines très variés :

(1) en climatologie actuelle avec l'identification et la quantification des sources de poussières minérales dans l'atmosphère.

(2) en paléoclimatologie puisque l'on dispose maintenant d'un traceur de l'origine géologique des sédiments transportés sur des longues distances.

(3) en planétologie avec l'étude des comètes voire des processus planétaires de surface lorsque des échantillons seront disponibles en laboratoire même en très faible quantité.

(4) en exobiologie avec l'étude de la matière organique interstellaire dans les échantillons extraterrestres.

CHAPITRE UN

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE MESURE ISOTOPIQUE PAR IMAGERIE IONIQUE.

IMAGERIE ISOTOPIQUE QUANTITATIVE À L'ÉCHELLE DU MICROMÈTRE

1. PRINCIPES DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR ÉMISSION D'IONS SECONDAIRES (SIMS)
2. IMAGERIE QUANTITATIVE DES ISOTOPES STABLES À L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE PAR SONDE IONIQUE (*Article soumis à Geostandards Newsletter*)
3. CONCLUSIONS

CHAPITRE UN

DÉVELOPPEMENT D'UNE MÉTHODE DE MESURE ISOTOPIQUE PAR IMAGERIE IONIQUE.

IMAGERIE ISOTOPIQUE QUANTITATIVE À L'ÉCHELLE DU MICROMÈTRE

1. PRINCIPES DE LA SPECTROMÉTRIE DE MASSE PAR ÉMISSION D'IONS SECONDAIRES (SIMS)

1.1. Introduction et historique

L'apparition et le développement de la spectrométrie de masse par émission ionique secondaire est liée à la demande de l'industrie électronique, particulièrement dans le domaine des semi-conducteurs, de réaliser des microanalyses d'éléments dopants (Ga, Ge, B par exemple) afin de connaître leur répartition dans les composants électroniques à l'échelle du micromètre et leur implantation à l'échelle nanométrique. A cet effet le professeur Slodzian a développé dans les années 60 un microscope ionique permettant d'imager des répartitions élémentaires et isotopiques dans un solide avec une résolution de l'ordre du micromètre sur une surface de plusieurs centaines de micromètres carrés (Slodzian, 1963). Ce microscope ionique combine un spectromètre de masse à double focalisation (Nier et al., 1949) et une optique électronique permettant de reconstruire l'image de l'échantillon dans la machine.

Les potentialités de ce type d'appareillage (également appelé sonde ionique ou microsonde ionique) en sciences de la Terre et de l'univers sont apparues dès le début des années 70. Ses capacités d'analyses in-situ de concentrations d'éléments traces et de rapports isotopiques se sont révélées précieuses pour les datations U/Pb des échantillons lunaires ramenés par les missions Apollo (e.g. Andersen et Hinthorne, 1972, 1973a) puis pour la recherche d'anomalies de ^{26}Al dans les météorites (e.g. Lorin et al., 1977, Hutcheon et al., 1977; Shimizu et al., 1978). Par ailleurs les premières applications à l'étude des échantillons géologiques terrestres concernaient l'étude de la diffusion dans les silicates (e.g. Gilotti et al., 1978) et la géochimie des roches mantelliques (e.g. Shimizu, 1978; Shimizu et Allègre, 1978). Cependant l'essor des sondes ioniques comme instruments d'analyses en géochimie a véritablement eu lieu après la mise en service des sondes ioniques de seconde génération Caméca IMS 3F, ainsi nommées du fait de la présence d'un troisième plan focal (Lepareur, 1980). Les nombreuses applications géochimiques de l'analyse par sonde ionique ont été détaillées dans plusieurs articles de revue (e.g. Shimizu et Hart, 1982a; Reed, 1989; Zinner, 1989; Hinton, 1995; Ireland, 1995) et ne seront donc pas abordées ici. Il suffit de mentionner que de nombreux éléments et rapports isotopiques ont pu

être mesurés sur toute la gamme de masse de la classification périodique (entre autres H, Li, B, C, N, O, Mg, Si, S, Ca, Ti, Sr, Hf, Pb). La contribution du CRPG à ces développements est significative (Deloule et al., 1992), en particulier pour la mesure des isotopes du soufre (Deloule et al., 1986; Chaussidon et al., 1987), de l'hydrogène (Deloule et al., 1991), du bore (Chaussidon et Albarède, 1992; Chaussidon et al., 1997) et du strontium (Deloule, 2000).

Malgré tous ces développements, l'utilisateur majeur du SIMS reste l'industrie de la micro-électronique. En effet, les avancées constantes de la géochimie demandent des précisions sans cesse plus élevées sur la mesure des rapports isotopiques. Or les très faibles volumes de matière analysés par les sondes ioniques font à la fois leur force et leur faiblesse. Elles permettent d'atteindre une échelle inaccessible aux autres spectromètres de masse puisque chaque analyse ne nécessite que quelques picogrammes d'échantillon, soit plusieurs ordres de grandeur de moins que les autres spectromètres de masse. Les volumes analysés sont souvent de l'ordre de 10 μm de diamètre sur quelques dizaines de nanomètres de profondeur. Le corollaire de ces petits volumes est que la précision reste moins bonne d'un à deux ordres de grandeur que celle d'autres types de spectromètres de masse. Afin de dépasser cette limitation, la société Cameca, déjà concepteur de l'IMS 3F et de ses versions plus récentes, a mis en chantier dans les années 90 une nouvelle génération de sonde ionique spécialement dédiée aux sciences de la Terre. La sonde ionique IMS 1270 est une sonde ionique à haute sensibilité, construite pour atteindre les hautes résolutions de masse nécessaires à la mesure des isotopes du plomb en géochronologie. D'ores et déjà, elle a permis de développer la datation U-Pb sur zircons en routine (Harrison et al., 1995; Whitehouse et al., 1999; Deloule et al., 2000). Son application à la mesure des isotopes stables a permis de gagner presque un ordre de grandeur de précision pour la mesure des isotopes de l'oxygène (Mahon et al., 1998; Rollion-Bard et al., 2000). Récemment une résolution de masse de 18000 a pu être atteinte pour la mesure des isotopes du Sr (Deloule, 2000). C'est pourquoi il a été décidé de combiner la haute transmission de la sonde IMS 1270 du CRPG avec les capacités d'imagerie inhérentes aux sondes ioniques, afin de développer une imagerie quantitative permettant de réaliser des cartographies isotopiques avec une précision permettant de distinguer les variations isotopiques dans les roches terrestres. L'une des applications majeures de ce type d'étude est de rendre possible les mesures isotopiques in-situ dans des microparticules. Avant d'aborder dans la partie suivante le détail de la mise au point de la méthode, cette partie va se focaliser sur la description des principes fondamentaux de la sonde ionique dont la compréhension a des implications sur le développement de l'imagerie et les mesures réalisées au cours de cette thèse.

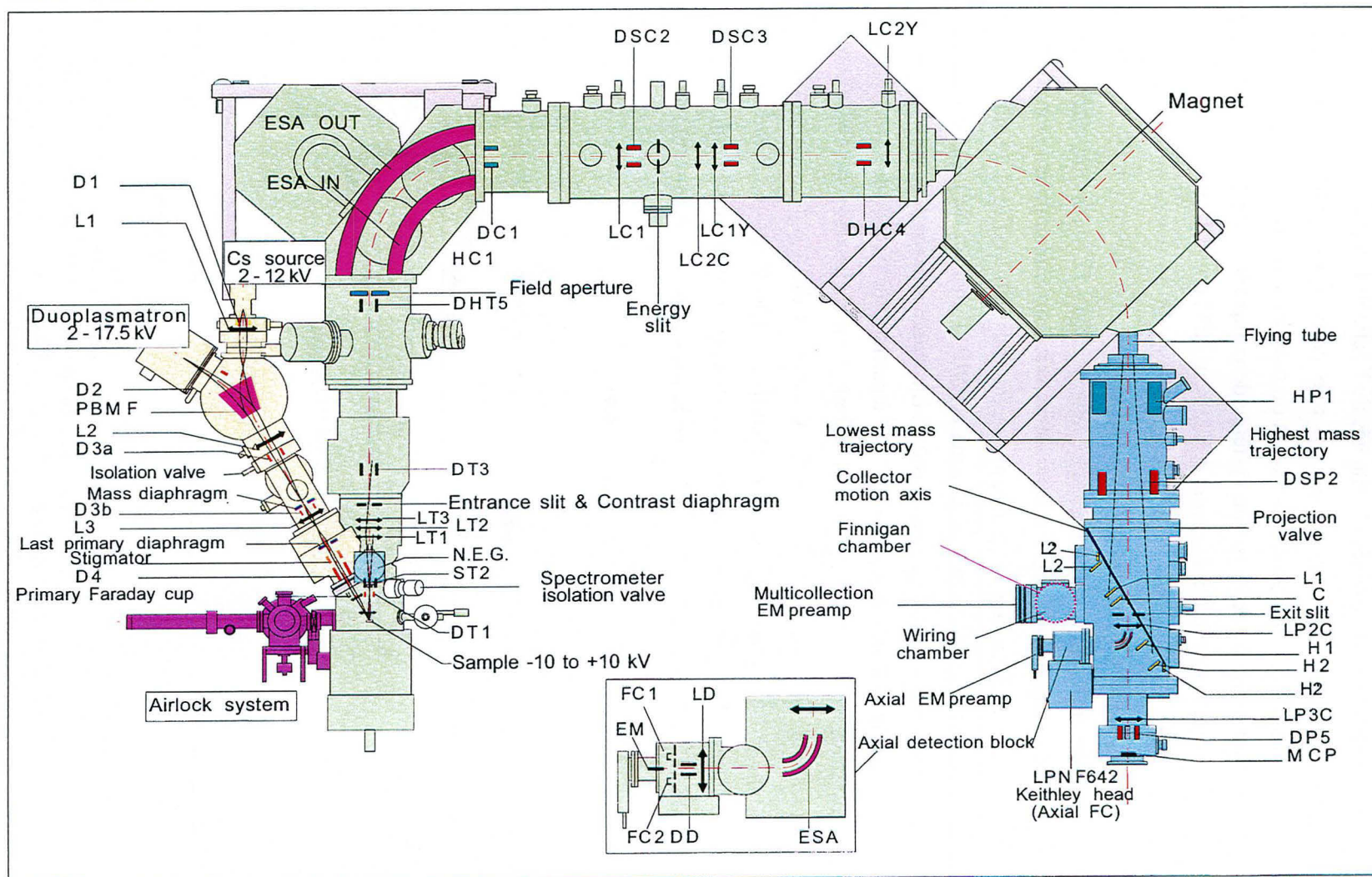
1.2. Principe et description de la sonde ionique Cameca IMS 1270

Les sondes ioniques sont des instruments d'analyse de surface qui permettent d'analyser les premières couches atomiques d'un échantillon. Leur principe de fonctionnement est basé sur



IMS 1270 the ion microprobe for geology

Figure 1.1 Schéma de la sonde ionique CAMECA IMS 1270 (document CAMECA)
Picture of the CAMECA IMS 1270 ion microprobe



l'émission d'atomes ionisés et arrachés de l'échantillon par suite du bombardement de la zone de mesure par un faisceau d'ions. Les ions émis de l'échantillon sont triés en énergie par un secteur électrostatique puis en fonction du rapport masse/charge (m/Z) par un secteur magnétique avant d'être détectés par un système de comptage composé de cages de Faraday (FC pour Faraday cup) et de multiplicateurs d'électrons (EM pour electron multiplier). C'est la combinaison de trois focalisations, en image, en énergie et en masse qui confère aux sondes ioniques leurs capacités d'imagerie et d'analyse ionique. La figure 1.1 est un schéma synthétique sur lequel les différentes composantes de la sonde IMS 1270 sont reportées.

Il existe deux sources d'ions primaires disponibles pour les mesures. Tout d'abord une source d'ions primaires oxygène appelée duoplasmatron (Fig. 1.1) qui fournit un faisceau d'ions O^- , O_2^- ou O_2^+ en créant un plasma à partir d'un flux de O_2 . Le duoplasmatron peut aussi fonctionner avec un faisceau d'ions Ar^+ . La source utilisée dans cette étude est une source d'ions césium (Fig. 1.2) qui fournit des ions Cs^+ à partir d'une pastille de chromate de césium ($Cs_2Cr_2O_7$) (Slodzian et al., 1991). Cette pastille est placée dans un réservoir chauffé par un filament ce qui permet la sublimation du gaz Cs . Le Cs gazeux diffuse dans un capillaire jusqu'à l'ioniseur composé d'une plaque de tungstène chauffée à $1100^\circ C$ par un second filament. Il est alors ionisé en surface du tungstène chaud puis est extrait et envoyé dans la colonne primaire par une électrode d'extraction. Il existe en principe la possibilité d'ajouter une source à métal liquide (gal-

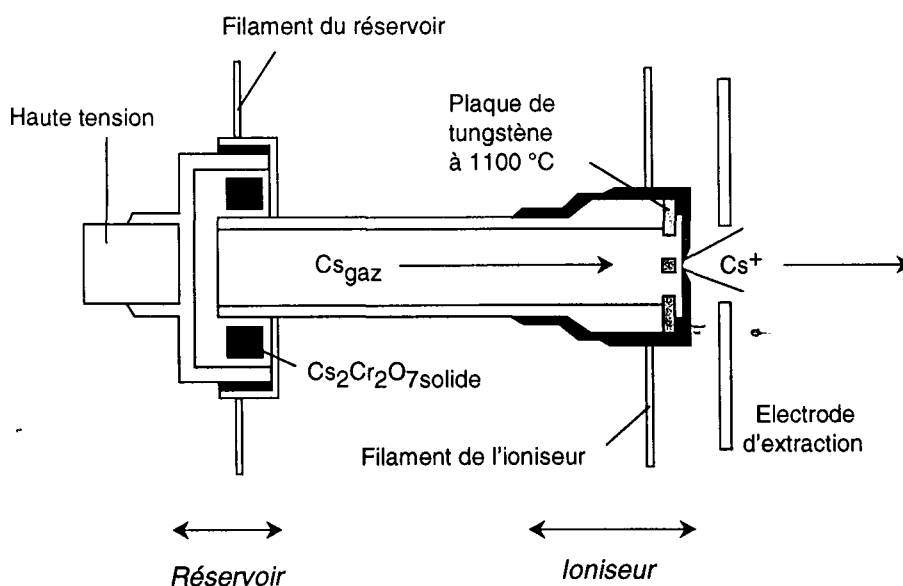


Figure 1.2 Source césium (document CAMECA). Le réservoir de césium est sous la forme d'une pastille de chromate de césium solide. Lorsque le réservoir est chauffé le Cs se sublime. Le Cs gazeux s'ionise alors au contact d'une plaque de tungstène chauffée à $1100^\circ C$. Les ions Cs^+ sont ensuite accélérés et envoyés dans la colonne primaire.

Cesium source. The cesium reservoir is made of solid cesium chromate. Once the reservoir is heated, the Cs sublimates. In contact with a tungsten plate heated at $1100^\circ C$, the Cs gas is ionized in Cs^+ . Cs^+ ions are then accelerated in the primary column.

lium ou indium) mais ce type de source n'est pas présent sur la sonde 1270 du CRPG.

Les ions primaires extraits des sources sont ensuite envoyés dans la colonne optique primaire par un aimant primaire (PBMF pour primary beam mass filter, Fig. 1.1). Le PBMF permet également d'éliminer les ions formés par l'ionisation du métal des parois. L'optique de la colonne primaire (Fig. 1.1) sert à focaliser le faisceau d'ions primaire sur l'échantillon et à régler son intensité. Elle est constituée principalement de 3 lentilles (L2 à L4) qui servent à régler respectivement l'intensité, la taille et la focalisation du faisceau primaire. Une lentille (L1) placée à la sortie de la source césium permet de régler la taille initiale du faisceau de césium. La densité d'ions à l'intérieur du faisceau suit une distribution gaussienne. L'utilisation d'un diaphragme primaire permet également, en défocalisant le faisceau sur ce diaphragme, de construire des faisceaux appelés «sondes Kolher» dont la section est l'image du diaphragme et dont la densité ionique a une distribution homogène.

Un canon à électrons à incidence normale (NEG pour normal incidence electron gun) (Fig. 1.3) peut être utilisé pour compenser les charges de surface liées à l'utilisation de la source

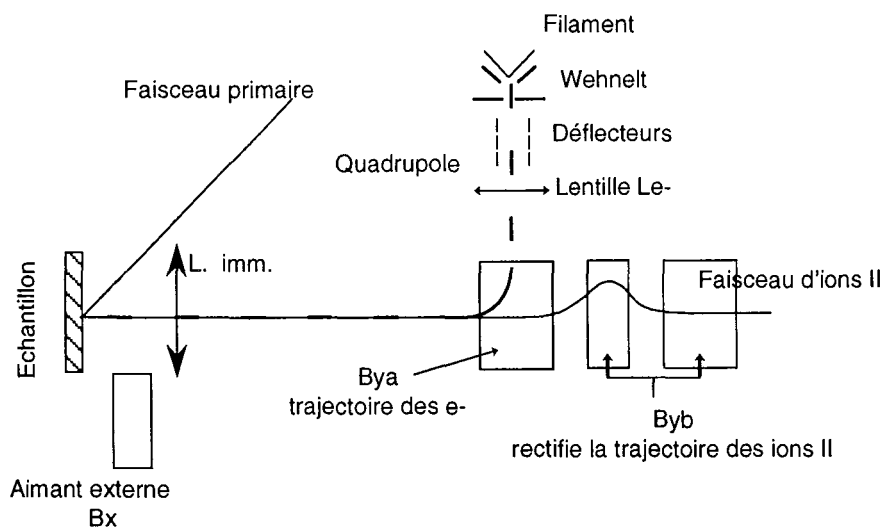


Figure 1.3 Canon à électrons à incidence normale (document CAMECA). Les électrons sont arrachés à un filament sous l'action d'une haute tension appliquée par une plaque appelée Wehnelt. Ils sont ensuite focalisés par un système optique comprenant lentille électrostatique, déflecteurs et quadropole. Ils sont ensuite déviés en direction de l'échantillon par un champ magnétique (bobine Bya). Comme les ions secondaires empruntent la même trajectoire que les électrons (trajectoire normale à l'échantillon) en sens inverse, la déviation de trajectoire induite par Bya sur les ions secondaires est corrigée par une bobine double Byb. Un aimant externe Bx permet d'ajuster la position du faisceau d'électrons sur l'échantillon.

Normal incidence Electron Gun. Electrons are extracted from a filament using a plate called Wehnelt which is placed at a high voltage. They are focussed by an optical system made of an electrostatic lens, deflectors and a quadropole. They are deviated in direction of the sample surface by a magnetic field (coil Bya). Since secondary ions have the same trajectory as the electrons (normal incidence relative to the sample) but on the reverse sense, the shift in the path of the secondary ions is corrected by a double coil Byb. A magnet Bx allows to adjust the position of the electron beam on the sample.

césium sur des échantillons isolants (e. g. silicates, organique). L'implantation d'ions Cs^+ dans ce type d'échantillon et une émission accrue d'électrons créent, en surface de l'échantillon, une accumulation de charges positives qui dévient le faisceau. Les électrons émis par le canon n'atteignent pas l'échantillon mais forment un nuage au dessus de la surface, ce qui permet une autocompensation des charges en surface de l'échantillon lorsqu'elles apparaissent (Fig. 1.4).

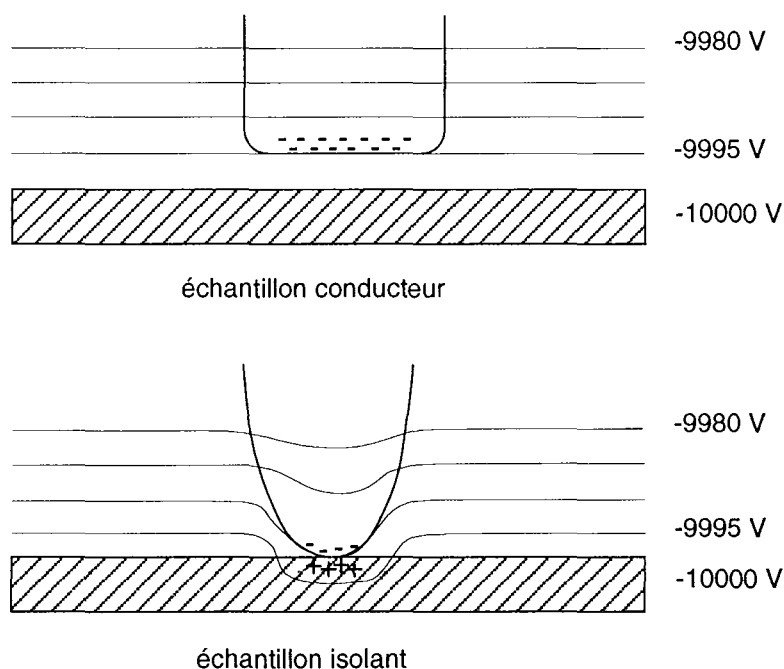


Figure 1.4 Autocompensation des charges à la surface d'échantillons isolants (document CAMECA). Le faisceau d'électrons a une tension réglée pour que les électrons forment un nuage au dessus d'un échantillon conducteur. Lorsque une charge apparaît en surface de l'échantillon, les électrons sont attirés sur l'échantillon par la différence de potentiel créée par la charge et viennent de ce fait compenser celle-ci.

Self-compensation of charges at the surface of insulating samples. The voltage of the electron beam is set to obtain a cloud of electrons above a conducting sample. When a charge appears at the sample's surface, electrons are attracted to the sample by the charge resulting voltage and thus compensate this latter.

Le canon est placé au delà de l'échantillon (Fig. 1.1) et un système de bobines (Fig. 1.3) permet aux électrons d'emprunter le même trajet que les ions secondaires en sens inverse.

L'échantillon est introduit par un sas dans la chambre de l'échantillon (Fig. 1.1). Sa surface doit être une plane, normale à l'axe optique de la machine afin d'optimiser l'extraction des ions secondaires, et conductrice (métallisée à l'or le plus souvent) afin de minimiser les effets de charge. Le processus de formation des ions secondaires est abordé dans le paragraphe 1.3. L'extraction est réalisée par une différence de potentiel (± 10 keV dans nos analyses) appliquée entre la surface de l'échantillon et une électrode d'extraction associée à la lentille à immersion (Imm). Cette électrode est placée à la masse. Les ions négatifs (e. g. H^- , C^- , O^- , Si^-) sont extraits avec

une tension secondaire négative et les ions positifs (e. g. B^+ , Al^+ , Pb^+) sont extraits avec une tension secondaire positive.

Les ions secondaires sont focalisés sur l'entrée du spectromètre de masse par un système de lentilles appelées optique de transfert (Fig. 1.1). Les lentilles de transfert permettent à la sonde ionique de fonctionner en microscope ionique. C'est dans cette section que les ions sont refocalisés de façon à préserver l'image de l'échantillon (voir paragraphe 1.4.1.). Un diaphragme de champ permet de limiter la zone analysée.

Les ions secondaires entrent ensuite dans le spectromètre de masse. La sélection des ions qui entrent dans le spectromètre de masse se fait par un diaphragme de contraste et une fente d'entrée (Fig. 1.1). Le spectromètre est constitué d'un secteur électrostatique (ESA pour electrostatic sector analyser) et d'un secteur magnétique (Fig. 1.1). Le secteur électrostatique permet la focalisation en énergie et un tri énergétique des ions à l'aide de la fente en énergie. Le principe du filtrage en énergie est abordé paragraphe 1.4.2. Le secteur magnétique (Fig. 1.1) est constitué d'un aimant dont le rayon conditionne le pouvoir séparateur en masse de la machine. Le rayon de l'aimant de la sonde IMS 1270 est de 585 mm soit 5 fois plus que les sondes précédentes de Caméca (117 mm pour les sondes 3F, 4F, 5F et 6F) ce qui lui confère une résolution de masse en théorie supérieure à 20000. A la sortie de l'aimant les ions sont focalisés en masse et les ions à analyser sont sélectionnés par une fente de sortie. Le principe de la résolution de masse est détaillé dans le paragraphe 1.4.3. C'est le rayon de l'aimant qui conditionne la géométrie et la taille de la machine.

Entre le secteur électrostatique et le secteur magnétique se trouve une partie de l'optique secondaire spécifique aux sondes 1270 : l'optique de couplage (Fig. 1.1). Ce système optique permet de compenser la défocalisation du faisceau secondaire due à la grande distance entre le secteur électrostatique et l'aimant. La transmission est ainsi optimisée pour limiter la perte de signal associée aux hautes résolutions de masse, ce qui permet d'atteindre des précisions meilleures et/ou des résolutions de masse plus élevées. Ce système fonctionne en deux modes : un mode classique avec un faisceau d'ions de section circulaire, et un mode rectangulaire utilisé en haute résolution de masse dans lequel le faisceau est déformé pour faire passer l'ensemble des ions dans la fente de sortie. N'ayant pas été utilisé dans cette étude, il n'est pas décrit plus en détail.

Les ions sont ensuite collectés par un système de détection (Fig. 1.1 et décrit avec plus de détails au paragraphe 1.5.) constitué de plusieurs cages de Faraday (FC) et multiplicateurs d'électrons (EM). L'IMS 1270 présente cette troisième spécificité (avec l'optique de couplage et l'aimant de large rayon) de posséder deux systèmes de détection. Le premier est un système de monocollection classique, où les ions sont comptés sur un détecteur à la fois. Il est constitué de deux cages de Faraday et d'un multiplicateur d'électrons, utilisés en fonction de la dynamique désirée. Les ions secondaires peuvent aussi être analysés en multicollection. Un rail comportant 7 détecteurs, 2 cages de Faraday fixes et 5 détecteurs mobiles (EMs ou FCs), permet de mesurer simultanément plusieurs masses voisines comme par exemple ^{16}O et ^{18}O . Le dernier détecteur disponible sur la sonde 1270 est un écran fluorescent à microcanaux (MCP pour micro-channel

plate) permettant d'avoir une image du faisceau. Les micro-canaux permettent la conversion des ions incidents en électrons qui vont ensuite donner l'image du faisceau sur l'écran fluorescent. Cette image est essentiellement utilisée pour les réglages de la sonde, la carte d'acquisition d'images utilisant le MCP ayant été supprimée au CRPG pour permettre l'adjonction d'un moniteur supplémentaire.

Après cette rapide description de la machine, les différents principes physiques mis en jeu vont maintenant être abordés avec un peu plus de détails.

1.3. L'émission ionique secondaire lors de la pulvérisation

Ce paragraphe n'a pas pour vocation de décrire en détail les processus extrêmement complexes et encore mal compris qui ont lieu lors de la formation des ions secondaires, mais d'en synthétiser brièvement les grandes lignes. Y seront également abordées les conséquences observables de ces processus pour la mise au point des procédures d'analyses.

1.3.1. Distribution en énergie des ions secondaires

Lors du bombardement de l'échantillon par le faisceau primaire différents types de particules sont émises (e.g. Blanchard, 1988) : (1) des atomes neutres arrachés à l'échantillon, (2) des ions secondaires également issus de l'échantillon, (3) des photons et (4) des ions primaires rétrodiffusés. La majeure partie de l'émission est constituée d'atomes neutres, les ions secondaires ne représentant qu'aux alentours de 1% des particules émises (e. g. Hinton, 1995). La distribution en énergie des ions secondaires est utilisée pour contraindre les processus d'ionisation. En effet l'énergie totale des ions secondaires est liée à la tension d'accélération appliquée à l'échantillon d'une part et à l'énergie cinétique acquise lors des chocs causés par le bombardement d'autre part. La figure 1.5 montre un exemple de distribution en énergie. Les distributions en énergie des ions monoatomiques présentent un pic d'intensité pour de faibles énergie (0 - 10 eV) suivie d'une queue qui peut s'étendre jusqu'à plusieurs keV (Metson et al., 1984). Ce pic d'intensité à de faibles énergies d'extractions indique que le processus d'émission des ions est un processus de surface et que les collisions avec les ions primaires de haute énergie (10 keV, valeur de la tension d'accélération primaire) ne sont pas directement responsables de l'émission ionique secondaire. Les ions moléculaires présentent une distribution en énergie légèrement différente des ions monoatomiques : le maximum d'intensité est décalé vers des plus basses énergies et ils ne présentent pas de queue aux hautes énergies. Cette caractéristique est utilisée pour éliminer les interférences dues aux ions moléculaires lorsque la résolution de masse ne permet pas de le faire, il s'agit de la technique du filtrage en énergie décrite en 1.4.2. d'après Shimizu et al., 1978.

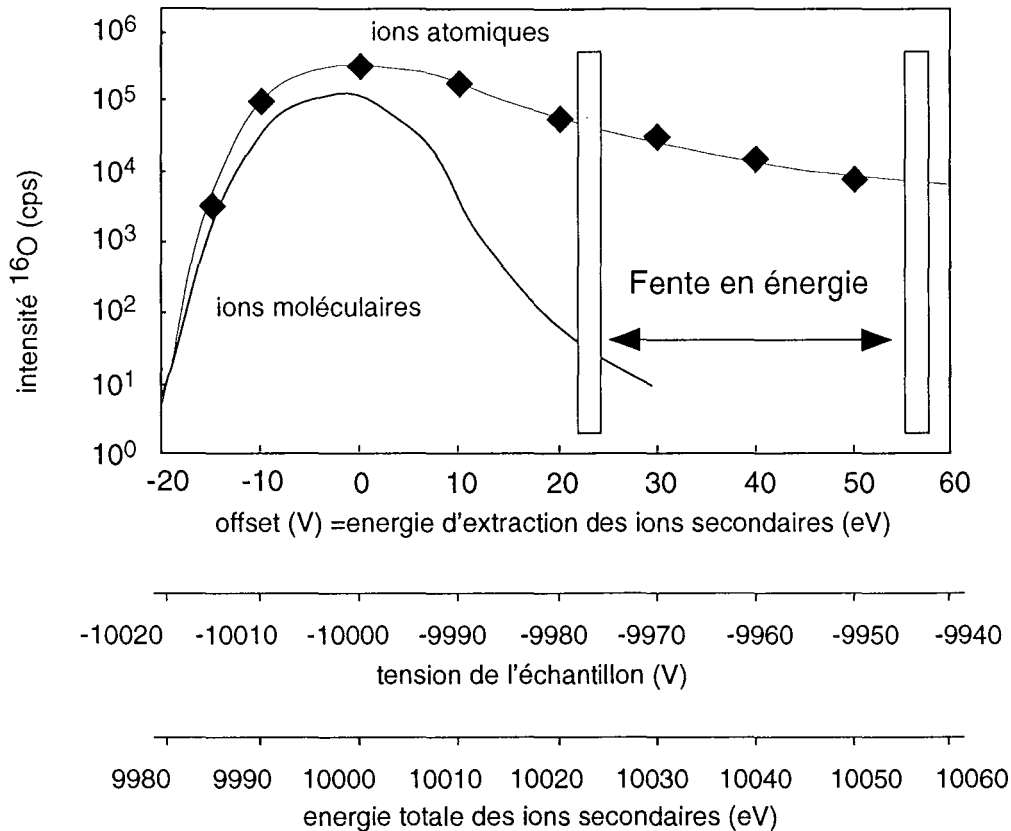


Figure 1.5 Distribution en énergie des ions secondaires $^{16}\text{O}^-$ et principe du filtrage en énergie. Les ions issus de plus grandes profondeurs dans l'échantillon ont une énergie d'extraction plus élevée. L'intensité ionique décroît avec cette énergie mais sa distribution montre néanmoins une queue importante pour les ions monoatomiques. En sélectionnant une gamme d'énergie à l'aide de la fente en énergie, les ions ayant une distribution en énergie plus étroite comme les ions polyatomiques, sont éliminés.

Energy distribution of $^{16}\text{O}^-$ secondary ions and principle of energy filtering. Ions coming from larger depths in the sample have a higher extraction energy. The ion intensity decreases as a function of this energy but its distribution still shows a tail for monoatomic ions. When selecting a range of secondary ion energies using the energy slit, ions such as polyatomic ions with a narrower energy distribution are eliminated.

1.3.2. Discrimination de masse instrumentale

En plus des rendements ioniques variables selon les différents éléments du fait d'un processus complexe et de la faible proportion d'atomes ionisés, l'émission ionique secondaire est associée à un fractionnement isotopique qui permet également de documenter le processus physique. Ce fractionnement est donné en référence à la composition réelle de l'échantillon comme étant le rapport des compositions mesurée et réelle (eq. 1). En utilisant la notation delta (eq. 2) il s'exprime alors sous la forme d'une différence (eq. 3). Il dépend de la masse et obéit à la loi de discrimination de masse (eq. 4).

$$\alpha_{inst} = \frac{\left({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \right)_{mes}}{\left({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O} \right)_{réel}} \quad (\text{eq. 1})$$

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{mes}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{smow}} - 1 \right) \times 1000 \quad (\text{eq. 2})$$

avec ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{SMOW}} = 2.0052 \times 10^{-3}$

en notation delta $\Delta^{18}\text{O}_{inst} = \delta^{18}\text{O}_{mes} - \delta^{18}\text{O}_{réel} \quad (\text{eq. 3})$

qui s'exprime aussi $\Delta^{18}\text{O}_{inst} = 1000 \times \ln \alpha_{inst} \quad (\text{eq. 3bis})$

$${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{mes} = \left({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{réel} \right) \cdot \left(1 + \frac{(18-16)\delta}{1000} \right) \quad (\text{eq. 4})$$

δ étant la discrimination de masse

Slodzian et al. (1980) et Shimizu et Hart (1982b) ont montré qu'il existe une systématique dans le fractionnement isotopique : les isotopes légers d'un élément sont ionisés préférentiellement aux isotopes lourds, ce qui conduit à un fractionnement instrumental négatif en notation delta. Le fractionnement instrumental varie en fonction inverse du rendement ionique (Slodzian et al., 1980). D'autre part il dépend de l'énergie des ions mesurés. La distribution du fractionnement en fonction de l'énergie montre un maximum qui tend à se déplacer vers les hautes énergies lorsque la masse des ions augmente (Shimizu et Hart, 1982b). Par ailleurs il a été montré que le fractionnement varie à l'intérieur du faisceau, les ions lourds étant préférentiellement à l'intérieur du faisceau (Shimizu et Hart, 1982b; Deloule et al., 1992).

1.3.3. Pulvérisation et émission des ions secondaires

Ces observations ont conduit les théoriciens à proposer un certain nombre de modèles pour décrire les processus d'ionisation secondaire. Williams (1979) propose une revue critique des différents modèles évoqués pour rendre compte de ces processus. Cette revue est basée sur les processus électroniques physiquement probables et sur les observations réalisées à l'époque. Elle ne prend pas en compte les observations isotopiques publiées peu de temps après. Il est globalement admis que le processus peut être divisé en deux étapes distinctes : (1) la pulvérisation proprement dite et (2) l'ionisation.

Lors de la pulvérisation, les ions primaires sont responsables de collisions en cascades dans les premières couches atomiques de l'échantillon (Fig. 1.6). Les atomes mis en jeu dans la collision en cascade ont plusieurs comportements : ils peuvent (1) subir un phénomène de recul à l'intérieur de l'échantillon, (2) choquer un atome voisin, (3) être éjectés de l'échantillon. Un grand nombre de collisions avant l'éjection d'un atome et des collisions inélastiques expliquent

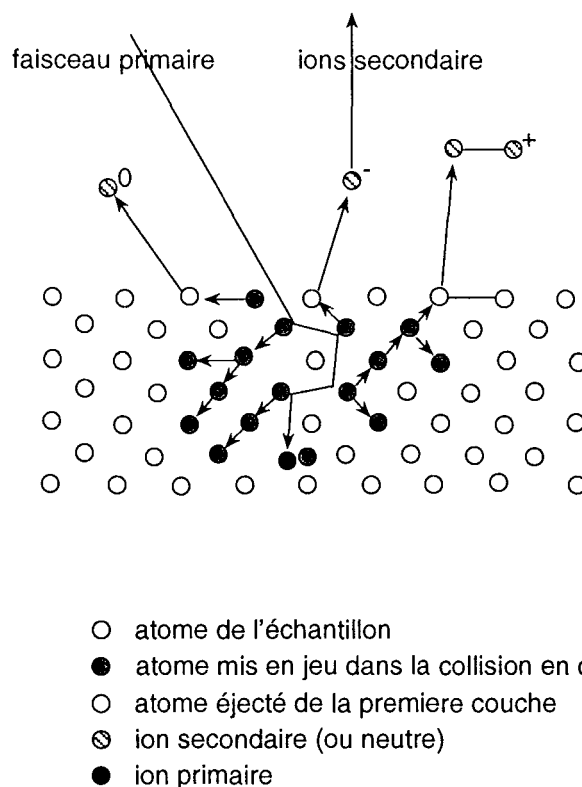


Figure 1.6 Collision en cascade et pulvérisation de l'échantillon (Hinton 1995). Pour chaque ion primaire qui atteint l'échantillon, il se crée une cascade de collisions des atomes des premières couches atomiques. Ces collisions conduisent à l'éjection hors de l'échantillon et à l'ionisation des atomes de la première couche atomique qui constituent les ions secondaires.

Cascade collision and sputtering of the sample. Each primary ion impinging the sample create a cascade of collisions of the atoms from the first atomic layers. These collisions lead to the ejection out of the sample and to the ionization of atoms from the first layer which then constitute the secondary ions.

la dispersion importante de l'énergie apportée par les ions primaires. Ceci permet de rendre compte du pic d'intensité à de faibles énergies dans les spectres en énergie et implique que la quasi totalité des ions secondaires proviennent de la première couche atomique. L'analyse ionique est donc une analyse de surface. La profondeur affectée lors d'une collision en cascade est de l'ordre de quelques couches atomiques soit de l'ordre de $10 \text{ \AA}$. La durée d'une collision en cascade est de 10^{-12} à 10^{-14} s. L'intervalle de temps séparant l'impact de deux ions primaires (donné par la densité du faisceau primaire) étant de l'ordre de 10^{-10} s, on considère que la collision en cascade créée par un ion incident est terminée avant l'impact d'un deuxième ion et que le système revient à l'équilibre. Lors du bombardement, il y a implantation des ions primaires dans l'échantillon. Cela a des conséquences sur la seconde partie du processus.

L'ionisation secondaire est un phénomène qui dépend de la nature des ions concernés et de l'état de surface de l'échantillon. La formation d'ions positifs est en générale plus importante pour les éléments ayant les plus forts potentiels d'ionisation alors que les éléments ayant la plus

forte affinité électronique donnent surtout des ions négatifs. D'autre part la présence d'éléments électronégatifs au voisinage des atomes excités favorise la production d'ions positifs et la présence d'éléments électropositifs favorise la production d'ions négatifs. Ceci explique le choix des ions primaires utilisés pour le bombardement : l'implantation d' O^- dans l'échantillon donne des rendements d'ionisation positifs élevés alors que celle de Cs^+ donne des rendements d'ionisation négatifs élevés.

Différents modèles ont été utilisés pour décrire l'ionisation secondaire avec plus ou moins de succès. Etant fondés sur des observations dans des conditions particulières, aucun n'a de caractère prédictif satisfaisant. On citera pour mémoire le modèle d'Andersen et Hinthorne (1973b) qui assimile l'état de l'échantillon à un plasma dense lors du bombardement. Ce modèle a permis de prédire les rendements d'ionisation à un facteur 2 près mais l'état de plasma dense postulé n'est pas considéré comme physiquement réaliste. Le modèle qui présente le plus plausibilité à l'heure actuelle est le modèle de brisure de liaison décrit par l'équipe de Slodzian (e.g. Slodzian et al., 1980) puisqu'il rend compte qualitativement des fractionnements isotopiques. Dans ce modèle les isotopes légers sont préférentiellement ionisés car ils sont associés à des liaisons moins énergétiques que les isotopes lourds.

1.3.4. Implications pratiques

Pour l'ensemble de ces raisons, l'analyse isotopique ou élémentaire par sonde ionique ne permet pas de déterminer de façon absolue la composition d'un échantillon. Il est donc nécessaire pour faire des mesures de disposer de standards de composition connue, analysés dans des conditions identiques à l'échantillon. L'effet de la composition de l'échantillon sur les rapports mesurés (effet de matrice) est très variable et diffère selon l'élément à analyser. Certains éléments ne présentent pas d'effet de matrice comme le bore par exemple (Chaussidon et al., 1997) et un unique standard peut être utilisé pour différentes matrices. D'autres comme l'hydrogène montrent des effets de matrices obéissant à une systématique (Deloule et al., 1991) et si la composition de l'échantillon est connue, l'écart de composition avec le standard permet de calculer l'effet de matrice. Enfin certains éléments montrent des effets de matrice imprévisibles comme le lithium (Decitre, 2000) et seule l'utilisation de standards rigoureusement identiques aux échantillons (ou le plus proches possible) est requise. La composition chimique n'est pas le seul facteur pouvant créer des effets de matrices : la structure cristalline peut être responsable de discrimination : par exemple la calcite et l'aragonite ont des fractionnements instrumentaux différents pour l'oxygène et le carbone (Rollion-Bard, 2001). Il semblerait que l'orientation cristallographique puisse avoir une influence également (Saxton et al., 1995) mais cela n'a pas été confirmé ultérieurement.

L'utilisation de lentilles électrostatiques pour focaliser le faisceau d'ions secondaires permet d'appliquer des principes d'optique électronique pour développer l'analyse in-situ et faire de la sonde ionique un microscope ionique (Slodzian, 1963). Il existe deux types de plans focaux (Fig. 1.7) : des plans focaux images qui portent l'image de l'échantillon et des plans focaux

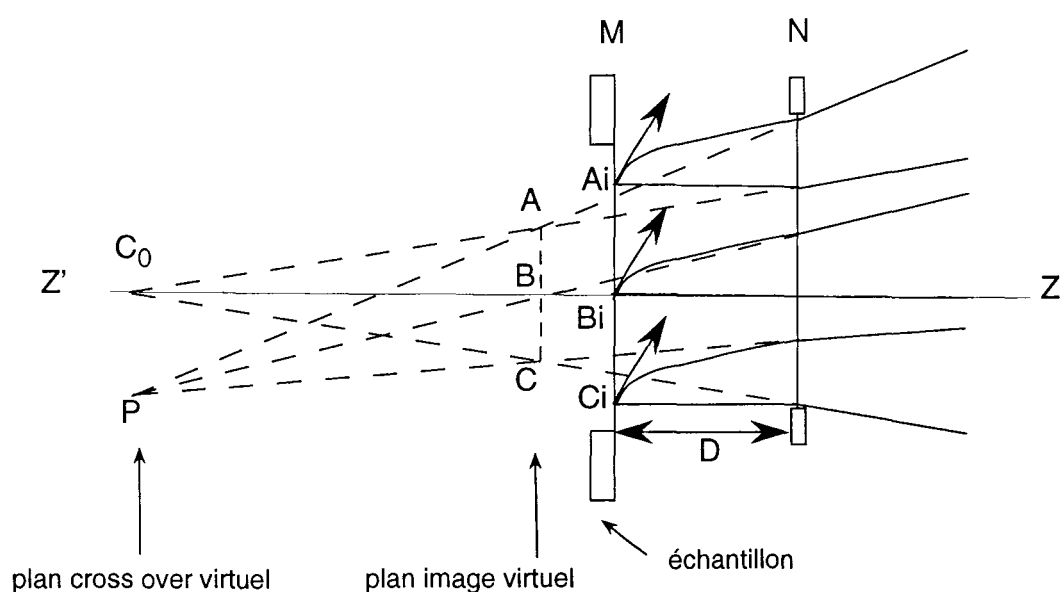


Image and cross over optical planes. The image plane is the plane where all ions coming from a single point of the sample are focussed. The cross-over plane is the plane where all ions coming from the sample with the same energy are focussed in a single point. The sample cross-over plane is a virtual plane. The energy dispersion in the cross-over plane is related to the angular dispersion via the initial speed of the ions.

37

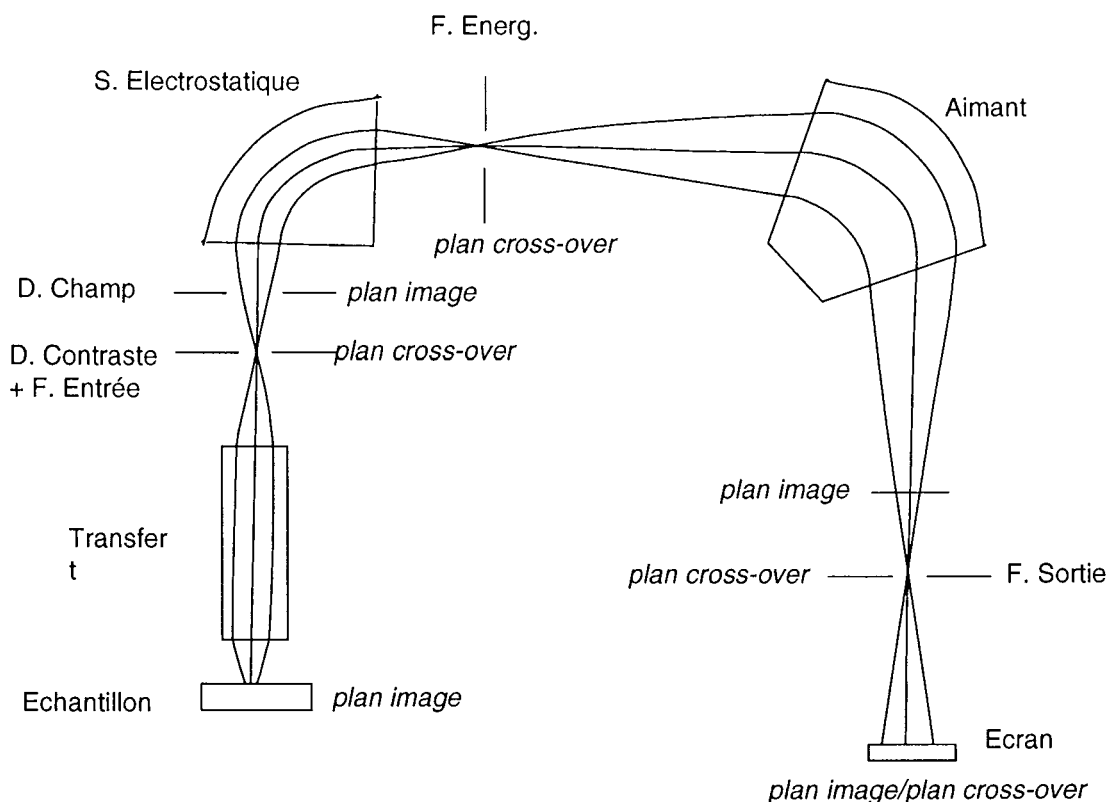


Figure 1.8 Répartition des plans image et des plans cross-over dans la sonde en mode circulaire. En mode rectangulaire il y a un plan de focalisation en énergie horizontale supplémentaire entre la fente en énergie et l'aimant. Selon les réglages de l'optique de projection un plan cross-over ou un plan image peuvent être projetés sur l'écran à microcanaux pour optimiser les réglages de la machine. Les autres détecteurs (non représentés) sont placés dans un plan image.

Image and cross-over planes along the ion probe in the circular mode. In the rectangular mode an additional horizontal focalisation plane in energy exists between the energy slit and the magnet. Depending on the projection optics settings, either a cross-over or an image plane can be visualized on the microchannel plate to optimize the settings of the ion probe. The other detectors (not shown here) are placed in an image plane.

l'écran à microcanaux sur lequel on peut projeter l'un ou l'autre selon les réglages de l'optique de projection.

L'optique de transfert (Fig. 1.9) est constituée de trois lentilles LT1, LT2 et LT3 dont le choix d'utilisation permet de déterminer le grandissement du cross-over et la transmission du spectromètre de masse. L'optique de transfert est basée sur l'invariant de Lagrange : le rapport des grandissements du cross-over (g) et de l'image (G) est constant. L'utilisation d'un petit cross-over permet l'admission d'un nombre plus élevé d'ions dans le spectromètre, mais les ions de l'extérieur du faisceau, qui ont une vitesse latérale plus élevée, sont alors pris en compte. Ces ions latéraux propagent des aberrations dans le plan image du fait d'une divergence angulaire plus grande. A contrario une meilleure focalisation de l'image implique une plus faible divergence angulaire qui est obtenue avec un cross-over plus gros. Dans ce cas les ions extérieurs sont coupés par le diaphragme de contraste. Ceci implique un plus petit nombre d'ions

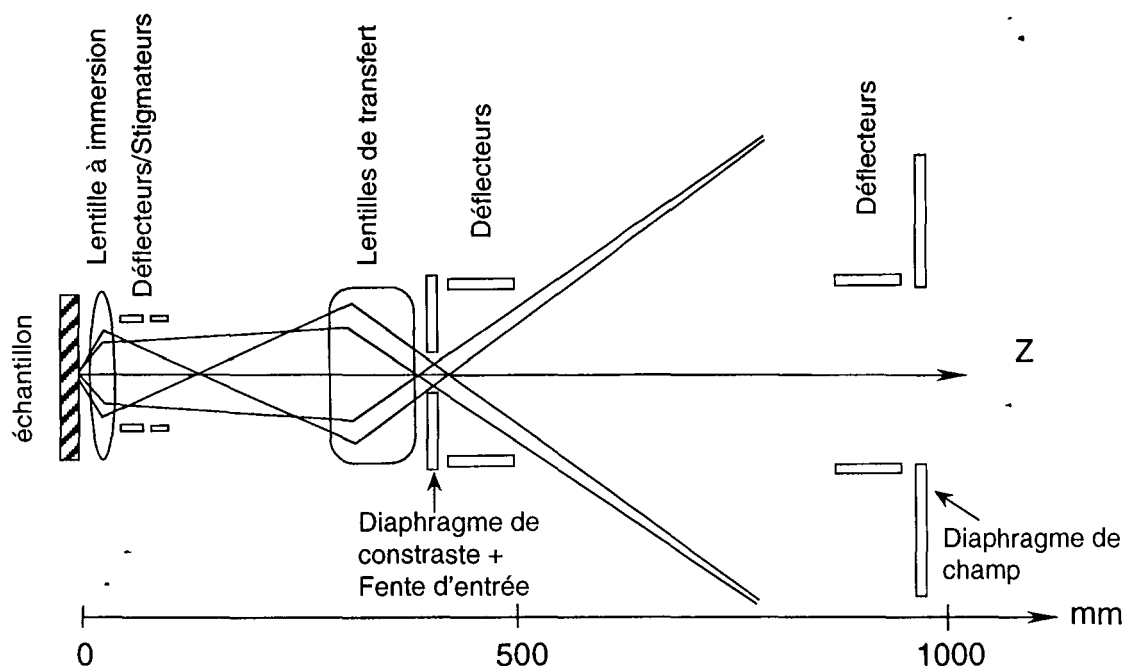


Figure 1.9 Optique de transfert de la sonde IMS 1270 (document CAMECA). (1) Illustration de l'invariant de Lagrange : plus le cross over est petit (plan du diaphragme de contraste), plus l'image est grande (plan du diaphragme de champ). (2) Principe de l'imagerie : l'élimination des ions avec une grande dispersion angulaire par la fermeture du diaphragme de contraste permet d'améliorer la focalisation dans le plan image et la résolution latérale des images directes mais cause une perte d'intensité. L'utilisation de l'imagerie par balayage permet d'avoir une bonne résolution latérale des images tout en gardant un cross-over grand ouvert pour garder une bonne transmission.

Schematic of the transfer optic line in the IMS 1270 ion probe. (1) Illustration of the Lagrange invariant : the smaller the cross-over (plane of the contrast aperture) the larger the image (plane of the field aperture). (2) Imaging principle : eliminating ions with a large angular dispersion enhance the focussing in the image plane and thus the lateral resolution of direct images but causes a decrease in intensity. Using scanning imaging allows to have a good lateral resolution in the images keeping a wide open cross-over to have a good transmission.

admis dans le spectromètre et donc une moins bonne précision. La transmission est liée mathématiquement aux réglages de la sonde par (1) le grandissement du spectromètre, (2) l'angle d'ouverture du spectromètre et (3) la taille des fentes utilisées. L'angle d'ouverture dépend de la taille du diaphragme de champ et de la géométrie de la machine.

En mode microscope, un gros faisceau fixe est défocalisé sur l'échantillon. L'image de l'échantillon est obtenue en général avec un faible grandissement. Une bonne résolution latérale est obtenue en image en coupant le cross-over avec un petit diaphragme de champ. La meilleure résolution latérale est alors de l'ordre du micromètre mais beaucoup de signal est perdu. L'utilisation d'un faisceau primaire très intense permet de compenser cette perte de signal.

En mode microsonde, on utilise plutôt un petit faisceau qui balaye la surface de l'échantillon. Le grandissement du cross-over est petit ce qui permet d'accepter un plus grand nombre d'ions dans le spectromètre. La résolution latérale est alors donnée par la taille du faisceau

primaire (à partir de $3\text{ }\mu\text{m}$ pour un faisceau d'oxygène, à partir de $0.2\text{ }\mu\text{m}$ pour un faisceau de césium). Du fait des faibles intensités primaires mises en jeu (quelques pA à une dizaine de pA), ce mode permet paradoxalement une meilleure résolution mais une moins bonne sensibilité.

Afin d'optimiser la transmission en mode microsonde, il est possible de refocaliser le faisceau dans l'optique secondaire en balayant les déflecteurs de l'optique de transfert en synchronisation avec le balayage primaire. L'image est alors une image statique du faisceau moyenné

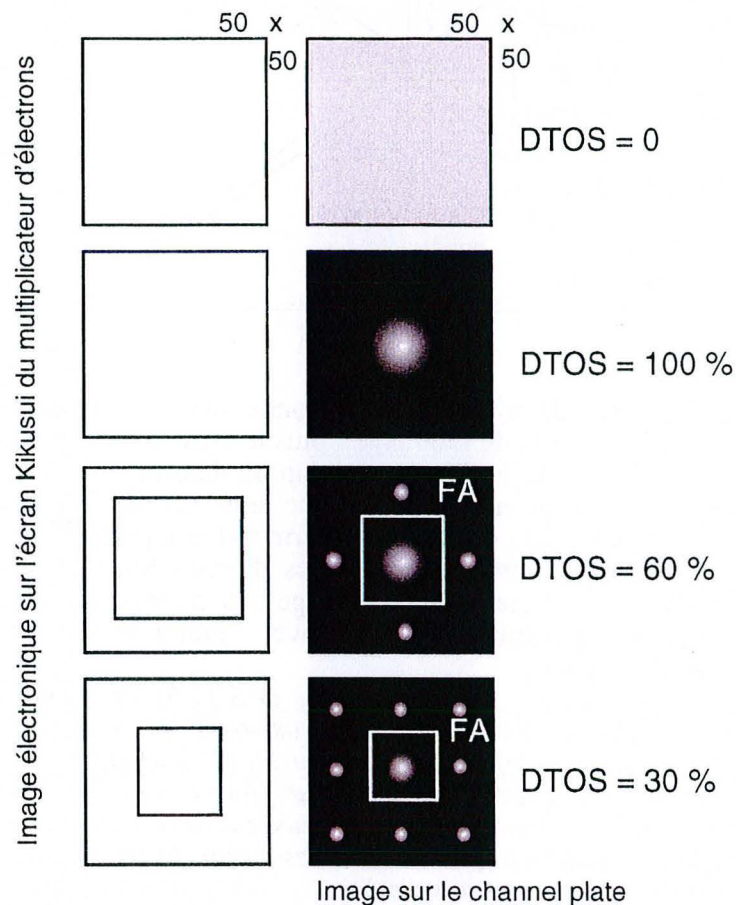


Figure 1.10 Utilisation du transfert dynamique (DTOS). Avec un DTOS de 100 % le balayage est entièrement compensé et le plan image montre l'image du faisceau. Avec un DTOS partiel, les ions issus des bords de la zone balayée sont refocalisés en bordure du plan image et peuvent être éliminés en fermant le diaphragme de champ (FA) permettant de n'analyser que les ions issus du centre de la zone balayée. Cette technique est utilisée notamment pour éliminer les effets de bord dans les profils en profondeur.

Use of the Dynamical Transfer Operating System (DTOS). With a full DTOS (100 %) the rastering is fully compensated and the image plane shows an image of the beam. With a partial DTOS ions coming from the edges of the rastered area are refocussed on the edge of the image plane and can be eliminated by closing the field aperture (FA) to analyse ions coming only from the center of the rastered area. This technique is often used in depth profiling to eliminate edge

sur la surface. Ce mode, appelé transfert dynamique, permet de ne pas couper le faisceau avec le diaphragme de champ. Il peut aussi permettre d'éliminer les effets de bords lors de la réalisation de profils en profondeur. En effet un transfert dynamique partiel permet de focaliser au centre les ions issus du centre de la zone analysée et sur les bords les ions issus des bords (Fig. 1.10).

1.4.2. Focalisation en énergie

Une fois que le faisceau est focalisé en image, il est nécessaire de réaliser une focalisation en énergie avant l'entrée dans le secteur magnétique. Ceci permet que les ions de même masse focalisent en un même point quelle que soit leur énergie. De même on évite alors que des ions de

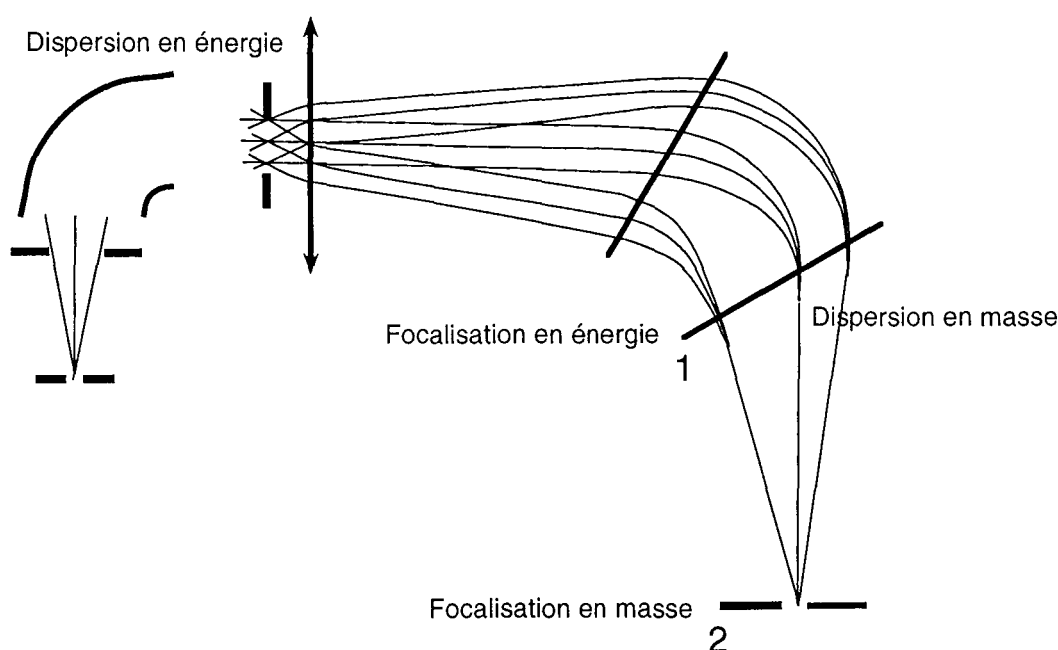


Figure 1.11 Principe de la double focalisation dans le spectromètre de masse de la sonde (document CAMECA). C'est la combinaison et la géométrie des secteurs électrostatique et magnétique qui permet d'avoir à la fois une dispersion en énergie et en masse (de façon à sélectionner la masse et l'énergie des ions analysés) et une focalisation des ions de même masse et de même énergie au même point.
Principle of the double-focusing mass spectrometer of the ion probe. The combination and geometry of both the electrostatic and magnetic sectors allow to have both an energy and mass dispersion (to choose the energy and mass of ions analyzed) and an energy and mass focussing in the same point.

masses différentes focalisent au même point à cause de leur différence en énergie (Fig. 1.11). Le secteur électrostatique est constitué de deux plaques parallèles ayant un rayon de courbure égal à celui de l'aimant. La géométrie du secteur électrostatique est conditionnée par celle de l'aimant afin d'obtenir la double focalisation désirée (Fig. 1.11). A la sortie du secteur électrostatique les ions de même énergie sont focalisés et les ions d'énergies différentes sont dispersés. Une fente, appelée fente en énergie, placée dans un plan cross-over permet de réaliser un filtrage en énergie (Shimizu et al., 1978; Zinner et Crozaz, 1986). La fente est fermée suivant la résolution en

énergie désirée. Un offset appliqué à la tension de l'échantillon déplace le faisceau et permet d'échantillonner des ions d'énergies différentes. Une autre façon de réaliser le tri en énergie consiste à déplacer la fente en énergie vers les énergies désirées (Fig. 1.5).

1.4.3. Focalisation en masse

De même que le secteur électrostatique focalise et disperse en énergie, l'aimant du spectromètre focalise les ions de même masse et disperse les ions de masse différente (Fig. 1.11). Le pouvoir séparateur de l'aimant est appelé pouvoir de résolution de masse. Par définition le pouvoir de résolution de masse nécessaire pour séparer deux masses très proches correspond à l'inverse de la différence de masse relative entre les deux espèces ioniques à séparer et se calcule en général à 10 % de l'intensité (Fig. 1.12). A l'entrée du spectromètre de masse tous les ions arrachés à l'échantillon sont confondus en un seul cross-over. Du fait de la double focalisation et de la sélection opérée par les fentes d'entrées et de sortie, les deux masses à séparer se trouvent

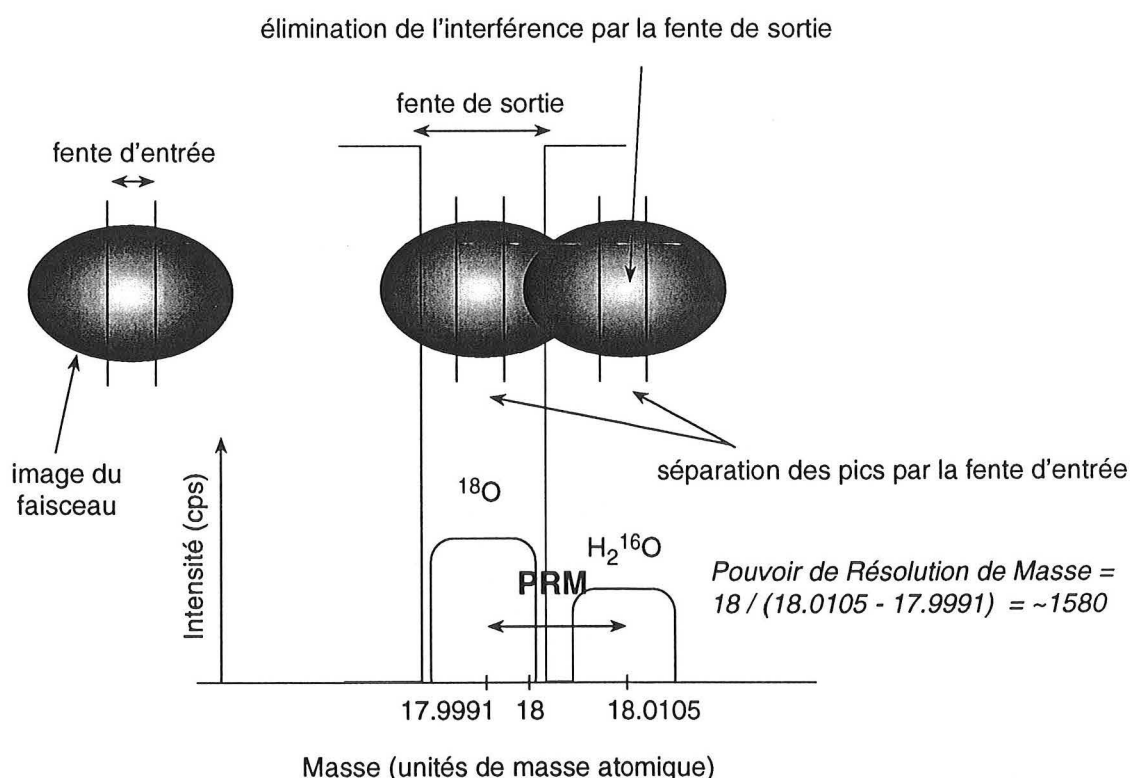


Figure 1.12 Principe de la résolution de masse. La partie centrale du faisceau d'ions secondaires est sélectionnée grâce à la fente d'entrée lorsque la masse à mesurer et l'interférence sont encore confondues. Après dispersion en masse la fente de sortie permet de ne sélectionner qu'une seule des deux fentes.

Principle of the mass resolving power. The central part of the secondary ion beam is selected using the entrance slit when both the mass to measure and the interference are merged. After the mass dispersion the exit slit allows to select only one of the two slits. The mass resolving power of a given machine depends thus on the relative width of the entrance and exit slit.

dans deux cross-over distincts à la sortie du spectromètre. L'expression de la résolution de masse est $M/\Delta M$ où ΔM est la différence entre les masses à séparer et M est la masse atomique. Par exemple la résolution de masse nécessaire pour séparer ^{18}O de H_2^{16}O est $18 / (18.0105 - 17.9991) = 1574$. La largeur des pics est donnée par la largeur de la fente de sortie donc la différence de masse ΔM doit être au moins égale à la largeur de la fente de sortie afin que les pics soient bien séparés. La largeur relative des fentes donne le plat de pic ce qui conditionne la précision des mesures. Pour un réglage de l'optique donné, c'est donc le rapport des fentes d'entrée et de sortie qui définit la résolution de masse (en général la fente de sortie et 2 à 3 fois plus ouverte que la fente d'entrée). La sonde 1270 permet en théorie d'atteindre des résolutions de masse > 20000 . En pratique une résolution de 18000 a été atteinte pour la mesure des isotopes du Sr (Deloule, 2000).

Les interférences les plus faciles à séparer sont les ions moléculaires comme les oxydes. Du fait de leur différence de répartition en énergie les ions moléculaires peuvent aussi être séparés par filtrage en énergie. Le pouvoir de résolution de masse élevé de la sonde IMS 1270 permet d'éviter les pertes de signal associées au filtrage en énergie et la plupart des mesures sont faites à haute résolution de masse. La séparation des hydrures nécessite des résolutions de masse relativement élevées mais qui sont atteintes assez facilement avec la sonde IMS 1270 (e.g. ~ 3800 pour séparer ^{13}C de ^{12}CH , ~ 5500 pour séparer ^{17}O de ^{16}OH). Cependant la plupart des interférences isobariques atomiques restent impossible à séparer puisque la séparation de nucléides isobares nécessite généralement des résolutions de masse > 50000 qui sont impossible à atteindre avec les technologies actuelles.

1.5. Le système de comptage de l'IMS 1270

1.5.1. Le multiplicateur d'électrons

Dans cette étude, l'essentiel des mesures a été réalisé en utilisant le multiplicateur d'électrons (EM) comme détecteur. Il est constitué d'une série de dynodes permettant d'amplifier le signal (Fig. 1.13) : la première dynode réalise une conversion ion-électrons, les suivantes amplifient le signal électronique. Lorsqu'un ion impacte la première dynode celle-ci envoie $\sim 10^8$ électrons sur la suivante. Chaque électron impactant les dynodes suivantes engendre à son tour une grande quantité d'électrons. Afin d'avoir le rendement le plus élevé lors de la conversion ion-électrons, les dynodes du multiplicateur sont faites d'un alliage Cu/Be. Le rendement ion-électrons dépend également de l'ion incident. Il varie également en fonction de la masse (Zinner et al, 1986). Il existe donc une discrimination instrumentale au niveau du multiplicateur d'électrons. Cette discrimination instrumentale dépend également de l'âge et de l'usure de la première dynode (Slodzian et al., 1998). Il faut donc recalibrer le multiplicateur d'électrons à chaque séance. Cette calibration se fait grâce à une distribution d'amplitude des impulsions (Fig. 1.14).

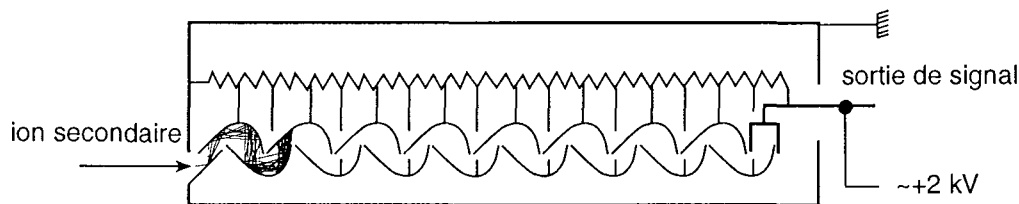


Figure 1.13. Multiplicateur d'électrons. Chaque ion impactant la première dynode génère une cascade d'électrons qui s'amplifie de dynode en dynode. Si un second ion impacte la première dynode avant que la cascade d'électrons ne soit terminée le multiplicateur ne verra qu'un seul impact plus long c'est la raison du temps mort.

Electron multiplier. Each ion impinging the first dynode creates a cascade of electrons which increase from dynode to dynode. If a second ion impinges the first dynode before the end of the electron cascade, the multiplier will see only one longer impact, this is the reason of the dead time.

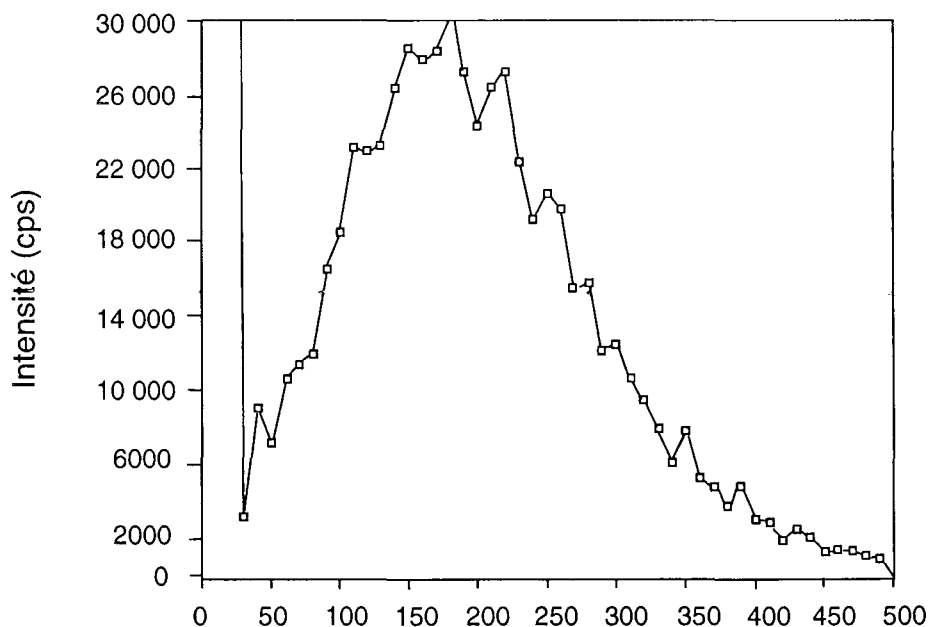


Figure 1.14 Distribution d'amplitude des pics du multiplicateur d'électrons. C'est la distribution en énergie des électrons générés par l'impact des ions sur la première dynode. Elle dépend entre autres de la haute tension du multiplicateur. Sous un seuil d'énergie les électrons sont ceux constituant le bruit de fond du système de comptage. L'optimisation du comptage dépend, pour chaque type d'ion à mesurer et à un instant donné de la vie du multiplicateur du réglage de ces paramètres (haute tension et seuil).

Pulse height amplitude distribution of the electron multiplier. This is the energy distribution of electrons created by the impact of ions on the first EM dynode. Among several parameters it depends on the EM high voltage. Under an energy threshold the electrons result from the background of the counting system. Optimizing the counting depends, for each ion to measure and at a given EM age, on these parameters (high

La haute tension est ajustée de façon à séparer les impulsions du bruit électronique tout en gardant le meilleur pic d'intensité. Le seuil est ensuite placé à la limite pic-bruit électronique pour éliminer ce bruit électronique. Le temps de réponse du multiplicateur d'électrons correspond à un temps mort pour le comptage des ions : en effet le multiplicateur est un générateur d'impulsions. Chaque arrivée d'un ion donne une impulsion en sortie. Si un deuxième ion impacte la première dynode avant que l'impulsion donnée par le premier soit prise en compte, l'impulsion sera plus longue ou plus intense mais il n'y aura qu'une impulsion, le multiplicateur est alors aveugle au deuxième ion. Pour des intensités de signal élevées ($>10^5$ coups par seconde, cps), la probabilité que plusieurs ions soient comptés en même temps augmente, il faut donc prendre en compte le temps de réponse ou temps mort du multiplicateur d'électrons et faire une correction qui suit la loi suivante :

$$^{16}O_{réel} = \frac{^{16}O_{mes}}{(1 - ^{16}O_{mes} \cdot \tau)} \quad (\text{eq 5}).$$

τ étant le temps mort

Afin de rester dans la zone de fonctionnement linéaire du multiplicateur d'électrons et de limiter son vieillissement au cours d'une séance de mesure, on limite le signal à 10^6 cps.

1.5.2. Mesures en monocollection

En monocollection les mesures sont faites en utilisant le multiplicateur d'électrons pour les isotopes donnant un signal $< 10^6$ cps. Les autres sont comptés sur l'une des deux cages de Faraday placées à droite et à gauche du multiplicateur d'électrons (Fig. 1.1). Le passage du multiplicateur d'électrons à une cage de Faraday se fait grâce à un petit secteur électrostatique qui dévie les ions vers la cage de Faraday utilisée. Chaque mesure est divisée en un certain nombre de cycles qui sont constitués d'une acquisition de chaque masse désirée. La détection étant fixe, la valeur de l'aimant change d'une masse à l'autre pour centrer chaque masse dans la détection. Cette technique est en général appelée «peak switching mode». La monocollection a été utilisée dans cette thèse uniquement pour l'imagerie, le détail des cycles et temps d'acquisition sera donc abordé au paragraphe 2.1. avec la technique d'imagerie. Les mesures ponctuelles ont été réalisées en multicollection. Le temps mort du multiplicateur a été mesuré à 22 ns et est fixé électroniquement à 44 ns pour les mesures.

1.5.3. Mesures en multicollection

Le système de multicollection de la sonde 1270 est constitué comme on l'a vu plus haut d'un rail de 7 détecteurs, deux cages de Faraday fixes et 5 détecteurs mobiles qui peuvent être des multiplicateurs d'électrons ou des cages de Faraday selon la configuration désirée. Les mul-

tiplicateurs d'électrons de la multicollecion ont un temps mort de 73 ns. Ce sytème permet de mesurer les isotopes d'un même élément de la masse du Li au Pb. La distance entre les chariots doit être égale au rapport du rayon de l'aimant et du pouvoir de résolution de masse (eq 6).

$$D = R \times (\Delta M/M) \quad (\text{eq. 6})$$

Ainsi les isotopes de masse 6 et 7 du Li peuvent être mesurés simultanément en plaçant les

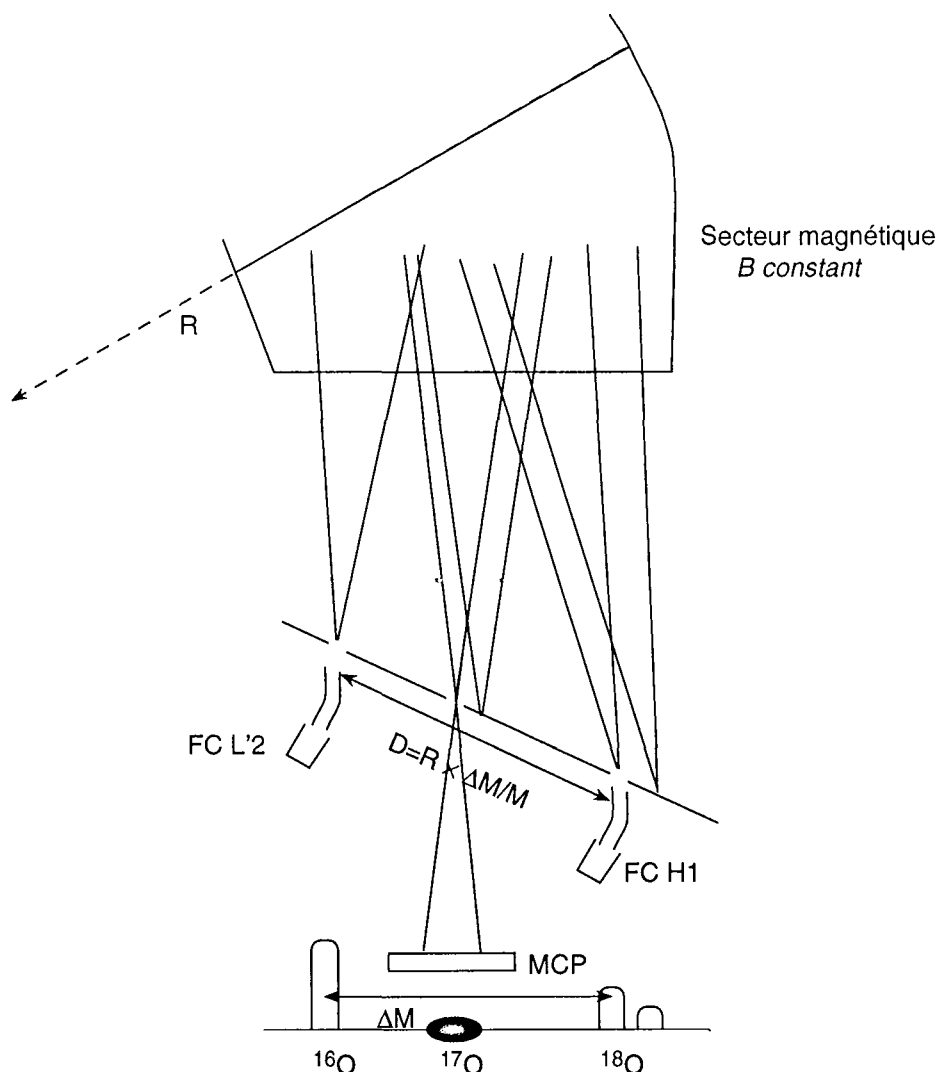


Figure 1.15 Principe des mesures en multicollecion. Tous les isotopes sont mesurés simultanément par des detecteurs placés sur les trajectoires des ions en sortie de l'aimant. La position de ces détecteurs dépend du rayon de courbure de l'aimant et de l'écart de masse relatif entre les isotopes à mesurer (voir texte). Pour les isotopes de l'oxygène l'image de ^{17}O est utilisée pour faire les réglages simultanément.

Multicollection measurements. All isotopes are measured simultaneously by detectors placed on the path of the secondary ions after the magnet. Their position depends on the magnet radius and on the relative mass difference between the isotopes to measure (see text) . For oxygen isotopes the image of the ^{17}O is available on the MCP simultaneously for the settings.

collecteurs aux extrémités du rail, à une distance de 83 mm l'un de l'autre. Le rapprochement maximum des collecteurs permet de mesurer les isotopes du plomb (204, 206, 207, 208). La distance entre les collecteurs est alors de 2.8 mm. Dans le cas de nos mesures ^{16}O et ^{18}O sont mesurés sur deux cages de Faraday. Afin de faciliter les réglages, l'interférence de ^{16}OH sur le ^{17}O est centrée dans un trou au centre du rail de multicollection afin d'avoir l'image du faisceau sur l'écran à microcanaux en même temps que les isotopes 16 et 18 dans les collecteurs (Fig. 1.15). Un faisceau de Cs^+ intense (environ 10 nA) est utilisé pour avoir 3×10^9 cps de ^{16}O et 6×10^6 cps de ^{18}O . Le temps de comptage est de 2 s par cycle pour 15 cycles. Soit moins de 2 minutes par mesure. La reproductibilité (1σ) des mesures isotopiques de l'oxygène dans des sections polies de grains de quartz est de l'ordre de 0.4 à 0.5 ‰ (Fig. 1 dans Aléon et al., 2000a). La compensation de charges se fait (1) en dorant l'échantillon sur quelques dizaines de nanomètres et (2) en utilisant le canon à électrons. L'utilisation de la multicollection permet un gain de temps considérable (plus de 80 mesures en 10 heures, standards et calibrations comprises) et une amélioration de la précision interne (1σ) d'un facteur 5 (0.2 ‰ contre environ 1 ‰).

1.6. Récapitulatif

L'utilisation de la sonde ionique pour réaliser des mesures de concentrations en éléments traces et des mesures isotopiques permet d'associer des mesures avec une limite de détection très basse et une résolution latérale submicrométrique à plurimicrométrique. L'existence de fractionnement instrumentaux liés (1) au processus d'émission des ions secondaires, (2) aux différents diaphragmes et fentes qui coupent le faisceau et (3) au multiplicateur d'électrons empêche la détermination de valeurs absolues. Néanmoins l'utilisation de standards, de composition connue, identiques à l'échantillon et mesurés dans des conditions identiques à l'échantillon, permet d'atteindre des précisions tout à fait satisfaisantes pour bon nombre d'applications en sciences de la Terre et du système solaire. Les principaux facteurs limitant la précision des mesures résident (1) dans l'écart de composition standard-échantillon, puisque les standards sont rarement complètement identiques à l'échantillon, en particulier pour des minéraux présentant de nombreuses substitutions dans leur réseau et (2) dans l'aptitude des machines à conserver une bonne transmission à haute résolution de masse. La mise en service des sondes ioniques Cameca IMS 1270 constitue de ce point de vue un grand pas en avant puisqu'elle permet de combiner transmission et résolution de masse élevée (Fig. 1.16). la transmission a été mesurée dans des conditions de mesure identiques à celles utilisées pour la mesures des isotopes de l'oxygène dans les quartz. Néanmoins la précision de cette estimation ne permet que de donner un ordre de grandeur. En effet cette mesure a été faite en mesurant le signal obtenu pendant l'excavation d'un cratère de 50 μm de côté. La mesure de profondeur a été faite au profilomètre mécanique. Celui ci étant constitué d'une bille de 25 μm , la géométrie du trou n'a pu être connue avec précision. Elle a été approximée à un parallélépipède dont la profondeur est donnée au centre du

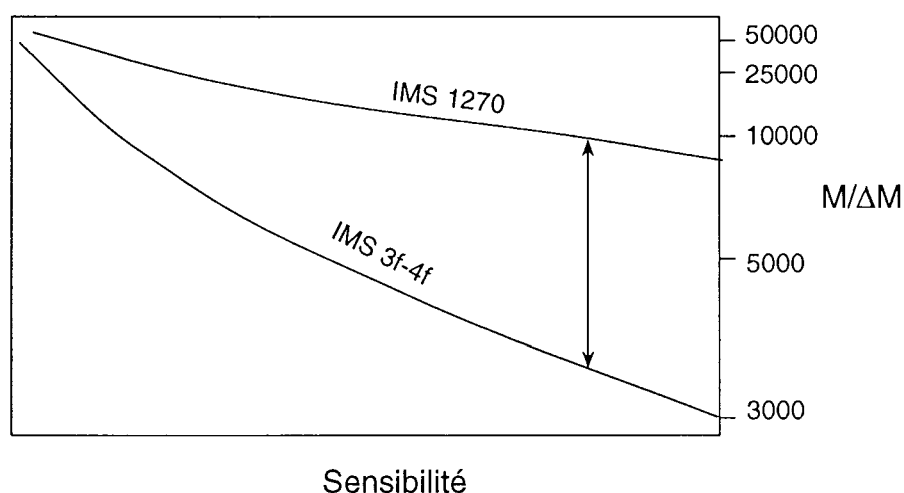


Figure 1.16 Pouvoir de résolution de masse comparé de l'IMS 1270 et de l'IMS 3F en fonction de la transmission (document CAMECA). Les résolutions de masse les plus élevées de l'IMS 3F sont atteintes en routine sur l'IMS 1270 avec une transmission bien plus élevée.
Compared Mass Resolving Power for the IMS 1270 and the IMF 6Fas a function of transmission. The highest mass resolving power of the IMS 3F is routinely reached on the IMS 1270 with a much higher

profil. Ceci permet d'estimer à quelques % la transmission de la sonde 1270 dans des conditions de mesures (transmission calculée $\approx 2\%$). L'utilisation de la multicollection permet d'avoir des temps de comptages plus courts et des signaux beaucoup plus intenses ce qui permet d'atteindre des précisions qui ne sont plus très loin de celles obtenues par certains spectromètres de masse.

2. DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGERIE QUANTITATIVE DES ISOTOPES STABLES À L'ÉCHELLE MICROMÉTRIQUE

Le développement de l'imagerie isotopique et de l'analyse isotopique de microparticules ont constitué le travail essentiel de cette thèse. Il a fait l'objet d'une publication soumise à *Geostandards Newsletter*. Les paragraphes 2.1 et 2.2. se bornent donc à donner un résumé détaillé en français de ce manuscrit inséré au complet au paragraphe 2.3. Cette technique a été développée pour la mesure des isotopes de l'oxygène dans des grains de quartz et de magnétite. Les résultats et discussions présentés ici sont valables pour les mesures isotopiques de l'oxygène et resteront valides pour d'autres systèmes isotopiques (H, C, S par exemple) moyennant quelques ajustements.

2.1. Principes de l'imagerie isotopique

Le mode d'imagerie utilisé dans cette étude est un mode d'imagerie par balayage correspondant au mode microsonde décrit plus haut. Dans ce mode un faisceau de Cs^+ est focalisé à la surface de l'échantillon aux alentours de $1\text{ }\mu\text{m}$ ou moins. Le transfert dynamique est utilisé de façon à focaliser le faisceau dans l'optique secondaire pour ne pas couper le faisceau par les différents diaphragmes. Lors du balayage de la surface à étudier, les ions secondaires émis à chaque position du faisceau sont comptés par le multiplicateur d'électrons de la monocollection. La chaîne d'acquisition reconstruit électroniquement une image en associant le signal compté aux positions du faisceau. Le balayage électronique lors de la construction de l'image est un balayage aller-retour de type télévision : les lignes impaires à l'aller et les lignes paires au retour (Fig. 1.17). La fréquence de balayage est de 400 Hz. Les images sont des images de 256 pixels par 256 pixels. Chaque pixel code une information entière de 16 bits, ce qui permet de stocker un grand nombre de coups sur chaque pixel. Cette information peut ensuite être extraite de l'image par traitement d'image. Le logiciel de traitement d'image utilisé dans cette étude est Visilog 5.1. sous Unix. Le temps mort du multiplicateur d'électrons et de la chaîne d'acquisition utilisée en imagerie est de 40 ns, il a été fixé électroniquement à 44 ns. Les mesures isotopiques de l'oxygène ont été réalisées à la fois sur des sections polies et des micrograins de standards de quartz et de magnétite, afin de tester la validité de la méthode sur des minéraux conducteurs et isolants. Les grains analysés sont montés soit sur des feuilles d'indium pressées, soit sur des feuilles d'or afin d'obtenir un support plan et conducteur. Les standards utilisés sont les standards internes du CRPG, leur valeur vraie a été mesurée par spectrométrie de masse à source gazeuse classique. Des mesures en ponctuel par sonde ionique ont montré qu'ils sont homogènes à l'échelle d'une dizaine de micromètres. Afin de comprendre les fractionnements instrumentaux qui pourraient intervenir lors de l'imagerie, l'effet de tous les paramètres de l'imagerie différents des mesures ponctuelles a été étudié. Cette étude a permis de confirmer que le balayage et le transfert dynamique n'ont pas d'effets sur le fractionnement instrumental. La comparaison de mesures ponctuelles et de mesures par imagerie sur des sections polies dans des conditions identiques montre qu'il existe un fractionnement, probablement lié à un problème électronique dans la chaîne d'acquisition d'images. En effet les rapports calculés sont systématiquement plus haut en imagerie de 10 à 30 ‰, ce qui peut conduire à un fractionnement apparent positif. L'étude des variations à l'intérieur du plan image en divisant des images de $25\text{ }\mu\text{m}$ par $25\text{ }\mu\text{m}$, acquises sur sections polies, en 30 zones de $3\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre a permis de mettre en évidence l'absence de fractionnement instrumental dans le plan image à la précision analytique près ($\sim 3\text{ ‰}$) qui est celle que l'on attend sur des micrograins. Par contre ce type de mesure montre l'influence de l'âge du multiplicateur d'électrons. La dispersion des mesures est plus élevée lorsque la première dynode du multiplicateur d'électrons a subi une certaine usure différentielle du fait de bombardements répétés au même endroit lors des précédentes sessions de mesure. L'influence des paramètres du traitement d'images a également été testée (Fig. 6 dans

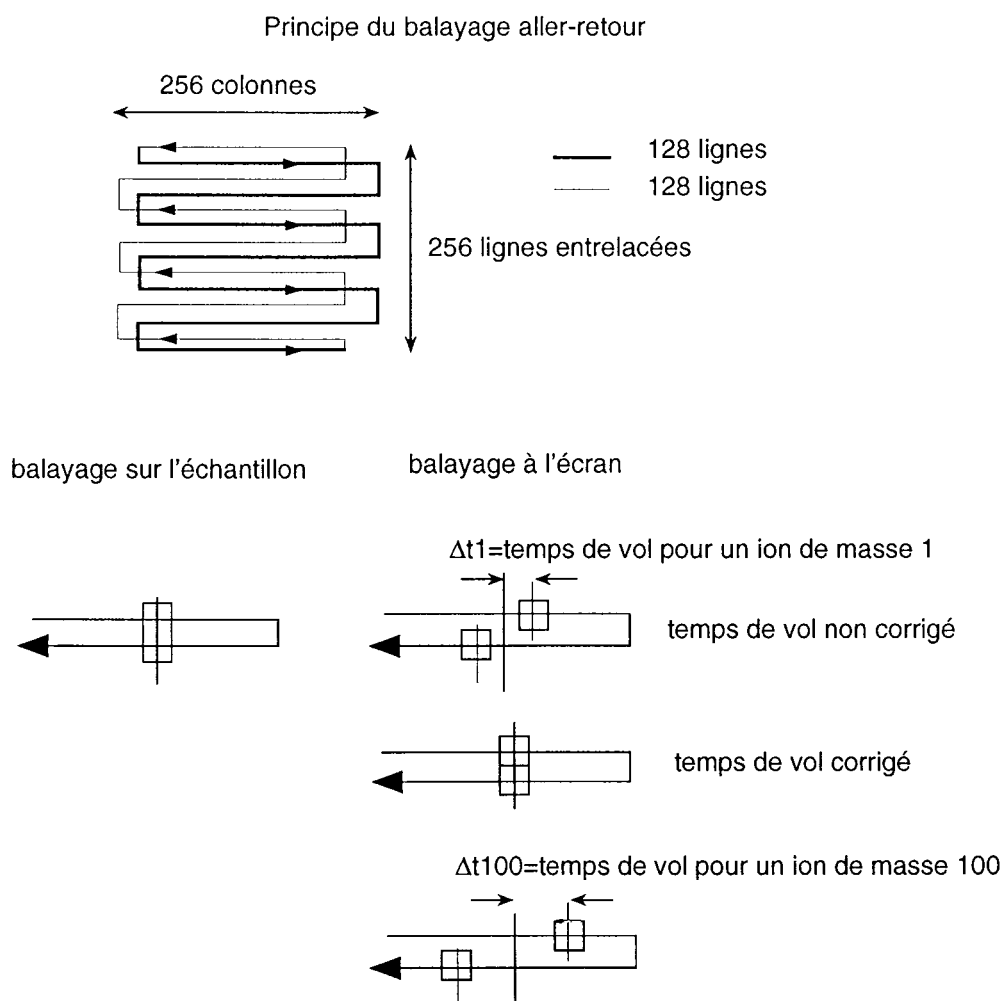


Figure 1.17 Construction des images par balayage et correction de temps de vol (document CAMECA). Suite au balayage aller-retour et au temps de vol des ions un déphasage existe entre le balayage sur l'échantillon et le balayage de la construction des images ce qui conduit à deux images décalées à l'écran. Une correction est appliquée afin de corriger ce déphasage.

Computing of the scanning images and time-of-flight correction. A dephasing between the sample rastering and the image construction exists that depends of the scanning movement and on the time-of-flight of the ions and which leads to two images slightly shifted on the screen. A correction is applied to counterbalance this dephasing.

Aléon et al., 2000a). Le paramètre de seuillage étant défini sur l'image de l'isotope le plus abondant (^{16}O) et appliqué ensuite sur l'image de l'isotope le moins abondant (^{18}O) c'est celui qui est le plus susceptible de jouer sur les fractionnements observés. Les différents traitements d'images effectués montrent que son effet reste négligeable à la précision analytique près.

2.2. Mesures de microparticules

Le développement de mesures isotopiques sur des micrograins s'inscrit dans la suite logi-

que de l'imagerie isotopique. En effet pour analyser des grains de 1 à quelques μm il est nécessaire d'utiliser un microfaisceau et de pouvoir localiser le grain précisément. De ce fait les analyses sont réalisées en balayage avec un microfaisceau avec les réglages de l'imagerie. Une partie des tests a consisté à mesurer en imagerie des standards de magnétite broyés à quelques micromètres. Afin d'optimiser le temps de mesure pour mesurer un grand nombre de grains, une partie des mesures a été réalisé sans acquisition d'images. Dans ce cas la taille du grain est déterminée par la taille du balayage, celui-ci étant circonscrit à la particule. En effet, une fois que l'on a l'image de l'échantillon sur l'écran électronique du multiplicateur d'électrons (écran Kikusui), les grains à mesurer sont sélectionnés et centrés puis la mesure est réalisée avec la chaîne d'acquisition utilisée en ponctuel. Comme le transfert dynamique est utilisé, la chaîne de comptage voit un faisceau apparent ponctuel et rend un nombre de coups par seconde pour l'ensemble du grain. Des standards de quartz broyés ont été mesurés en utilisant ces conditions d'analyse.

Il apparait alors que la préparation la plus adéquate pour monter des micrograins est l'utilisation d'une feuille d'or. Il est difficile d'obtenir systématiquement une préparation adéquate avec les feuilles d'indium. Ceci à cause de l'oxydation très rapide de l'indium et à cause de la difficulté d'avoir une surface parfaitement plane. L'oxydation oblige en particulier à nettoyer la surface avec le faisceau préalablement à toute mesure ce qui conduit à éroder significativement les grains; à biaiser de ce fait la détermination de la taille et à diminuer la quantité de matière disponible pour une mesure précise. Les grains ont donc été montés sur des feuilles d'or en utilisant les facilités de manipulation de micrograins de la salle blanche dédiée aux micrométéorites au CSNSM à Orsay. Ceci permet d'avoir une surface bien plane, bien conductrice, réfléchissant mieux la lumière que l'indium ce qui facilite le repérage des échantillons avec la caméra de la sonde. La préparation des échantillons est alors bien plus reproductible.

Il apparait alors une dispersion des mesures sur micrograins associées à un fractionnement instrumental plutôt positif (+0 à +30 % au cours de la même séance de mesure). Des mesures sur section polie conductrice (magnétite) au cours de la même session et dans des conditions identiques (Table 1.1) ont donné des résultats reproductibles et un fractionnement instrumental négatif habituel. L'utilisation de grains de magnétites et la vérification de la tension de l'échantillon avant et après chaque mesure montre qu'il ne s'agit pas d'effets de charges. Le réglage de la sonde et de la détection étant correct, comme les mesures sur section polie l'assurent, ceci implique que c'est l'échantillon lui même qui est en cause. Il semble alors que ces effets puissent être attribués au relief des grains. En effet le relief des grains étudiés (2 à 8 μm) n'est pas négligeable devant la taille du faisceau (0.8 à 1 μm) et ceci pourrait avoir une influence sur l'efficacité de collection des ions. Il est malheureusement impossible de vérifier si l'intensité secondaire varie d'un grain à l'autre à cause de cet effet puisque le rapport taille du grain sur taille du balayage n'est jamais strictement identique.

Le spectre en énergie du fractionnement instrumental, sur des grains de quartz montés dans l'or (Fig. 7b dans Aléon et al., 2000a), révèle que les ions de surface (énergie < 20 eV) sont

Tableau 1.1. Variation du fractionnement instrumental en fonction de l'énergie
Standard magnétite CAF (1.42 ‰)

ref. grain	$\Delta_{\text{inst}} (\text{‰})$	Position F. énergie (V)	Largeur F. énergie (eV)
G1	$+44.08 \pm 2.41$	-34	60
G2	$+37.16 \pm 1.66$	-34	60
G3	$+18.42 \pm 1.58$	-34	60
G4	$+12.09 \pm 2.47$	-34	60
G5	$+16.36 \pm 1.69$	-34	60
section polie			
Pt1	-21.44 ± 1.04	-34	60
Pt2	-20.44 ± 1.75	-34	60
Pt3	-19.07 ± 1.20	-34	60
moy.	-20.32 ± 1.19		
G6	$+22.58 \pm 1.67$	-34	60
G6@1	$+22.59 \pm 1.75$	-17	25
G6@2	$+10.78 \pm 2.49$	+3	25
G6@3	$+0.71 \pm 3.63$	+13	25
G8	$+0.01 \pm 2.27$	+13	25
G9	-3.44 ± 2.51	+13	25
G10	-0.06 ± 2.80	+13	25
moy. 6@3-10	-0.70 ± 1.86		

fractionnés positivement alors qu'il existe un plateau de fractionnement instrumental autour de -10 à -20 ‰ pour les ions ayant une énergie > 20 eV. La comparaison avec des données non publiées obtenues par McKeegan montre un effet lié à la topographie de la zone analysée (Fig. 1.18a), et un spectre en énergie sur section polie montre que le pic de fractionnement instrumental positif autour de 0 eV n'existe pas (Fig. 1.18b). Par contre les ions ayant une énergie au dessus de 20 eV sont également associé à un fractionnement instrumental entre -10 et -20 ‰. La variation de focalisation du faisceau primaire sur un même grain montre que l'excès de fractionnement positif diminue lorsque la taille du faisceau se rapproche de la taille du grain. Il est difficile d'attribuer une origine précise à cet effet sur la base de ces seules observations. Cependant puisque que le fractionnement varie à l'intérieur du faisceau secondaire selon l'angle d'émission et en fonction de l'énergie (Shimizu et Hart, 1982b), cet effet pourrait être du à une sélection

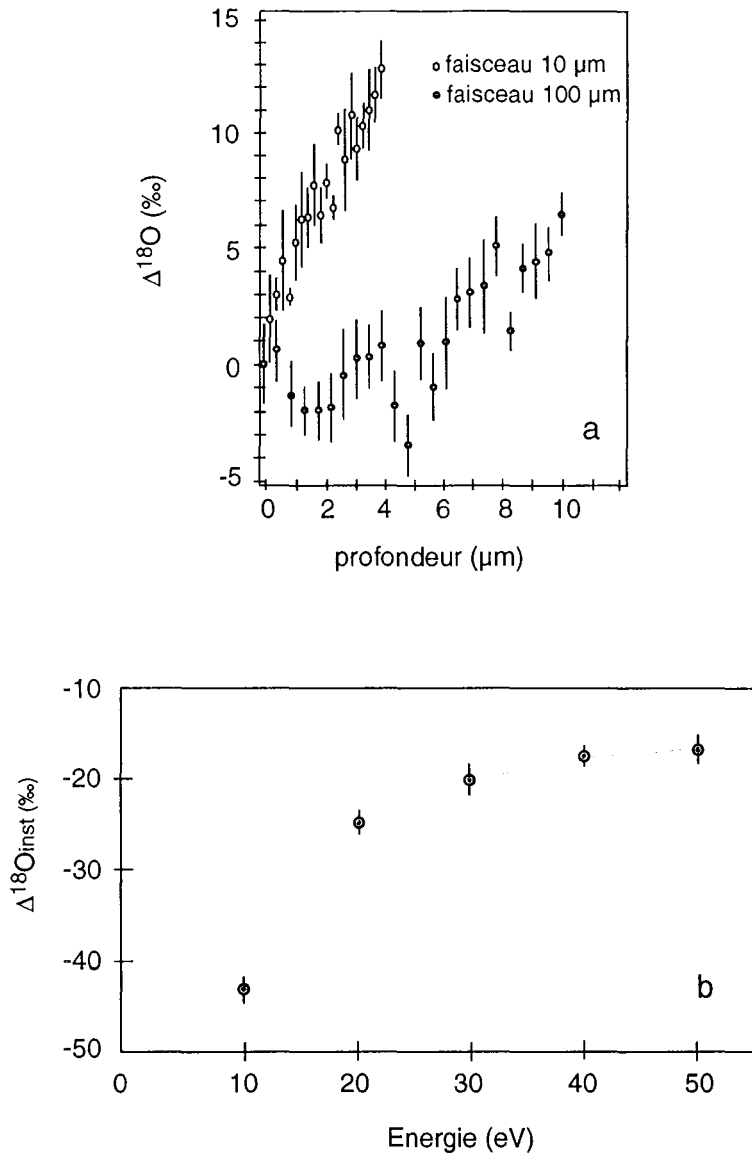


Figure 1.18 (a) Effets isotopiques topographiques sur section polie similaires à ceux observés sur micrograins, (b) variation du fractionnement instrumental en fonction de l'énergie des ions secondaires sur section polie (données non publiées, McKeegan). Ces données sont à comparer avec celles présentées dans Aléon et al., 2000a. Elles montrent que la topographie de la surface analysée peut être responsable d'un fractionnement instrumental positif des isotopes de l'oxygène.

(a) *Topographical isotopic effects on polished sections similar to those observed on micrograins, (b) IMF variation as a function of secondary ions energy on a polished section (unpublished data, McKeegan). These data should be compared to those presented in Aléon et al., 2000a. They show that the topography of the analyzed surface can be responsible of a positive instrumental fractionation of oxygen isotopes.*

tion par la lentille à immersion d'ions avec des angles d'émission variables selon l'angle et la hauteur de la surface du grain sur laquelle le faisceau impacte. Afin de s'affranchir de cet effet pendant les mesures, celles ci sont réalisées avec un offset de 20 V et une fente en énergie ouverte à 40 eV pour sélectionner les ions du plateau de fractionnement instrumental. La perte

d'intensité est compensée en ouvrant les fentes d'entrée à 300 μm et les fentes de sorties à 600 μm . Les taux de comptage sont alors de l'ordre de 5×10^4 cps pour ^{16}O et de 10^2 cps pour ^{18}O . La reproductibilité des mesures atteint alors 3 ‰ et deux standards de quartz différents montrent le bon écart (Fig. 10 dans Aléon et al., 2000a).

La précision des mesures sur micrograins en fonction de la taille des grains est en bon accord avec la statistique de comptage calculée en supposant que l'arrivée des ions suit une loi de Poisson et que les grains sont des sphères (Fig. 8 dans Aléon et al., 2000a). Ceci montre que la précision atteinte est proche des limites imposées par la taille des grains. Finalement il est intéressant de noter que l'utilisation de l'imagerie permet de différencier facilement les grains étudiés de particules de contamination résiduelle du fait d'intensités et de discriminations instrumentales différentes liées aux effets de matrices.

2.3. Manuscript soumis à Géostandards Newsletter

Ion microprobe quantitative imaging of stable isotopes

Jérôme Aléon¹, Marc Chaussidon², Michel Champenois³ and Denis Mangin⁴

^{1,2,3,4} Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques – CNRS
15 rue Notre Dame des Pauvres, BP20, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, France

¹ corresponding author :

Phone : 33-3-83-59-42-26 Fax : 33-3-51-17-98 E-mail : aleon@crpg.cnrs-nancy.fr

Present adress: Dept. of Earth & Space Sciences, UCLA, Los Angeles, Ca. 90095-1567,

aleon@ess.ucla.edu

² chocho@crpg.cnrs-nancy.fr

³ champ@crpg.cnrs-nancy.fr

⁴ mangin@crpg.cnrs-nancy.fr

Keywords : ion microprobe - imaging - oxygen isotopes - microparticles

Submitted to : Geostandards Newsletter : The journal of Geostandards and Geoanalysis

Abstract

A new analytical procedure has been developed to measure oxygen isotopic ratios, and more generally stable isotopic ratios, in microparticles with a few ‰ precision. This procedure uses ion microprobe quantitative imaging with a scanning microbeam. In this mode ion images are acquired on the electron multiplier. Image processing allows extraction of areas of interest from the whole image and computation of isotopic ratios in the selected areas. The accuracy of this method has been tested from the analysis of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in quartz and magnetite standards powdered to a grain size of 2 – 5 μm . A detailed study of the instrumental mass fractionation allows the understanding of differences between classical spot analysis and scanning ion imaging, and showed the various fractionations related to grain topography for microparticle analysis, to image processing or to secondary optical settings for imaging. The precision obtained for the measurement of $\delta^{18}\text{O}$ is 3 ‰ for grains having a diameter of 2 μm .

Une nouvelle procédure analytique est développée pour permettre la mesure des isotopes stables dans des particules micrométriques avec une précision de quelques ‰. Cette procédure utilise l'imagerie quantitative par sonde ionique par balayage d'un micro-faisceau. Dans ce mode les images ioniques sont acquises sur un multiplicateur d'électrons. Un traitement d'image permet d'extraire les zones d'intérêt des images et de calculer les rapports isotopiques dans les zones sélectionnées. La reproductibilité de cette méthode a été testée par la mesure du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans des standards de quartz et de magnétite broyés à 2 – 5 μm . Une étude détaillée du fractionnement de masse instrumental a permis de comprendre les différences observées entre des analyses ponctuelles classiques et l'imagerie par balayage et de mettre en évidence les fractionnements liés au relief des grains lors de l'analyse de micro-particules, au traitement d'image ou aux réglages de l'optique secondaire requis pour l'imagerie. Une précision de 3 ‰ pour la mesure du $\delta^{18}\text{O}$ est atteinte sur des grains d'un diamètre de 2 μm .

Introduction

In numerous fields of geosciences, e. g. atmospheric, riverine and marine geochemistry or cosmochemistry, isotopic measurements are required at the micrometer scale because of complex mixing of mineral and/or organic particles or of highly heterogeneous chemical and isotopic distributions. Unfortunately, most mass spectrometers require large amounts of samples (micrograms or milligrams) to perform precise isotopic measurements so that the in-situ information is difficult to obtain. To overcome these limitations, ion microprobes (SIMS) have been developed in the 1960's (Slodzia 1963). These mass spectrometers allow in-situ analysis of picograms of material and maintain the spatial information. Their usefulness in geosciences has been successfully demonstrated for precise concentration and isotopic determinations (e.g.

Shimizu *et al.* 1978; Shimizu and Hart 1982a, Deloule *et al.* 1986, Reed 1989, Zinner 1989, Hinton 1990, 1995, Deloule *et al.* 1991, Lyon *et al.* 1994, Saxton *et al.* 1996, Chaussidon *et al.* 1997). However, because ion microprobes consume very small amounts of sample per analysis, the precision which can be reached on 10 μm spots is always worse than that obtained on larger amounts of sample by thermal ionisation, gas source, or plasma source mass spectrometers. In the 1990's the Cameca IMS 1270, a new generation of ion microprobes dedicated to geosciences, was released. The high transmission and sensitivity of the instrument were designed for the measurement of lead isotopes (e.g. Harrison *et al.* 1995, Whitehouse *et al.* 1999, Deloule *et al.* 2000), but it has also been used with success in the field of light stable isotopes as evidenced, for instance, by a precision better than 0.5 per mil for O isotopes (Mahon *et al.* 1998, Rollion-Bard *et al.* 2001).

In this study, an IMS 1270 ion microprobe was used to develop isotopic measurements of light stable isotopes at the micrometer scale using the imaging mode. Pioneering studies in isotopic imaging with ion microprobes date from the 80s (McKeegan *et al.* 1985, McKeegan 1987a). These studies were based on (1) direct imaging and spot measurements (McKeegan *et al.* 1985), (2) direct imaging with CCD detection on the microchannel plate (Nittler 1996) and (3) scanning ion imaging (Nittler and Messenger 1998). However most of these studies were restricted to the search for large nucleosynthetic or interstellar isotopic anomalies in meteorites and none of these techniques were optimized for the analysis of terrestrial particles. Since electron multiplier (EM) detection has been intensively used for precise isotopic measurements using spot analysis and since scanning ion imaging uses EM detection, the limitations of scanning ion imaging for the measurement of stable isotopic ratios in terrestrial micrometer sized minerals are investigated in the present study.

The present work is devoted to the analysis of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios, but the results obtained for O isotopes are also valid for other elements which have a similar dynamic range between the two major stable isotopes, provided that they are present as a major component of the grain, e.g. $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ratios in sulfides and sulfates, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in carbonates, soot or diamond. Silicate and oxide standards, either in the form of grains between 1 and 10 μm or of cm-size polished sections, were measured by both the "classical" single spot analysis technique (referred to as spot isotopic SIMS or spot analysis in the following) and quantitative ion imaging to assess the limitations and precision of each approach for the analysis of small grains.

Experimental

A detailed description of either the IMS 1270 ion microprobe or the physics of ion probe analysis is beyond the scope of this study and the reader is invited to refer to the following articles (de Chambost 1996, Williams 1979, Slodzian *et al.* 1980, Shimizu and Hart 1982b, Hinton 1995 and Ireland 1995) for the description of the IMS 1270 and for the principles of ion

probe analysis. In the following a description is given only of the analytical settings which are specific to the isotopic measurements.

Analytical conditions for spot isotopic SIMS

Several techniques have been previously reported for the measurement of O isotope ratios by ion microprobe (see for instance McKeegan 1987b, Hervig 1992, Valley and Graham 1992, Lyon *et al.* 1994, Saxton *et al.* 1996, Eiler *et al.* 1997 or Rollion-Bard *et al.* 2001). The main difference between these techniques resides in the charge compensation procedure used on insulating samples. Micron-sized extraterrestrial particles were embedded in gold foils (McKeegan 1987b). Electron flooding associated to extreme energy filtering (350 ± 20 eV, Hervig 1992) was used to compensate for variable energy distributions of secondary ions due to instabilities in charge compensation by the electron gun. Saxton *et al.* (1996) used a 45° incidence electron gun. The normal incidence electron gun released by Cameca and available on most recent Cameca ion microprobes (Cameca IMS 6F-1270 users guide 1995) was used in this study. Extreme energy filtering was not necessary. At the exception of this difference, most of the settings are similar in the various methods.

Settings typically used in Nancy (Rollion-Bard *et al.* 2001) are described here to give a basic reference for imaging, since most of the secondary optical parameters are identical or very close in the two approaches. The primary beam used is a Cs^+ beam accelerated at +10 keV, focussed in a sample illumination mode to approximately $20 \mu\text{m}$ in diameter and of 3 nA inten-

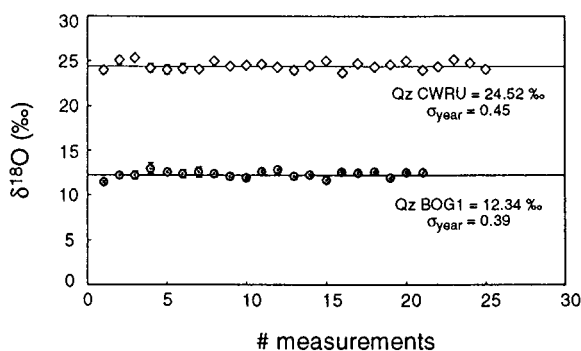


Figure 1. Reproducibility of $\delta^{18}\text{O}$ measurements in quartz standards over a one year period using spot analysis in multi-collection.

sity. Secondary O^- ions accelerated at 10 keV are analysed with a sample magnification of 150, at a mass resolution of 2500, the field aperture, contrast aperture and energy window being wide open. Under those conditions, typical intensities of 1.5×10^9 counts per second (cps) for ^{16}O and of 3×10^6 cps for ^{18}O are obtained. The multi-collection system is used for the measurement of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio, using two Faraday cups for ^{16}O and ^{18}O . ^{18}O ions are measured on the H1 Faraday cup in the high mass range of the multi-collection system, while for ^{16}O the L'2 Faraday cup situated in

the low mass range is used. An internal error of $\pm 0.1 - 0.2 \text{ ‰}$ (1 sigma) is obtained on the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio after 2 - 3 minutes counting. External reproducibility on quartz standards (Fig. 1) is on the order of $0.3 - 0.5 \text{ ‰}$ (1 sigma) over a period of a year of analysis. More details concerning the ultimate precision of spot isotopic SIMS for O isotopes is beyond the scope of the present work but can be found in Rollion-Bard *et al.* 2001.

General principles of isotopic imaging

Two imaging modes are available for ion microprobe analysis : either direct imaging or scanning imaging. In direct imaging mode, the ion microscope optics of the ion probe is used to construct an ion image of the analysed area which is sputtered by a static primary beam. In most studies this beam is defocused (see for instance Nittler 1996). The resolution of this image can reach 1 μm depending on the quality of the focussing along the secondary optics of ions with various extraction angles. However this mode cannot be optimized for isotopic measurements for two main reasons. (1) In many cases the image resolution has to be increased by the closure of the contrast aperture to eliminate aberrated ions. This implies a strong reduction of the transmission of the ion probe and thus a lower precision. (2) The detector is the MCP which is not accurate enough for quantitative ion counting considering the precision required in typical terrestrial studies (Nittler 1996). Therefore, the potential of scanning imaging for isotopic measurements was investigated in this study.

In contrast with direct imaging, scanning imaging is obtained from the rastering on the sample of a focused primary beam having a small size. Ion acquisition is made on the electron multiplier (EM) instead of the MCP. Images are not direct ion images but images constructed from the displacement of the primary beam on the sample. As the detector is the EM, a number of ions is counted for each position of the primary beam. The ion image is then computed associating a number of ions to each position of the primary beam on the sample. Since each pixel carries a number of counts, these images are quantitative images. The count rates contained in each pixel yield isotopic measurements in the same way as classical spot analysis but with the additional information on the spatial distribution of the secondary intensities at the sample surface.

Sample preparation for isotopic imaging

Two different sets of standards were prepared. First, millimeter-size polished sections of homogeneous standards of quartz and magnetite grains were prepared to investigate the differences between spot isotopic analysis and scanning isotopic imaging. Second, micrometer-size grains of the same quartz and magnetite standards were prepared to match as closely as possible the conditions for the analysis of mineral dust. Monomineralic quartz and magnetite grains were chosen and crushed to the required size (1-10 μm). In order to avoid contamination by atmospheric dust during the sample handling, all operations were done under a laminar flow hood. Crushed standards were suspended, ultrasonically cleaned and separated in ultra-high quality (UHQ) water (bi-distilled water filtered at 0.45 μm). Both indium and gold foils were used to mount the grains. The indium and gold foils were ultrasonically cleaned in the same UHQ water and subsequently pressed to obtain a flat, reflective and conductive surface. A drop-let of the suspension containing the micrometer-size grains of standards was then deposited and evaporated on the foils. The grains were then pressed into the foils. Pressing of the sample into gold foils was found to be more appropriate for micrometer-size grains.

Analytical conditions for isotopic imaging

The differences in analytical conditions between isotopic imaging and spot isotopic analysis concern mainly the primary beam, the transfer optics and the detection system. A focused Cs^+ primary beam of 0.8 - 1 μm size and of 0.5 - 2 pA intensity accelerated to +10 keV is used for O isotopic imaging. In the imaging mode, the lateral resolution of the images is given directly by the size of the primary beam and by the adjustment of the synchronization between the rastering on the sample and on the EM, depending on the measured mass. For imaging large samples heterogeneous at the micrometer scale, the primary beam can be rastered over large areas of up to $250 \times 250 \mu\text{m}$. For the analysis of micrometer size grains, the primary beam is rastered on the grains in such a way that the secondary ions emitted from a given grain fill the rastered area. Individual grains are thus analysed separately. This adjustment of the rastered area to the grain size is important because (1) the total counting time for one measurement is optimized since less time is lost on sputtering empty parts of the sample mount and (2) the count rates can be checked to be always below the EM limit (the correction to apply when the rastered area is not adjusted to the grain size is detailed below in section “Image and data processing”). When imaging micrograins, no charge compensation is required since the rastered primary beam is almost always in contact with the indium or gold metal and charges that would appear instantaneously flow to the conducting medium. Regarding the charge compensation, this technique is thus almost similar to those using a few μm defocussed beam on the micron-sized grains (e.g. Zinner et al. 1987).

The settings of the transfer optics are the same as for spot analysis but the dynamical transfer operating system (DTOS) is used. Using the DTOS, the transfer deflectors are rastered in synchronisation with those of the primary beam so that the extracted secondary ions are continuously refocused towards the optical axis of the transfer optics. The use of the DTOS is important because when rastering a sample, ions coming from the edge of the rastered area are extracted at a large angle from the optical axis and thus introduce additional aberrations on the secondary beam in the cross-over planes.

The ion microprobe is operated in mono-collection because only one acquisition chain for imaging is available at the moment on the ims 1270. The detector used is the central EM since the intensity of the signal is low and the dynamics of the Faraday cup is too slow compared to the frequency of the primary beam rastering. For imaging polished sections, the counting rates on ^{16}O and on ^{18}O are kept between 1×10^5 and 5×10^5 cps and between 200 and 1000 cps, respectively. These low count rates for O in silicates or oxides are obtained by using a primary beam at the level of 10^{-12} A and by increasing mass resolution to around 5000. This compromise is required to minimise the redeposition of contamination ions during the course of analysis and to remain below the EM limit. Ions are counted 5 s for ^{16}O and 20 s for ^{18}O per cycle, one measurement being 30 or 40 cycles, i.e. lasting approximately 20 minutes.

As described in the Results section, an instrumental mass fractionation related to grain topography appears when the beam size is small compared to the grain size. To avoid this

fractionation, energy filtering was applied for small grains analysis. After closing the energy slit and centering it at the maximum intensity of the energy distribution, a 20 eV offset was applied with a 40 eV wide energy slit to select ions having an energy between 20 and 60 eV. With energy filtering and good vacuum conditions ($< 10^{-8}$ Torr) H_2O contribution is negligible at mass 18, so that entrance and exit slits can be opened, corresponding to a mass resolving power of 1500 – 2000. Indeed count rates drop to $5 \times 10^4 - 10^5$ cps for ^{16}O and $10^2 - 2 \times 10^2$ cps for ^{18}O depending on the grain shape and size. Aberrated ions are eliminated using a 2000 μm field aperture.

Images and data processing

The ion images are made of 256×256 pixels, each pixel being of 2 bytes and containing up to 2^{16} ion counts. The rastering frequency during acquisition is 400 Hz. One image called a plane is acquired for each mass and each cycle. Immediately after acquisition and before subsequent image processing, planes are accumulated in blocks of 3 planes at each mass, giving 10 block-images per analysis. Block-images are then exported to a software dedicated to image processing and image analysis. The software used in this study is Visilog 5.0 for Unix.

The data processing for imaging single particles is rather simple. The ^{16}O block-images are summed to obtain the total signal. This total image is first smoothed by convolution with a mean filter. Since the raster is adapted to the grain size, the smoothing operation has an effect on the lateral resolution which is a factor of 10 less than the beam size and is thus insignificant. The particle is then extracted from the image by a simple thresholding operation. The result of this step is a binary image where the particle is defined by pixels with a 1 value. This image will be called a mask in the following. The respective volumes (defined as the sum of the pixel values) of ^{16}O and ^{18}O are subsequently extracted from the raw unprocessed block-images within the particle defined in the mask. This gives the total ion counts of ^{16}O and ^{18}O per block and per particle. These values are further converted to counts per second.

Several corrections are then applied. A dead time correction (dead time of 44 ns for the central EM) is made on the ^{16}O signal only, because this correction is negligible for the ^{18}O signal. When the grains represent only a few percents of the total area, the beam sputters the grains during hundreds of μs . Since the remaining area does not emit any oxygen ion (pure Au or pure In), hundreds to thousands counts per second for the whole image correspond in fact to many millions of counts per microsecond for one grain. Therefore the instantaneous counting rate on one grain can be much higher than those estimated in counts per second and much more ions might be lost during the dead time of the electron multiplier. A factor is thus included in the dead time correction which is the ratio of the grain surface to the image surface. Though required when the emitting area is only a small area in the image, this additional correction is not necessary when the raster size is adapted to each grain and often remains negligible compared to the measurement precision. No background correction is applied. It is assumed that background pixels are distributed randomly among the 256^2 pixels of the image and are not necessarily inside the grain. Therefore they are not taken into account provided that a spot measurement

during the setting of the ion probe ensures that the background is less than a few tenths of cps on the whole surface of the EM. The last correction applied to the data is a drift correction to take into account the decrease of the signal due to the erosion of the grain during sputtering. This correction consists of a linear extrapolation of the ^{16}O signal at a time corresponding to the middle of the ^{18}O counting time. Since the particles are very small and erode rapidly and since the ^{18}O counting time is long, the effect of this correction can reach 20 ‰ for the smallest particles (around 1 μm or less).

Sometimes several particles are so close to each other that their individualisation is more difficult, so that the image processing must be adapted for each case. However, the basic principles remain the same : thresholding operations to obtain binary images and then mathematical morphology operators on the binary images to extract the particles. Different combination of these various steps can be used depending on the shapes of the particles and on the relative intensities of the ion signals.

Results and discussion

Instrumental Mass Fractionation in imaging

One crucial issue which must be considered during isotopic measurement by scanning ion imaging is to ensure that no uncontrolled instrumental mass fractionation is introduced either by the ion probe mass spectrometer or by the treatment of the ion images. All these possible sources of instrumental mass fractionation have been assessed from the analysis of the standards and are discussed in the following.

- **DTOS effect.** The effect of the dynamical transfer operating system has been investigated on quartz polished sections. Measurements were performed (1) with no DTOS and no rastering, (2) with rastering and partial DTOS associated with progressive closure of the field aperture, (3) with 100% DTOS and several rastering sizes. Figure 2a shows the relative variations of $\delta^{18}\text{O}$ depending on the DTOS amplitude and the closure of the field aperture (FA). Partial DTOS (30% and 60%) implies that ions coming from the edge of the sample rastered area are refocused on the edge of the image plane, whereas ions coming from the centre area (30% or 60% respectively of the total surface) are refocused in the centre of the image plane. DTOS is currently used and associated with adapted closure of the FA to eliminate border areas from the measurement (a similar effect can also be achieved with an electronic gate on the EM). These tests show that as soon as the secondary beam is cut by the FA, a several ‰ (up to ~5 ‰ in the Figure 2a experiment) mass fractionation occurs even if the position of the FA is kept constant. Since the standard is homogeneous at better than the per mil scale, this effect is of instrumental origin. Such an instrumental fractionation is not surprising because an isotopic zoning of the secondary beam with respect to the angular dispersion of the ions has already been

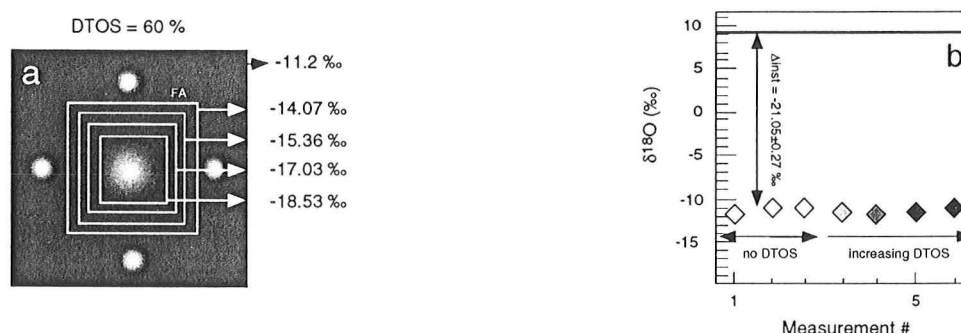


Figure 2. Effect of the settings of the transfer optics of IMF were investigated on quartz polished sections for both spot and rastering measurements. a) Image of the beam with 60% dynamical transfer operating system (DTOS). Closure of the field aperture (FA) to select a specific area of the sample causes isotopic fractionation. b) Isotopic ratio as a function of variations of the DTOS conditions with a large FA. White diamonds correspond to spot measurements (no rastering) without DTOS, grey diamonds of increasing darkness correspond to rastering measurements (50 × 50 μm) with increasing level of DTOS (0%, 30%, 60% and 100%).

evidenced (Shimizu and Hart 1982b).

On Figure 2b (adapted from Aléon *et al.* 2001a) the opposite experiment is shown : the DTOS is varied for a given field aperture size, first with no rastering and then with a 50 μm × 50 μm rastering. The instrumental mass fractionation remains very constant ($\Delta_{\text{inst}} = -21.05 \pm 0.27 \text{ ‰}$). These measurements were performed with a several nA (1 - 5) defocused beam (10 - 20 μm) in order to have sufficient signal in a short time to perform these tests with a good accuracy. These results show that, provided the secondary beam is not cut by the field aperture (i.e. using a widely open FA), neither the DTOS nor the raster size introduce instabilities of the instrumental mass fractionation.

- **Difference between spot and imaging acquisition chains.** To evaluate the effect of the image computation on the instrumental mass fractionation, measurements were performed on quartz polished sections with a few pA micron-sized primary beam, a 25 × 25 μm raster associated to a 100 % DTOS. Two acquisition modes were used: (1) direct acquisition on the EM using the acquisition chain of spot analysis and (2) image acquisition. Thus the isotopic ratios were either obtained directly from the EM counts or were extracted from images simply by counting the signal from the whole images. Figure 3a shows that a fractionation of +16 ‰ occurs between these two modes. Since all conditions are exactly the same from the primary column until the EM (included), this fractionation is not a physical fractionation inside the ion probe. This is also suggested by the positive value of this fractionation which is opposite to the isotopic fractionations commonly observed during ion probe analysis (Slodzian *et al.* 1980, Shimizu and Hart 1982b). Since no image processing is involved in the calculation of the isotope ratios from the images,

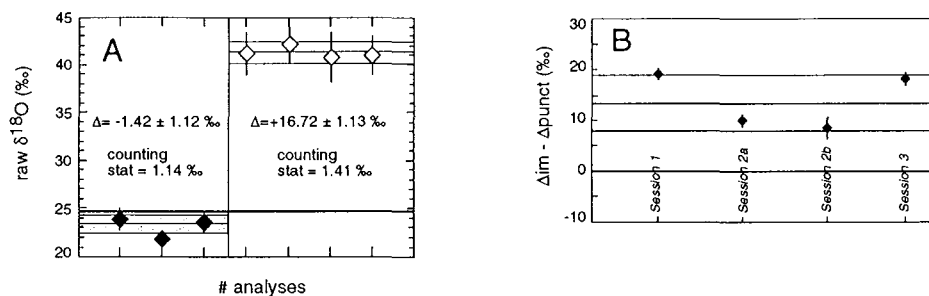


Figure 3. a) Difference of instrumental mass fractionation (IMF) between direct acquisition chain and imaging acquisition chain on a quartz polished section, both in scanning microbeam conditions. External reproducibility always stays within the internal error (1σ). The bold line is the true value of the standard. b) Variation of the IMF with time given by the difference from spot IMF. There is a systematic positive shift that could reach 20 ‰.

this fractionation can be interpreted to be only due to an electronic difference between the imaging and spot acquisition chains. In Figure 3a this effect is observed to be very reproducible during one session of analysis. When considering several analytical sessions (Fig. 3b) this fractionation appears to be variable (from +10 to +20 ‰) but always present. At present the causes of this fractionation remain unknown but, as it is stable during a given analytical session, it can be determined precisely from the measurements of standards and it can be corrected for.

- **Fractionation inside the image plane.** Using imaging to perform high precision isotopic measurements implies that constant instrumental mass fractionation (IMF) throughout the image plane is a necessary condition. To ensure that the IMF does not vary in the image plane, homogeneous standards were analysed by scanning imaging during 4 hours in order to reach a few per mil precision in areas having a surface of around 1/100 of the total surface. The raster size was set at $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$. By image processing, 30 disks of $3 \mu\text{m}$ diameter were defined and placed everywhere in the image (Fig. 4a). Isotopic ratios were calculated in each of these

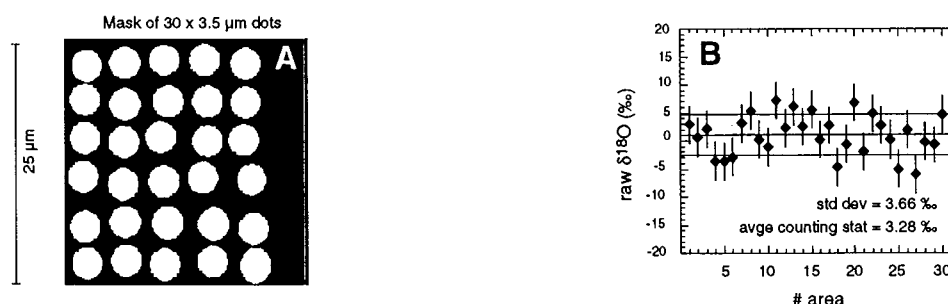


Figure 4. a) Mask used on a polished section of magnetite to investigate the fractionation inside the image plane. b) Variation of raw $\delta^{18}\text{O}$ inside the image plane for each of the 30 selected areas. The image appears homogeneous in $\delta^{18}\text{O}$ and the average standard deviation is close to the counting statistics of each point.

areas from the images. An average standard deviation of $\pm 3.7\text{‰}$, close to the average counting statistics of each point ($\pm 3.3\text{‰}$), is obtained from the 30 measurements and no systematic deviation from the average value is observed (Fig. 4b). This shows that no fractionation in excess a few per mil occurs in the image plane. However to perform isotopic measurements with a few per mil precision by imaging, the quality of the EM must be checked regularly since differential yields of the EM first dynode appear rapidly after an intensive use (Slodzian *et al.* 1998).

- **Fractionation related to image processing.** Image processing is kept rather simple and does not affect the data since all operations are dedicated to the definition of the binary mask. The thresholding operation made to extract the data from the raw unprocessed images using the

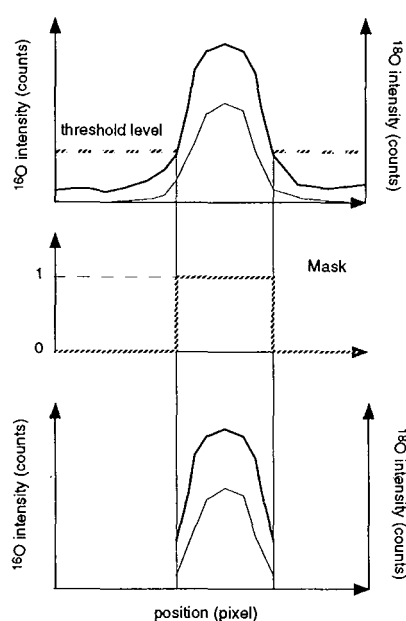


Figure 5. Principle of the signal extraction with a mask. Dark grey curve represents the ^{16}O signal and light grey curve the ^{18}O signal. (see text).

mask is the only possible source of additional fractionation. Figure 5 gives a 1D description of this process. The peak intensity in the image is cut at a threshold level given by the difference between the width of the peak and the size of the window in the mask. Since the intensity of ^{18}O is 500 times lower than that of ^{16}O , it is not obvious that the ratio of the peak maximum to the cutting intensity is the same for ^{16}O and ^{18}O . Border effects that could be related to this process can be monitored on simple grains by simply changing the level of the threshold. Figure 6 shows the variation of raw $\delta^{18}\text{O}$ (uncorrected for IMF, dead time or drift which are the final steps of the data processing) on two grains versus the variation of the threshold. As evidenced on this graph, no fractionation occurs that would depend on the threshold level. At least if border effects occur, they remain beneath the measurement precision (around $\pm 5\text{‰}$ in that case).

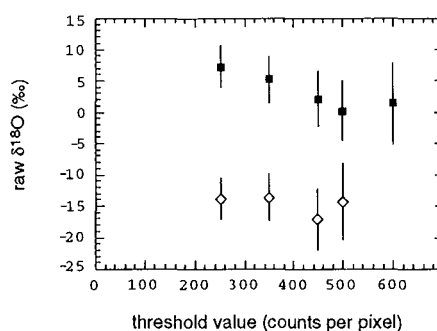


Figure 6. Variation of the isotopic ratio of two magnetite grains as a function of the threshold level (the higher the threshold, the smaller the portion of the grain taken into account). At the 1σ level, no variation is observed, indicating that border effects, if present, remains lower than the precision, and are then negligible. The difference between the grains is attributed to the absence of any correction on the raw ratios (direct ratio of ^{18}O and ^{16}O intensities reported in delta notation).

- **Fractionation related to grain topography.** Analyses of a large number of grains were performed in scanning microbeam conditions with direct acquisition on the EM and no image computation, in order to reduce the time required for data processing. Though the calibration of the ion probe showed accurate reproducibility on a polished section, the analysis of small grains did not show reproducibility better than 10 ‰ and the IMF had a tendency to be always positive. Since (1) the imaging acquisition chain was not used and (2) polished sections showed both IMF and reproducibility ($\pm 1\%$) comparable to spot analysis, these effects were attributed to the topography of the grains. Charging effects were checked, but no sample current variations were obvious and the effects were observed both on quartz (insulating) and magnetite (conductive) grains embedded either in gold or indium. An offset was thus applied to investigate the energy dependency of this process (Fig. 7) after closing the energy slit to a 10 eV window. The energy spectrum of IMF shows a classical shape but is shifted toward positive values. Therefore reproducible measurements can only be performed on the IMF plateau (for offset > 20 V), where the IMF has more “normal” values ($\approx -10\%$, Fig. 7b). The control of topography of this positive shift of IMF can be shown by analysing a 3 μm grain (chosen for its large anomalous IMF) with a primary beam of various sizes. Defocusing the primary beam using first the focus lens (L4)

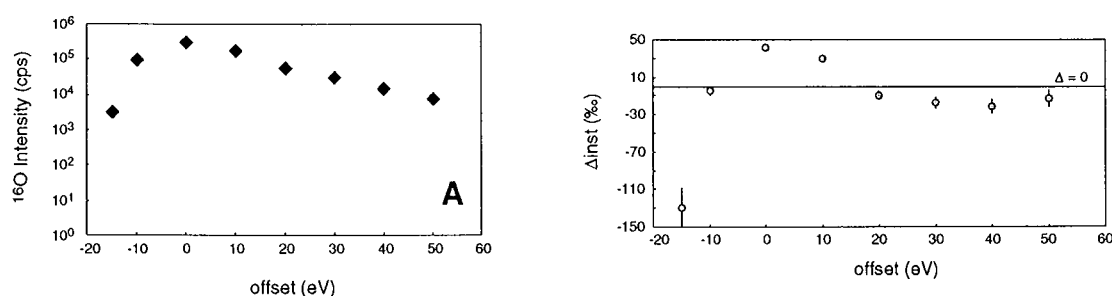


Figure 7. IMF as a function of energy of secondary ions for unpolished micron size grains. The width of the energy slit is 10 eV. a) Secondary ion energy spectrum on a small quartz grain. b) IMF energy spectrum. The IMF spectrum show positive values for offsets near 0 V. A plateau in IMF occurs for ions having energies above 20 eV.

and then the focus lens plus the size lens (L4 + L3) on this grain shows a drop of the IMF from +70 ‰ for the initial 0.8 μm beam, down to +35 ‰ and finally to +20 ‰ (beam around 3 μm), respectively. Duplicates always show reproducibility within the measurement precision (for instance the previous grain gave IMF of $+71.24 \pm 3.07\%$ and $+70.73 \pm 3.57\%$ before and after changing the primary beam size, respectively), whereas measurements from grain to grain were not reproducible without any offset. Since it was shown that the IMF varies both with angle and energy of incoming ions (Shimizu and Hart 1982b), this effect may be attributable to a selection bias by the immersion lens of incoming ions with large angular variations related to the grain topography. Though more detailed studies are required for a better understanding of this process, energy filtering seems to be required to perform reproducible analyses on microparticles using scanning microbeam analysis.

Precision for $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio measurement on small particles

The precision as a function of size and the reproducibility of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio measured on grains of magnetite and quartz standards are shown in Figures 8, 9 and 10, respectively.

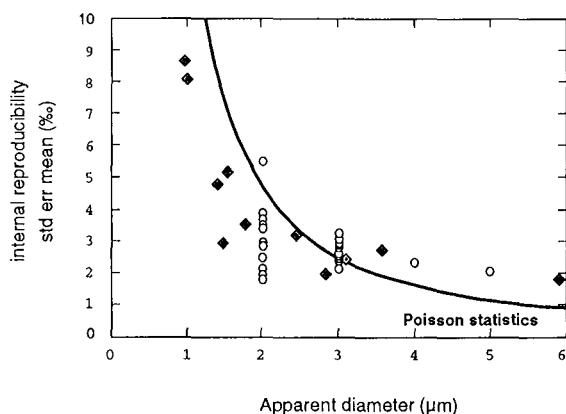


Figure 8. Precision on $\delta^{18}\text{O}$ measured on small grains by scanning imaging as a function of the particle size. Grey diamonds are magnetite grains extracted from ion images. Their size is estimated by the diameter of a disk having the same surface. White dots are quartz grains measured in similar scanning microbeam conditions but with the direct acquisition chain. Their size is estimated from the raster size minus two times the beam size. The theoretical curve is calculated assuming that the grains are magnetite spheres and that ions incoming on the detector follow a Poisson law.

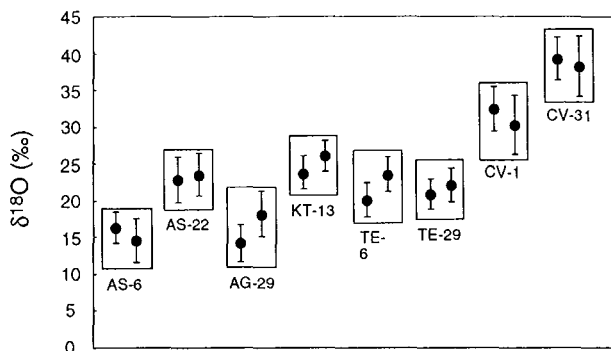


Figure 9. $\delta^{18}\text{O}$ duplicates of quartz grains $< 5 \mu\text{m}$ coming from natural Saharan soil samples labelled AS (Assekrem, Algeria), AG (Agadez, Niger), KT (Koro Toro, Chad), TE (Tendrara, Morocco) and mineral aerosol labelled CV (Cape Verde Islands). $\delta^{18}\text{O}$ values are reproducible within $\pm 3 \text{‰}$ for each of the grains.

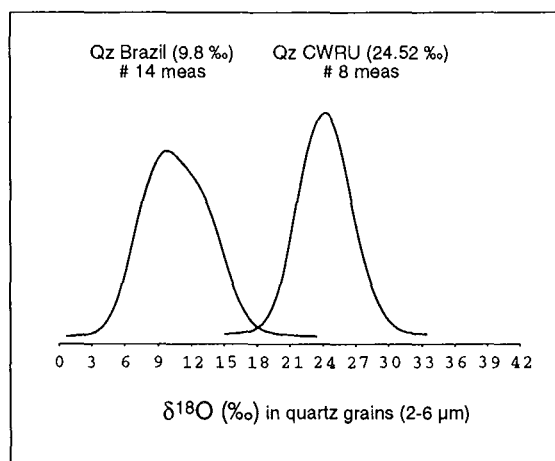


Figure 10. $\delta^{18}\text{O}$ analysis of two sets of micron size grains of quartz standards having $\delta^{18}\text{O}$ values of 9.8‰ (Quartz Brazil) and 24.52‰ (QZCWRU). The precision of each measurement is reported in Figure 8. The curves shown are probability density estimates assuming that each measurement has a Gaussian distribution centered at the measured value and whose standard deviation is the measurement precision. The area under the curves is thus equal to 1.

Depending on the grain size, measurement precisions vary between 2 and 5 ‰ (internal errors = standard error of the mean between the block-images of one measurement). For each standard the external reproducibility (standard deviation between the grains) is between 3.5 and 5 ‰ which is in good agreement with the internal error. The internal error is shown versus grain size on Figure 8, together with a theoretical curve corresponding to the best precision that can be obtained. This curve is calculated using a Poisson law assuming that grains are pure magnetite spheres of the given diameter and that the whole grain is consumed during the analysis. Quartz grains are also reported on Figure 8 for comparison with magnetite grains. Two observations arise from this graph : (1) the precision reached is in good agreement with the theoretical curve for grains smaller than 3 µm diameter. (2) For grains above 3 µm the precision is not as good as the theoretical one : this is because the grain is only partially consumed during analysis.

A precision < 5 ‰ (down to 2 - 3 ‰) can be reached for grains 2 to 5 µm. Duplicates of quartz grains from natural samples < 5 µm always shows reproducibility within the internal error (Fig. 9). Furthermore, repeated analyses of two quartz standards having $\delta^{18}\text{O}$ of 9.8 ‰ and 24.52 ‰, respectively, show that grain measurements are distributed according to an almost Gaussian dispersion corresponding to the measurement precision (Fig. 10). The modes of the two curves defined by ~10 grains of each standard do show the right $\delta^{18}\text{O}$ difference of 14.7 ‰ although 10 analyses seem too few to obtain perfect Gaussian curves.

Mapping of isotopic variations at the micrometer scale.

The Figure 11 gives an example of a situation where imaging can be used to individualize adjacent particles whose isotopic ratios are of interest. Three grains are present in the same image. Mineralogical variation is evidenced by intensity variation inside the ion images (Fig. 11a,b) due to differential ion emission related to matrix effects. Using these effects, image processing allows the separation of these grains (Fig. 11c). X-ray energy dispersive spectrometry analy-

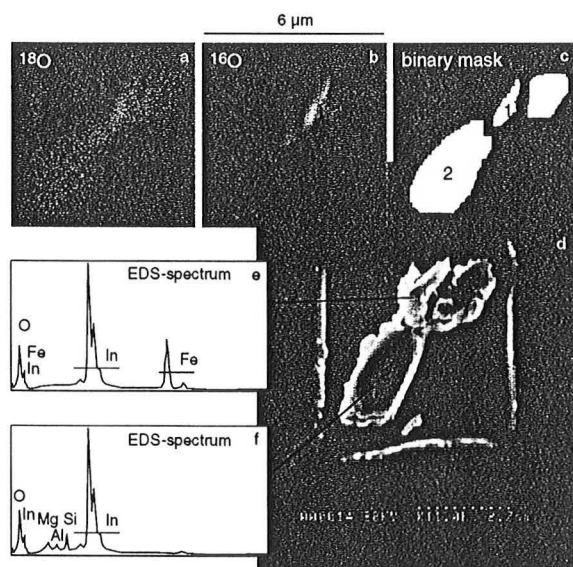


Figure 11. Example of ion and secondary electron micrographs obtained when analysing particles. a) ^{18}O image. b) ^{16}O image. c) Binary mask used for the calculation of the isotopic ratios. d) secondary electron image of the rastered area. e) EDS (energy dispersive spectroscopy) spectrum of grain 1 (magnetite standard particle). f) EDS spectrum of grain 2 (clay mineral contamination). Differences in mineralogy between the 3 grains in the rastered area explain different ion intensities due to matrix effects in elemental ion yield.

sis by scanning electron microscopy (SEM) confirmed that two of the particles were Al-silicates, suggesting clay minerals, whereas the central grain (labelled 1) is magnetite. Using Cs⁺ sputtering, oxides have a higher oxygen ion yield than silicates which explains the intensity variation inside the ion images. Once the masks of the 3 particles are defined, raw ¹⁶O and ¹⁸O intensities could be extracted from the corresponding images for isotopic ratio computation and accurate IMF correction (i. e. using the right standard for each mineral to take matrix effects into account). In the specific case of Figure 11, the latter was not done since clay minerals were not of interest. This figure evidences that, using imaging, contamination particles can be easily monitored.

Another example of the use of imaging for isotopic mapping is shown in Figure 12 for one interplanetary dust particle (IDP L2036-E22). D/H variations in interplanetary dust particles were studied in relationship to their chemical composition (Aléon *et al.* 2001b). Image processing allows the extraction of isotopic variations in masks defined from various element images (see description of the image processing adapted for these specific particles in Aléon *et al.* 2001b). For instance, the D distribution is different from the H distribution indicating strong D/H variations (up to 10 000 ‰). D/H analysis on bulk amphibole standard grains of 10 to 20 µm shows a reproducibility of around 10 ‰.

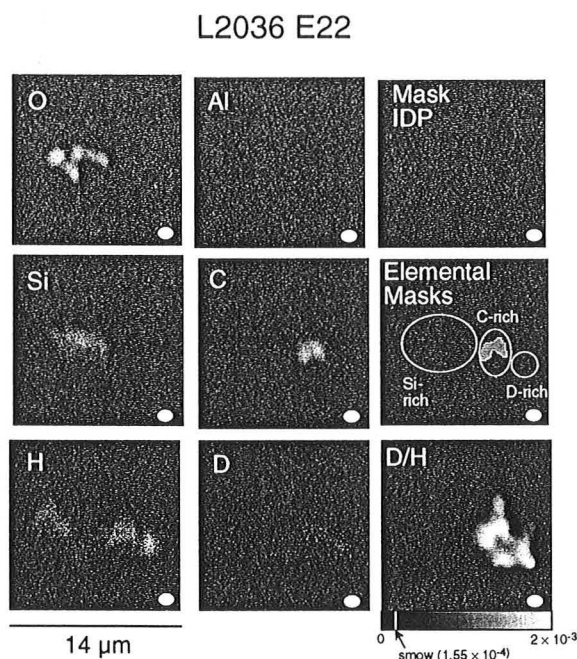


Figure 12. Example of isotopic map built from scanning ion imaging : D/H distributions in IDP L2036 E22. Ion images of H, D, C, O, Al and Si are shown with the mask of the IDP, the masks defined from the Si, C and D images, respectively, and the D/H map. The white spot at the bottom right of each image gives the size of the primary beam and thus the lateral resolution. One deuterium-rich area is identical to the carbon-rich area. D/H ratio in the silicon-rich areas are 432×10^{-6} and 556×10^{-6} , 1880×10^{-6} in the carbon-rich area and 1670×10^{-6} in the deuterium-rich area (Table 6 in Aléon *et al.*, 2000b). The use of the scanning imaging allows the study of the origin of these micron-sized components in the IDPs.

Conclusions

Scanning ion imaging offers the possibility of obtaining isotopic measurements at the micrometer scale by ion microprobe. This technique developed for the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ analysis of single aerosol particles and for the mapping of D/H ratio in interplanetary dust particles can also be applied to the analysis of the stable isotopes of H, C, O and S in other types of samples. A precision of $\pm 3\%$ (1 sigma) can be reached for the measurement of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in a single quartz grain of 2 μm size. Analysis of smaller grains is possible but with a lower precision which can only be useful for the study of extra-terrestrial samples carrying large isotopic anomalies.

Acknowledgements

Georges Slodzian, Kevin McKeegan, Emmanuel De Chambost, Michel Schumacher, Firmino Fernandez, Etienne Deloule and Claire Rollion-Bard are gratefully thanked for helpful advices and discussions. Robert N. Clayton and two anonymous reviewers are thanked for their suggestions and comments.

References

- Aléon J., Chaussidon M., Marty B., Champenois M. and Mangin D. (2001a)
Determination of oxygen isotopic ratios in tropospheric aerosols by quantitative isotopic imaging.
In : Benninghoven A., Bertrand P., Migeon H-N. and Werner H.W. (eds) Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII, Elsevier (Oxford), 1011-1014. (in press).
- Aléon J., Engrand C., Robert F. and Chaussidon M. (2001b)
Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochimica Cosmochimica Acta* (submitted).
- CAMECA (1995)
IMS 6F / IMS 1270 Users's guide. CAMECA. Ref 45 402 615.
- Chaussidon M., Robert F., Mangin D., Hanon P. and Rose E. F. (1997)
Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks. *Geostandards Newsletter : The Journal of Geostandards and Geoanalysis*, 21, 7-17.
- de Chambost E. (1996)

The IMS 1270 ion optics. User's manual version 96.1. CAMECA. Ref 45 402 612.

Deloule E., Allègre C.J. and Doe B. (1986)

Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Economic geology*, 81, 1307-1321.

Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F. (1991)

D/H analysis of minerals by ion probe. In : Taylor H.P.Jr, O'Neil J.R. and Kaplan I.R. (eds), *Stable Isotope Geochemistry : a tribute to Samuel Epstein.*, Geochemical Society Special Publication 3 (San Antonio), 53-62.

Deloule E., Alexandrov P., Cheilletz A., Laumonier B., Barbey P. and Leterrier J. (2000)

Zircon U-Pb ion probe dating of the gneisses and granites from the Canigou-Caraça massif : the Hercynian Eastern Pyrenees axial zone revisited. *Geologisches Rundschau*. (submitted).

Eiler J.M., Graham C. and Valley J.W. (1997)

SIMS analysis of oxygen isotopes : matrix effects in complex minerals and glasses. *Chemical Geology*, 138, 221-244.

Harrison T.M., McKeegan K.D. and LeFort P. (1995)

Detection of inherited monazite in the Manaslu leucogranite by $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ion microprobe dating : crystallisation age and tectonic implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 133, 271-282.

Hervig R.L. (1992)

Oxygen isotope analysis using extreme energy filtering. *Chemical Geology*, 101, 185-186.

Hinton R.W. (1990)

Ion microprobe trace-element analysis of silicates : Measurement of multi-element glasses. *Chemical Geology*, 83, 11-25.

Hinton R.W. (1995)

Ion microprobe analysis in geology. In : Potts P.J., Bowles J.F.W., Reed S.J.B. and Cave M.R. (eds) *Microprobe techniques in the Earth Sciences*, Mineralogical Society (London), 235-289.

Ireland T.R. (1995)

Ion microprobe mass spectrometry : techniques and applications in cosmochemistry, geochemistry and geochronology. In : Hyman M. and Rowe M. (eds) *Advances in analytical geochemistry 2*, JAI Press, 1-80.

Lyon I.C., Saxton J.M. and Turner G. (1994)

Isotopic fractionation in Secondary Ionization Mass Spectrometry. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 8, 837-843.

Mahon K.I., Harrison T.M. and McKeegan K.D. (1998)

The thermal and cementation histories of sandstone petroleum reservoir, Elk Hills, California. Part 2 : in situ oxygen and carbon isotopic results. Chemical Geology, 152, 257-275.

McKeegan K.D., Walker R.M. and Zinner E. (1985)

Ion microprobe measurements of individual interplanetary dust particles. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49, 1971-1987.

McKeegan K.D. (1987a)

Ion microprobe measurements of H, C, O, Mg and Si isotopic abundances in individual interplanetary dust particles. PhD thesis (Washington University), 187pp.

McKeegan K.D. (1987b)

Oxygen isotopes in refractory stratospheric dust particles: Proof of extraterrestrial origin. Science, 237, 1468-1471.

Nittler L.R. (1996)

Quantitative isotopic ratio ion imaging and its application to studies of preserved stardust in meteorites. PhD thesis (Washington University), 196pp.

Nittler L.R. and Messenger S.R. (1998)

Hydrogen and nitrogen isotopic imaging of interplanetary dust. XXIXth Lunar and Planetary Science Conference, Houston, abstract # 1380.

Reed S.J.B. (1989)

Ion microprobe analysis - a review of geological applications. Mineralogical Magazine, 53, 3-24.

Rollion-Bard C., Chaussidon M., France-Lanord C. and Bard E. (2001)

Micrometer scale variations of $\delta^{18}\text{O}$ in corals. In : Benninghoven A., Bertrand P., Migeon H-N. and Werner H.W. (eds) Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII, Elsevier (Oxford), 1015-1018. (in press).

Saxton J.M., Lyon I.C., Chatzitheodoridis E., Perera I.K., van Lierde P., Freedman P. and Turner

G. (1996)

The Manchester Isolab 54 ion microprobe. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 154, 98-128.

Shimizu N, Semet M.P. and Allègre C.J. (1978)

Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42, 1321-1334.

Shimizu N. and Hart S.R. (1982a)

Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 10, 483-526.

Shimizu N. and Hart S.R. (1982b)

Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *Journal of Applied Physics*, 53, 1303-1311.

Slodzian G. (1963)

Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. PhD Thesis (Paris), 58pp.

Slodzian G., Lorin J.C. and Havette A. (1980)

Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission. *Journal de Physique*, 23, 555-558.

Slodzian G., Chaintreau M., Dennebouy R. and Rasser B. (1998)

Isotope ratio measurements over micro-areas. The challenge of high precision repeatability. In : Gillen G., Lareau R., Bennett J. and Stevie F. (eds) *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XI*, Wiley (Chichester), 29-34.

Valley J.W. and Graham C.M. (1992)

Oxygen isotope measurement of magnetites. *Chemical Geology*, 101, 173-176.

Whitehouse M.J., Kamber B.S. and Moorbath S. (1999)

Age significance of U-Th-Pb zircon data from early archaean rocks of west Greenland - a reassessment based on combined ion microprobe and imaging studies. *Chemical Geology*, 160, 201-224.

Williams P. (1979)

The sputtering process and sputtered ion emission. *Surface Science*, 90, 588-634.

Zinner E. (1989)

Isotopic measurements with the ion microprobe. In : Shanks W.C.III and Criss R.E. (eds) New frontiers in stable isotopic research : laser probes, ion probes and small-scale analysis, US Geological Survey Bulletin 1890, 145-162.

Zinner E., Ming T. and Anders E. (1987)

Large isotopic anomalies of Si, C, N and noble gases in interstellar silicon carbide from the Murray meteorite. Nature, 330, 730-732.

3. CONCLUSIONS

Ainsi qu'il vient d'être décrit, l'imagerie isotopique quantitative a été développée dans cette thèse avec des résultats satisfaisants et il est maintenant possible d'appliquer cette méthode à la mesure d'échantillons naturels dans la mesure où les variations recherchées sont suffisamment grandes pour s'accomoder de la précision limite atteinte dans cette thèse ($\sim 3\text{‰}$ pour $\delta^{18}\text{O}$). Néanmoins c'est une technique qui reste délicate d'utilisation et très couteuse en temps. Il est nécessaire d'utiliser des standards et des échantillons préparés de façon rigoureusement identiques et de les mesurer dans des conditions rigoureusement identiques afin de s'affranchir des fractionnements instrumentaux. Cette approche est celle utilisée généralement en analyse SIMS puisque le processus d'émission secondaire lui-même reste encore mal caractérisé à l'heure actuelle. Cette étude a donc permis d'établir quelles sont les conditions expérimentales optimales pour ces analyses. Cependant une compréhension plus approfondie des processus et modes d'acquisition est nécessaire et des études futures sont indiquées afin de documenter ces processus.

CHAPITRE DEUX

TRAÇAGE DES SOURCES DES POUSSIÈRES SAHARIENNES

1. INTRODUCTION
2. LES POUSSIÈRES MINÉRALES DANS L'ATMOSPHÈRE : IMPACT CLIMATIQUE ET TRAÇAGE DES SOURCES
3. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DE L'OXYGÈNE DANS LE QUARTZ
4. GÉOLOGIE RÉGIONALE
5. PROTOCOLE ANALYTIQUE
6. ENREGISTREMENT DES TRAJECTOIRES ATMOSPHÉRIQUES PAR LES ISOTOPES DE L'OXYGÈNE DANS LES GRAINS DE POUSSIÈRES(*Article en préparation*)
7. PERSPECTIVES
8. ANNEXE

CHAPITRE DEUX

TRAÇAGE DES SOURCES DES POUSSIÈRES SAHARIENNES

1. INTRODUCTION

L'objectif des travaux présentés dans ce chapitre est de développer une méthode qui permette d'avoir un traceur des sources géographiques des aérosols. L'essentiel de ce chapitre découle des travaux du Professeur Clayton et de son équipe qui ont montré dans les années 70 que les isotopes de l'oxygène dans les grains de quartz des poussières minérales traduisaient un mélange de plusieurs roches sources avec notamment la présence dans les fractions les plus fines de quartz de grains ayant un $\delta^{18}\text{O}$ très élevé ($>20\text{‰}$). Ce type de composition est caractéristique de certaines roches relativement rares à la surface de la Terre comme les cherts, mais dont les produits d'érosion semblent être concentrés dans la fraction inférieure à $5\text{ }\mu\text{m}$ des poussières minérales. La sonde ionique IMS 1270 à grande sensibilité du CRPG est utilisée ici afin

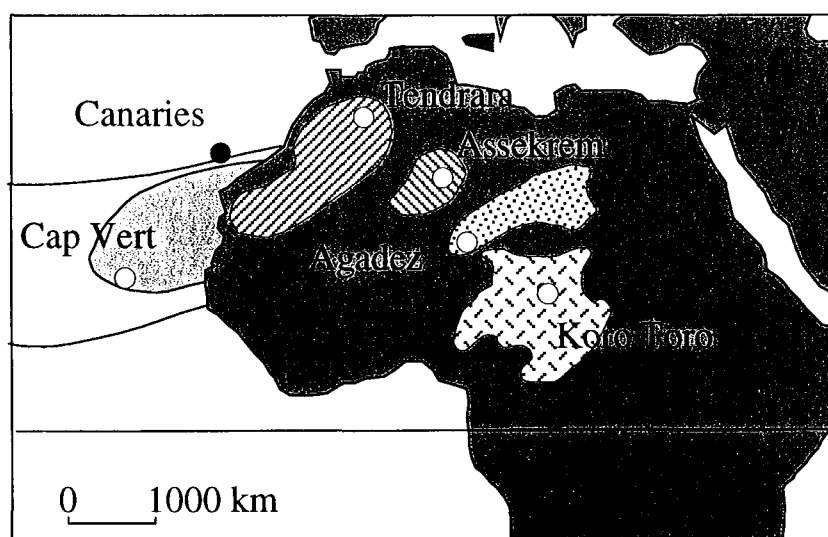


Figure 2.0. Distribution des zones potentiellement sources de poussières sahariennes.
Localization of the areas which could provide Saharan dust to the atmosphere.

de déterminer les proportions de ce type de quartz dans les poussières minérales et d'estimer si la proportion des différentes roches sources peut servir de traceur d'origine. Le Sahara a été choisi comme cas d'étude car (1) c'est un contributeur majeur aux poussières atmosphériques et (2) il constitue un système bien étudié dont les sources potentielles ont déjà été décrites (Fig. 2.0.). Les résultats présentés ici viennent confirmer les résultats de la littérature quant à la pré-

sence majeure de grains de très haut $\delta^{18}\text{O}$ et révèlent que la distribution des différentes roches sources des grains de quartz est caractéristique de chaque région potentiellement source d'aérosol. L'étude d'un échantillon d'aérosol montre qu'un évènement de poussière donné peut être rattaché à une région source donnée et ne résulte pas d'un mélange subséquent dans l'atmosphère, ce qui a des implications profondes pour la mise en suspension et le transport des poussières minérales dans l'atmosphère.

2. LES POUSSIÈRES MINÉRALES DANS L'ATMOSPHÈRE : IMPACT CLIMATIQUE ET TRAÇAGE DES SOURCES

2.1. Les aérosols - généralités

Les aérosols sont constitués de l'ensemble des particules en suspension dans l'atmosphère à l'exception des hydrométéores (eau, neige, glace). Cela inclut l'ensemble des poussières en phase solide et toutes les phases liquides présentes sous forme de gouttelettes. Granulométriquement (Fig. 2.1) on distingue généralement 3 modes volumiques : (1) un mode grossier centré autour de $2\text{ }\mu\text{m}$ constitué essentiellement de particules dite «primaires» i.e. émises telles quelles dans l'atmosphère; (2) un mode fin centré autour de 50 nm constitué essentiellement de particules «secondaires» condensées dans l'atmosphère à partir de phases gazeuses et (3) un mode intermédiaire appelé mode d'accumulation centré autour de $0.5\text{ }\mu\text{m}$ constitué de fines particules primaires, de particules secondaires ayant subi des processus de croissance par condensation, d'agglomération, ou bien de particules mixtes (noyau de condensation primaire avec phases secondaires condensées).

Les aérosols primaires sont essentiellement composés de poussières minérales résultant de l'érosion continentale, de sels marins projetés dans l'atmosphère par l'éclatement de microgouttelettes en surface de l'océan ($\neq$ embruns), de suies de combustion et de particules biologiques telles que des fragments végétaux, des cellules etc. Les aérosols secondaires résultent essentiellement de processus de condensation dans l'atmosphère à partir de précurseurs en phase gazeuse (e.g. sulfates, nitrates, hydrocarbures, etc.).

Le temps de résidence des aérosols dans l'atmosphère est très variable : il varie de quelques heures pour les plus grosses poussières minérales ($> 100\text{ }\mu\text{m}$) soulevées par les tempêtes de poussières, à plusieurs années pour les sulfates injectés dans la stratosphère par les éruptions volcaniques cataclysmiques. Il est en général de l'ordre de la semaine ou d'une dizaine de jours. Le cas des aérosols stratosphériques est différent. Il existe en effet une barrière de circulation atmosphérique au niveau de la tropopause, qui fait chuter les concentrations d'aérosols dans la stratosphère. Ce sont essentiellement des sulfates (Sheridan et al., 1994) qui, du fait des faibles échanges verticaux peuvent rester dans la stratosphère plusieurs années et faire plusieurs fois le tour du globe. Par exemple l'éruption du Pinatubo (1991) pourrait avoir causé une diminution moyenne de la température de $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ à l'échelle de la planète pendant 3 ans, suite à l'effet

climatique des 30 Mt de sulfates injectés dans la stratosphère par le panache de 38 km d'altitude (Andreae, 1996; Seinfeld et Pandis, 1998).

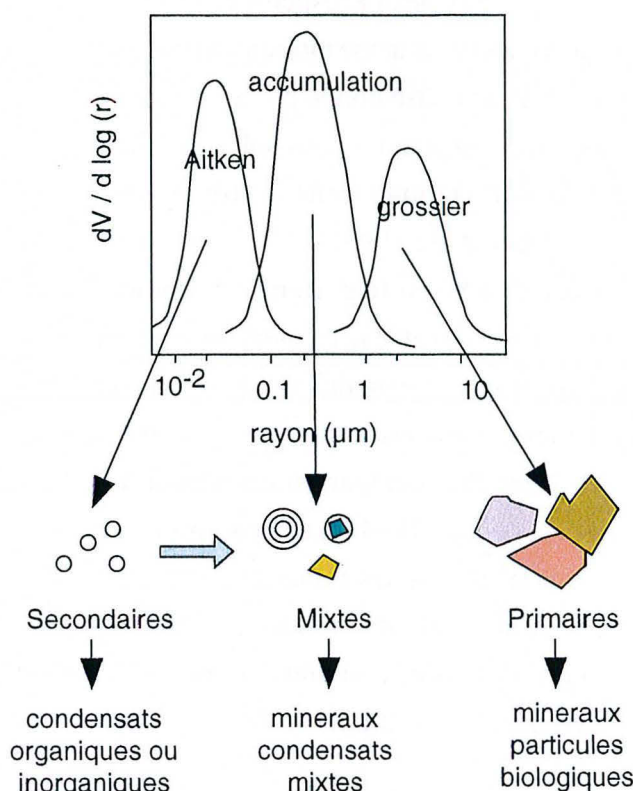


Figure 2.1 Distribution granulométrique volumétrique des aérosols en relation avec leur nature. (adapté de Seinfeld et Pandis, 1998). Un premier mode autour de 50 nm correspond aux noyaux de condensation ou noyaux d'Aitken, un second mode grossier autour de 2 μm correspond aux aérosols primaires directement injectés dans l'atmosphère. Le mode intermédiaire, autour de 0,5 μm est formé des fractions les plus fines des aérosols primaires et des aérosols secondaires ayant subi des processus de coagulation etc. Il est appelé mode d'accumulation du fait de la relative inefficacité des processus de retrait de l'atmosphère.

Volume size distribution of aerosols in relationship with their nature. A first mode around 50 nm corresponds to condensation nuclei (Aitken nuclei), a second coarse mode around 2 μm corresponds to primary aerosols directly injected into the atmosphere. The intermediate mode, around 0.5 μm , is made of the finest fraction of primary aerosols and of secondary aerosols submitted to growth processes such as coagulation etc. This mode is called the accumulation mode due to the relative inefficiency of the removal processes from the atmosphere.

L'impact climatique des aérosols se traduit à plusieurs niveaux : directement ou indirectement sur le bilan radiatif terrestre et sur la chimie atmosphérique. L'effet radiatif direct des aérosols est du à l'ensemble des radiations solaires et terrestres absorbées et réfléchies directement par les particules. Les aérosols servent aussi de noyau de condensation dans les nuages lorsque l'air est sursaturé en vapeur d'eau. De ce fait ils ont un effet radiatif indirect via les propriétés radiatives des nuages (e.g. Hobbs, 1993). Les nuages représentent une source d'envi-

ron 3 Gt d'aérosols atmosphériques (Jaenicke, 1993). Les aérosols ont également un impact complexe sur la chimie atmosphérique. En effet ils servent de noyaux de condensation pour des espèces chimiques gazeuses (e.g. Savoie et Prospero, 1982) et de catalyseurs des réactions photochimiques (e.g. production catalysée d'acide nitreux en présence de suies, Amman et al., 1998). Un exemple de cette complexité peut être donné par leur impact sur la chimie de l'ozone et des nitrates. L'augmentation des concentrations d'aérosols a un effet variable sur les concentrations d'ozone lié aux concentrations de nitrates dans la troposphère ou dans la stratosphère (e.g. Mulvaney et Wolff, 1993; Waibel et al., 1999).

La Terre reçoit du soleil 343 W/m^2 (e.g. Berner et Berner, 1996), qui sont renvoyés dans l'espace via l'albedo planétaire (31 %) et le rayonnement terrestre dans l'infra-rouge (69 %), les perturbations climatiques sont liées à une modification de quelques W/m^2 de cet équilibre. Ainsi l'impact radiatif des gaz à effet de serre est estimé à $\approx +2 \text{ W/m}^2$ (Charlson et al., 1992; Taylor et Penner, 1994; Tegen et al., 1996). Par comparaison l'impact radiatif des sulfates anthropiques est estimé à -1 W/m^2 (Taylor et Penner, 1994) et une gamme de -0.1 à -2.2 W/m^2 est donnée pour les suies anthropiques et pour les poussières minérales anthropiques (Sokolik et Toon, 1996), ce qui montre l'importance et la nécessité de prendre en compte les aérosols dans les modèles climatiques. L'impact radiatif global des poussières minérales est très difficile à estimer car il varie localement en fonction de la concentration et des propriétés physico-chimiques des poussières.

2.2. Climat et poussières minérales

La plupart des modèles globaux de circulations atmosphériques (GCMs) utilisés pour étudier les variations climatiques ne prennent pas en compte la physique des poussières minérales. Cependant elles représentent une fraction importante des aérosols avec des concentrations pouvant atteindre localement plusieurs mg/m^3 dans des tempêtes de poussières désertiques et jusqu'à plus de $200 \mu\text{g/m}^3$ après un transport de plusieurs milliers de kilomètres (Li et al., 1996) soit environ 10 à 100 fois plus que les autres environnements (de 1 à $50 \mu\text{g/m}^3$, en général). En masse elles sont même le composant le plus abondant de l'aérosol atmosphérique (de 2 à 3 Gt/an selon les estimations, Jaenicke, 1993; Berner et Berner, 1996; Seinfeld et Pandis, 1998). L'effet radiatif des poussières minérales peut être physiquement décomposé en deux parties, une partie liée à l'absorbance des particules qui tend à donner un forçage radiatif positif (absorption des rayonnements terrestre infra rouge et solaire) et une partie liée à la réflectivité des particules (réflexion des radiations solaires vers l'espace) qui tend à être négative. Le bilan net de ces deux effets varie suivant un certain nombre de paramètres (Tegen et al. 1996, Sokolik et Toon, 1996) tels que (1) l'épaisseur optique liée aux concentrations, (2) la distribution en taille, (3) les conditions environnantes (contraste d'albedo avec le sol, présence de nuages) et (4) la minéralogie (Sokolik et Toon, 1999). Tegen et al. (1996) calculent un forçage radiatif régional net de -2.1 à $+5.5 \text{ W/m}^2$ (Fig. 2.2) et Sokolik et Toon (1996) donnent un forçage pouvant atteindre 20-40

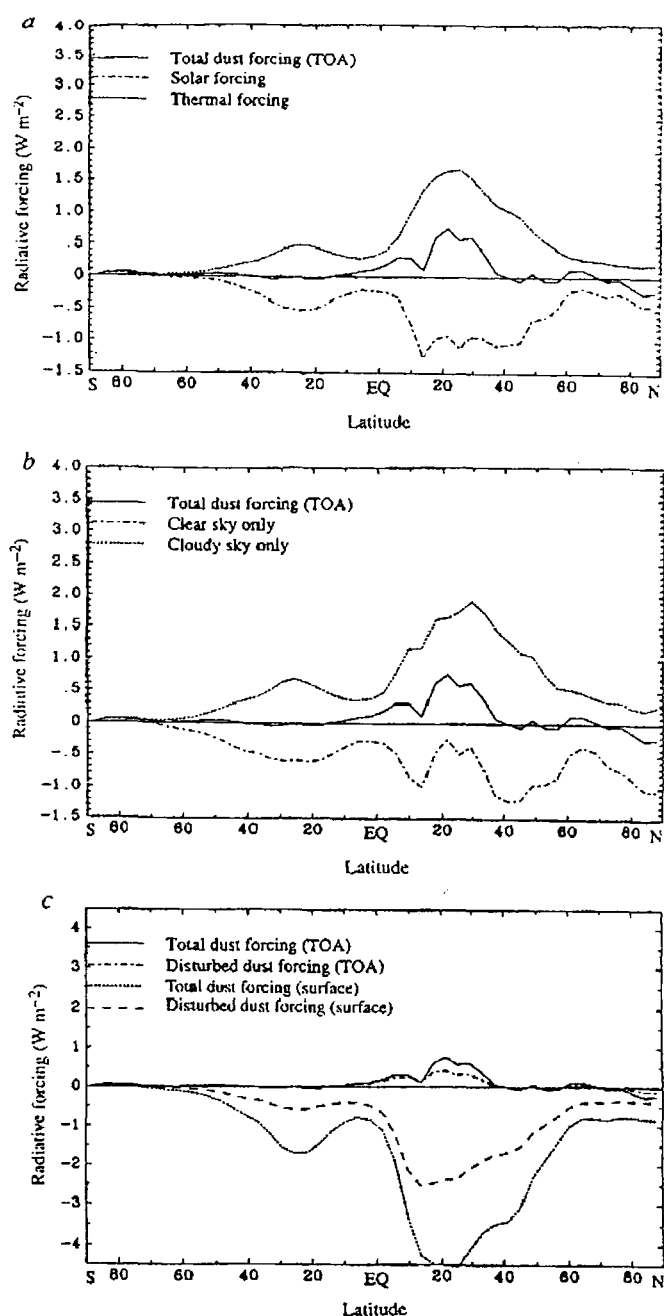


Figure 2.2. Forçage radiatif des poussières minérales en fonction de la latitude. (Tegen et al., 1996)

a. forçage aux longueurs d'onde solaire et infra-rouge et résultante

b. forçage en conditions de ciel clair et nuageux et résultante

c. forçage en fonction de l'altitude pour le total des poussières et pour les poussières issus des sols remaniés

Le forçage radiatif varie localement et selon les paramètres précédemment énoncés avec une amplitude pouvant atteindre plusieurs W.m⁻².

Radiative forcing of mineral dust as a function of latitude

a. forcing for infra-red and solar wavelengths and resulting forcing

b. forcing for clear sky and cloudy conditions and resulting forcing

c. forcing at various altitude for total dust and disturbed dust

The radiative forcing vary regionally and related to the previous parameters with an amplitude that could reach several W.m⁻².

W/m^2 au dessus des zones arides et jusqu'à -15 W/m^2 au dessus des océans. Le bilan net de ces deux actions opposées peut donc être positif ou négatif en fonction de l'environnement et des propriétés physico-chimiques des particules. Dans tous les cas, il représente une composante dominante du climat local. Ainsi il a pu être montré que les poussières sahariennes représentent la contribution prépondérante au bilan radiatif au dessus de l'Atlantique nord (Li et al., 1996). Il est donc nécessaire de comprendre parfaitement l'impact radiatif local des poussières minérales pour les intégrer correctement dans les modèles climatiques globaux. Récemment une étude rapporte que la non-concordance des prévisions de température d'un GCM avec les observations dans l'Atlantique tropical nord s'explique par la non-prise en compte des poussières minérales et que la différence observée correspond à l'impact calculé pour les poussières sahariennes (Alpert et al., 1998).

La modélisation des propriétés optiques des poussières minérales en fonction de la minéralogie est étudiée depuis peu et deux études récentes portent respectivement sur les propriétés radiatives des aérosols en tant que mélange de plusieurs composants minéralogiques (Sokolik et Toon, 1999) et sur la distribution à la surface de la Terre des effets radiatifs des poussières minérales estimés à partir de la minéralogie des sols des régions arides (Claquin et al., 1999). Ces auteurs montrent que des agrégats hématite-quartz ou hématite-minéraux argileux sont les meilleurs analogues radiatifs des poussières minérales (Sokolik et Toon, 1999). Claquin et al. (1999) montrent que la corrélation entre la minéralogie des poussières étudiées et les sols correspondants est de 0.7 à 0.94 et que ce type d'approche peut permettre une cartographie globale des variations d'albédo locales à condition d'avoir une base de données suffisante sur la minéralogie des poussières et de connaître précisément les relations entre les différentes espèces minérales.

Parmi les autres paramètres requis pour une modélisation climatique adéquate des poussières minérales, la concentration et la distribution en taille sont fortement reliées (1) aux propriétés de la source : taille, densité et cohésion des particules dans le sol et (2) au soulèvement des poussières, contrôlé par la vitesse du vent. La distribution en taille des poussières minérales et des fractions érodables des sols désertiques peut être approximée par une loi puissance (e.g. d'Almeida et Schütz, 1983) avec un maximum autour de $0.1 \mu\text{m}$ dans les distributions en nombre. Les particules d'une taille de 0.1 à $1 \mu\text{m}$ sont celles qui ont les coefficients de dispersion de la lumière les plus élevés et ont de ce fait un effet radiatif prépondérant (Tegen et al., 1996). Les distributions volumiques montrent un mode autour de $3 \mu\text{m}$ (d'Almeida et Schütz, 1986). La mise en suspension des poussières minérales dépend de la vitesse du vent, il existe une vitesse seuil à partir de laquelle les poussières sont mises en suspension. Cette vitesse est en général de l'ordre de 0.2 à 0.6 m.s^{-1} (Pye, 1987). Cependant pour des sols dont la cohésion est importante (e.g. argilites indurées) des vitesses plus importantes (jusqu'à plus de 16 m.s^{-1}) sont requises pour mettre en suspension des particules plus grossières qui sont entraînées dans un mouvement de saltation et permettre la libération de particules fines lors des impacts de la saltation (voir la revue détaillée de Pye, 1987; Fig. 2.3). Les flux massiques verticaux calculables pour des sols

nus et des particules de moins de $10\ \mu\text{m}$ sont de l'ordre de 2×10^{-9} à $10^{-6}\ \text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ (Gillette, 1981).

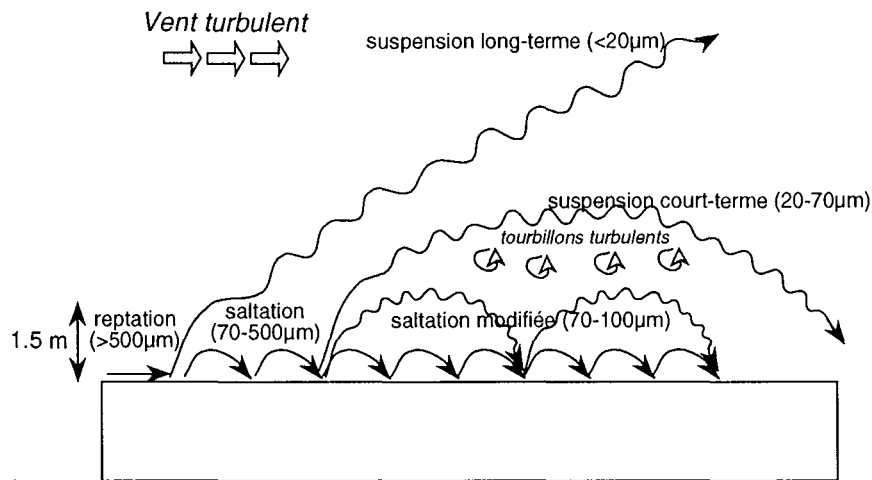


Figure 2.3 Processus de mise en suspension des poussières désertiques en fonction de leur taille (Pye, 1987). Seules les particules $< 20\ \mu\text{m}$ sont mises en suspension suffisamment longtemps pour être entraînées dans les circulations atmosphériques longues distances.

Suspension processes of desert dust as a function of their sizes. Only particles having a radius $< 20\ \mu\text{m}$ are suspended during a sufficient time to be entrained in long distance atmospheric circulations.

Malgré la connaissance d'une part des propriétés radiatives de l'aérosol et d'autre part des propriétés d'émissivité des sols, il manque encore à l'heure actuelle un traceur qui permette de relier un échantillon donné à une région source. La recherche d'un tel traceur de source qui permettra de boucler le cycle sol-aérosol-sédiment et de relier entre elles toutes les propriétés utilisées dans les modèles climatiques (contribution des différentes sources, minéralogie et distribution en taille) fait l'objet d'une grande partie de cette thèse, développée dans ce chapitre.

2.3. Le système Saharien

Le transport des poussières sahariennes est contrôlé par trois systèmes atmosphériques différents (Pye, 1987 et références incluses). Les poussières de la zone nord-ouest du Sahara (zone Marocaine) sont transportées à basse altitude (500-1500 m) par les alizés et la plupart de la charge atmosphérique en poussières se dépose le long de la côte jusqu'aux îles Canaries et aux îles du Cap Vert (Fig. 2.4a). Chaque année de la fin du printemps à la fin de l'été, des panaches de poussière issus du Sahara central et occidental traversent l'océan Atlantique tropical nord jusqu'aux Antilles et aux Caraïbes (Fig. 2.4a). Ces poussières sont mises en suspension par des tempêtes de poussières qui les envoient dans la troposphère jusqu'à 5 à 6 km d'altitude (Schütz et al., 1981; Pye, 1987) où elles sont ensuite transportées par les vents d'est à une

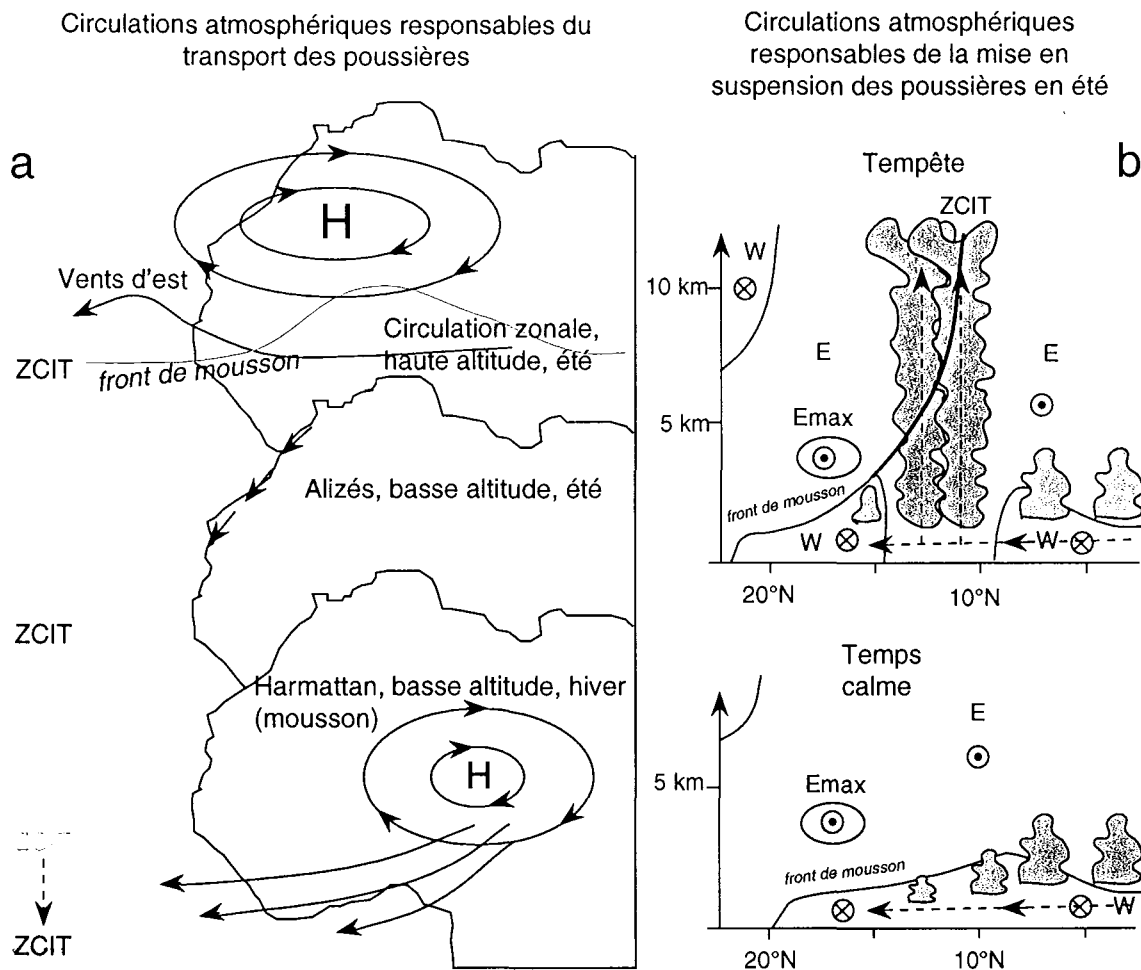


Figure 2.4 Systèmes atmosphériques responsables du transport des poussières sahariennes (Pye, 1987)

a. Circulations atmosphériques responsables du transport longue-distance : vents d'est et circulation zonale en été à haute altitude, à partir du Sahara central, alizés à basse altitude en été le long de la côte occidentale et Harmattan (mousson d'hiver) à basse altitude du bassin du Tchad vers le golfe de Guinée.

b. Tempête responsable de la mise en suspension des poussières à haute altitude : le coeur du front de tempête est constitué d'air convectif froid et subsident. Lors de la progression de la tempête l'air chaud et sec au niveau du sol est brutalement soulevé à haute altitude au dessus du front de tempête (Houze, 1977) injectant ainsi les poussières à l'altitude des vents d'est les plus forts.

Dust transporting wind systems in the Sahara

a. Atmospheric circulations responsible for long-distance transport : easterlies from the zonal pattern in summer at high altitude, from the central Sahara, trade winds at low level in summer along the western coast and Harmattan (winter monsoon winds) at low altitude from the Chad basin to the gulf of Guinea.

b. Dust storm responsible for the suspension of dust at high altitude: the center of the squall system is made of cold, convective air with a downward movement. When the storm moves, hot dry air from the surface layer is rapidly injected at high altitude above the squall line (Houze, 1977) thus injecting dust at the altitude of the strongest easterlies.

altitude de 1.5 à 3.7 km jusqu'aux cotes américaines (Prospero et Carlson, 1972). Ces masses d'air sont caractérisées par une inversion thermique à leur base : alors que la température dimi-

nue au dessus de l'océan avec l'altitude, elle remonte brutalement à 1.5 km traduisant le passage dans l'air saharien plus chaud de 3 à 4 °C (Carlson et Prospero, 1972). La subsidence de la couche d'air saharienne est de l'ordre de 1 à 2 mm/s. Les poussières atteignent les côtes américaines à la hauteur du sol après 5 à 6 jours de transport (Carlson et Prospero, 1972). Environ 300 Mt/an de poussière sahariennes sont ainsi transportées dans l'atmosphère (Schütz et al., 1981; Swap et al., 1996). En hiver la zone de convergence inter-tropicale se déplace vers le sud et les vents qui transportent les poussières Sahariennes sont des vents d'Harmattan liés à la mousson sèche (Fig. 2.4a) : un anticyclone continental se met en place sur le Sahara central au niveau du bassin du Tchad et les vents transportent les poussières de cet anticyclone continental vers la dépression océanique tropicale à faible altitude. Les poussières se déposent alors essentiellement des îles du Cap Vert au Golfe de Guinée (Chiapello et al., 1995). Elles peuvent atteindre les côtes d'Amérique du sud (Prospero et al., 1981), en effet elles sont soulevées au dessus des masses d'air équatoriales humides lorsqu'elles atteignent la zone de convergence inter-tropicale, mais ce type de transport reste moins fréquent et les charges de poussières qui peuvent traverser l'Atlantique sont moindres (13 Mt/an, Swap et al., 1992) même si elles sont suffisantes pour représenter un apport conséquent de nutriments à la forêt amazonienne (Swap et al., 1992).

Les régions du Sahara ayant une forte productivité de poussières sont des régions dans lesquelles les sols présentent des surfaces de granulométries fines comme (1) les dépôts alluviaux lacustres altérés (fech-fech), (2) les lits et épandages de crues des oueds asséchés, (3) les cuvettes de sebkhas où la pression des sels désaggrège le sédiment, (4) les sols argileux présentant des craquelures de dessiccation polygonale (takyr) et (5) les zones d'affleurements meubles (Coudé-Gaussen, 1984). La plupart des substrats sahariens sont recouverts d'une pellicule fine de sables fins, les grains de quartz de cette pellicule ont une couleur rousse car couverts d'argiles ferrières, ce qui vaut à cette pellicule le nom de «pellicule rousse» (e.g. Coudé-Gaussen, 1989). Cette pellicule est déposée par les tempêtes de poussières et représente le premier matériel mobilisable lors des tempêtes suivantes. Les grains de quartz de 80 à 110 µm de cette pellicule sont mobiles sous l'effet du vent et contribuent à la production de poussières par (1) l'abrasion du substratum et (2) l'abrasion des grains entre eux lors du déplacement. De façon générale les régions hyperarides telles que les grands ergs Sahariens ne sont pas des régions à forte productivité en poussières du fait de la forte granulométrie du matériel qui a déjà perdu sa composante granulométrique fine associée aux aérosols (Schütz et Jaenicke, 1974). Les régions de transition entre climat humide et aride sont généralement associées à une meilleure productivité à cause d'une granulométrie plus fine des sols et de la fréquence plus élevée des tempêtes de poussières (Prospero et Nees, 1986).

Sur la base de ces critères pédologiques et météorologiques, les principales zones sahariennes à forte productivité de poussières sont (1) l'Atlas marocain et les plateaux calcaires de l'est marocain, (2) la région Aïr-Ténéré, (3) le bassin du Tchad et (4) l'ouest du Hoggar (d'Almeida, 1986). L'observation satellitaire (Chiapello et al., 1999; Prospero, 1999) des concentrations de poussières dans l'atmosphère par TOMS (pour Total Ozone Mapping Spectrometry)

confirme que ces régions présentent des concentrations élevées de poussières. Alors que la région marocaine apparaît comme une source occasionnelle de poussières, les concentrations de poussières atmosphériques sont en permanence élevées des zones plus au sud en particulier au dessus du Sahara central en été et au dessus du Sahara méridional en hiver (Prospero, 1999).

2.4. Traceurs de source

2.4.1. Traçage météorologique

L'observation satellitaire par TOMS de même que les mesures d'absorption optique (Prospero, 1999) permettent de montrer une régionalité dans les sources des poussières qui traversent l'Atlantique correspondant aux suppositions faites par les observations au sol (Pye, 1987) dans le Sahara occidental à central, ce qui a permis de suggérer que le bassin du Tchad est un contributeur majeur aux poussières sahariennes. Bien que la résolution latérale des observations satellitaires soit suffisante pour définir précisément les zones sources à l'échelle régionale, ces observations ne donnent qu'une information sur les quantités de poussières en suspension dans l'atmosphère et les trajectoires des poussières et ne donnent pas directement les sources précises des poussières. Ainsi tout le Sahara occidental est couvert par des nuages de poussières persistant la majeure partie de l'année qui masquent les sources de poussières. D'autre part l'abondance des géomorphologies favorables suggère que la production de poussières au niveau du sol est efficace au niveau de l'ensemble de l'Afrique du nord bien que les observations satellitaires montrent une régionalité.

Par ailleurs le calcul des rétro-trajectoires qui est utilisé dans certaines études (Swap et al., 1992) donne une information statistique qui peut diverger considérablement au bout de plusieurs jours de transport atmosphérique. Ainsi l'utilisation de rétro-trajectoires conjointement avec les isotopes du plomb pour tracer les trajectoires et les sources des polluants automobiles dans l'atmosphère canadienne arrive à des résultats contradictoires (Simonetti et al., 2000). Cette information ne peut donc permettre de remonter à des sources précises, elles ne donnent qu'une information statistique qui ne peut être utilisée qu'en compilant un grand nombre d'observations. De cette façon des secteurs sources de poussières sahariennes relativement larges et imprécis ont été définis en combinant minéralogie, composition chimique et rétrotrajectoires (Chiapello et al., 1997).

2.4.2. Traçage minéralogique

Les poussières sahariennes récoltées à La Barbade (Glaccum et Prospero, 1980) sont essentiellement composées d'illite (environ 50 à 60 %) de quartz (20 %), de kaolinite (10 %) et de minéraux accessoires dont les chlorites, les smectites, les feldspaths, la calcite et le gypse sont les constituants principaux (jusqu'à 10 %). La présence de gypse est souvent attribuée à la

réaction de sulfates marins avec la calcite (e.g. Glaccum et Prospero, 1980). Une compilation de la minéralogie des poussières sahariennes montre que cette composition type se retrouve de façon générale dans l'ensemble des aérosols et des sédiments auxquels est attribuée une origine saharienne (Gomes, 1990). Ponctuellement la présence de minéraux reflétant un environnement de formation très particulier permet d'estimer les régions sources. Par exemple, la présence de palygorskite dans les phases argileuses révèlent la contribution des plateaux carbonatés d'Algérie où se forme ce type d'argile (Schütz et Sebert, 1987). Mais ce type d'approche n'a pas de valeur globale. La minéralogie des poussières sahariennes mesurées à 2 mètres du sol par temps calme montrent une minéralogie qui traduit l'altération des roches du substratum régional (Paquet et al., 1984). Cependant Schütz et Sebert (1987) montrent que les compositions minéralogiques des sols sahariens sont très voisines sur l'ensemble du Sahara ce qui traduit une homogénéisation par les vents régionaux. De plus il existe un fractionnement minéralogique dans l'atmosphère liés à la taille, à la densité et à la forme des particules. Ainsi les proportions de quartz diminuent avec la distance au continent africain alors que celles d'argiles augmentent du fait du mode granulométrique plus élevé des grains de quartz (Glaccum et Prospero, 1980). L'homogénéité des sols et le fractionnement minéralogique expliquent l'homogénéité minéralogique des poussières transportées sur des longues distances. Mis à part le traçage très spécifique des plateaux calcaires de l'Atlas Saharien par la palygorskite associée à des abondances élevées en calcite, il est donc impossible d'utiliser la minéralogie comme traceur de sources spécifiques. Cependant une étude montre que les rapports illite/kaolinite peuvent être utilisés pour différencier la provenance des poussières sahariennes, en effet 3 zones peuvent être distinguées correspondant respectivement au nord, au centre et au sud du Sahara (Caquineau et al., 1998). De même que dans le cas de l'utilisation statistique des rétro-trajectoires, cela permet de définir des secteurs mais pas des sources régionales bien définies.

2.4.3. Traçage élémentaire

Les éléments traces et les spectres de terres rares ont été utilisés dans nombre d'études pour tenter de tracer l'origine des aérosols (e.g. Adams et al., 1983; Tomadin et al., 1984; Pacyna et Ottar, 1985; Bergametti, 1987; Bergametti et al., 1989; Rojas et al., 1990; Arimoto et al., 1992; Chiapello et al., 1997; Polissar et al., 1998; Chester et al., 2000). Cependant si l'analyse statistique des facteurs d'enrichissement calculés à partir des concentrations élémentaires permet de déterminer la proportions d'aérosols continentaux, marins ou anthropiques dans un aérosol donné (Adams et al., 1983; Pacyna et Ottar, 1985; Rojas et al., 1990; Chester et al., 2000) elle ne permet pas de tirer d'information précise quant à la localisation géographique des sources. L'étude des rapports élémentaires des poussières minérales traduit la minéralogie des échantillons et de ce fait donne une information en terme de secteur de provenance mais là encore ne permet pas de déterminer de source précise (e.g. Tomadin et al., 1984; Chiapello et al., 1997). En règle générale les concentrations élémentaires dans les poussières minérales sont voisines de

celles de la croûte continentale moyennne ce qui ne traduit que leur origine continentale et ne permet pas le traçage de source (Schütz, 1989, 1997).

De la même façon les spectres de terres rares traduisent l'origine marine ou continentale d'un aérosol donné (Sholkovitz et al., 1993) mais ne reflètent que la composition moyenne de ces deux types d'environnements. Par ailleurs cette distribution est biaisée par une dissolution préférentielle de phases riches en terres rares (Sholkovitz et al., 1993; Weber II et al., 1998) dans certaines gammes granulométriques, des phosphates dans le cas des poussières asiatiques contribuant aux sédiments du Pacifique nord (Weber II et al., 1998).

2.4.4. Traçages isotopiques

Isotopes radiogéniques Rb/Sr et Sm/Nd. L'utilisation des isotopes radiogéniques (systèmes $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ et $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$) comme traceurs de source des poussières minérales et des sédiments océaniques a permis de différencier des sources continentales de poussières déposées dans les sédiments. Biscaye et al. (1974) montrent ainsi que les sédiments de l'Atlantique tropical nord à l'est de la ride médio-atlantique peuvent être rattachés aux poussières sahariennes alors qu'une source continentale différente vient s'ajouter à l'ouest de la ride. Ces signatures représentent un mélange entre les roches mantelliques et crustales à l'échelle du globe et permettent de calculer un temps de résidence moyen des éléments de ces sédiments dans la croûte continentale de 1.70 ± 0.35 Ga (Goldstein et al., 1984). Les variations autour de cette moyenne reflètent la contribution de cratons d'âges moyens différents : ainsi les sédiments de l'Atlantique nord peuvent être rattachés au craton africain dans la zone tropicale et au craton canadien au nord de l'océan Atlantique (Grousset et al., 1988; Fig. 2.5). A une plus petite échelle les âges modèles Rb-Sr permettent de différencier les poussières issues du nord ouest du Sahara avec des âges plus vieux de celles issues du sud est de l'Afrique tropicale (Grousset, 1989) et de retracer les variations d'apports éoliens à l'Atlantique tropical nord au cours du quaternaire (Grousset et al., 1998). Des études similaires ont permis d'attribuer une origine patagonienne aux poussières éoliennes déposées dans les glaces antarctiques du dernier maximum glaciaire (Grousset et al., 1992; Basile et al. 1997) et de rattacher les sédiments éoliens du Pacifique nord aux loess chinois (Nakai et al., 1993) de même que les poussières glaciaires des glaces groënlandaises (Biscaye et al., 1997).

Isotopes du Pb. Les isotopes du plomb sont utilisés dans les aérosols pour mettre en évidence les sources de pollutions particulières dans l'atmosphère (e.g. Maring et al., 1987; Hamelin et al., 1989; Véron et al., 1992). En effet la majorité du plomb atmosphérique dans l'atmosphère est liée à la consommation de carburants et aux émissions industrielles des grands pays industrialisés (Nriagu et Pacyna, 1988). Ainsi les isotopes du plomb dans les poussières industrielles reflètent la composition des principaux gisements utilisés par les différents pays emetteurs de plomb dans l'atmosphère ce qui permet de tracer les trajectoires des masses d'air (Maring et

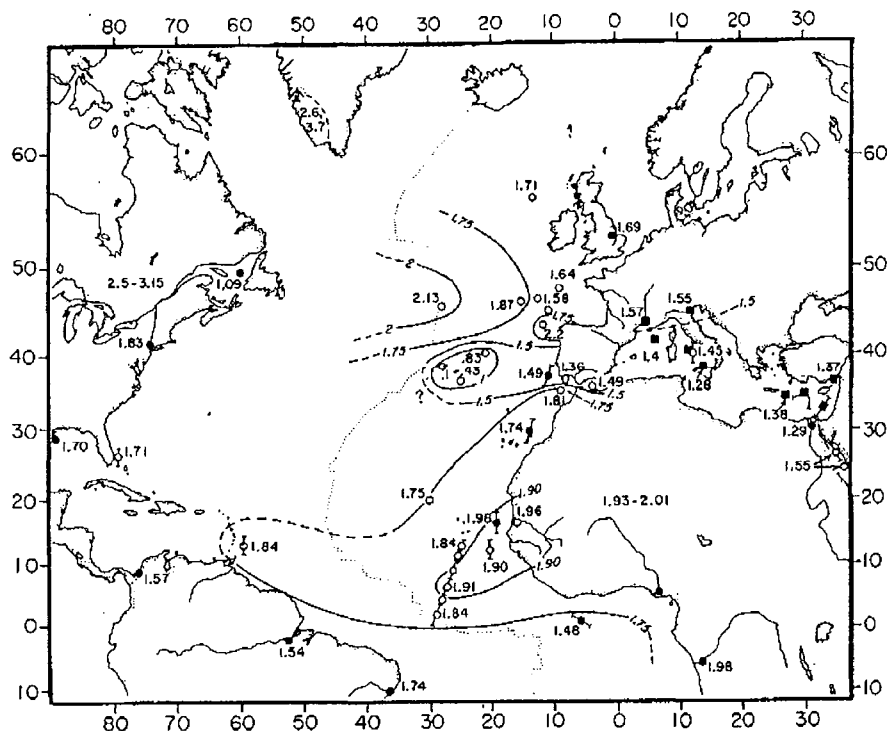


Figure 2.5 Ages modèles Sm-Nd des sédiments éoliens dans l'Atlantique nord (Grousset et al., 1988). La zonation des âges modèles traduit la provenance des poussières: les âges anciens tracent la contribution des cratons africains et canadiens alors que les âges jeunes sont dûs à la contribution des zones de magmatisme récent. Il apparaît de cette carte que le craton africain est un contributeur majeur aux sédiments de l'Atlantique tropical nord via la sédimentation éolienne de poussières Sahariennes.

Sm-Nd model ages of eolian sediments in the North Atlantic ocean. The zoning of the model ages traces the provenance of dust: old ages are due to the contributions of African and Canadian cratons whereas young ages represents the contribution of areas where magmatism took place recently. From this map it appears that the African craton is a major contributor to the sediments of the Tropical North Atlantic Ocean via the eolian sedimentation of Saharan dust.

al., 1987). Du fait d'approvisionnement dans des sites miniers différents, les sources de pollution canadienne, américaine et européenne peuvent être distinguées. La pollution anthropique masquant les sources naturelles de plomb, les isotopes du plomb ne peuvent être utilisés pour tracer les apports éoliens que dans des sédiments pré-industriels. Les sédiments du Pacifique nord (Jones et al., 2000) de même que les poussières des glaces groënlandaises (Biscaye et al., 1997) ont des compositions isotopique de Pb identiques aux loess chinois.

Les isotopes de l'oxygène. Très tôt il a été montré que les isotopes de l'oxygène dans les quartz des sédiments pouvaient être utilisés pour tracer une origine éolienne (Rex et al., 1969). En effet les quartz des poussières minérales ne subissent pas d'échange isotopique liés à l'altération postérieurement à leur formation (Sridhar et al., 1975; Clayton et al., 1978). Ils possèdent

un $\delta^{18}\text{O}$ caractéristique autour de 14 à 18 ‰ à la limite supérieure des $\delta^{18}\text{O}$ des quartz ignés et métamorphiques et à la limite inférieure des $\delta^{18}\text{O}$ des quartz authigéniques formés à basse température (Clayton et al., 1972). Ce $\delta^{18}\text{O}$ particulier est attribué à un mélange entre ces deux types de quartz (Clayton et al., 1972). L'étude du $\delta^{18}\text{O}$ dans les quartz des sédiments océaniques a montré l'importance de la sédimentation éolienne dans l'Atlantique nord et le Pacifique nord (Rex et al., 1969; Syers et al., 1969; Jackson et al., 1971; Clayton et al., 1972; Mokma et al., 1972; Sridhar et al., 1975) où les grains de quartz des fractions 1-10 μm ont été attribués aux poussières sahariennes et aux poussières issues des loess chinois. Le $\delta^{18}\text{O}$ tend à augmenter lorsque la granulométrie moyenne décroît, y compris dans la fraction 1-10 μm , atteignant 19 à 22 ‰ dans les fractions les plus fines ce qui révèle une contribution prépondérante des quartz de haut $\delta^{18}\text{O}$ dans les fractions fines (Clayton et al., 1972; Clayton et al., 1978; Gillette et al., 1978; Sridhar et al., 1978). Cette contribution a été attribuée à la présence de quartz issus de roches de type cherts dont les quartz sont microcristallins et dont le $\delta^{18}\text{O}$ peut atteindre +44 ‰ (Clayton et al., 1972; Sayin et Jackson, 1973). Cette distribution isotopique se retrouve dans les sédiments éoliens sur l'ensemble de la planète (Mokma et al., 1972; Clayton et al., 1972) avec cependant des valeurs moyennes plus élevées de 1 à 2 ‰ dans l'hémisphère nord (15 à 18 ‰ contre 12 à 16 ‰ dans l'hémisphère sud). Selon ces études, ces valeurs uniformes reflètent l'existence d'un réservoir homogène résultant d'un mélange de poussières à l'échelle globale présentant une forte composante de sédiments diagénétiques et de shales qui peuvent contribuer aux quartz de haut $\delta^{18}\text{O}$. La différence observée entre l'hémisphère nord et l'hémisphère sud peut alors s'expliquer par la prédominance des masses continentales cratoniques et la faible abondance de roches sédimentaires dans le sud de l'Afrique et en Australie (Clayton et al., 1972). Ces études pionnières ont été utilisées pour tracer l'apport éolien aux sols japonais (Mizota et al., 1990) et aux sols du sahara occidental des îles Canaries (Mizota et Matsuhisa, 1995; Mizota et al., 1996) et constituent la base de la majeure partie de cette thèse. L'analyse isotopique individuelle de micrograins de quartz est développée dans cette thèse afin de résoudre ces mélanges et de voir si une régionalité géologique peut être mise en évidence par les proportions des différentes composantes pour tracer les sources des poussières éoliennes.

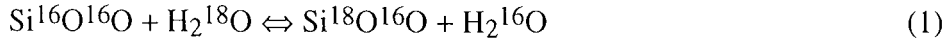
3. COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DE L'OXYGÈNE DANS LE QUARTZ

3.1. Fractionnement isotopique de l'oxygène

3.1.1. Notions théoriques

Fractionnement à l'équilibre. De façon simplifiée, à l'équilibre thermodynamique les fractionnements isotopiques des isotopes stables sont dus aux différences d'énergie de liaison entre un isotope lourd et un isotope léger du même élément, i.e. une liaison mettant un jeu un isotope

lourd d'un élément est plus stable que la même liaison mettant en jeu un isotope léger du même élément. Pour une réaction d'échange isotopique (1), le fractionnement isotopique à l'équilibre est défini par $\alpha_{\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}} = R_{\text{SiO}_2} / R_{\text{H}_2\text{O}}$ où $R_X = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_X$



La constante d'équilibre de (1) s'écrit donc : $K = [\text{H}_2^{16}\text{O}][\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O}] / [\text{H}_2^{18}\text{O}][\text{Si}^{16}\text{O}^{16}\text{O}]$

avec $[\text{H}_2^{18}\text{O}]/[\text{H}_2^{16}\text{O}] = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}}$
et $[\text{Si}^{16}\text{O}^{18}\text{O}]/[\text{Si}^{16}\text{O}^{16}\text{O}] = 1/2 (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2}$

$$\text{soit } K = 1/2 (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SiO}_2} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2 \alpha_{\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O}}$$

Lorsque la température augmente les différences d'énergie de liaison diminuent, le constante d'équilibre α varie donc avec la température. Cette variation est généralement décrite par une loi d'Arrhénius : $\ln \alpha = A + B/T^2$. Dans la nature α est souvent voisin de 1, on utilise alors la notation $\delta^{18}\text{O}$ (2) où le rapport isotopique est donné sous la forme d'une déviation par rapport à une référence, l'eau de l'océan pour l'oxygène (Standard Mean Ocean Water).

$$\delta^{18}\text{O} = \left(\frac{^{18}\text{O}/^{16}\text{O}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{SMOW}}} - 1 \right) \times 1000 \quad \text{avec } ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}} = 2.0052 \times 10^{-3} \quad (2)$$

Avec cette notation la différence de $\delta^{18}\text{O}$ entre deux molécules à l'équilibre isotopique s'exprime de manière approchée par $\Delta^{18}\text{O} = 1000 \ln \alpha$. Ainsi on trouve dans la littérature pour le fractionnement quartz - eau à l'équilibre, les relations suivantes déterminées théoriquement et empiriquement ou expérimentalement :

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{qz-w}} = 4.1 (10^6/T^2) - 3.7 \text{ entre } 500 \text{ et } 800 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{Bottinga et Javoy, 1973}) \quad (3)$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{qz-w}} = 3.38 (10^6/T^2) - 3.4 \text{ entre } 200 \text{ et } 500 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{Clayton et al., 1972}) \quad (4)$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{qz-w}} = 2.51 (10^6/T^2) - 1.96 \text{ entre } 500 \text{ et } 750 \text{ } ^\circ\text{C} \quad (\text{Clayton et al., 1972}) \quad (5)$$

Ces relations avec l'eau sont données à titre d'exemple, on trouvera dans Kyser (1987a) une compilation des fractionnements quartz - minéral.

Les autres paramètres pouvant jouer notablement sur le fractionnement isotopique sont la composition chimique (minéraux présentant des variations de compositions et charge ionique du fluide) et la structure cristalline. Dans le cas du quartz, O'Neil (1986) signale que l'ensemble des données de la littérature suggèrent des différences négligeables ou inexistantes entre les différentes formes cristallines de silice, à l'exception du fractionnement quartz- α / quartz- β à la température de transition (573 °C) (Shiro et Sakai, 1972). De plus la compilation de Kyser

(1987a) des fractionnements entre les espèces siliceuses et l'eau suggère que la relation (4) s'applique assez bien aux systèmes naturels.

Lorsque le produit de la réaction isotopique est soustrait au système, il se produit une distillation isotopique qui conduit à l'amplification de l'effet isotopique de la réaction. Ce processus s'exprime par l'équation de distillation de Rayleigh (6).

$$R_{\text{final}}/R_{\text{initial}} = f^{\alpha-1} \quad (6)$$

Ce type de fractionnement peut décrire par exemple une cristallisation fractionnée. Dans ce cas R_{initial} est le rapport isotopique du magma initial, R_{final} est le rapport isotopique du magma après avoir cristallisé les premiers cristaux cumulats, f est la fraction de magma résiduel et α est le fractionnement isotopique lors de la cristallisation à l'équilibre. De la même façon ce type de processus peut décrire la condensation de la pluie à partir de la vapeur d'eau atmosphérique.

Fractionnement cinétique. Les réactions d'échange isotopique dans la nature ne se font pas toujours à l'équilibre : le fractionnement entre les espèces mises en jeu est alors gouverné par la cinétique de la réaction. Typiquement les fractionnements cinétiques dominent dans les réactions incomplètes et/ou unidirectionnelles, par exemple lors des processus d'évaporation, de diffusion ou de dissociation. De façon générale les molécules enrichies en isotope léger se déplacent plus rapidement ce qui conduit par exemple lors d'une évaporation à un enrichissement en isotope léger dans la phase vapeur.

3.1.2. Processus affectant le $\delta^{18}\text{O}$ du quartz dans la nature

La cristallisation du quartz dans la nature se fait par trois grands types de processus : cristallisation à partir d'un magma, cristallisation à partir d'un fluide et recristallisation lors de la diagénèse et du métamorphisme. A haute température ces trois processus ont lieu lors du métamorphisme et du magmatisme, à basse température le quartz précipite sous forme de silice amorphe et recristallise durant la diagénèse ou peut cristalliser directement à partir du fluide mais avec une cinétique très lente (e.g. McBride, 1994). Les facteurs qui affectent donc la composition isotopique d'un grain de quartz sont (1) la composition isotopique initiale de la source de silice (magma, fluide, minéral ou combinaison de ces sources), (2) les conditions de cristallisation (température, équilibre isotopique).

Cristallisation à partir d'un magma. Celle ci dépend de l'histoire du magma et de la nature de la roche source du magma. Parmi les fractionnements cristal-magma, le fractionnement quartz-magma est le plus important. Cependant malgré la cristallisation fractionnée qui conduit à un enrichissement en silice et en ^{18}O des derniers cristaux (donc du quartz), l'amplitude des fractionnements en système fermé est généralement inférieure à 2 ‰ (Taylor et Sheppard,

1986). Les circulations hydrothermales qui peuvent conduire à un enrichissement sub-solidus en ^{16}O ont également un effet faible à cause de la pression et de la quantité d'eau qui sont généralement insuffisantes pour baisser notablement le $\delta^{18}\text{O}$ du magma. Les variations des $\delta^{18}\text{O}$ des magmas sont donc plutôt liées (1) aux processus d'assimilation et de contamination et essentiellement (2) au $\delta^{18}\text{O}$ de la source : fusion de roches sédimentaires de haut $\delta^{18}\text{O}$, crustales ou mantelliques de bas $\delta^{18}\text{O}$ (le $\delta^{18}\text{O}$ du manteau étant évalué à $+5.7 \pm 0.3 \text{ ‰}$ (e.g. Kyser, 1986)).

Recristallisation au cours du métamorphisme. Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ ayant lieu au cours du métamorphisme sont liées (1) à la composition initiale du protolithe, (2) aux processus de volatilisation, (3) aux circulations de fluides et (4) à la température, donc au degré de métamorphisme. Le fractionnement qui a lieu lors de la volatilisation de CO_2 conduit à un enrichissement en ^{18}O des volatils et une diminution du $\delta^{18}\text{O}$ de la roche car $\alpha_{\text{CO}_2\text{-roche}} = 1.006$. Ce fractionnement varie avec la température et l'évolution de la paragenèse. L'effet de la déshydratation est généralement inférieur à 1 ‰ (Valley, 1986). En effet H_2O est plutôt enrichie en ^{16}O en dessous de 500 °C et enrichie en ^{18}O au dessus de 500 °C donc les effets de la déshydratation ont tendance à s'annuler au cours du parcours en température du métamorphisme (Valley, 1986). Le fractionnement causé par l'échange isotopique avec un fluide dépend de la nature du fluide, de sa température et du rapport fluide/roche, il est en général plus grand que celui lié à la volatilisation. Les fluides mis en jeu lors du métamorphisme peuvent être des eaux météoriques, marines, issues des réactions métamorphiques, issues de la cristallisation magmatique ou bien sédimentaires. Enfin les échanges isotopiques par diffusion et recristallisation dépendent de la paragenèse, de la pression, de la température, des fluides et des gradients isotopiques. Les quartz des roches métamorphiques ortho-dérivées ont des $\delta^{18}\text{O}$ voisins des roches magmatiques alors que le métamorphisme de roches sédimentaires riches en argiles ou en carbonates conduit à des quartz de $\delta^{18}\text{O}$ plus élevés (e.g. jusqu'à 20 ‰ dans des marbres, O'Neil et Ghent, 1975).

Cristallisation à partir d'un fluide. Les quartz cristallisés à partir d'un fluide sont généralement cristallisés à plus basses températures. Comme le fractionnement augmente lorsque la température baisse, les effets liés à la température deviennent très importants. De même que pour le magmatisme et le métamorphisme, la composition de la source de silice est le facteur prépondérant. La composition des eaux naturelles varie selon leur origine. Le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de l'océan varie très peu autour de SMOW, il est donné à $+0.5 \pm 1 \text{ ‰}$ (Sheppard, 1986). Les variations de $\delta^{18}\text{O}$ des cherts marins ne sont pas bien comprises à cause des effets de diagénèse. Si l'on exclue ces effets les variations observées peuvent théoriquement suggérer soit que (1) le $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan était plus bas de plusieurs ‰ à l'Archéen soit que (2) la température des océans était plus élevée qu'actuellement. Sheppard (1986) propose un $\delta^{18}\text{O}$ de l'océan plus bas de 0 à -3 ‰ pour l'océan archéen. De façon générale les eaux météoriques sont appauvries en ^{18}O à cause des processus de condensation dans l'atmosphère. Les eaux polaires sont les plus appau-

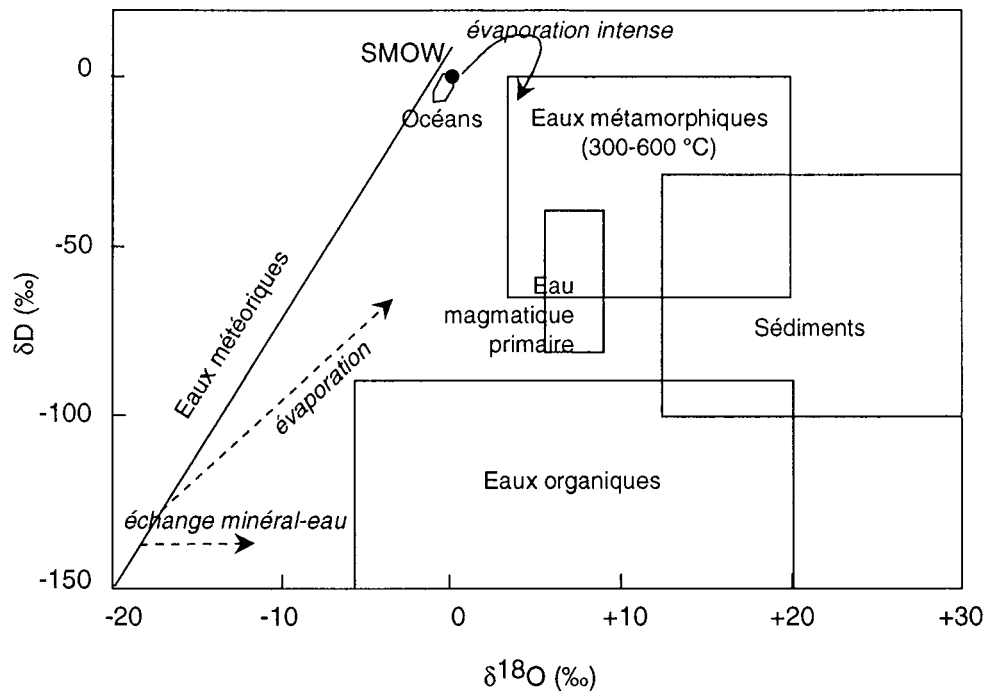


Figure 2.6 Domaine de variation isotopique des eaux naturelles (modifié d'après Sheppard, 1986). L'échange isotopique minéral-eau se traduit par une évolution du $\delta^{18}\text{O}$. Pour les eaux météoriques, cette évolution est la plupart du temps dans le sens d'un enrichissement en ^{18}O . L'évaporation se traduit par un enrichissement en D et ^{18}O de l'eau résiduelle. Lorsque l'évaporation est extrême et que les concentrations sont suffisantes pour précipiter de la halite, l'enrichissement en isotope lourd cesse et l'eau s'enrichit alors en isotope léger (Knauth et Beeunas, 1986). Les eaux magmatiques primaires définissent la gamme de variation calculée pour des eaux à l'équilibre avec un magma non altéré et au dessus de 700°C . Les eaux organiques sont les eaux dont le D/H dérive de l'évolution de la matière organique sédimentaire (Sheppard et Charef, 1986).

Range of isotopic variations in natural waters. The mineral-water isotopic exchange leads to an evolution of the $\delta^{18}\text{O}$. For meteoric waters, this evolution is often an enrichment in ^{18}O . Evaporation gives an enrichment in the heavy isotope in the residual water. For extreme evaporation conditions, when concentrations are sufficiently high to precipitate halite, the enrichment in the heavy isotopes ceases and the water is then enriched in the light isotopes (Knauth and Beeunas, 1986). The primary magmatic waters range gives values calculated for water at equilibrium with a fresh magma over 700°C . Organic waters are defined as waters whose D/H originates from the evolution of sedimentary organic matter (Sheppard and Charef, 1986).

vries ($\delta^{18}\text{O} = -55\text{‰}$ à Byrd, Antarctique, Epstein et al., 1970) et les eaux équatoriales sont les plus lourdes (+2 à -2 ‰ en Afrique équatoriale et tropicale, Sheppard, 1986). La distillation de Rayleigh affectant à la fois l'hydrogène et l'oxygène, il existe une relation entre le δD et le $\delta^{18}\text{O}$ appelée droite des eaux météoriques (7, Fig. 2.6).

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (\text{Craig, 1961}) \quad (7)$$

Le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux météoriques varie en fonction de la température, de la latitude, de l'altitude, de la distance aux côtes et de l'intensité des précipitation. L'évaporation conduit à un enrichissement en $\delta^{18}\text{O}$ conduisant à une déviation de la droite des eaux météoriques, ainsi dans les régions arides les eaux du sol sont enrichies en ^{18}O . Le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux de formation augmente avec la température, la salinité et l'échange avec les minéraux sédimentaires et le mélange avec des eaux météoriques ou métamorphiques. Le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux métamorphiques varie de +8 à +26 ‰ pour des métasédiments et de +3 à +14 ‰ dans les roches ortho-dérivées (Sheppard, 1986). Les eaux magmatiques (en équilibre avec les minéraux qui cristallisent) varient de +5.5 à +10 ‰ (Sheppard, 1986). Enfin le $\delta^{18}\text{O}$ des eaux hydrothermales reflète l'échange avec les roches et varie en fonction du rapport eau/roche et de la température.

3.2. Gamme de variation isotopique dans les quartz naturels

A partir de ces grands types de processus où l'on voit l'importance de la composition isotopique du matériau de départ, des circulations fluides et de la température, des gammes

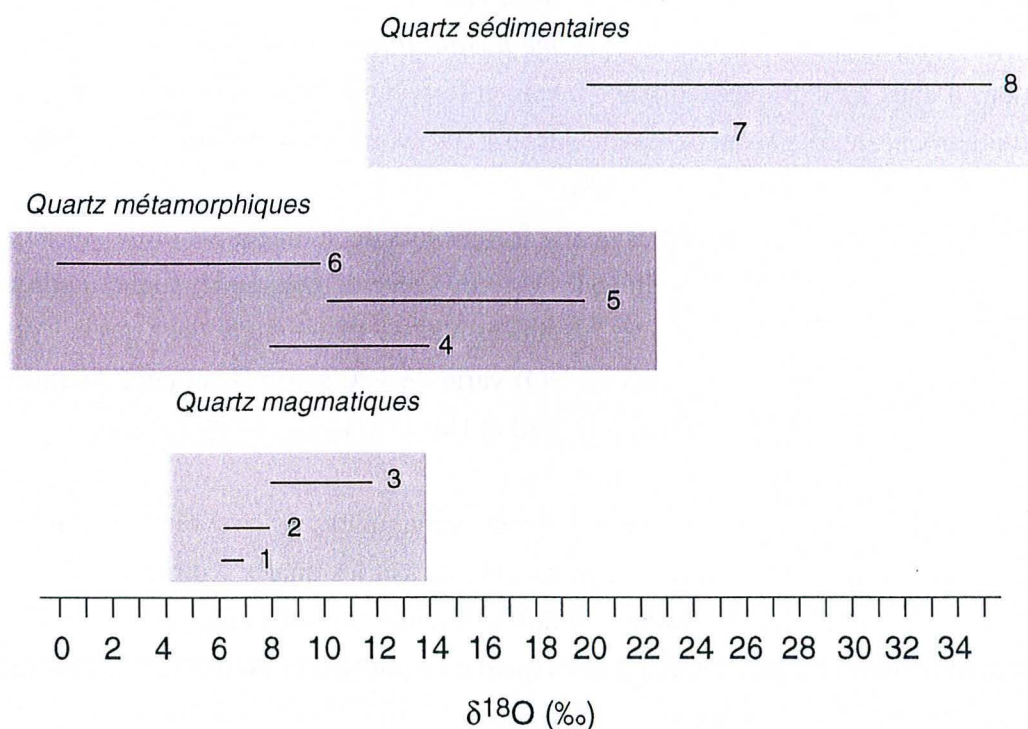


Figure 2.7 Gammes de composition isotopique de l'oxygène dans les quartz

1. quartz de magmas mantelliques; 2. quartz de magmas issus de roches basiques; 3. quartz de magmas issus de roches acides; 4. quartz de roches magmatiques métamorphisées; 5. quartz de roches sédimentaires métamorphisées; 6. quartz de métamorphisme avec des circulations d'eau météorique; 7. quartz diagénétiques; 8. cherts

Oxygen isotopic variations in natural quartz

1. mantle-derived quartz; 2. quartz from magma derived from mafic rocks; 3. quartz from felsic magmas; 4. quartz from metamorphized magmatic rocks; 5. quartz from metamorphized sedimentary rocks; 6. quartz from metamorphism involving meteoric waters; 7. diagenetic quartz; 8. cherts.

approximatives de variation du $\delta^{18}\text{O}$ des grains de quartz peuvent être distinguées (Fig. 2.7) à partir des données de la littérature synthétisée dans Valley et al. (1986) et Kyser (1987b)

Quartz magmatiques mantelliques. Les quartz cristallisés à partir de magmas mantelliques n'ayant subi que peu ou pas de contamination crustale ont un $\delta^{18}\text{O}$ de l'ordre de +6 à +7 ‰ (e.g. Jacquemin et al., 1982).

Quartz magmatiques dérivés de roches basiques. Les quartz cristallisés dans des magmas issus de la fusion de roches basiques comme la croûte océanique ont un $\delta^{18}\text{O}$ qui varie de +6 à +8 ‰.

Quartz magmatiques dérivés de roches acides. Les quartz des granites ont un $\delta^{18}\text{O}$ qui peut varier de +8 à +12 ‰ dans le cas de plutons leucocrates issus de la fusion de roches sédimentaires.

Quartz issus du métamorphisme de roches magmatiques. Les quartz des roches de type amphibolites, orthogneiss peuvent avoir des $\delta^{18}\text{O}$ pouvant varier de +8 à +14 ‰.

Quartz issus du métamorphisme de roches sédimentaires. Lors du métamorphisme de roches sédimentaires incluant des argiles ou des carbonates de haut $\delta^{18}\text{O}$, les quartz néoformés ont un $\delta^{18}\text{O}$ plus élevé qui peut aller de +10 à +20 ‰.

Quartz issus d'un métamorphisme faisant intervenir des eaux météoriques. Les circulations d'eaux météoriques tendent à rabaisser le $\delta^{18}\text{O}$ des minéraux néoformés. Selon le rapport fluide/roche, le $\delta^{18}\text{O}$ peut descendre jusqu'à 0 ‰ voire dans certains cas extrêmes être négatif (-7.4 ‰, Taylor et Friedrichsen, 1983).

Quartz diagénétiques. Les quartz formés lors de la diagénèse ont un $\delta^{18}\text{O}$ qui peut varier de +14 à +25 ‰ dans les argillites, les surcroissance de grès ou les roches carbonatées.

Cherts. Le $\delta^{18}\text{O}$ des quartz cristallisés à basse température dans des eaux de $\delta^{18}\text{O}$ voisin de 0 ‰ (océans ou lacs enrichis en ^{18}O) varie de +20 à +35 ‰ et peut atteindre +44 ‰ dans certains lacs alcalins équatoriaux (O'Neil et Hay, 1971).

De façon générale les quartz des roches magmatiques couvrent une gamme de variation assez étroite alors que les quartz métamorphiques et les quartz sédimentaires ont des $\delta^{18}\text{O}$ très variable. Les classes données ici sont données à titre indicatif pour cerner les gammes de variations des compositions isotopiques des quartz, en particulier pour les roches métamorphiques et sédimentaires dans lesquelles les circulations de fluides et les conditions de cristallisation peuvent conduire à de nombreuses variations.

4. GÉOLOGIE RÉGIONALE

4.1. Introduction

Le principe de la méthode utilisée dans cette thèse se base sur la comparaison des modes

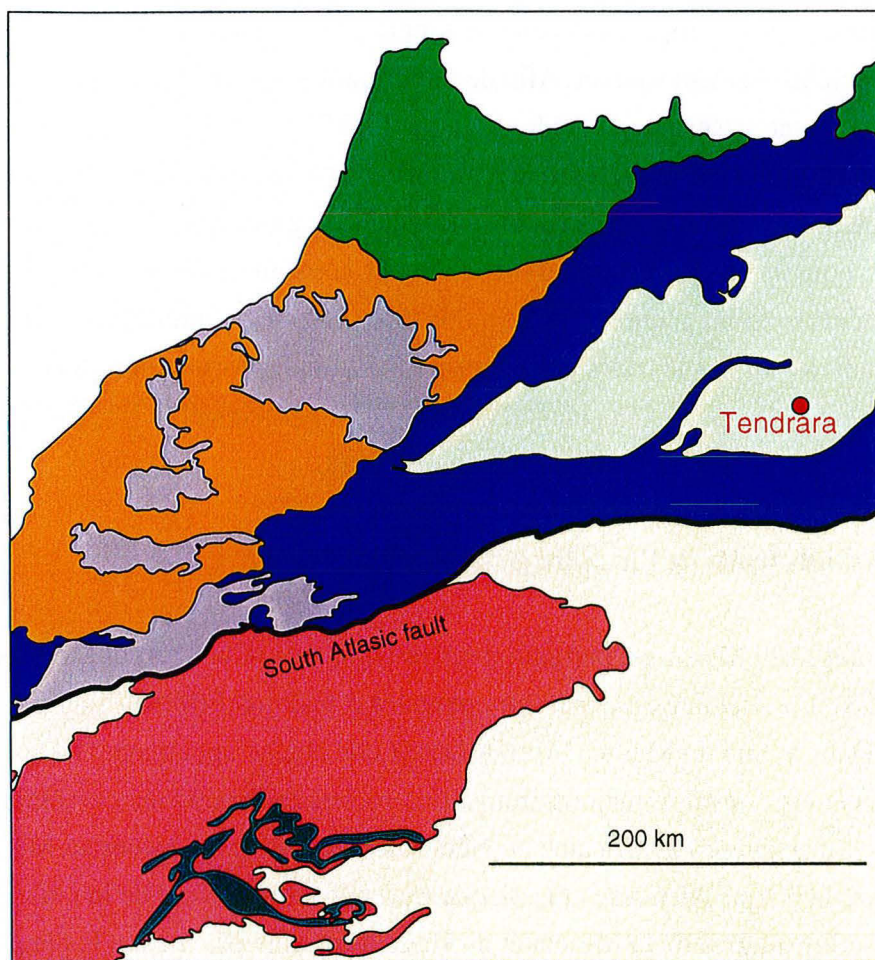
isotopiques observés à la fois dans l'aérosol dont la provenance est à déterminer et dans les sols des régions potentiellement sources. Afin de mieux caractériser les sols de ces régions potentiellement sources, une description rapide de la géologie et des lithologies de chaque région est donnée ici ainsi qu'une carte géologique régionale synthétique. Ces régions ont été déterminées suivant les caractères des sols et les conditions météorologiques favorisant le développement de tempêtes de poussières. Elles sont essentiellement constituées de massifs montagneux et de formations sédimentaires indurées de granulométrie fine. Il est intéressant de noter que ces régions sont individualisées les unes des autres par les grandes formations dunaires à forte granulométrie des ergs : Grand Erg Occidental entre l'Atlas marocain et le Hoggar, ou erg du Ténéré entre la région Aïr-Ténéré et le sud du bassin du Tchad.

4.2. Grands traits de l'histoire géologique du Maroc

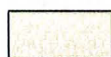
La géologie du Maroc est particulièrement complexe (Choubert et Marçais, 1952, Pique, 1994; Fig. 2.8). En effet deux plaques continentales d'histoire différente contribuent aux reliefs marocains. Dans le Sud du Maroc l'Anti-Atlas est une chaîne appartenant à la plaque Africaine et dont le socle est constitué majoritairement de roches magmatiques et métamorphiques formées lors de l'orogénèse Panafricaine au Néoprotérozoïque et soulevées au Miocène lors de la collision entre la plaque Africaine et la plaque Européenne. Au Nord de la faille Sud-Atlantique, les terrains sédimentaires de la Meseta et du Haut-Atlas appartiennent à la plaque Européenne. Les reliefs sont liés aux formations sédimentaires mésozoïques soulevées lors de la collision entre les deux plaques. Le socle magmatique et métamorphique formé lors de l'orogénèse Hercynienne affleure par endroit à la fois sur les plateaux de la Meseta et les reliefs du Haut-Atlas. Les formations sédimentaires sont essentiellement marines carbonatées dans le Haut-Atlas mais peuvent également être terrigènes détritiques dans la Meseta. Enfin la région du Rif est constituée de nappes de flyschs alpins allochtones. Notre échantillonnage a été réalisé dans la région de Tindrara, au Sud Est du Maroc. Tindrara est situé dans une région de formations sédimentaires récentes superficielles comprenant des alluvions lacustres.

4.3. Aperçu de la géologie du Hoggar

Le massif du Hoggar est situé au Sud de l'Algérie dans les régions centrales du Sahara. Il est constitué de ceintures orogéniques Protérozoïques orientées globalement Nord-Sud liées à la structuration du craton ouest-africain (Lelubre, 1952; Bertrand, 1974; Fig. 2.9). Il est essentiellement constitué de roches métamorphiques de degré décroissant d'ouest en est, passant du faciès granulite au faciès amphibolites puis au faciès schistes verts. Ces ceintures métamorphiques sont intrudées de granites alcalins anorogéniques (Boissonas, 1974). Par endroit des massifs volcaniques quaternaires constituent les hauts-reliefs. Ainsi l'échantillon d'Assekrem provient



Plaque Africaine
African Plate



formations superficielles et dunes
superficial formations + dunes

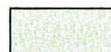


intrusions basiques - filons de diorites
basic intrusions - diorites dykes



socle précambrien de l'Anti-Atlas (schiste vert) + couverture paléozoïque
Anti Atlas precambrian basement (GS) + paleozoic

Plaque européenne
European Plate



plateaux sédimentaires et formations superficielles
sedimentary plateaus + superficial formations



nappes alpines - flyschs
alpine nappes - flyschs



Meseta sédimentaire mésozoïque
sedimentary mesozoic Meseta



Haut et Moyen Atlas : mésozoïque carbonaté
Middle and High Atlas : mesozoic carbonated



formations hercyniennes : sédiments paléozoïques et granites intrusifs
hercynian formations : paleozoic sediments + intrusive granites

Figure 2.8 Carte géologique du Maroc
Geological map of Morocco

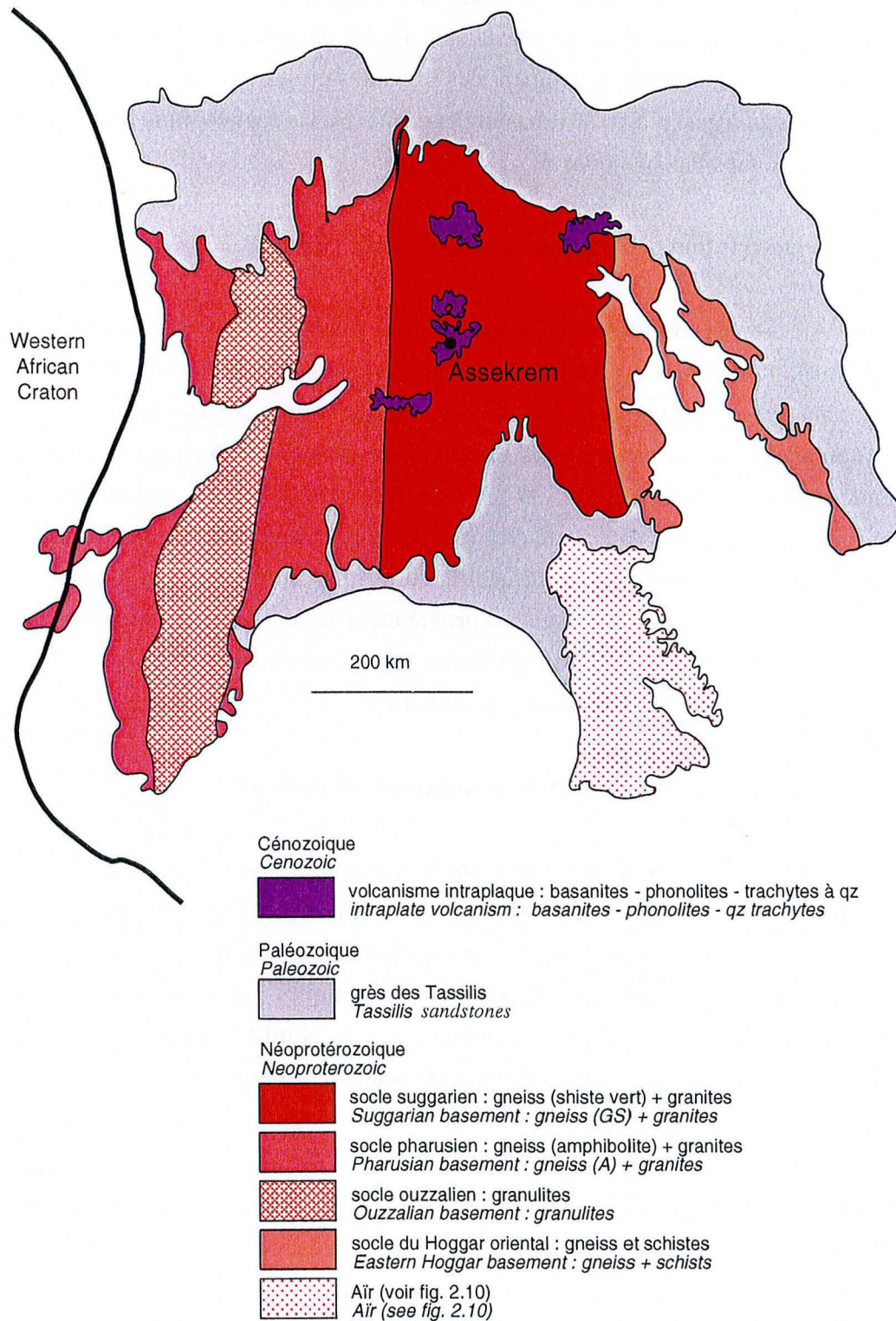


Figure 2.9 Carte géologique simplifiée du Hoggar
Simplified geological map of the Ahaggar

du massif volcanique de l'Atakor au centre du Hoggar dans une région de faciès schistes verts. Le volcanisme de l'Atakor est un volcanisme alcalin intraplaque (Girod, 1968) dont les termes basiques et acides sont respectivement des basanites et des phonolites ainsi que des trachytes pouvant présenter jusqu'à 10 % de quartz exprimé. Le Hoggar est limité au Nord et au Sud par les falaises de grès Paléozoïques des Tassilis formés par l'érosion des reliefs précambriens.

4.4. Description géologique de la région Aïr - Ténéré

L'Aïr est une extension du Hoggar au Sud-Est. Son socle est essentiellement formé de roches métamorphiques et granitiques Néoprotérozoïques intrudées au début du paléozoïque par des magmas présentant une signature mantellique (Fig. 2.10). Ces intrusions tardives se sont mises en place sous forme de complexes annulaires essentiellement constitués de gabbros et de syénites à quartz (Moreau et al., 1991). Par endroits des formations volcaniques basaltiques se sont mises en place au quaternaire (Karche, 1979). Au Sud de l'Aïr des formations gréseuses paléozoïques et mésozoïques constituent la couverture sédimentaire. L'une de ces formations est la formation d'Agadez, localité d'où proviennent nos échantillons de sols. A l'est de l'Aïr se trouve la plaine du Ténéré qui est l'extension Nord-Ouest du bassin du Tchad et est essentiellement constituée d'alluvions lacustres quaternaires.

4.5. Le bassin du Tchad et les formations environnantes

La dernière localité d'où proviennent les échantillons de sols analysés dans cette étude est Koro Toro, située au Sud-Est du bassin du Tchad (Fig. 2.11). Les formations sédimentaires de cette région sont uniquement des sédiments argileux lacustres quaternaires datant de l'extension maximale du lac Tchad et des cordons dunaires détritiques. Les formations environnantes pouvant avoir contribué à ces cordons dunaires sont, au Nord les grès paléozoïques résultant de l'érosion du massif granitique du Tibesti et le socle granito-gneissique précambrien à l'affleurement dans le massif de l'Ouaddai à l'Est.

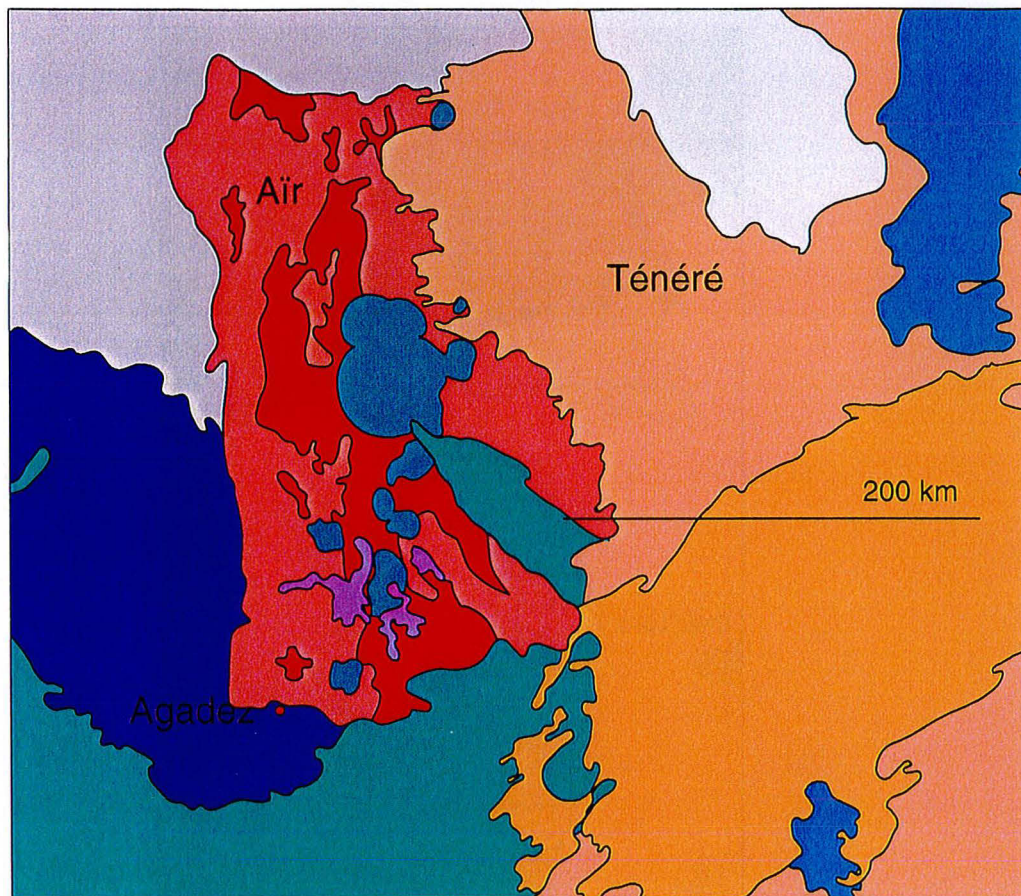
5. PROTOCOLE ANALYTIQUE

5.1. Etablissement du protocole analytique

5.1.1. Séparation chimique des quartz

La séparation des grains de quartz est fondée sur une dissolution sélective développée par Syers J.K. et al. (1968), Fig. 2.12.

Tout d'abord des tests ont été effectués sur des échantillons reconstitués de 200 mg. La



Couverture sédimentaire
Sedimentary cover

- sables (erg du Ténéré)
sands (Ténere erg)
- dépôts lacustres (bassin du Tchad)
lacustrine deposits (Chad basin)
- formations superficielles (bassin du Tchad)
superficial deposits (Chad basin)
- formations marines mésozoïques
mesozoic marine formations
- grès mésozoïques
mesozoic sandstones
- grès mésozoïques (formation d'Agadez)
mesozoic sandstones (Agadez formation)
- grès paléozoïques des Tassilis
paleozoic sandstones (Tassilis)

Roches magmatiques
Magmatic rocks

- volcanisme basique cénozoïque
cenozoic basic volcanism
- complexes annulaires paléozoïques (gabbros, syénites)
paleozoic ring complexes (gabbros, syenites)
- socle proterozoïque - granites intrusifs
proterozoic basement - intrusive granites
- socle métamorphiques (gneiss + schistes)
metamorphic basement (gneisses + schists)

Figure 2.10 Carte géologique
de l'Aïr et de la région
d'Agadez
*Geological map of the Air
and the Agadez region*

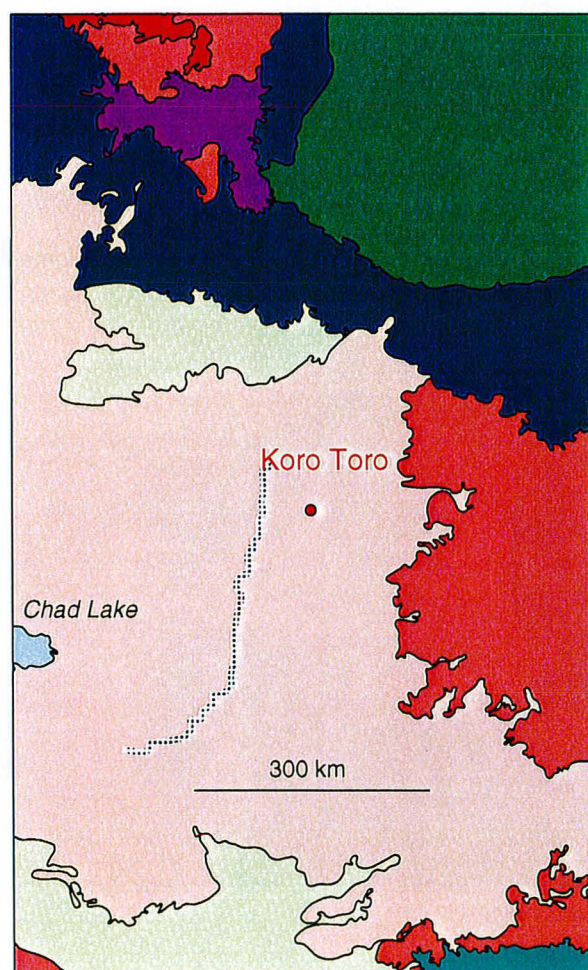
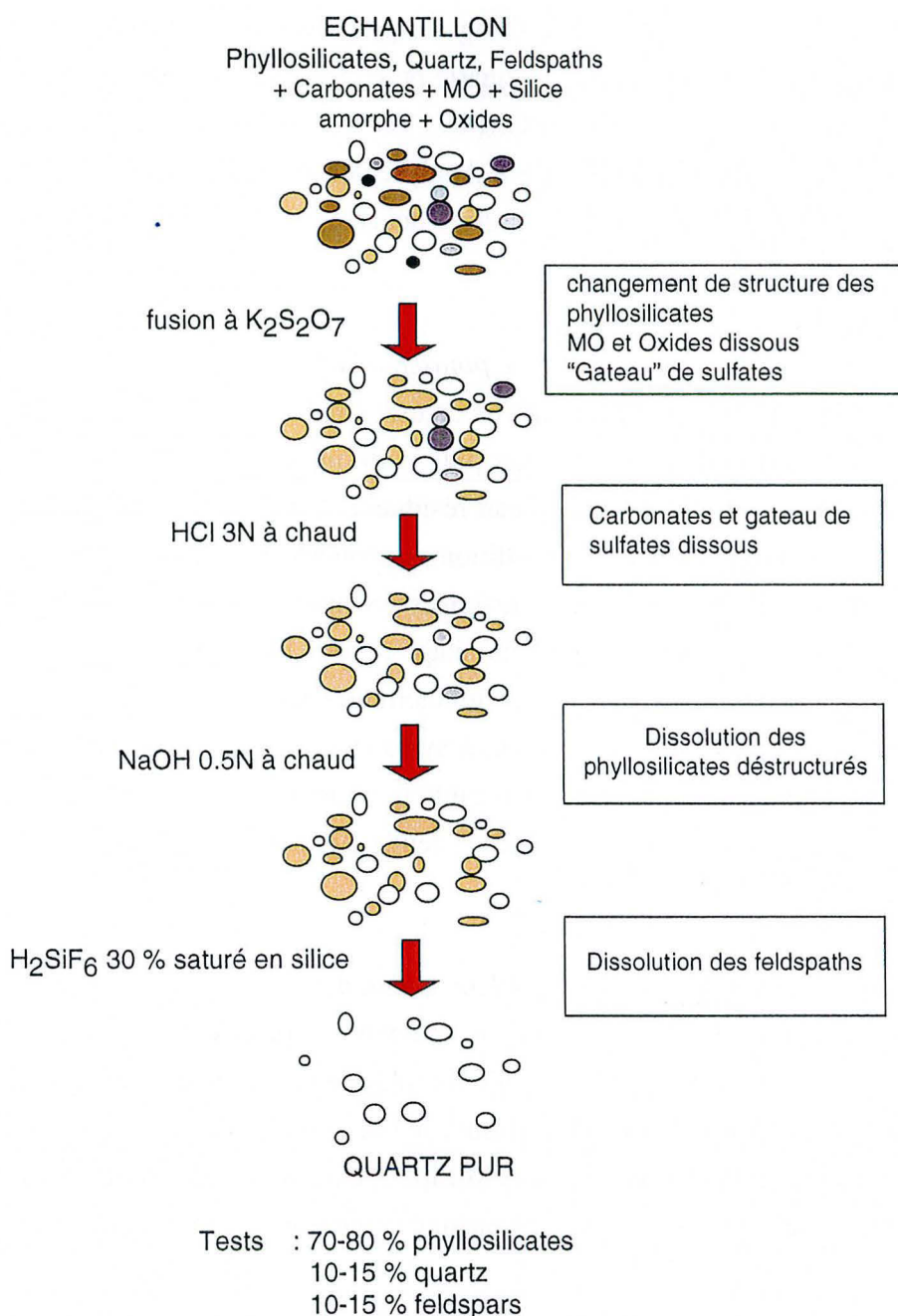


Figure 2.11 carte géologique du bassin du Tchad
Geological map of the Chad basin



rendement : > 85 wt% avec 1mg quartz

Figure 2.12 Schéma des étapes de dissolution sélective utilisée dans cette étude. L'ensemble du processus est tiré de Syers et al., 1968. Les deux étapes clés sont la fusion et l'attaque acide à H_2SiF_6 qui, une fois combinées permettent d'éliminer les phyllosilicates et les feldspaths qui sont les plus difficiles à séparer du quartz.

Picture of the steps of selective dissolution used in this study. This process is from Syers et al., 1968. The two main steps are the pyrosulfate fusion and the acid dissolution using H_2SiF_6 . Once combined both phyllosilicates and feldspars can be removed.

minéralogie de ces échantillons-tests a été choisie de façon à représenter un analogue des poussières minérales atmosphériques. Ces échantillons sont constitués de 70 % d'argiles, 20 % de

quartz et 10 % de feldspaths soit 140 mg d'argiles BGP34 (sédiments du bassin du Gange-Brahmapoutre, Galy, 1999), 40 mg de quartz NL615 (lentille de quartz métamorphique du Népal utilisé comme standard interne au CRPG, France-Lanord comm. pers.) et 20 mg de feldspath potassique FK-N (standard du Service d'Analyse des Roches et des Minéraux de Nancy). Afin d'être le plus proche possible des échantillons analysés ces échantillons-tests ont été porphyrisés à moins de 10 μm .

Etape 1 : fusion au pyrosulfate de potassium anhydre

Les échantillons sont placés dans un creuset en platine avec 12 mg de $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Le creuset est placé à la flamme d'un bec Mecker puis porté progressivement à ébullition. La première ébullition correspond à la perte de l'eau résiduelle. Cette étape doit être très courte avec du pyrosulfate anhydre. La deuxième ébullition est associée à des fumées blanches qui correspondent à la perte de SO_3 moléculaire. La fusion est terminée quand les premiers cristaux de K_2SO_4 apparaissent en surface du liquide. Cette étape permet l'élimination des oxides et un changement de structure des minéraux argileux qui facilitera leur dissolution lors des étapes ultérieures (e.g. Kiely et Jackson, 1964). Par rapport à Syers et al. (1968) le pyrosulfate de potassium a été utilisé de préférence au pyrosulfate de sodium pour des raisons de facilité d'utilisation au laboratoire. Les tests réalisés pour comparer les deux réactifs n'ont montré aucune différence significative à notre échelle.

Etape 2 : Attaque acide avec HCl 3N à chaud

Une fois refroidi, le creuset avec son «gateau» est placé dans un becher avec 50 ml d'HCl 3N. Le becher est ensuite chauffé jusqu'à dissolution complète du gateau. La solution obtenue est ensuite filtrée sous vide après avoir rincé le becher et le creuset 3 ou 4 fois à HCl 2N puis à l'eau. Les filtres utilisés sont des filtres Millipore GS sans cendre de diamètre de coupure 0.22 μm . Le filtre avec son résidu solide est ensuite calciné au bec Bunsen.

Etape 3 : Attaque basique avec NaOH 0.5N à chaud

Dans le creuset, il reste après filtration quartz et feldspaths. Le creuset est placé dans un becher avec 100 ml de NaOH 0.5N. L'ensemble est ensuite porté à ébullition pendant 2.5 minutes. Une fois refroidie la solution est filtrée sous vide après avoir rincé le becher et le creuset 3 ou 4 fois avec HCl 2N et H_2O . Les filtres utilisés sont identiques aux précédents. Le filtre est à nouveau calciné. Cette étape permet d'éliminer les résidus de fusion des phyllosilicates.

Etape 4 : Attaque acide ménagée avec H_2SiF_6 30% saturé en silice

L'acide hexafluorosilicique est saturé en silice par l'adjonction de 4 g de quartz synthétique sous forme de morceaux millimétriques dans 150 ml d'acide stocké dans un flacon en polypropylène. Le flacon est mis en agitation pendant 3 jours avant utilisation de l'acide. 5 ml d'acide sont ajoutés dans le creuset contenant les résidus de calcination du filtre de l'étape

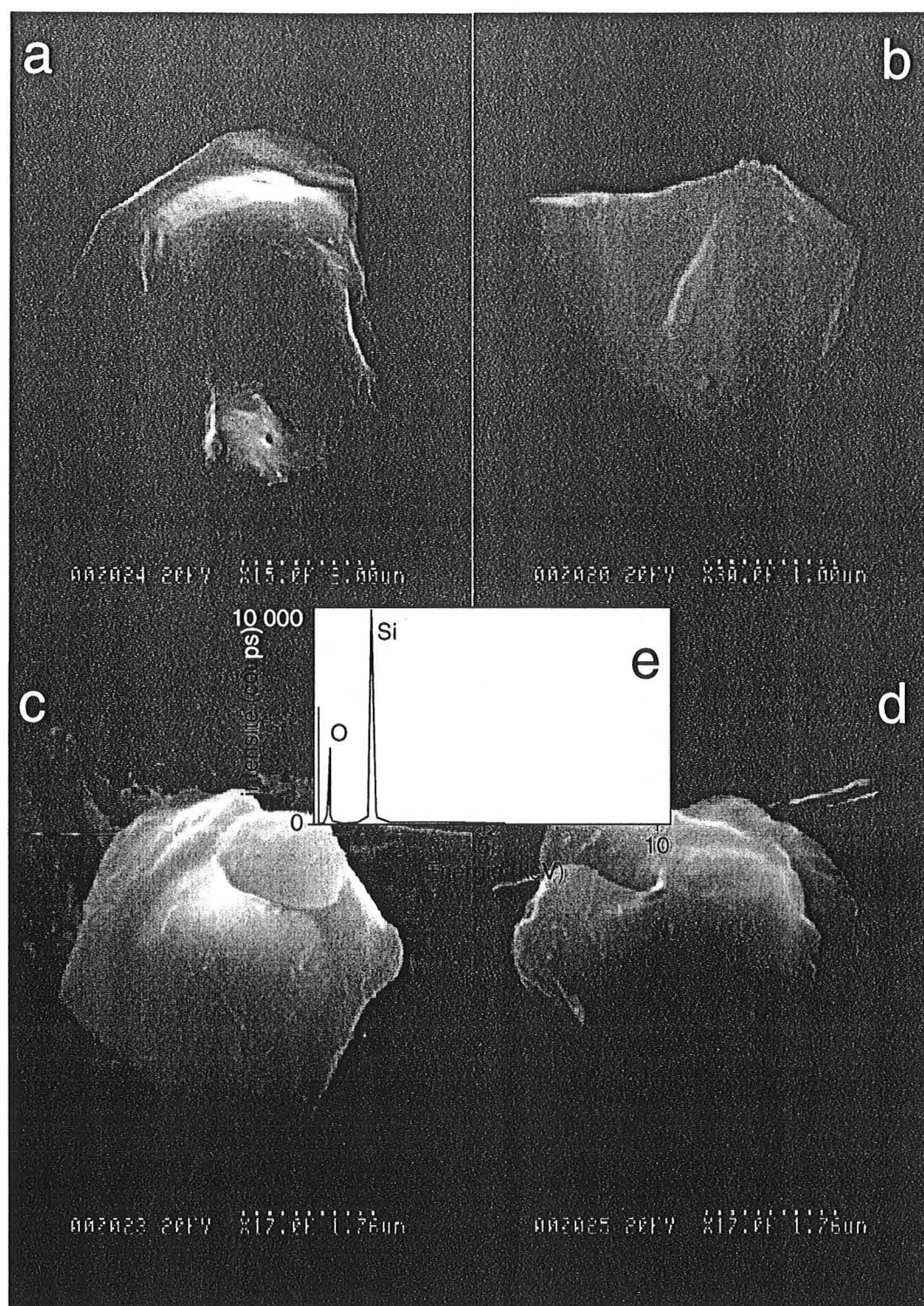


Figure 2.13 : Morphologies typiques des microquartz sahariens. a. cassés, b. anguleux, c. sub-automorphes, d. arrondis, e. spectre EDS typique de quartz
 Typical morphologies and EDS spectrum of saharan microquartz a. broken, b. angular, c. automorphous, d. rounded shape, e. typical EDS spectrum of quartz

3. Le creuset est ensuite fermé à l'aide d'un couvercle en platine pendant 3 jours. La solution est ensuite filtrée à l'aide d'une trompe à vide en polypropylate. Le creuset est rincé plusieurs fois avec HCl 2N et H₂O. Le filtre est ensuite calciné. Cette étape permet de dissoudre les feldspaths sans attaquer le quartz de l'échantillon.

Etape finale : vérification de la réussite du traitement

Le creuset est ensuite pesé directement après calcination, puis après avoir retiré la poudre résiduelle. La masse de poudre est alors calculée par différence. Pour deux échantillons de 200 mg un rendement massique de 89.6 et 85.4 % est obtenu soit respectivement une masse finale de quartz de 39.8 mg pour 44.4 mg de quartz initialement présent et 35.0 mg pour 41.0 mg initiaux.

La pureté des produits du traitement a été ensuite vérifiée par microscopie électronique par balayage (MEB). Le résidu est placé en solution dans l'éthanol, puis déposé au goutte à goutte sur une feuille d'indium. Après évaporation de l'éthanol, les particules ont été incrustées dans l'indium par une pression à l'aide d'une lame de verre.

Plus d'une centaine de particules de l'ordre du micron à la dizaine de micron a été examinée dans chaque échantillon, à l'aide d'une image en électrons secondaires et d'un spectre EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry). Tous les grains examinés ont montré une morphologie de grains de quartz peu attaqués par l'acide et nettoyés des impuretés colloïdales (Fig. 2.13a-d) et un spectre semblable montrant uniquement les pics du silicium de l'oxygène (Fig. 2.13e). Cette technique a été préférée à la diffraction X car elle permet d'analyser de très petits échantillons (cas de l'aérosol prélevé aux îles du Cap Vert) et elle reproduit la sélection aléatoire des grains pour la mesure par sonde ionique. La probabilité de mesurer un grain de minéral autre que le quartz ayant survécu au traitement est donc inférieure à 0.01 pour chaque échantillon. Par ailleurs le matériel amorphe étant dissous par l'attaque à la soude il est peu probable que la silice amorphe soit présente dans les grains analysés. Si néanmoins c'est le cas (possibilité pour les grains de très haut $\delta^{18}\text{O}$), cela ne change rien au potentiel de la méthode pour tracer les sources.

Applicabilité à des micro-échantillons

Les tests sont ensuite reconduits sur des fractions de masse équivalente à celle des échantillons naturels prélevés sur des filtres. 3 échantillons de 10 mg comprenant de 1 à 1.5 mg de quartz ont été préparés et traités suivant la méthode détaillée précédemment. 1 g de pyrosulfate de potassium et 2.5 ml d'acide hexafluorosilicique ont été utilisés à la place de 12 g et 5 ml, respectivement.

Dans ces conditions la fusion est difficile à réaliser car le pyrosulfate fondu en trop faible quantité n'a aucune inertie thermique et les cristaux de sulfates se forment très rapidement. De plus les minéraux de l'échantillon plaqués sur la paroi du creuset lors de l'agitation sont mal exposés au réactif du fait de la très faible quantité de liquide. Des rendements de 53, 70 et 80 % sont obtenus.

L'utilisation de 5 g de pyrosulfate de potassium et 5 ml d'acide hexafluorosilicique sur 3

échantillons de 10 mg et comprenant 1.2, 1.3 et 1.3 mg de quartz a permis d'obtenir des rendements de 100 %, 100 % et 85 %, respectivement. La méthode finale appliquée aux échantillons sahariens est donc basée sur ces quantités.

5.1.2. Extraction des échantillons de leur support

Les échantillons d'aérosols sont prélevés à l'aide de filtres. Dans le cas de filtres en cellulose, ils peuvent être grattés ou calcinés pour récupérer les poussières minérales. L'échantillon du Cap Vert analysé dans cette étude a été échantillonné sur un filtre en polymère. Afin de récupérer les échantillons il a fallu mettre au point un protocole de dissolution du filtre. Le filtre est dissous dans 5 ml de toluène filtré à 0.2 μm puis passé aux ultrasons pendant 5 minutes. L'échantillon est laissé à décanter pendant plusieurs jours puis rincé au toluène plusieurs fois (3 à 5) pour éliminer le filtre dissous en laissant décanter entre chaque rinçage pour perdre le moins de matériel possible. Finalement la suspension de toluène est versée dans le creuset de platine qui servira à la séparation chimique et évaporée sur une plaque chauffante. Le gateau est «broyé» à l'aide d'une tige fine avant l'attaque chimique.

5.2. Application aux échantillons - Fractions granulométriques < 10 μm

5.2.1. Préparation des échantillons

2 g de chaque sol sont mis en suspension dans de l'eau bidistillée filtrée à 0.2 μm , ultrasonnés et sont laissés à décanter. De la sorte les fractions fines peuvent être séparées en prélevant le surnageant. Les fractions fines de Agadez, Tendirara et Assekrem ont été séparées de la sorte. La proportion de fraction grosses dans les sédiments argileux de Koro Toro étant très faible, les fractions fines n'ont pas été séparées du total. Les grains de quartz de ces fractions fines ainsi que ceux de l'aérosol du Cap Vert ont été séparés par voie chimique suivant la méthode décrite plus haut. Ils ont ensuite été montés sur des feuilles d'or en salle blanche au C.S.N.S.M. d'Orsay avec la collaboration de Cécile Engrand suivant la procédure décrite au chapitre 1. Ces feuilles d'or sont collées sur des sections métalliques adaptées aux porte-échantillons de la sonde ionique. Afin d'éviter les effets de charge liés à la couche de colle entre les feuilles d'or et le support métallique, de la laque d'argent a été appliquée en limite de chaque feuille d'or pour faciliter la conduction.

5.2.2. Mode d'analyse par sonde ionique

Ces échantillons ont ensuite été analysés en balayage avec un microfaisceau à l'aide de la sonde IMS 1270 suivant la procédure décrite au chapitre 1 dans le manuscrit soumis à Geostandards Newsletter. Afin de respecter la distribution granulométrique des poussières mi-

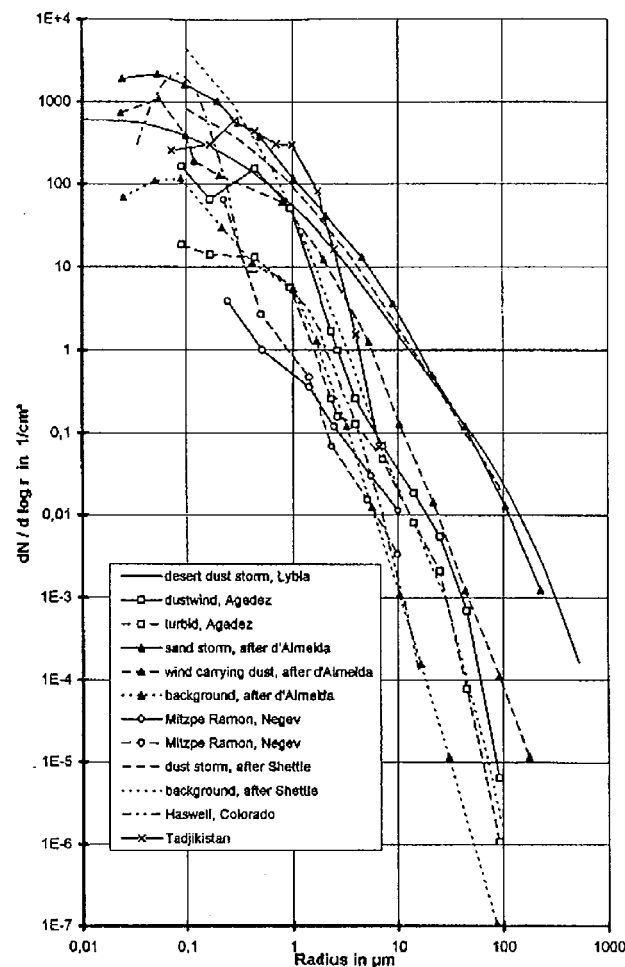


Figure 2.14 Distribution granulométrique en nombre des aérosols désertiques (Schütz, 1997). Les distributions suivent une loi puissance et les concentrations sont maximales pour des particules autour de 0.1 μm .

Number size distribution of desert dusts. The distributions obey to a power law and the maximum concentrations correspond to particles having a size of 0.1 μm .

nérales dans l'atmosphère qui suit une loi puissance (Fig. 2.14), 30 grains ont été analysés pour chaque échantillon répartis de la façon suivante : 20 grains de 2 μm , 6 grains de 3 μm , 2 grains de 4 μm , 1 grain de 5 μm et 1 grain de 6 μm . Un exemple de grains avant et après analyse est montré Figure 2.15 par des micrographies MEB. L'analyse de grains de 1 μm a montré que beaucoup de mesures ne pouvaient être prises en compte du fait de l'érosion drastique du grain en cours de mesure et de la précision insuffisante pour cette étude. Du fait du grand nombre de grains de 1 μm qu'il aurait fallu mesurer pour avoir environ 100 mesures valables de grains de 1 μm , la limite inférieure de taille de grain analysable a été placée à 2 μm .

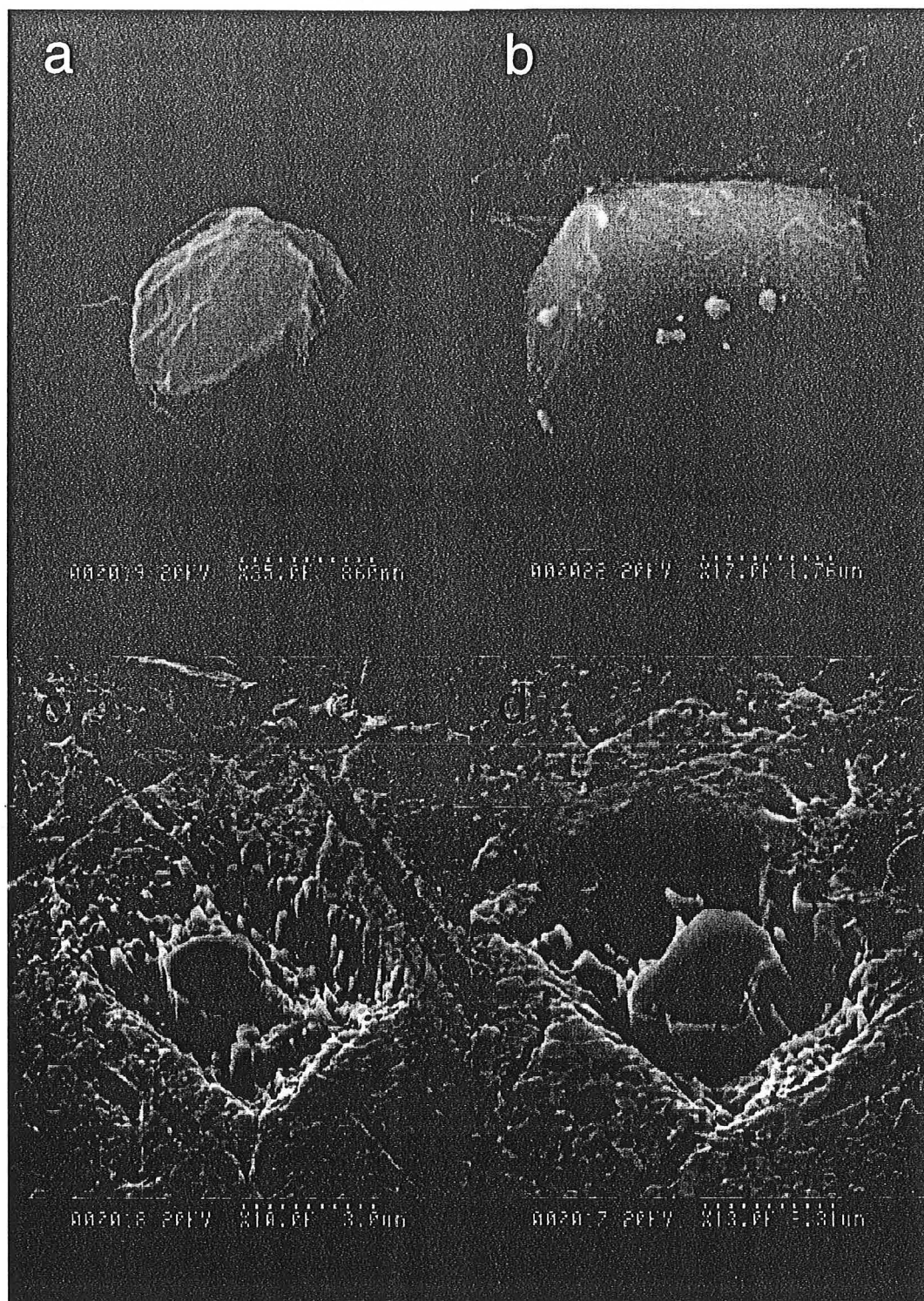


Figure 2.15 : Micrograins de quartz sahariens. a et b non analysés, c et d après analyse par sonde ionique. Le balayage de la sonde crée un cratère dans l'or alors que le grain est toujours partiellement présent après analyse.

Saharan quartz micrograins. a and b not analyzed, c and d after ion probe analysis. The rastering by the ion probe beam creates a deep crater in gold whereas the grain is still partially present after being analyzed.

5.3. Application aux échantillons - Fractions granulométriques > 10 μm

5.3.1. Préparation des échantillons

Plusieurs fractions granulométriques ont été définies pour les grains de quartz de granulométries supérieures à celle des poussières minérales. Seul l'échantillon d'Agadez présente des grains de taille supérieure à 500 μm ceux ci ont été séparés à la main et montés dans la résine (araldite). Le quartz étant le minéral dominant dans les fractions 100 μm - 500 μm d'Agadez et de Tendrara, celles ci ont été étalées sur des lames minces qui ont été grattées pour séparer les gros grains. Ceux ci ont ensuite été montés dans la résine. Les fractions 10 μm - 100 μm sont obtenues en prenant l'empreinte de ces lames minces à l'aide du scotch double face sur lequel est coulée la résine.

Dans le cas de Koro Toro la faible proportion de grosses fractions granulométrique n'a pas permis de procéder de cette façon : une empreinte a été prise de l'ensemble du sédiment sans séparation préliminaire, les quartz ont ensuite été cartés sur la préparation et analysés.

Afin de s'affranchir de la forte proportion de feldspaths dans l'échantillon d'Assekrem, une séparation chimique identique à celle des fractions fines a été réalisée sur l'ensemble du sol afin de séparer les quartz y compris dans les grosses fractions.

Dans tous les cas, ces grains ont été montés dans l'araldite et polis à la pâte diamant de granulométrie 1 μm . Les préparations ont ensuite été cartographiées au MEB, les grains de quartz ont été identifiés par leur spectre EDS et leur taille mesurée au microscope optique en lumière transmise. Le critère de taille choisi dans cette étude est le plus grand diamètre.

5.3.2. Mode d'analyse par sonde ionique

Les grains de quartz des grosses fractions ont été mesurés par mesure ponctuelle en multi-collection (voir description dans le manuscrit présenté au chapitre 1) à l'aide d'un faisceau d'environ 20 μm ce qui limite la taille inférieure des gros grains analysés à 20 μm . Les sections polies sont métallisées à l'or afin de limiter les effets de charges. De 30 à 40 grains ont été mesurés pour chaque fraction granulométrique de chaque échantillon.

6. ENREGISTREMENT DES TRAJECTOIRES ATMOSPHÉRIQUES PAR LES ISOTOPES DE L'OXYGÈNE DANS LES GRAINS DE POUSSIÈRES (*Manuscrit en préparation*)

6.1. Principaux résultats

Les résultats obtenus sur les grosses fractions des différents sols montrent que les fractions supérieures à 100 μm sont presque exclusivement composées de quartz magmatiques avec

des $\delta^{18}\text{O}$ variant entre +5 et +15 ‰. Lorsque la taille des fractions décroît la proportions de grains ayant des $\delta^{18}\text{O}$ plus élevés augmente. Dans la fraction 2-6 μm , les grains diagénétiques et authigéniques ayant un rapport > 20 ‰ sont présents dans tous les sols et souvent près de la moitié des grains. Ceci traduit simplement la microcristallinité des quartz sédimentaires par comparaison avec la taille de cristallisation moyenne dans les roches plutoniques. Les distributions isotopiques des sols indiquent que malgré des valeurs «roches totales» (calculées en prenant en compte le volume de chaque grain) voisines ou identiques (18.7 ‰, 18.4 ‰, 18.8 ‰ et 21.5 ‰ pour Assekrem, Tendrara, Agadez et Koro Toro, respectivement), les composants présents diffèrent d'un sol à l'autre. La détermination des distributions isotopiques des grosses fractions permet de déterminer quels sont les composantes locales des distributions isotopiques, puisque les grains $> 100 \mu\text{m}$ ne sont pas transportés sur plus de quelques dizaines de kilomètres. La comparaison des fractions grosses avec les fractions 2-6 μm permet d'établir que certains pics des grosses fractions sont présents dans les fractions fines indiquant par là, l'origine locale d'au moins une partie des fines. Les valeurs bulks sont en bon accord avec les données de la littérature pour les silts d'origine éolienne.

La comparaison des distributions de $\delta^{18}\text{O}$ avec les cartes géologiques présentées plus haut montre que ces distributions sont représentatives de la géologie régionale à l'échelle de quelques centaines de kilomètres. En effet dans le cas de Koro Toro les grosses fractions présentent un composant majeur entre 9 et 12 ‰ qui peut être attribué aux dunes de sables résultant de l'érosion du socle granito-gneissique de l'Ouaddai. De la même façon la fraction fine uniquement constituée de grains ayant un $\delta^{18}\text{O} > 18$ ‰ peut être attribuée à des quartz diagénétiques présents dans les argillites du bassin du Tchad. Les valeurs très élevées (35 ‰) atteintes par certains grains s'expliquent aisément. En effet les lacs alcalins de l'Afrique centrale sont connus pour précipiter des cherts (Hay, 1968), par ailleurs les eaux météoriques de cette région sont parmi les eaux ayant les $\delta^{18}\text{O}$ les plus élevés sur Terre : de 0 à -2 ‰ soit proches des valeurs des eaux océaniques (Yurtsever et Gat, 1981). Tous les composants de l'échantillon de Koro Toro peuvent donc être attribués à des formations locales. Dans le cas d'Agadez les $\delta^{18}\text{O}$ des pics bien individualisés des fractions grosses peuvent être rattachés aux différentes unités lithologiques du massif de l'Aïr : le composant majeur (et unique au dessus de 500 μm) à 10 ‰ est à rattacher aux granites du socle, le pic à +6 ‰ s'explique par la présence des complexes annulaires syénitiques et gabbroïques d'origine mantellique. Au Cameroun, le même type de complexe donne $\delta^{18}\text{O} = +6$ ‰ dans les quartz (Jacquemin et al., 1982). Le pic à +15 ‰ semble un peu trop haut pour être attribué aux gneiss de l'Aïr, par contre il peut s'expliquer par les ciments des grès d'Agadez dont le matériau de départ serait les quartz de bas $\delta^{18}\text{O}$ du massif de l'Aïr. Deux de ces trois composantes se retrouvent dans la fraction fine, indiquant l'origine locale de la partie de $\delta^{18}\text{O}$ bas et intermédiaire. La distribution des grains de $\delta^{18}\text{O} > 20$ ‰ est similaire à celle observée à Koro Toro, ce qui traduit la contribution de quartz issus du bassin du Tchad, les formations pouvant contribuer de façon la plus probable à ces grains sont les alluvions lacustres du Ténéré qui constituent l'extension nord-ouest du bassin du Tchad. La présence de ces grains

dans le sol d'Agadez indique un transport d'environ 300 kilomètres. Le cas de l'échantillon d'Assekrem est plus délicat, en effet si la distribution des grosses fractions représente bien la contribution granito-gneissique du socle du Hoggar, il est difficile d'expliquer le pic unique centré vers 19 ‰ présent dans les fractions fines. Il est donc nécessaire d'invoquer un apport éolien distal pour expliquer cette composante qu'on peut alors rattacher sans certitude aux ciments des grès des Tassilis qui marquent les bordures nord et sud du Hoggar. Un tel contraste entre des grains détritiques granitiques et les ciments associés a déjà été observé dans des grès du bassin intra-cratonique du Michigan (Graham et al., 1996). Enfin, il est difficile d'individualiser des pics dans les distributions de toutes les fractions de Tendirara ce qui reflète la présence de multiples composantes dans toutes les fractions. Ces multiples composantes sont à rattacher à l'histoire géologique complexe du Maroc qui montre plusieurs phases orogéniques et dont les affleurements couvrent la quasi totalité du spectre géologique, des intrusions basiques du sud de l'Anti-Atlas aux plate-formes carbonatées du Haut Atlas.

La comparaison des distributions isotopiques des fractions fines avec l'échantillon d'aérosol prélevé aux îles du Cap Vert montre que seul l'échantillon d'Agadez présente une distribution bimodale dont les pics correspondent à ceux de l'aérosol. Cependant une différence apparaît dans les proportions relatives de ces pics : la composante diagénétique est plus abondante dans l'échantillon d'Agadez alors que c'est la composante magmatique qui est la plus abondante dans l'aérosol. Plusieurs raisons permettent d'expliquer cette différence : (1) si l'on approxime la distribution des sols par une distribution bimodale et que l'on suppose que le tirage aléatoire de 30 grains suit une loi binomiale, la probabilité d'avoir des proportions de 45 - 55 % au lieu de 55 - 45 % est de ~20 %, (2) la proximité de l'une ou l'autre des sources géologiques de ces deux composantes par rapport au lieu d'échantillonnage peut entraîner des variations locales des proportions de ces sources dans le sol et (3) il est possible que les grains de quartz diagénétiques soient agglomérés dans le sol avec des argiles, conduisant ainsi à une granulométrie plus grossière qui biaiserait la mise en suspension des quartz diagénétiques par rapport aux grains détritiques. Ce type d'agglomération ne serait pas visible à la sonde puisque les argiles sont dissoutes par le traitement de séparation des quartz.

Cette étude montre donc que, dans le cas de l'Afrique de l'Ouest, l'on peut tracer les sources géologiques des poussières minérales en utilisant la distribution isotopique de l'oxygène dans les grains de quartz. C'est alors la présence de composantes identiques dans les échantillons qui permet de discriminer les sources plus que les abondances exactes de ces composantes qui peuvent varier légèrement.

6.2. Manuscript en préparation

Tracing the source of aerosols through oxygen isotopes in single dust grains

Jérôme Aléon*, Marc Chaussidon*, Bernard Marty*†, Lothar Schütz‡ & Ruprecht Jaenicke‡

* CRPG-CNRS, BP20, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France

† ENSG, BP40, 54501 Vandoeuvre-les-Nancy Cedex, France

‡ Institut für Physik der Atmosphäre, Univ. Mainz, Germany

draft version 12/14/2000

first paragraph : 162 words ; total text : 1571 words ; method section : 108 words

3 figures ; 24 references.

Mineral aerosols play a major role in the radiative budget of the Earth and can induce strong modifications of climate at a local scale¹⁻³. To better quantify their role, the distribution and strength of their sources must be precisely determined. In that respect the Sahara desert is a major contributor to atmospheric mineral dust^{1,4}. Atmospheric observations⁵ show that the sources of individual dust plumes that cross the Tropical North Atlantic Ocean^{4,6} are highly variable in time and space. Here we report that the oxygen isotopic composition of single aerosol quartz grains reveals patterns characteristic of the geology of their source region. We show that a given dust outbreak recorded in the Cape Verde Islands can be directly related to the Aïr-Tenere region, thus allowing to gather the physical and chemical properties relevant for the modelling of its climatic impact. Such an approach would allow to document the source areas of dust in sediments and to record variations in paleo air mass circulations.

Though grains up to few millimeters can be entrained into the atmosphere, only grains in the size fraction $< 10 \mu\text{m}$ are transported over long distances^{4,7}. Erodible soils are made of minerals of three different origins : mechanical break-up of the protolith, secondary alteration of the protolith and distal input. Among major rock-forming minerals, quartz grains can be formed by any of these processes with associated characteristic oxygen isotopic compositions depending on the source composition and on the crystallisation conditions. These informations cannot be obtained from radiogenic isotopic compositions which are more indicative of an age⁸ than of a peculiar rock type. In the following, oxygen isotopic ratios are given in $\delta^{18}\text{O}$ notation, i.e. as per mil deviations of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio from that of Standard Mean Ocean Water ($\text{SMOW} = 2.0052 \times 10^{-3}$) according to $\delta^{18}\text{O} = ((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})/(^{18}\text{O}/^{16}\text{O}_{\text{SMOW}}) - 1) \times 1000$. Typical $\delta^{18}\text{O}$ values^{9,10} observed for quartz range from +6 ‰ for mantle derived quartz, between +8 ‰ and +13 ‰ for granitic rocks, between +6 and +18 ‰ for metamorphic and hydrothermal quartz (lower values can be found when ^{18}O depleted meteoric waters are involved¹¹), between +18 ‰ and +35 ‰ in diagenetic and authigenic quartz and up to 44 ‰ in the most ^{18}O enriched cherts¹². Early studies

have shown that quartz fractions of aerosols and eolian sediments have intermediate $\delta^{18}\text{O}$ values ($\approx 16\text{‰}$ (ref. 13)) suggesting the presence in a single aerosol sample of quartz grains of various geological origins¹³. We describe here a new approach showing how the distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values of single aerosol quartz grains, as determined by ion microprobe (see method section), helps to determine the various sources of quartz grains.

Four areas (Fig. 1) with high suspension rates of particles due to dust storms and soil properties are usually thought to be the main potential source regions^{4,5,14} of Saharan dust transported to the West Indies by the summer Harmattan winds. One aerosol sample from the

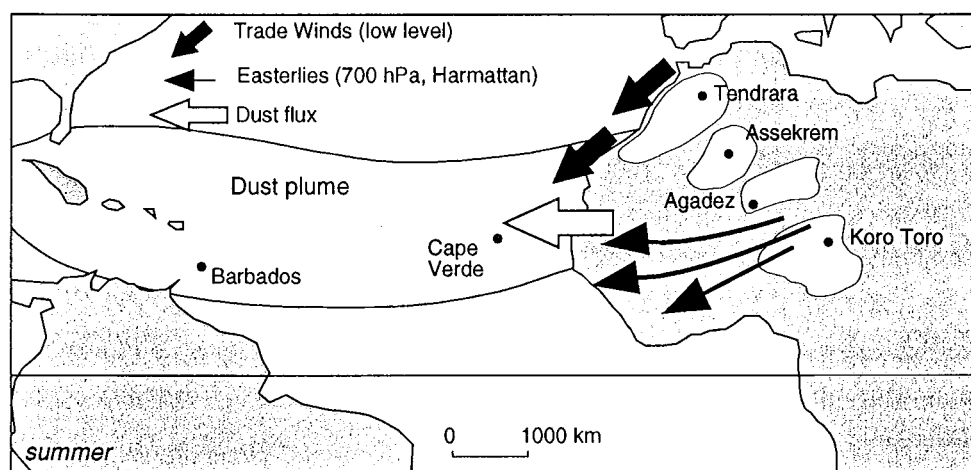


Figure 1. The four major source regions of Saharan desert dust, deduced from soil and wind properties, sampled in this study : Tadrara (Morocco) in the Atlasic region, Assekrem (Algeria) in the central Ahaggar, Agadez (Niger) in the Aïr-Tenere-Tibesti area and Koro Toro (Chad) in the south-eastern Chad basin. Also shown the two major wind systems that transport dust over the Tropical North Atlantic Ocean : the low altitude Trade winds from the North and the easterly Harmattan winds in altitude from the central Sahara and Sahel areas.

Cape Verde Islands and the wind erodible component of 3 soils and 1 surface sediment sampled in these areas were analyzed for single grain $\delta^{18}\text{O}$. In each soil four different size fractions were studied : three coarse fractions (20 - 100 μm ; 100 - 500 μm ; 500 μm - 5 mm) supposed representative of the local geology and one fine fraction with grain distribution corresponding to that determined for mineral dust¹⁵. One grain of 6 μm , one grain of 5 μm , two grains of 4 μm , 6 grains of 3 μm and 20 grains of 2 μm were thus analyzed both in the aerosol sample and in the four soil and sediment fine fractions.

Different $\delta^{18}\text{O}$ distributions are found between the various soil and sediment samples and between their different size fractions (Fig. 2). All the coarse fractions consist almost exclusively of igneous and metamorphic quartz with $\delta^{18}\text{O}$ between ~ 6 and $\sim 16\text{‰}$, whereas all fine fractions contain in addition a significant diagenetic component with $\delta^{18}\text{O} > 20\text{‰}$. This is in agreement with earlier suggestions¹³ that (1) the shift towards higher $\delta^{18}\text{O}$ with decreasing grain size is due to the systematic microcrystallinity of authigenic quartz¹⁶ compared to quartz from plutonic rocks and that (2) the high $\delta^{18}\text{O}$ component seems ubiquitous in the fine fractions. The highly

variable proportions of high $\delta^{18}\text{O}$ quartz and low $\delta^{18}\text{O}$ quartz in the fine fractions is not reflected in the bulk $\delta^{18}\text{O}$ values calculated for the fine fractions (18.7 ‰, 18.4 ‰, 18.8 ‰ and 21.5 ‰ for

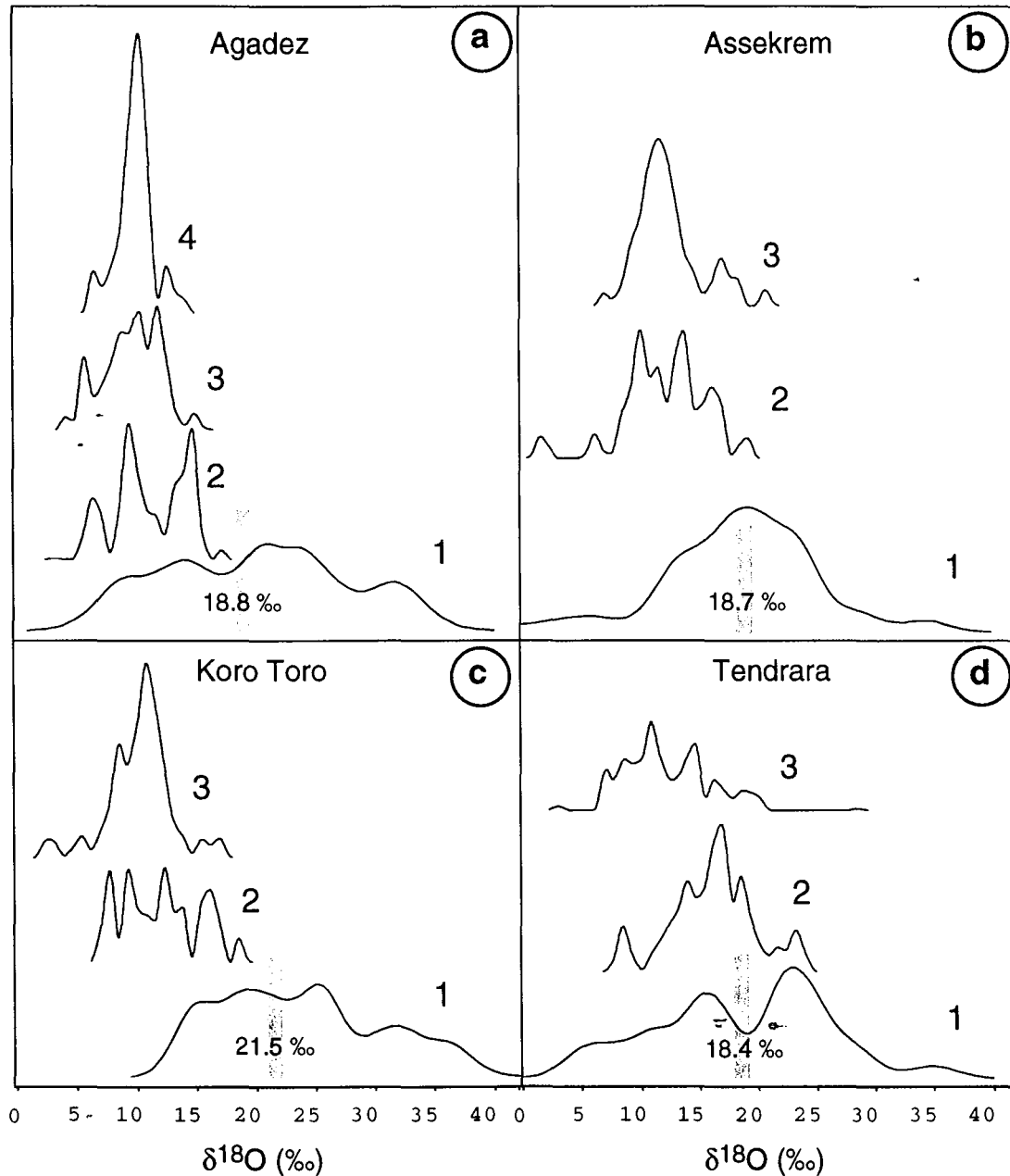


Figure 2. Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values of quartz in function of size for the four soil samples studied. Curves are probability density estimates for the different size fraction labelled (1) for 2–6 μm , (2) for 20–100 μm (rare in Koro Toro), (3) for 100–500 μm , (4) for 500 μm – 5 mm (only present in Agadez). In such a representation each grain measurement is assumed to have a Gaussian distribution centered at the measured value, in order to take the measurement precision into account. The Y scale (0–0.08) is the same for all the curves. The number of grains analysed is of 30 for a1, a2, b1, c1 and d1, of 44 for a3, of 33 for a4 and c3, of 31 for b2, of 52 for b3, of 19 for c2, of 34 for d2 and of 36 for d3. Bulk values weighted by the grain size were calculated for each fine fraction and are shown as grey bars.

Assekrem, Tendrara, Agadez and Koro Toro, respectively) which all fall in the restricted range previously observed for eolian silt^{13,17,18}. The fact that in Assekrem, Agadez and Tendrara, most

of the major peaks of the coarse fraction (i.e. low $\delta^{18}\text{O}$ components of local origin) are found in the fine fractions, indicates that the fine fractions contain a significant component of local origin.

The $\delta^{18}\text{O}$ patterns of the four soil and sediment samples is characteristic of the local (~500

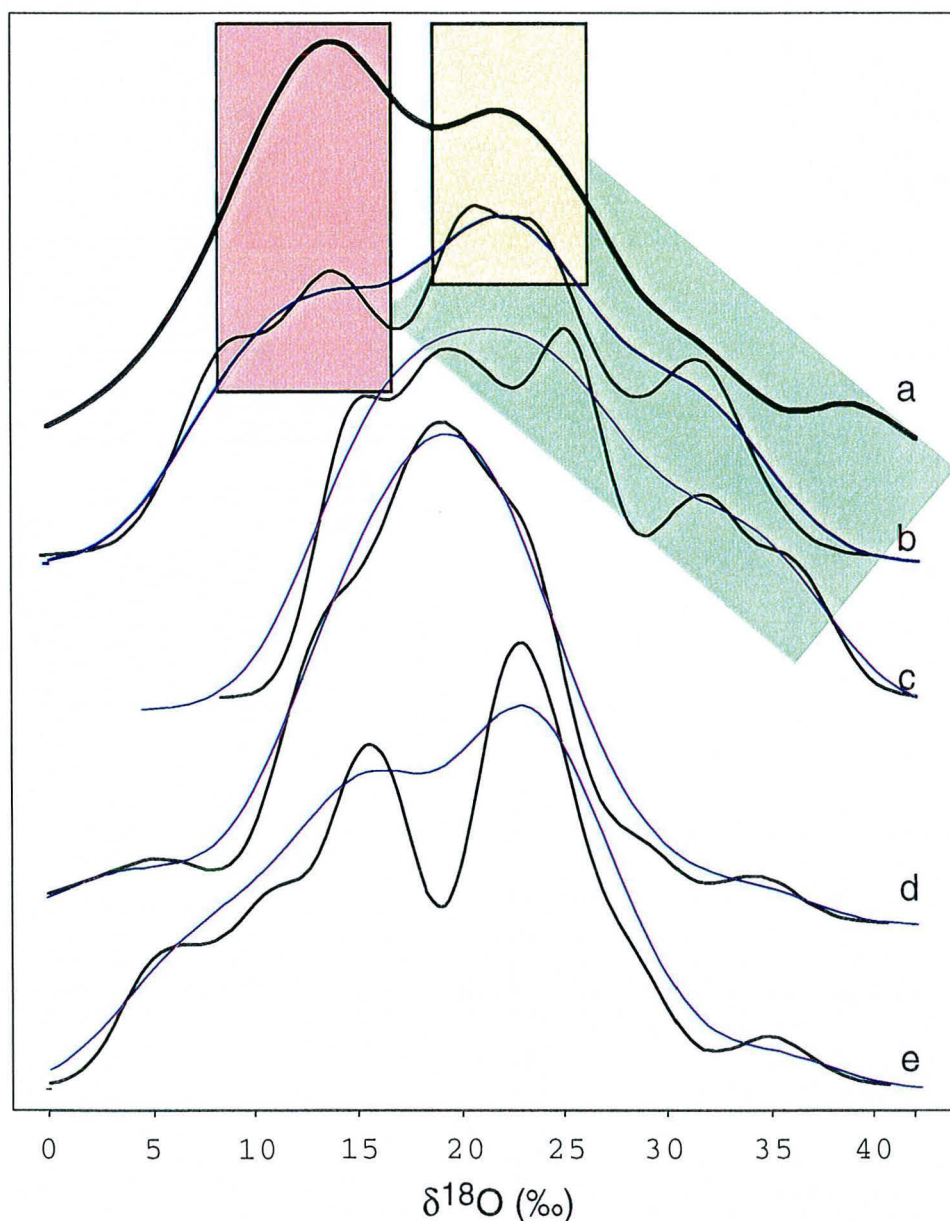


Figure 3. Comparison between the $\delta^{18}\text{O}$ distribution of quartz grains from the Cape Verde aerosol (curve a) and that of the 2-6 μm size fractions in the soils (curves labelled (b) for Agadez, (c) for Koro Toro, (d) for Assekrem and (e) for Tendrara). The representation used is identical to Figure 2 but the Y scale is from 0 to 0.035 for readability. 30 quartz grains are measured in each case. Smooth curves are calculated using the worst precision, i.e. the average precision of the Cape Verde measurements.

km scale) geology. The major formations outcropping in Koro Toro are (1) sand dunes resulting from the erosion of the granito-gneissic Ouaddai basement by the Chad Lake at its maximal extension and (2) lacustrine shales of the Chad Lake. The coarse fractions in Koro Toro are dominated by the first formation characterized by a peak of $\delta^{18}\text{O}$ values between +9 and +12 ‰

whereas the fine fraction with $\delta^{18}\text{O}$ values $> +18\text{‰}$ is almost only derived from the second formation. All the components in this sample are thus of local origin. The $\delta^{18}\text{O}$ patterns of the Agadez coarse fractions are more complex and can be related (1) to the Aïr basement having both a strong granitic (or gneissic) component at $+10\text{‰}$ and a mantle-derived component at $+6\text{‰}$ from the Aïr ring complexes¹⁹ and (2) to sandstones which are erosion products of the basement and have quartz cements at $+15\text{‰}$. The higher than $+20\text{‰}$ Agadez fine fraction has a pattern similar to Koro Toro and can be related to sediments of the Tenere (north-western Chad basin) which would imply a transport over $\sim 300\text{ km}$. In Assekrem the unimodal $\delta^{18}\text{O}$ distribution likely reflects the dominance of the Ahaggar basement made of collisional metamorphic belts²⁰. Since no low temperature formations outcrop in the Ahaggar, the high $\delta^{18}\text{O}$ grains of the fine fraction suggest the presence of a distal component which could come from the Tassilis and be related to sandstone cements. The multimodal patterns of the Tendirara soil in all size fractions reflect the contribution of many different igneous, metamorphic and sedimentary components which could be related to outcropping Panafrican, Hercynian and Alpine terranes in Morocco²¹.

Only the Agadez soil fine fraction shows a $\delta^{18}\text{O}$ pattern compatible with that observed in the Cape Verde aerosol (Fig.3), with one major igneous component having $\delta^{18}\text{O}$ values between $+9$ and $+15\text{‰}$ and a broader authigenic component with $\delta^{18}\text{O}$ values between $+20\text{‰}$ and $+35\text{‰}$. The Assekrem distribution is unimodal and peaks exactly at $+19\text{‰}$ i.e. between the two modes of the aerosol ; Koro Toro lacks the igneous contributions between $+9$ and $+13\text{‰}$; the general pattern of Tendirara shows a broad igneous component between $+3$ and $+17\text{‰}$ and a sharp authigenic component between $+22\text{‰}$ and $+31\text{‰}$. Thus no soil or combination of soils can fit the aerosol better than the Agadez soil alone. Finally, note that the Cape Verde aerosol sample having a bulk $\delta^{18}\text{O}$ of 16.1‰ is also consistent with a previous aerosol sample taken at Barbados (16.2‰)²² for which the single grain $\delta^{18}\text{O}$ pattern is not available.

Despite the Cape Verde has a higher proportion of igneous quartz relative to authigenic quartz than the Agadez soil ($55 - 45\%$ and $44 - 56\%$, respectively), the Agadez region seems the most likely source area of the aerosol for the following reasons. (1) This difference can arise from bias in the sampling of grains, since assuming a bimodal distribution for each sample and random sampling of 30 grains described by a binomial law, the probability to obtain $55\pm 5 - 45\pm 5\%$ instead of $45\pm 5 - 55\pm 5\%$ is calculated to be 21% . (2) These proportions may vary in the soil at a local scale due to the proximity of one or the other geological sources. (3) A selective wind suspension of igneous quartz might occur since authigenic quartz grains, though of small size, are aggregated in the lacustrine sediments with clay minerals, thus forming particles possibly of larger size than some igneous quartz.

The $\delta^{18}\text{O}$ systematics in quartz of the various size fractions of the soils suggests that distinctive patterns related to the local geology can be defined for various source areas and used to trace back the origin of mineral dust transported over long distances. Such an approach brings new informations of prime importance for past and present climate modelling. (1) Geographical sources can be identified at the scale of hundred of kilometers for individual dust outbreaks. (2)

Combining $\delta^{18}\text{O}$ information with atmospheric observations such as Total Ozone Mapping Spectrometry (TOMS)⁵ should allow to reconstruct the history of a given aerosol back to its source rocks thus having a complete set of information necessary to model its impact on climate. (3) Paleoclimatological modelling should benefit from the determination of the provenance of mineral dust deposited in eolian sediments. This is also the case of anthropogenic forcing of climate due to rapid variations of the mineral dust load in the atmosphere due to soils modifications.

Method section

Quartz grains were separated from the bulk samples by selective chemical dissolution using hexafluorosilicic acid²³. Coarse grains ($> 10\ \mu\text{m}$) were included in epoxy and polished. Grains in the aerosol size fraction ($< 10\ \mu\text{m}$) were incrustated into a clean gold foil in a clean room. The coarse fractions were analysed by punctual multicollecion analysis having a 1σ precision around 0.5 ‰. The fine fractions were analyzed using a microbeam technique derived from scanning imaging plus energy filtering at 20 eV (ref. 24). A 1σ precision between 3 and 4.5 ‰ is achieved with this technique. Around 30 grains were measured in each size fraction for each sample.

References

1. Li, X., Maring, H., Savoie, D., Voss, K. and Prospero, J. M., Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds, *Nature* **380**, 416-419 (1996).
2. Tegen, I., Lacis, A. A. and Fung, I., The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils, *Nature* **380**, 419-422 (1996).
3. Sokolik, I. N. and Toon, O. B., Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols, *Nature* **381**, 681-683 (1996).
4. Prospero, J. M., Long range transport of mineral dust in the global atmosphere: Impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 3396-3403 (1999).
5. Chiapello, I., Prospero, J. M., Herman, J. R. and Hsu, N. C., Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS, *J. Geophys. Res.* **104**, 9277-9291 (1999).
6. Delany, A. C., Delany, A. C., Parkin, D. W., Griffin, J. J., Goldberg, E. D. et al., Airborne dust collected at Barbados, *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 885-909 (1967).
7. Schütz, L., Jaenicke, R. and Pietrek, H., Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean, *Geol. Soc. Am. Spec. Paper* **186**, 87-100 (1981).
8. Grousset, F. E., Biscaye, P. E., Zindler, A., Prospero, J. and Chester, R., Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic, *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 367-

378 (1988).

9. Taylor, H. P. Jr. and Sheppard, S. M. F., Igneous rocks: 1. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics, in Stable isotopes in high temperature geological processes, (Valley, J. M., Taylor, H. P. Jr. and O'Neil, J. R. eds.), *Rev. Mineral.* **16**, 227-271 (1986).
10. Longstaffe, F. J., Stable isotope studies of diagenetic processes, in Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids (Kyser, T. K. ed.), *Mineral. Assoc. Can.* **13**, 187-257 (1987).
11. Taylor, B. E. and Friedrichsen, H., Oxygen and hydrogen isotope disequilibria in the Landsverk I pegmatite, Evje, southern Norway: Evidence for anomalous hydrothermal fluids, *Norsk Geol. Tidsskr.* **4**, 199-209 (1983).
12. O'Neil, J. R. and Hay, R. L., $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of cherts associated with the alkaline lakes of East Africa, *EOS trans. AGU* **52**, 365 (1971).
13. Clayton, R. N., Rex, R. W., Syers, J. K. and Jackson, M. L., Oxygen isotope abundance in quartz from Pacific pelagic sediments, *J. Geophys. Res.* **77**, 3907-3915 (1972).
14. d'Almeida, G. A., A model for Saharan dust transport, *J. Climate Appl. Meteorol.* **25**, 903-916 (1986).
15. d'Almeida, G. A. and Schütz L., Number, mass and volume distributions of mineral aerosol and soils of the Sahara, *J. Climate Appl. Meteorol.* **22**, 233-243 (1983).
16. Sayin, M. and Jackson, M. L., Scanning electron microscopy of cherts in relation to the oxygen isotopic variation of soil quartz, *Clays Clay Minerals* **23**, 365-368 (1973).
17. Clayton, R. N., Jackson, M. L. and Sridhar, K., Resistance of quartz silt to isotopic exchange under burial and intense weathering conditions, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1517-1522 (1978).
18. Mizota, C. and Matsuhisa, Y., Isotopic evidence for the eolian origin of quartz and mica in soils developed on volcanic materials in the Canary Archipelago, *Geoderma* **66**, 313-320 (1995).
19. Jacquemin, H., Sheppard, S. M. F. and Vidal, P., Isotopic geochemistry (O, Sr, Rb) of the Golda Zuelva and Mboutou anorogenic complexes, North Cameroun: mantle origin with evidence for crustal contamination. *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 97-111 (1982).
20. Reboul, C., Moussu, H. and Lessard, L., Notice explicative de la carte géologique du Hoggar (Sahara Central), B.R.G.M. pp 99 (1962).
21. Pique, A., Géologie du Maroc, Pumag, Marrakech, pp284 (1994).
22. Syers, J. K., Jackson, M. L., Berkheiser, V. E., Clayton, R. N. and Rex, R. W., Eolian sediment influence on pedogenesis during the Quaternary, *Soil Sci.* **107**, 421-427 (1969).
23. Syers, J. K., Chapman, S. L., Jackson, M. L., Rex, R. W. and Clayton, R. N., Quartz isolation from rocks, sediments and soils for determination of oxygen isotopes composition, *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 1022-1025 (1968).
24. Aléon, J., Chaussidon, M., Champenois, M. and Mangin, D., Ion microprobe imaging of stable isotopes at the micrometer scale, *Geostand. Newslett.* (submitted).

7. CONCLUSION : LE CYCLE DES POUSSIÈRES SAHARIENNES DANS L'ATMOSPHÈRE

Les mesures de $\delta^{18}\text{O}$ effectuées sur les micrograins de quartz permettent de retrouver les sources ponctuelles d'émission de poussières. Ces sources montrent un mélange à l'échelle régionale, mais les différentes régions sont bien individualisées. Ceci permet de proposer un modèle de formation du réservoir de poussières et de l'injection des poussières dans l'atmosphère. Ce modèle peut être décrit en trois étapes rassemblées sur la figure 2.16.

(1) La première étape est l'érosion éolienne des roches du substratum.

(2) En période calme les poussières sont soulevées par les vents locaux de faible intensité (djnouns, etc.) mais peu transportées. Les gros grains se déplacent sur de faibles distances par saltation ou en rampant, abrasant ainsi le substratum. Les fractions fines restent en suspension dans l'atmosphère donnant ainsi au ciel sa couleur blanche en toutes périodes de l'année. Ce processus conduit à une homogénéisation locale de la «pellicule rousse» décrite par Coude-Gaussen (1989).

Ces deux étapes sont en réalité simultanées puisque c'est le déplacement des gros grains de quartz qui a un effet abrasif sur le substratum et conduit à la formation des poussières plus fines. La pellicule rousse se forme de cette façon.

(3) Plusieurs fois par mois en été, les tempêtes de poussières injectent localement les grains de la pellicule rousse à très haute altitude où les fractions fines seront prises en charge par la circulation zonale et transportées outre-Atlantique par les vents d'Est. Les plus grosses fractions retombent sur des distances de quelques dizaines à centaines de kilomètres conduisant à l'homogénéisation régionale de la pellicule rousse.

En terme de traçage de source, la détermination d'une source ponctuelle dans la région de l'Aïr pour un événement donné conduit à un modèle de transport des poussières atmosphériques (Fig. 2.17) basé sur l'interprétation des images TOMS publiées par Chiapello et al. (1999). Ce modèle peut se discrétiser en 4 étapes :

(1) Les poussières sont injectées ponctuellement dans l'atmosphère par des tempêtes dans la région de l'Aïr.

(2) Sous l'effet de la circulation zonale le panache de poussières s'étale vers l'ouest recouvrant toute la région de l'Adrar des Iforas et du Tanezrouft.

(3) Le panache se déplace alors vers le nord ouest et rejoint la côte. Une seconde tempête est alors visible ponctuellement au niveau de l'Aïr.

(4) Alors que le premier panache se déplace maintenant vers l'ouest et passe au dessus des îles du Cap Vert, le second panache vient s'étaler au dessus de l'Adrar des Iforas et du Tanezrouft.

Bien entendu il s'agit là d'un schéma interprétatif simplifié. Parmi les questions que soulève ce type d'interprétation, il est notable qu'il existe toujours de fortes concentrations de pous-

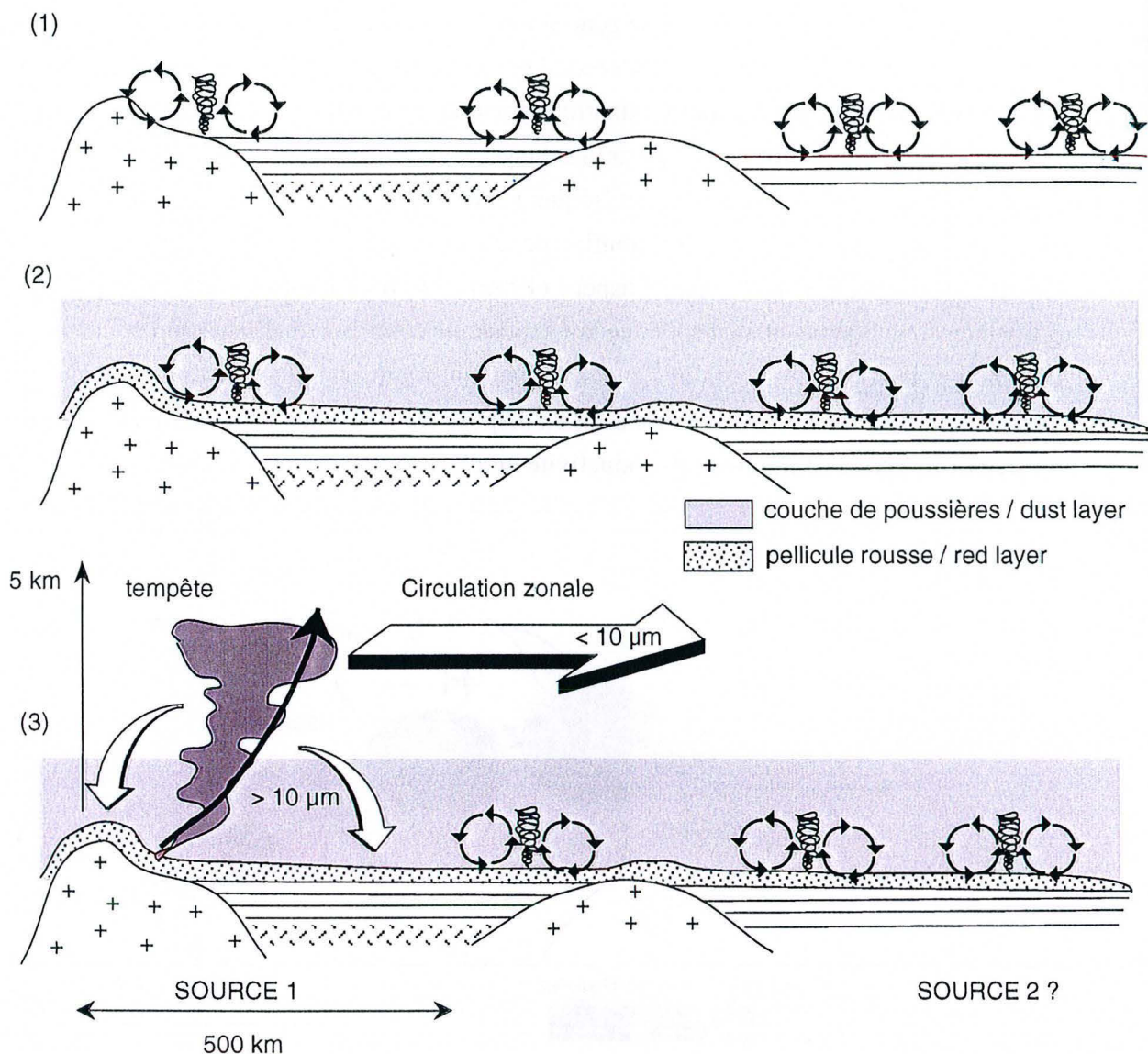


Figure 2.16 Modèle de suspension de poussières dans l'atmosphère (1) érosion du socle par des petits tourbillons et création de la pellicule rousse, (2) couche de poussières mises en suspension par les petits tourbillons conduisant à une homogénéisation locale par temps calme, (3) tempête injectant la pellicule rousse à haute altitude. Les fractions grossières de la pellicule rousse envoyée ponctuellement dans l'atmosphère retombent à l'échelle régionale conduisant à une homogénéisation d'échelle intermédiaire. Les vents d'est prennent alors le relais et transportent les fractions fines sur des grandes distances. Un tel processus permet d'expliquer la présence de sources isotopiquement distinctes qui sont elles même représentatives de plusieurs environnements géologiques tout en restant en accord avec les observations météorologiques et pédologiques.

Suspension of dust particles in the atmosphere, (1) erosion of the substratum and creation of the red layer (2) dust layer suspended by eddies leading to a local homogeneity, (3) dust storm injecting the red layer of the soil at high altitudes. Coarse fractions locally injected in the troposphere sediment at a regional scale leading to a regional homogeneity. Easterlies then carry the fine fractions over long distances. Such a process explains the existence of several sources isotopically distinct which are made of various geological components. This process is still in good agreement with meteorological and pedological observations.

sières au dessus du bassin du Tchad et en particulier de la région de la dépression Bodele à l'est de laquelle se trouve Koro Toro. Cette zone semble avoir une dispersion latérale restreinte. Il est donc probable que cette région soit un second point d'injection de poussières dans l'atmosphère qui peuvent être transportées outre-atlantique lorsque les conditions sont favorables, cas de figure qui ne correspond ni à notre échantillonnage ni aux images TOMS publiées par Chiapello et al. (1999) mais qui est probablement fréquent et dominant durant l'hiver. La seconde question qu'il convient de se poser est la contribution de la région de l'Adrar des Iforas. et du Tanezrouft. En effet comme il est signalé par Prospero (1999) cette région est obscurcie par un nuage de poussières toute l'année masquant de ce fait la possible contribution d'une source. Par ailleurs la distribution isotopique des grains de quartz d'un sol représentatif de cette région n'a pas été analysée. Le seul élément de réponse dont on dispose est le fait que le Tanezrouft soit un désert pierreux (reg) et de ce fait ait une productivité en poussière restreinte.

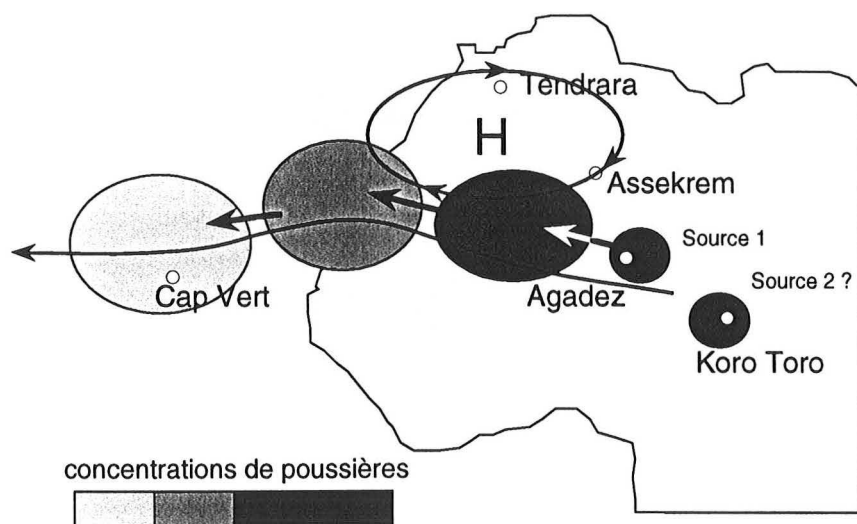


Figure 2.17 Formation et déplacement d'un panache de poussières à partir d'une source ponctuelle. Le panache est injecté ponctuellement à haute altitude puis s'étale et se déplace sous l'effet de la circulation zonale.
Formation and travel of a dust plume from a localized source. The plume is locally injected at high altitudes and is then dispersed and displaced by the zonal Easterlies.

8. ANNEXE
DONNÉES ISOTOPIQUES SUR LES GRAINS DE QUARTZ

Données isotopiques sur grains de quartz séparés

Sols sahariens et aérosol

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Agadez fraction 20-100 μm				
AG5-30	14.83	0.54	25	5
AG5-9	9.48	0.40	30	5
AG5-2	14.53	0.53	35	5
AG5-12	11.17	0.38	40	5
AG5-5	9.39	0.59	40	5
AG5-20	14.39	0.62	40	5
AG5-19	11.52	0.45	40	5
AG5-17	7.15	0.41	40	5
AG5-15	12.59	0.40	40	5
AG5-6	13.17	0.63	45	5
AG5-23	14.17	0.51	45	5
AG5-18	5.77	0.62	45	5
AG5-4	6.11	0.57	50	5
AG5-27	10.20	0.51	50	5
AG5-25	9.06	0.28	50	5
AG5-29	10.98	0.34	50	5
AG5-31	14.25	0.67	50	5
AG1-53	9.01	0.12	55	5
AG5-3	3.36	0.13	60	10
AG5-22	8.86	0.41	60	5
AG5-13	6.58	0.69	60	10
AG5-28	9.71	0.80	60	10
AG5-8	13.08	0.39	65	10
AG2-58	9.91	0.46	70	5
AG2-39	8.62	0.46	70	5
AG5-7	16.63	0.25	70	10
AG5-21	14.96	0.43	80	10
AG5-26	9.01	0.48	90	10
AG5-24	13.92	0.71	90	10

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Agadez fraction 100-500 μm				
AG2-42	9.05	0.44	100	5
AG1-49	10.06	0.11	110	10
AG1-47	12.25	0.08	110	10
AG1-46	10.34	0.11	110	10
AG2-29	8.50	0.75	110	5
AG5-1	11.86	0.54	120	10
AG2-30	6.52	0.47	135	5
AG2-75	12.52	0.33	150	10
AG5-10	14.84	0.39	150	10
AG1-50	11.43	0.11	160	10
AG2-36	10.61	0.45	170	10
AG2-37	11.30	0.34	170	10
AG2-38	5.44	0.48	180	10
AG2-40	5.14	0.49	190	10
AG1-48	9.57	0.08	200	10
AG2-78	4.13	0.36	200	10
AG2-62	8.25	0.24	220	10
AG2-63	11.42	0.43	220	10
AG2-65	12.39	0.25	220	10
AG2-31	7.69	0.35	220	10

AG2-64	11.03	0.27	240	10
AG1-37	9.59	0.12	250	50
AG1-52	11.07	0.12	250	10
AG2-59	8.78	0.43	250	10
AG2-41	9.59	0.15	250	10
AG5-11	10.22	0.51	250	20
AG1-54	7.64	0.16	270	50
AG2-32	11.41	0.44	270	10
AG2-68	6.90	0.44	280	10
AG2-48	5.68	0.35	280	10
AG2-71	8.29	0.39	290	20
AG2-43	10.19	0.37	290	10
AG2-46	5.36	0.32	290	10
AG2-47	9.67	0.27	290	10
AG2-74	11.41	0.45	310	10
AG1-16	13.23	0.13	330	10
AG2-72	6.66	0.37	360	10
AG2-33	5.89	0.37	380	10
AG2-76	8.66	0.38	400	10
AG2-57	9.62	0.42	400	10
AG2-77	11.37	0.45	430	10
AG2-70	7.84	0.37	450	10
AG2-34	9.48	0.56	460	10
AG2-67	8.68	0.30	480	20

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Agadez fraction 500-5000 μm				
AG2-45	8.52	0.60	500	10
AG2-50	10.64	0.42	500	20
AG2-61	10.37	0.42	520	20
AG2-69	6.44	0.62	520	10
AG2-66	11.05	0.26	520	10
AG1-51	7.24	0.14	550	50
AG2-80	9.52	0.57	550	50
AG2-44	7.59	0.59	570	10
AG1-45	9.89	0.12	700	50
AG2-73	6.34	0.54	750	50
AG2-49	9.10	0.46	750	50
AG2-35	9.64	0.38	770	50
AG2-60	9.33	0.35	850	50
AG1-2	10.13	0.09	1000	50
AG1-29	10.17	0.11	1000	100
AG1-41	9.04	0.17	1050	50
AG1-6	10.74	0.18	1150	50
AG1-32	10.78	0.15	1150	50
AG1-56	9.90	0.15	1200	50
AG1-42	8.98	0.21	1250	50
AG1-25	10.10	0.17	1350	100
AG1-44	10.30	0.20	1400	50
AG1-11	9.59	0.13	1450	50
AG1-35	8.52	0.13	1500	50
AG1-40	12.20	0.15	1500	50
AG1-23	9.90	0.29	1650	50
AG1-39	13.44	0.16	1700	50
AG1-38	12.35	0.09	2450	50
AG1-34	10.62	0.11	2500	50
AG1-33	8.01	0.15	2600	50
AG1-4	9.67	0.13	2950	50

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

AG1-55	10.05	0.16	3200	100
AG1-1	9.73	0.19	5500	500

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Tendrarra fraction 20-100 μm				
TE4-37	16.16	0.41	30	5
TE4-31	20.16	0.42	35	5
TE4-33	14.09	0.48	35	5
TE4-38	18.55	0.28	35	5
TE2-49	16.31	0.13	40	5
TE4-3	14.40	0.32	40	5
TE4-4	16.75	0.46	40	5
TE4-16	17.01	0.33	40	5
TE4-23	8.61	0.52	40	5
TE4-13	18.39	0.46	45	5
TE4-17	15.95	0.65	45	5
TE4-28	15.02	0.45	45	5
TE4-10	12.11	0.40	50	5
TE4-15	18.65	0.45	50	5
TE4-26	16.65	0.40	50	5
TE4-12	21.61	0.32	55	5
TE4-14	13.86	0.42	55	5
TE4-20	13.07	0.23	55	5
TE4-30	16.94	0.45	55	5
TE4-7	22.93	0.23	60	5
TE4-11	15.44	0.44	60	5
TE4-39	8.43	0.74	60	5
TE4-2	15.80	0.47	65	5
TE4-8	17.06	0.49	65	5
TE4-22	12.73	0.42	65	5
TE4-34	16.74	0.21	65	5
TE4-36	19.19	0.38	65	5
TE4-16	13.82	0.27	70	5
TE4-1	11.17	0.40	70	5
TE4-18	18.13	0.23	75	5
TE4-40	23.40	0.47	80	5
TE2-55	16.80	0.12	90	10
TE2-42	8.95	0.15	90	10
TE4-21	13.86	0.41	90	10

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Tendrarra fraction 100-500 μm				
TE2-28	14.73	0.19	100	10
TE2-38	8.67	0.18	100	10
TE2-36	10.46	0.10	100	10
TE2-35	11.80	0.13	100	10
TE2-50	10.18	0.13	100	10
TE2-51	9.69	0.17	100	10
TE2-53	17.99	0.14	100	10
TE2-54	14.46	0.10	100	10
TE2-6	9.69	0.11	100	10
TE2-32	12.44	0.33	100	10
TE2-37	13.68	0.16	105	10
TE2-46	28.77	0.15	110	10
TE2-47	3.39	0.21	110	10
TE2-7	8.57	0.12	115	10
TE2-43	12.93	0.18	120	10

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

TE2-24	16.05	0.38	120	10
TE2-12	9.25	0.33	120	10
TE2-2	6.74	0.25	125	10
TE2-17	14.58	0.21	140	10
TE2-25	10.95	0.48	140	10
TE2-21	10.91	0.28	150	10
TE2-26	18.30	0.28	150	10
TE2-14	11.07	0.21	150	10
TE2-52	11.23	0.14	160	10
TE2-56	7.38	0.10	160	10
TE2-18	9.66	0.12	160	10
TE2-13	11.70	0.25	190	10
TE2-15	16.67	0.36	190	10
TE2-44	12.11	0.13	200	10
TE2-41	10.70	0.15	200	20
TE2-22	9.60	0.13	220	10
TE2-5	13.33	0.11	230	20
TE2-19	14.06	0.31	240	10
TE2-39	7.19	0.49	270	20
TE2-33	7.71	0.30	280	20
TE2-20	19.60	0.28	320	10

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Koro Toro fraction 20-100 μm				
KT2-9	7.90	0.18	50	5
KT2-13	13.75	0.18	50	5
KT2-19	16.64	0.29	50	5
KT1-44	12.1	0.18	55	5
KT2-17	18.76	0.29	55	5
KT2-11	10.31	0.40	60	5
KT2-16	9.65	0.33	60	5
KT1-5	9.00	0.23	65	5
KT2-7	12.11	0.24	65	5
KT2-5	15.79	0.53	65	5
KT2-25	13.36	0.25	65	5
KT2-8	9.38	0.26	75	5
KT1-17	7.39	0.25	80	10
KT2-21	16.71	0.18	85	5
KT1-41	15.58	0.23	90	5
KT1-42	12.68	0.19	90	5
KT2-24	7.49	0.47	90	10
KT2-12	16.37	0.19	90	10
KT1-2	11.03	0.23	95	10

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Koro Toro fraction 100-500 μm				
KT1-30	10.3	0.24	100	10
KT1-43	10.91	0.30	100	10
KT2-1	9.45	0.36	100	10
KT2-10	8.61	0.41	100	10
KT2-18	11.1	0.33	100	5
KT1-13	8.77	0.29	120	10
KT1-15	11.26	0.27	120	10
KT1-25	10.12	0.21	120	10
KT1-27	8.65	0.16	120	10
KT1-31	13.04	0.21	120	10
KT2-26	11.76	0.32	120	10

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

KT2-15	11.59	0.40	120	10
KT1-1	13.51	0.25	130	10
KT1-7	8.17	0.26	130	10
KT1-20	2.69	0.14	130	10
KT2-20	10.7	0.18	130	10
KT1-10	7.79	0.15	140	10
KT1-26	11.1	0.27	140	10
KT2-6	12.36	0.35	140	10
KT1-29	11.79	0.06	160	10
KT1-35	11.38	0.22	170	10
KT2-2	12.33	0.27	170	10
KT1-3	10.06	0.21	180	20
KT1-4	9.76	0.29	180	20
KT1-22	11.13	0.25	180	20
KT1-28	10.3	0.18	180	20
KT1-19	16.66	0.21	190	20
KT1-38	5.21	0.31	190	20
KT2-4	15.14	0.34	200	20
KT1-14	8.42	0.33	220	10
KT1-8	10.72	0.20	230	20
KT1-37	7.01	0.19	250	20
KT1-36	9.67	0.19	300	20

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Assekrem fraction 100-500 μm				
AS-g5	16.81	0.20	100	10
AS-g6	20.84	0.44	100	10
AS-g28	12.97	0.41	100	5
AS-g22	16.65	0.32	100	5
AS-g24	10.10	0.36	105	5
AS-G28	12.38	0.35	110	10
AS-g25	13.61	0.29	110	10
AS-g23	12.74	0.34	110	10
AS-g15	8.71	0.39	110	10
AS-g1	11.77	0.29	110	10
AS-g4	11.07	0.32	110	10
AS-g30	17.21	0.26	120	10
AS-g31	18.11	0.37	120	10
AS-g14	10.43	0.41	120	10
AS-g13	11.39	0.50	120	10
AS-g2	9.50	0.31	120	10
AS-g3	12.84	0.46	120	10
AS-g7	17.38	0.24	120	10
AS-G35	12.12	0.42	130	10
AS-g21	12.32	0.27	130	10
AS-G14	9.27	0.31	140	10
AS-g10	13.40	0.36	140	10
AS-G6	11.93	0.28	150	10
AS-G13	9.63	0.35	150	10
AS-G12	9.01	0.40	150	10
AS-G33	15.90	0.21	160	10
AS-G22	14.80	0.38	170	10
AS-G23	10.93	0.35	170	10
AS-G37	18.38	0.29	170	10
AS-G15	11.65	0.41	170	10
AS-G10	11.08	0.59	170	10
AS-G8	11.07	0.33	170	10
AS-g16	11.94	0.32	170	10

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

AS-G26	13.04	0.42	180	10
AS-G31	11.79	0.31	180	10
AS-G25	13.93	0.33	200	10
AS-G40	12.43	0.37	200	10
AS-G38	10.39	0.25	200	10
AS-G39	10.06	0.27	200	10
AS-G7	11.87	0.20	200	10
AS-G5	10.59	0.43	210	10
AS-G1	7.22	0.21	220	10
AS-G11	10.82	0.21	220	10
AS-G29	11.59	0.31	240	10
AS-G24	14.65	0.27	260	20
AS-G4	10.40	0.39	260	20
AS-G27	11.30	0.26	270	20
AS-G36	10.61	0.25	280	20
AS-G34	11.77	0.25	280	20
AS-G2	13.00	0.23	290	20
AS-G30	13.59	0.35	300	20
AS-G32	12.34	0.19	330	20

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Assekrem fraction 20-100 μm				
AS-g36	13.27	0.39	60	5
AS-g34	16.63	0.28	65	5
AS-g27	10.12	0.40	65	5
AS-g26	13.74	0.41	65	5
AS-g12	10.28	0.25	70	5
AS-g8	14.69	0.26	70	5
AS-g37	16.37	0.33	90	5
AS-g35	16.18	0.24	90	5
AS-g29	17.01	0.49	90	5
AS-g32	8.92	0.35	90	5
AS-g9	13.02	0.36	90	5
AS-g33	13.79	0.41	95	5
AS-g11	13.61	0.32	95	5
AS-g52	6.23	0.30	60	5
AS-g51	18.99	0.24	55	5
AS-g54	11.65	0.24	80	5
AS-g59	11.24	0.40	80	5
AS-g55	11.38	0.28	80	5
AS-g66	11.90	0.46	-	-
AS-g71	9.16	0.32	55	5
AS-g73	9.96	0.43	40	5
AS-g76	9.99	0.18	50	5
AS-g77	12.50	0.21	45	5
AS-g74	13.58	0.34	65	5
AS-g75	13.65	0.27	35	5
AS-g70	8.43	0.30	70	5
AS-g68	9.90	0.42	60	5
AS-g67	1.77	0.24	40	5
AS-g79	15.31	0.34	70	5
AS-g81	10.75	0.30	70	5
AS-g82	15.29	0.26	55	5

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Cape Verde aerosol (2-6 μm)				
cv-g1	30.33	4.02	2	1

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

cv-g4	20.59	4.39	4	1
cv-g7	10.13	4.05	3	1
cv-g8	13.69	3.58	4	1
cv-g9	12.65	3.99	5	1
cv-g10	27.42	4.66	2	1
cv-g12	14.63	3.79	6	1
cv-g13	28.37	5.45	2	1
cv-g14	11.68	6.32	3	1
cv-g15	21.64	4.42	2	1
cv-g17	9.71	4.86	2	1
cv-g18	17.64	5.70	2	1
cv-g19	21.92	4.87	2	1
cv-g20	26.63	2.48	3	1
cv-g22	21.75	3.72	2	1
cv-g23	15.54	3.80	2	1
cv-g25	9.69	3.28	3	1
cv-g26	17.61	4.26	3	1
cv-g27	6.17	3.90	2	1
cv-g31	39.28	2.91	2	1
cv-g32	22.01	4.27	2	1
cv-g33	32.72	4.04	2	1
cv-g34	12.05	4.11	2	1
cv-g35	15.49	4.79	2	1
cv-g36	20.75	5.21	2	1
cv-g37	13.41	4.41	3	1
cv-g38	23.70	3.29	2	1
cv-g40	14.32	4.27	2	1
cv-g41	11.81	5.59	2	1
cv-g42	24.22	3.52	2	1

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Assekrem aerosol size fraction (2-6 μm)				
as-g1	19.19	4.40	2	1
as-g2	2.35	4.91	2	1
as-g3	34.43	2.81	2	1
as-g4	26.80	3.70	2	1
as-g5	11.77	2.64	3	1
as-g6	14.55	3.01	3	1
as-g7	24.78	2.27	2	1
as-g9	24.17	2.18	2	1
as-g10	22.88	3.07	3	1
as-g11	21.54	2.96	2	1
as-g12	19.02	3.29	2	1
as-g13	20.56	3.12	2	1
as-g14	17.66	2.27	4	1
as-g15	14.52	3.20	2	1
as-g16	18.06	2.93	3	1
as-g17	18.06	2.78	2	1
as-g18	6.24	3.33	2	1
as-g19	13.86	2.78	4	1
as-g20	13.23	2.82	2	1
as-g21	16.62	3.18	2	1
as-g22	22.84	3.07	2	1
as-g23	12.70	2.60	3	1
as-g24	20.17	2.29	5	1
as-g25	21.82	3.22	2	1
as-g26	28.98	2.55	3	1
as-g27	21.56	2.69	2	1

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

as-g28	17.74	2.54	2	1
as-g29	16.18	3.60	2	1
as-g30	23.40	1.98	2	1
as-g33	19.64	2.32	6	1

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Agadez aerosol size fraction (2-6 μm)				
ag-g1	28.84	3.56	2	1
ag-g2	12.26	4.06	3	1
ag-g5	34.37	2.74	2	1
ag-g7	9.06	3.37	4	1
ag-g8	12.41	3.45	2	1
ag-g9	20.44	1.89	2	1
ag-g11	9.58	3.25	2	1
ag-g12	23.81	2.81	2	1
ag-g13	24.01	3.45	2	1
ag-g14	23.89	3.29	5	1
ag-g15	23.99	1.73	3	1
ag-g16	14.14	2.51	2	1
ag-g17	19.83	2.63	2	1
ag-g18	15.55	3.63	3	1
ag-g19	21.03	3.35	2	1
ag-g20	20.79	2.59	6	1
ag-g21	18.48	2.34	2	1
ag-g22	25.78	2.27	2	1
ag-g23	18.77	3.91	2	1
ag-g25	24.93	3.17	2	1
ag-g26	31.74	2.41	2	1
ag-g27	32.39	2.36	2	1
ag-g28	7.15	3.12	2	1
ag-g29	14.21	2.51	3	1
ag-g30	21.76	2.28	2	1
ag-g33	31.25	2.81	2	1
ag-g34	28.40	2.81	2	1
ag-g35	12.47	2.83	4	1
ag-g36	8.46	2.22	3	1
ag-g37	15.93	2.47	3	1

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Koro Toro aerosol size fraction (2-6 μm)				
kt-g1	30.21	1.79	3	1
kt-g2	22.76	3.19	2	1
kt-g3	14.90	2.30	3	1
kt-g4	36.14	2.63	2	1
kt-g5	32.67	2.21	2	1
kt-g6	26.23	2.58	2	1
kt-g7	20.88	2.14	3	1
kt-g8	25.59	1.73	4	1
kt-g9	18.58	1.79	2	1
kt-g10	19.30	3.48	2	1
kt-g11	36.72	2.72	2	1
kt-g12	22.08	3.71	2	1
kt-g13	23.82	2.19	4	1
kt-g14	25.92	2.01	2	1
kt-g15	19.35	2.34	2	1
kt-g16	26.69	2.90	2	1
kt-g17	35.23	3.17	2	1

Chapitre Deux - Traçage des sources des poussières sahariennes

kt-g18	32.07	2.07	3	1
kt-g19	16.64	2.44	2	1
kt-g20	28.06	2.79	3	1
kt-g21	26.01	2.58	2	1
kt-g22	17.56	2.59	2	1
kt-g23	14.39	2.45	3	1
kt-g25	31.97	2.43	2	1
kt-g26	23.78	2.59	2	1
kt-g27	14.05	2.10	5	1
kt-g28	21.05	2.78	6	1
kt-g29	20.88	2.55	2	1
kt-g30	16.71	2.95	2	1
kt-g31	15.02	2.01	2	1

Sample ref.	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	σ (‰)	Size (μm)	σ (μm)
Tendrara aerosol size fraction (2-6 μm)				
te-g1	27.67	3.61	2	1
te-g2	22.70	2.73	6	1
te-g3	7.65	2.65	4	1
te-g4	12.63	2.59	3	1
te-g5	21.42	2.20	2	1
te-g6	23.59	2.31	5	1
te-g7	21.40	3.04	2	1
te-g8	25.11	1.77	2	1
te-g9	34.99	2.71	2	1
te-g10	27.37	2.95	2	1
te-g12	22.33	1.89	3	1
te-g13	28.00	2.81	2	1
te-g14	13.25	2.56	2	1
te-g15	16.38	2.68	2	1
te-g16	5.39	2.88	2	1
te-g17	10.57	2.38	4	1
te-g18	24.56	2.82	2	1
te-g19	10.91	2.08	3	1
te-g20	23.37	2.46	3	1
te-g21	16.85	1.95	2	1
te-g23	15.66	2.24	2	1
te-g24	4.72	2.23	3	1
te-g25	14.54	1.77	2	1
te-g26	16.34	3.45	2	1
te-g27	16.01	2.38	3	1
te-g28	16.48	2.86	2	1
te-g29	20.92	2.08	2	1
te-g30	23.40	2.30	2	1
te-g31	23.21	2.42	2	1
te-g32	8.43	2.92	2	1

CHAPITRE TROIS

EAU ET MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES POUSSIÈRES INTERPLANÉTAIRES

1. INTRODUCTION

2. NUAGES MOLÉCULAIRES ET NÉBULEUSE PROTOSOLAIRE : L'HYDROGÈNE DANS LE SYSTÈME SOLAIRE.

3. ORIGINE DES POUSSIÈRES INTERPLANÉTAIRES D'APRÈS L'ÉTUDE ISOTOPIQUE DE LEURS PHASES RICHES EN HYDROGÈNE (*Article soumis à Geochimica et Cosmochimica Acta*)

4. CONCLUSIONS

5. ANNEXES

CHAPITRE TROIS

EAU ET MATIÈRE ORGANIQUE DANS LES POUSSIÈRES INTERPLANÉTAIRES

1. INTRODUCTION.

Certaines poussières interplanétaires (IDP) font partie des objets les plus «primitifs» du système solaire, à savoir ceux dont la structure et la composition ont le mieux préservé les conditions initiales du système solaire. Ces particules présentent des rapports D/H pouvant atteindre 50 fois la valeur actuelle des océans terrestres (Messenger, 2000; Fig. 3.0.). Ces rapports

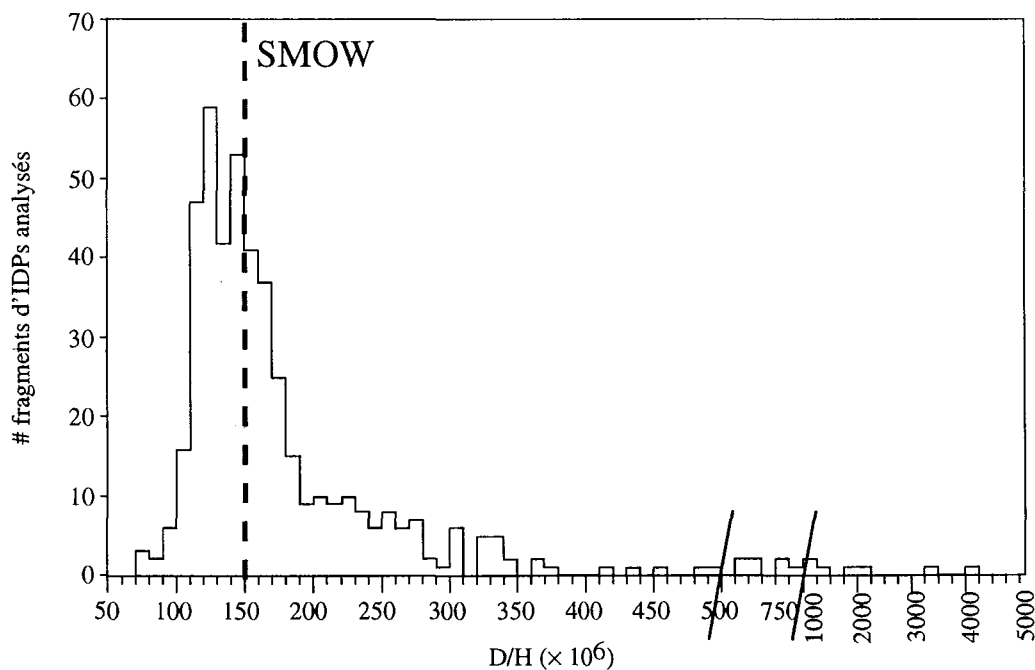


Figure 3.0. Histogramme des D/H mesurés dans les poussières interplanétaires. Deux changements d'échelle sont nécessaires pour représenter les données. (Zinner et al., 1983; McKeegan et al., 1985; McKeegan, 1987; Stadermann, 1990; Messenger et Walker, 1997; Messenger, 2000).

Histogram of D/H measured in interplanetary dust particles. Two scale changes are used to show the data.

D/H sont attribués à la préservation de molécules interstellaires présolaires. Une étude récente a montré l'association des D/H élevés à de la matière organique (Keller et al., 2000b). Une origine cométaire est attribuée à ces poussières qui présentent des phases présolaires. Les IDP ont une taille de 5 à 50 μm et les phases qui les composent sont souvent inférieures au μm , en particulier pour les IDP cométaires. L'utilisation de l'imagerie isotopique est l'un des seuls outils qui permette la caractérisation de ces phases présolaires et l'étude de leur relation entre elles et avec les

autres phases des IDP. Lorsque ce travail a été entrepris, l'association des D/H très élevés avec la matière organique n'était que supposée d'après les études antérieures (McKeegan et al., 1985). Nos résultats viennent confirmer la nature organique des phases présolaires riches en deutérium et montrent que plusieurs polymères organiques présolaires peuvent co-exister au sein d'une même particule y compris des polymères identifiés dans les comètes et les météorites ce qui pose des questions sur les relations entre ces objets du système solaire.

2. NUAGES MOLÉCULAIRES ET NÉBULEUSE PROTOSOLAIRE : L'HYDROGÈNE DANS LE SYSTÈME SOLAIRE.

2.1. Nucléosynthèse et évolution galactique de l'hydrogène

2.1.1. Nucléosynthèse et astration

Contrairement à la plupart des éléments produits par des réactions thermonucléaires au coeur des étoiles (Burbidge et al., 1957), les deux isotopes de l'hydrogène sont essentiellement produits par un unique processus : la nucléosynthèse cosmologique (e.g. Alpher et al., 1948). Moins de 1 ‰ du deutérium est produit par spallation de ^4He par les rayons cosmiques galactiques (Reeves, 1993). Les rapports isotopiques de l'hydrogène dans l'univers sont donc gouvernés par le rapport initial de l'hydrogène produit lors du Big-Bang. Il n'existe pas à l'heure actuelle de détermination précise de ce rapport et son estimation fait l'objet d'un débat considérable en astrophysique. En effet dans un modèle de Big-Bang, les abondances des éléments légers produits par la nucléosynthèse primordiale (H, D, ^3He , ^4He et ^7Li , e.g. Geiss, 1993, Schramm, 1993; Reeves, 1994) dépendent de la quantité de matière présente dans l'univers, exprimée sous la forme du rapport baryons/photons, ou nombre baryonique (Fig. 3.1). Le nombre baryonique est l'une des constantes cosmologiques qui permettent de déterminer si l'univers est en expansion. L'estimation du D/H primordial permet donc de fixer des contraintes sur le nombre baryonique. A l'heure actuelle sa valeur est donnée de deux façons : (1) par mesure directe (Fig. 3.2) en déterminant le D/H de H_2 des nuages interstellaires primordiaux à l'aide des raies d'absorption de H et D dans les spectres des quasars (e.g. Songaila et al., 1994; Tytler et al., 1996) et (2) en déterminant de façon précise le D/H de H_2 du milieu interstellaire lors de la formation du système solaire et en prenant en compte l'évolution galactique pour remonter au D/H primordial.

De façon simplifiée H et D constituent le combustible nucléaire principal nécessaire à la nucléosynthèse stellaire. D est entièrement converti en ^3He par addition d'un proton pour $T > 500\,000\text{ K}$. L'astration tend donc à faire diminuer le D/H du milieu interstellaire au cours du temps par injection de matière sans deutérium dans les vents stellaires. Il est également possible qu'il y ait un gradient positif de D/H avec les distances galactocentriques correspondant à un gradient négatif de métallicité (Pagel, 1997). Pour la même raison, la mesure du rapport $(\text{D} + ^3\text{He})/$

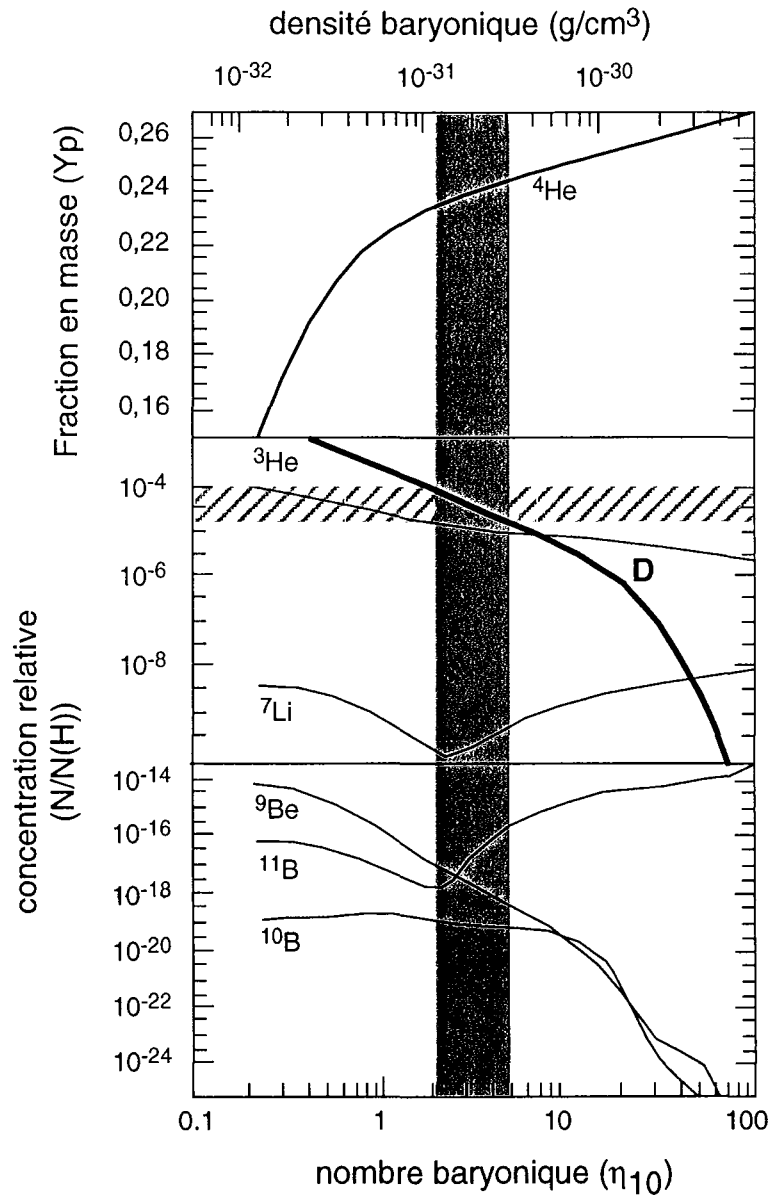


Figure 3.1 Concentration des nucléides en fonction de la densité baryonique dans un modèle de Big Bang standard (Geiss 1993, Schramm 1993, Reeves 1994). Suivant les modèles standards de nucléosynthèse primordiale, les concentrations isotopiques des éléments formés lors du Big Bang dépendent de la densité baryonique de l'univers. La détermination des abondances primordiales est donc utilisée pour placer des limites sur la densité de l'univers. Les concentrations primordiales sont données relativement à H. Le cas du deutérium et du rapport D/H primordial est représenté ici.

Nuclides abundances versus baryonic density in a standard Big Bang model. Following standard models of primordial nucleosynthesis, isotopic abundances of elements formed in the Big Bang depend on the baryonic density of the universe. Limits on this density can thus be placed from the determination of primordial abundances. They are given relative to H. The case of deuterium and of the primordial D/H ratio is shown here.

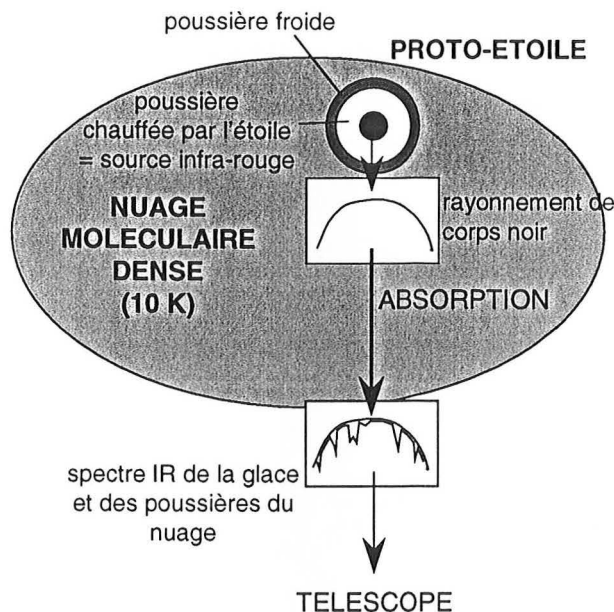


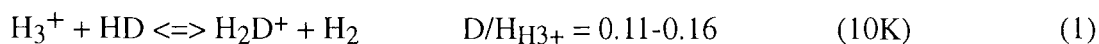
Figure 3.2 Mesure de la composition des nuages moléculaires (Schéma d'après Sandford 1996). Les proto-étoiles agissent comme une source de rayonnement infra-rouge qui est absorbé par la matière froide située entre la source et l'observateur, en particulier celle du nuage moléculaire environnant. Les spectres d'absorption dans le domaine des infra-rouges permettent donc de remonter à la composition du nuage.

Measurement of the molecular clouds composition. Protostars act as infra-red sources whose emissions are absorbed by the cold dark matter present between the source and the observer, especially those of the surrounding molecular cloud. Infra-red absorption spectra allow therefore to determine the cloud composition.

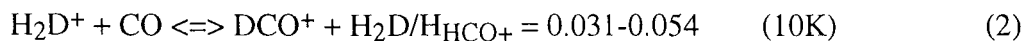
H dans le vent solaire permet de remonter au D/H initial de la nébuleuse protosolaire (Gloeckler et Geiss, 1996). Actuellement on donne $D/H_{\text{SolarWind}} < 3 \times 10^{-6}$ soit $\delta D < -980 \text{ ‰}$ (Epstein et Taylor, 1971), $D/H_{\text{SolarNebula}} = 21 \pm 5 \times 10^{-6}$ (Geiss et Gloeckler, 1998), $D/H_{\text{LocalISM}} = 11.2 \times 10^{-6}$ (Vidal-Madjar et al., 1998), ce qui permet d'estimer un $D/H_{\text{Primordial}} = 40 \times 10^{-6}$ pour une évolution galactique typique (Gloeckler et Geiss, 1996). Cette estimation est encadrée par les mesures de D/H dans les nuages primordiaux (23×10^{-6} , Tytler et al. (1996), et 240×10^{-6} , Songaila et al. (1994)) mais reste à considérer comme un ordre de grandeur. En effet les variations importantes observées entre nuages primordiaux ou dans le milieu interstellaire local (30 %, Vidal-Madjar et al., 1998) rendent difficile les interprétations cosmologiques de ces mesures. Du fait des différences de fonctionnement des étoiles selon leur masse et des incertitudes qui pèsent sur les débuts de l'évolution des galaxies (univers plus dense avec des interactions et/ou des collisions entre galaxies), le débat reste encore largement ouvert à l'heure actuelle.

2.1.2. Chimie du milieu interstellaire

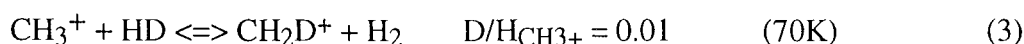
Bien que H_2 soit de loin la molécule la plus abondante de l'univers, d'autres molécules hydrogénées peuvent être formées par des réactions chimiques dans le milieu interstellaire. Dans les nuages moléculaires denses (densité particulaire $\geq 10^4 \text{ cm}^{-3}$) une partie des atomes et molécules sont ionisées par les rayonnements cosmiques galactiques ($\geq 100 \text{ MeV}$) et développent une chimie basée sur des réactions ion-molécules (e.g. Watson, 1974). En effet, contrairement aux réactions chimiques entre molécules neutres, les réactions ions-molécules ne présentent pas de barrière d'énergie d'activation aux températures typiques des nuages moléculaires denses (10 K). Cette chimie a lieu préférentiellement en phase gazeuse et est associée à un fractionnement isotopique de l'hydrogène très important. Les ions qui initient les chaînes de réactions ions-molécules sont les ions H_3^+ . Ils sont formés à partir de H_2 et sont enrichis en D directement à partir du rapport HD/H_2 (ou D/H de H_2) du milieu interstellaire (Millar et al., 1989) puisque la réaction est favorisée dans le sens prograde (exothermique).



Les principaux ions mis en jeu dans les réactions ion-molécules (HCO^+ , H_3O^+) sont ensuite deutérés à partir de réactions mettant en jeu H_2D^+ (Millar et al., 1989).



A plus haute température (70 K) CH_3^+ et $C_2H_2^+$ réagissent directement avec HD (Millar et al., 1989).



Lors des réactions ions-molécules de nombreuses molécules sont formées en phase gazeuse et enrichies en D. Les D/H prédits par les modèles (e.g. Millar et al., 1989) sont en bon accord les mesures sans cesse plus nombreuses. On dénombre actuellement plus de 80 molécules d'une complexité atteignant $HC_{11}N$ avec des D/H de 0.002 à 0.16, Millar et al., 1989; Van Dishoeck et al., 1993).

Greenberg (1978) a développé un modèle de grains interstellaires basé sur la mise en évidence de vibrations C-H et Si-O corrélées dans les spectres infra-rouges des étoiles. Ce modèle prévoit que les poussières interstellaires ($\sim 0.1 \mu m$) sont composées d'un noyau de silicates et d'un manteau de matière organique (Fig. 3.3). Les éléments lourds produits lors de la nucléosynthèse stellaire sont relargués dans le milieu interstellaire par des vents stellaires ou des supernovae. Aux températures des nuages moléculaire denses (10K) les grains formés de ces éléments lourds constituent des pièges pour les molécules résultant de la chimie ion-molécule qui

viennent geler en surface des grains formant ainsi un manteau de glaces. Lors de la fixation en surface de grain, les molécules réagissent entre elles et avec les radicaux libres. La nature des espèces formées dans les glaces dépend du rapport H/H₂ de l'environnement du grain. Ce type de réaction est également associé à un enrichissement en deutérium des molécules en surface de grains (e.g. Tielens, 1983; Brown et Millar, 1989) par réaction avec HD ou le radical D. Ce fractionnement reste moins important que celui associé aux réactions ion-molécules (Brown et Millar, 1989). L'exposition subséquente aux UV galactiques dans le milieu interstellaire diffus et aux rayons cosmiques galactiques entraîne la formation d'espèces organiques complexes à l'intérieur des manteaux de glaces (Fig. 3.3).

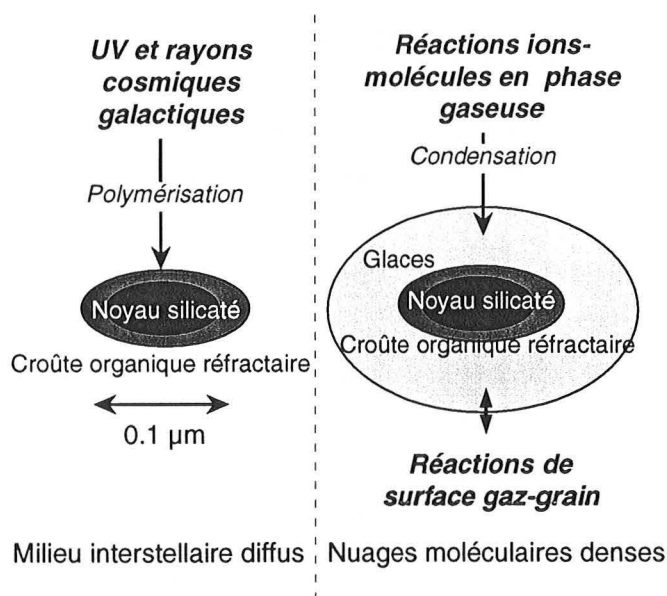


Figure 3.3 Modèle de Greenberg des grains interstellaires (Greenberg 1978, 1998). Ils sont d'abord composés d'un noyau silicaté dont les éléments sont issus de la nucléosynthèse dans les géantes rouges. La chimie du milieu interstellaire conduit ensuite à la formation d'une croûte organique polymérisée par les rayonnements du milieu interstellaire diffus. Dans les nuages moléculaires denses, les molécules formées en phase gazeuse viennent se condenser sur ces grains.

Greenberg's model of interstellar grains. They are first made of a silicate nucleus whose elements issue from nucleosynthetic processes in red giant stars. Interstellar chemistry is responsible for the formation of an organic crust polymerized by the UV and galactic cosmic rays in the diffuse ISM. In dense molecular clouds, molecules formed in the gaseous phase freeze onto these grains.

Dans les régions de formation des étoiles supermassives («hot cores») où la densité augmente et la température devient plus élevée (> 50-70 K), la chimie des hydrocarbures mise en jeu devient plus complexe du fait de l'intervention d'ions moléculaires (e.g. C₂H₂⁺, CH₃⁺) en phase gazeuse et de la volatilisation des manteaux de glace qui de ce fait relarguent des hydrocarbures complexes dans la phase gazeuse lorsque la température augmente (100-150 K). Ce relargage de molécules de D/H plus bas (enrichissement plus faible qu'à 10 K) peut expliquer

les D/H plus bas généralement observés dans les hot cores (Fig. 3.4).

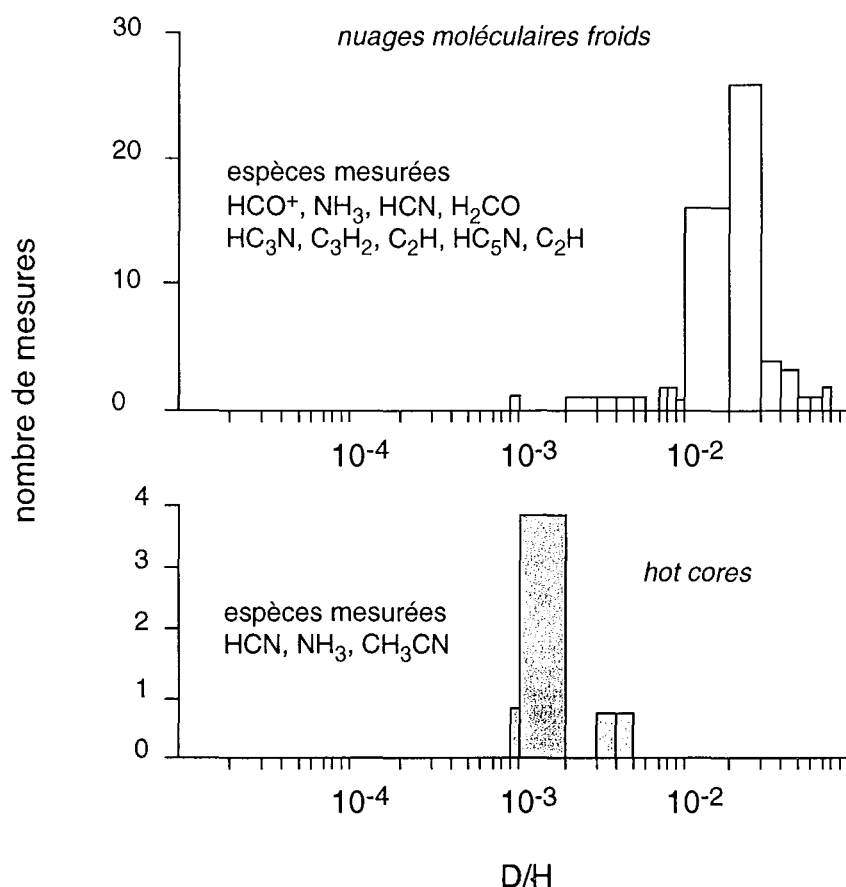


Figure 3.4. Rapports isotopiques de l'hydrogène dans le milieu interstellaire (Robert et al. 2000). Les rapports mesurés dans les nuages moléculaires froids sont presque un ordre de grandeur plus élevés que ceux mesurés dans les hot cores (regions de formation des étoiles supermassives où la température atteint 70 K). L'amplitude du fractionnement tient à la température et au chemin réactionnel qui n'est pas identique dans les deux cas (voir texte).
Isotopic ratios of hydrogen in the interstellar medium. Measured ratios in cold molecular clouds (CMC) are almost one order of magnitude higher than those measured in hot cores (regions of birth of supermassive stars where the temperature reaches 70 K). The amplitude of the fractionation depends on temperature and on the reaction path which differs in CMC and hot cores (see text).

Les réactions ions-molécules et les réactions en surface de grains sont responsables de la formation d'un grand nombre d'espèces organiques dans les nuages moléculaires associée à des enrichissements en deutérium considérables (Fig. 3.4). Les rapports isotopiques les plus élevés peuvent atteindre 0.16 dans C_3H_2 (Bell et al., 1988). L'eau interstellaire doit être enrichie de la même façon en deutérium par les réactions ion-molécules, mais étant essentiellement en phase solide elle reste difficile à détecter et mesurer, ce qui fait que le rapport isotopique de l'eau interstellaire reste mal connu. Récemment deux mesures donnent de 800 à 3000×10^{-6} et environ 10^{-2} pour H_2O en phase solide dans le milieu interstellaire (Texeira et al., 1999).

Les vibrations C-H observées par infra-rouge à $3.4 \mu\text{m}$ et attribuées à des manteaux de

matière organique en surface de grain ont maintenant été détectées de façon systématique dans le milieu interstellaire local (e.g. Ehrenfreund et al., 1991, Sandford et al., 1991, Pendleton et al., 1994) aussi bien en direction de sources infra-rouges du centre galactique, que de super géantes rouges ou d'étoiles Wolff-Rayet (e.g. Pendleton et al., 1994). La position et l'amplitude des pics dans les spectres infra-rouges permet d'attribuer cette signature à une matière organique composée essentiellement de chaînes aliphatiques courtes associées à des groupements électronégatifs type -OH, -CN ou bien des domaines aromatiques (Sandford et al., 1991; Ehrenfreund et al., 1991). La comparaison avec des analogues de glaces interstellaires irradiés en laboratoire (Sandford et al., 1991) ou bien des kérogènes terrestres à différents stades de maturité (Ehrenfreund et al., 1991) montre une bonne similitude entre ces différents matériaux dans le domaine infra-rouge considéré. Néanmoins la meilleure adéquation est obtenue pour la matière organique macromoléculaire extraite des chondrites carbonées Orgueil et Murchison (Fig. 3.5, Ehrenfreund et al., 1991).

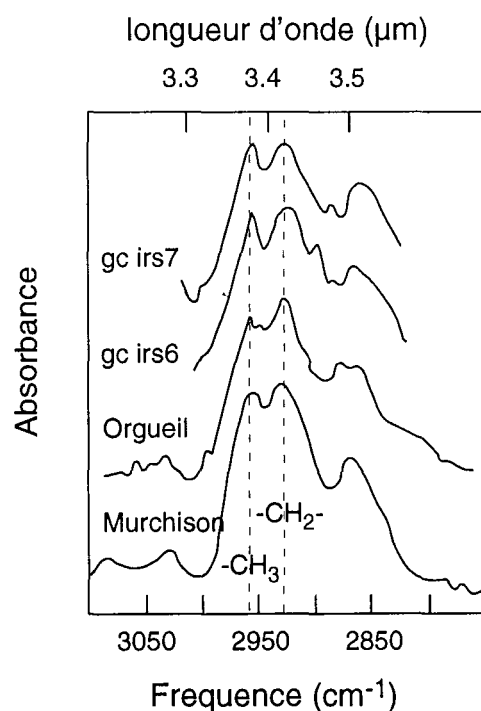


Figure 3.5. Spectres d'absorption dans les kérogènes des chondrites carbonées et dans le milieu interstellaire (Ehrenfreund et al. 1991, Pendleton et al. 1994). Autour de 3,4 μm les pics caractérisent la matière organique aliphatique. Les hauteurs de pics traduisent les proportions statistiques de $-\text{CH}_3$ et $-\text{CH}_2-$ et la ramification en chaînes courtes qui en découle (Gardinier et al., 2000). Ce type de spectre est ubiquiste dans le milieu interstellaire.

Absorption spectra in kerogens of carbonaceous chondrites and in the ISM. Around 3.4 μm , peaks are characteristic of aliphatic organic matter. Peak intensities represent the statistical proportions of $-\text{CH}_3$ and $-\text{CH}_2-$ and the resulting ramification in short chains. This kind of spectrum is ubiquitous in the ISM.

2.2. Matière organique, eau et deutérium dans le système solaire

Le système solaire s'est formé par condensation d'un nuage moléculaire qui s'est effondré sur lui-même donnant ainsi naissance à la nébuleuse protosolaire dont est issue notre étoile et tous les objets planétaires qui gravitent autour d'elle. Les rapports isotopiques de l'hydrogène observés dans ces objets sont attribués à un mélange des différentes composantes décrites plus haut : l'hydrogène nébulaire issu de l'hydrogène primordial appauvri en D par l'astration (consommation du carburant stellaire par les réactions thermonucléaires dans les étoiles) au cours des premiers milliards d'années de l'univers et les molécules issues du nuage moléculaire parent et enrichies en D par la chimie interstellaire (Fig. 3.6), voir par exemple Geiss et Reeves (1981), Owen et al. (1986) ou la revue de Robert et al. (2000).

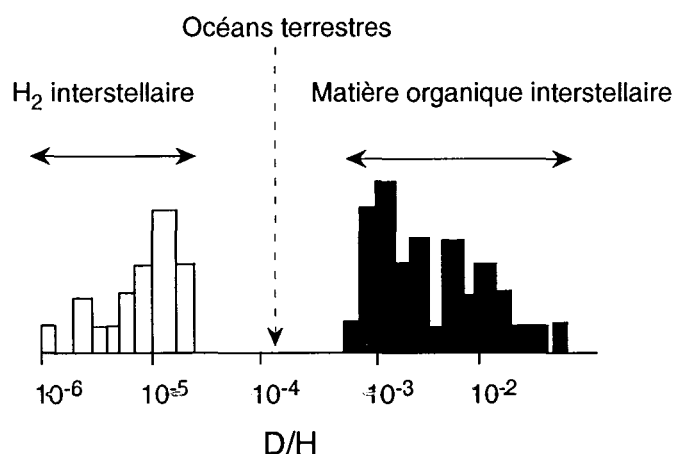


Figure 3.6 Les D/H interstellaires traduisent la présence dans l'ISM d'hydrogène moléculaire et de matière organique (Robert et Newton 1996). Les rapports mesurés dans H_2 traduisent la diminution du rapport primordial par l'astration et ceux mesurés dans les molécules organiques sont dus à la chimie du milieu interstellaire. Les rapports terrestres traduisent le mélange et l'échange isotopique entre le H_2 protosolaire (H_2 interstellaire il y a 4.5 Ga) et les molécules organiques interstellaires.

Interstellar D/H ratios : molecular hydrogen and organic species. Ratios measured in H_2 are due to the lowering of the primordial ratio by the stellar burning of deuterium and those measured in organic molecules are due to the chemistry of the ISM. Terrestrial ratios result from mixing and isotopic exchange between protosolar H_2 (interstellar H_2 4.5 Ga ago) and interstellar organic molecules.

2.2.1. Les planètes géantes

La structure des planètes géantes (Jupiter, Saturne, Uranus et Neptune) reste encore mal connue car peu de mesures actuellement disponibles et de nombreux modèles reproduisent les paramètres orbitaux de ces planètes à partir d'hypothèses différentes. Il est cependant admis

que ces planètes sont majoritairement composées d'hydrogène moléculaire H_2 et possèdent un noyau de roches et de glaces (e.g. Lewis, 1997). Leurs compositions isotopiques en hydrogène doivent permettre de déterminer l'origine de leurs volatils et de formuler des hypothèses sur leur formation et sur l'évolution de la nébuleuse protosolaire. Les premières évaluations étaient basées sur les mesures de CH_3D et CH_4 (Owen et al., 1986; Lécluse et al., 1996). La réévaluation récente des mesures obtenues par la sonde Galileo qui a atteint Jupiter en 1995 a permis d'affecter un $D/H = 2.6 \pm 0.7 \times 10^{-5}$ à son atmosphère (Mahaffy et al., 1998). La détermination directe du D/H de Saturne n'a pas été possible à l'heure actuelle, néanmoins Lécluse et al. (1996) ont estimé le D/H_{H_2} à $1.5^{+1.3}_{-0.8} \times 10^{-5}$ à partir du D/H_{CH_4} en utilisant des modèles de fractionnement isotopique. Compte tenu des barres d'erreur ces deux valeurs sont cohérentes avec le D/H de l'hydrogène nébulaire ($2.1 \pm 0.5 \times 10^{-5}$; Geiss et Gloeckler, 1998). Par contre la meilleure détermination actuelle des rapports isotopiques des atmosphères d'Uranus et Neptune par l'observatoire spatial infrarouge ISO (Feuchtgruber et al., 1999) donne pour Uranus $D/H_{H_2} = 5.5^{+3.5}_{-1.5} \times 10^{-5}$ et pour Neptune $D/H_{H_2} = 6.5^{+2.5}_{-1.5} \times 10^{-5}$. Ces mesures qui confirment les estimations de Lécluse et al. (1996) montrent un enrichissement significatif en D. Ces rapports isotopiques sont expliqués (Owen et al., 1986) pour Jupiter et Saturne par la capture d'hydrogène nébulaire au cours de la croissance de la protoplanète et pour Uranus et Neptune par une contribution supplémentaire de glaces protoplanétaires enrichies en D, issues soit du noyau solide, soit de l'accrétion de planétésimaux ou de cométésimaux.

2.2.2. Les comètes

Depuis la rencontre de la comète P1/Halley en 1986 avec les sondes Giotto et Véga, les passages récents de deux comètes très brillantes C/1996 B2 (Hyakutake) et C/1995 O1 (Hale-Bopp) associés aux progrès de l'instrumentation (ISO en particulier) ont permis de recueillir de nombreuses données concernant la chimie et la physique des comètes. Seuls les aspects de la chimie des comètes touchant à la matière organique et à l'eau seront abordés brièvement dans ce paragraphe par souci de simplicité.

Les comètes sont des objets dont le noyau de quelques dizaines de kilomètres est composé de glaces et de grains de poussières, ce sont les «dirty snowballs - boules de neige sales» de Whipple (1950). Il existe plusieurs familles de comètes (e.g. Lewis, 1997; Crovisier et Encrenaz, 2000, Fig. 3.7) : les comètes à période courte et trajectoire elliptique résidant dans la région des planètes géantes (essentiellement Jupiter et Saturne) et les comètes à période longue et trajectoire parabolique résidant dans la ceinture de Kuiper-Edgeworth (au delà de 50 Unités Astronomiques (UA)) et dans le nuage de Oort (10 000 à 100 000 UA). Les comètes du nuage de Oort se seraient formées dans la région de Jupiter puis auraient été éjectées sous l'effet de la gravitation des planètes géantes jusqu'au nuage de Oort où elles restent depuis 4.5 Ga jusqu'à ce qu'une perturbation gravitationnelle (onde de choc liée à une supernova, passage d'une étoile massive, etc.) les renvoie vers l'intérieur du système solaire. Dans cette hypothèse la ceinture de Kuiper

serait composée de la fraction initialement externe de ces comètes pour lesquelles l'influence des planètes géantes n'aurait pas été suffisante pour les éjecter jusqu'au nuage de Oort. La comète de Halley est une comète à courte période (76 ans) alors que Hyakutake et Hale-Bopp appartiennent aux comètes à période longue.

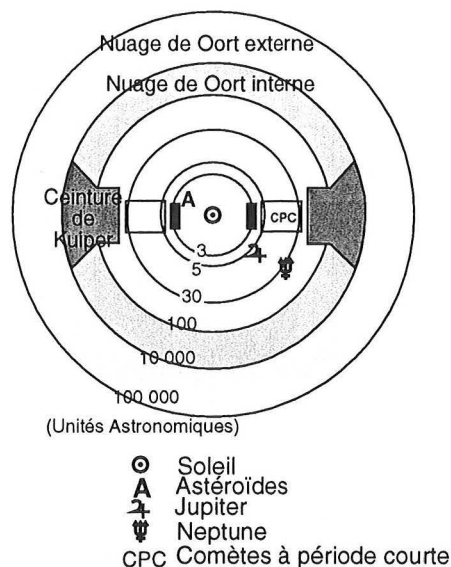


Figure 3.7 Représentation schématisée du système solaire externe incluant les principaux réservoirs de comètes : comètes trans-jovienne à période courte, ceinture de Kuiper et nuage de Oort.
Schematic drawing of the external solar system including the main cometary reservoirs : trans-jovian short period comets, the Kuiper belt and the Oort cloud.

Les glaces cométaires sont essentiellement composées d'eau, de CO et de molécules organiques et azotées volatiles. La détermination des molécules présentes dans les glaces du noyau cométaire repose sur l'interprétation des mesures spectroscopiques de la queue des comètes (coma). Ces molécules se subliment lorsque la comète se rapproche du soleil et que la température augmente puis sont photolysées par les UV solaires donnant naissance aux ions et radicaux observés qui constituent la coma. La détermination de la chimie cométaire repose donc sur des modèles complexes pour expliquer la sublimation et les processus de photolyses dans la coma. Actuellement plus de 26 molécules ont été détectées dans les glaces cométaires (H_2O , CO, CO_2 , CH_3OH (méthanol), H_2CO (formaldéhyde), H_2S , NH_3 , OCS, CH_4 (méthane), C_2H_6 (éthane) pour les plus abondants, e.g. Crovisier et Encrenaz, 2000). Leurs abondances suggèrent une similitude avec les glaces interstellaires mesurées dans les hot cores (e.g. Bockelée-Morvan et al., 2000).

L'observation des comètes dans le domaine de l'infra-rouge a permis de mettre en évidence la présence de silicates cristallins dans le domaine de $10\text{ }\mu\text{m}$ à $20\text{ }\mu\text{m}$: olivine (forstérite, Crovisier et al. 1997; Wooden et al., 1999) et pyroxènes (Wooden et al., 1999; 2000) ont pu être mis en évidence de même que des silicates amorphes (Crovisier et al., 1997; Wooden et al., 1999). La présence de matière organique réfractaire est révélée par une bande à $3.4\text{ }\mu\text{m}$ (Baas et

al., 1986) de même que par l'analyse in-situ par spectrométrie de masse PUMA et PIA à bord de Giotto et Véga (Kissel et al., 1986a, 1986b, Jessberger et al., 1988; Fomenkova et al., 1994) des grains CHON (riches en carbone, hydrogène, oxygène et azote). Contrairement au milieu interstellaire diffus, la bande à 3.4 μm est associée à celles du méthanol (Davies et al., 1991; Bockelée-Morvan et al., 1995) et n'a pas permis de caractériser plus avant cette matière organique. Il a également été montré que les particules CHON et les grains silicatés sont intimement liés (Lawler et Brownlee, 1992). La forme générale des spectres infra-rouges révèle une similitude entre les grains cométaires et certaines poussières interplanétaires (Wooden et al., 2000).

Les photos du noyau de Halley obtenues par la sonde Giotto (Keller et al., 1986, Fig. 3.8) ont révélées que les noyaux cométaires sont couverts d'une croûte de très faible albedo attribuée à la polymérisation en surface de molécules organiques sous l'effet des rayonnements UV et des rayons cosmiques galactiques (e.g. Matthews et Ludicky, 1986; Prialnik et Bar-Nun, 1988). Il a par ailleurs été suggéré que cette croûte soit constituée de polymères d'HCN (Matthews et Ludicky, 1986).

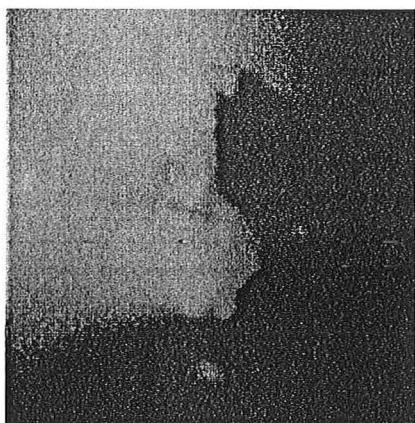


Figure 3.8. Noyau de la comète de Halley photographié par la caméra multicolore embarquée à bord de Giotto (Fig. 4 dans Keller et al., 1986). Deux jets de matière peuvent être distingués en blanc. Les zones sombres du noyau révèlent la présence d'une croûte organique réfractaire de faible albedo.

Nucleus of comet Halley imaged by the multicolour camera onboard Giotto. White areas are dust jets and dark areas reveal the presence of a refractory organic crust of low albedo.

Il existe peu de mesures isotopiques permettant de tracer l'origine des comètes. On possède néanmoins le D/H de l'eau dans Halley ($316 \pm 34 \times 10^{-6}$, Balsiger et al., 1995; Eberhardt et al., 1995), Hyakutake ($290 \pm 100 \times 10^{-6}$, Bockelée-Morvan et al., 1998) et Hale-Bopp ($330 \pm 80 \times 10^{-6}$, Meier et al., 1998a). Meier et al. (1998b) ont aussi pu déterminer le D/H de HCN ($2300 \pm 400 \times 10^{-6}$) dans les glaces de Hale-Bopp. Ces rapports isotopiques sont significativement plus élevés que les rapports mesurés dans le système solaire interne et estimé pour la nébuleuse protosolaire ce qui suggère la présence d'eau et de matière organique interstellaires dans les comètes.

La similarité de la chimie des glaces avec la chimie des hot-cores, les signatures isotopiques et les modèles de formation des comètes (agglomération de grains interstellaires silicates - matière organique réfractaire, e.g. Greenberg, 1998; Fig. 3.9), suggèrent la préservation d'une composante interstellaire dans les comètes. Les différentes hypothèses proposées pour l'origine des comètes sont discutées dans Irvine et al. (2000). Une origine purement nébulaire semble impossible à réconcilier avec la chimie des volatiles (C et S en particulier, Irvine et al., 2000) et

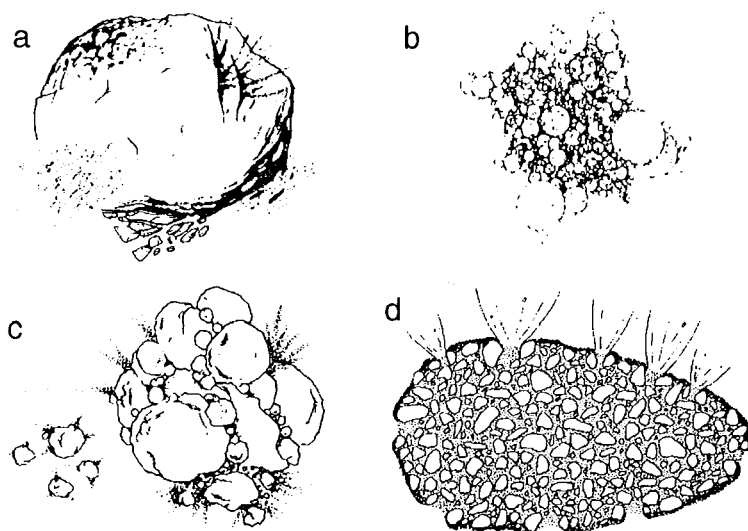


Figure 3.9. modèles de noyaux cométaires: a. conglomérat gelé, b. modèle fractal, c. fragments agglomérés, d. grains cimentés par la glace (Mumma et al. 1993 et références internes). Tous ces modèles sont fondés sur l'agglomération de grains interstellaires de composition silicates-organiques-glaces.

Models of cometary nuclei: a. icy conglomerate, b. fractal model, c. primordial rubble pile, d. icy glue model. All these models are based on agglomeration of interstellar grains with a silicates-organics-ices composition.

les rapports isotopiques de l'hydrogène dans l'eau et la matière organique (e.g. Robert et al., 2000). Une origine purement interstellaire des comètes reste envisageable, cependant les mesures chimiques et isotopiques ne permettent pas de réconcilier directement les signatures des nuages moléculaires denses avec celles des comètes connues actuellement (voir Fig. 3.4 pour le D/H des nuages moléculaires). Ainsi les D/H mesurés dans les manteaux de glace des grains interstellaires (Texeira et al., 1999) sont supérieurs aux D/H des glaces cométaires d'un facteur 3 à 30. Ces observations et nos résultats sur les IDPs (voir § 3) permettent d'envisager pour les comètes une contribution interstellaire présolaire altérée dans la nébuleuse protosolaire, hypothèse décrite en termes dynamiques par un modèle de nébuleuse turbulente fondé sur les mesures de D/H de l'eau et de HCN cométaires (Drouart et al., 1999; Mousis et al., 2000).

2.2.3. Les chondrites

La plupart des mesures présentées précédemment sont des mesures réalisées par différentes spectroscopies sur des objets lointains, étoiles, comètes ou planètes géantes. Ces mesures présentent l'inconvénient d'avoir une faible précision et de dépendre de l'interprétation des spectres. L'étude de la préservation des volatils et des matériaux interstellaires permettant de comprendre la formation et l'évolution du système solaire fait également appel à l'étude en

laboratoire des échantillons extraterrestres disponibles sur Terre : les météorites. La classification des météorites fait apparaître de nombreuses familles minéralogiques, chimiques et isotopiques qui traduisent leur origine. L'étude de la matière hydrogénée dans le système solaire se focalise sur les météorites les plus «primitives», à savoir celles qui ont préservé le plus de volatiles et subi le moins de modifications sous l'effet du métamorphisme : les chondrites carbonées et les chondrites ordinaires de type LL3.

L'eau des chondrites. Les premières mesures de δD dans les chondrites carbonées (Boato, 1954) ont révélé une composition isotopique globale voisine de l'eau terrestre. La spectrométrie de masse couplée à une pyrolyse par paliers de température (e.g. Robert et Epstein, 1982; Yang et Epstein, 1983; Kerridge, 1983) et l'analyse par sonde ionique (Deloule et Robert, 1995; Deloule et al., 1998) ont ensuite permis de mettre en évidence plusieurs composants de compositions isotopiques différentes. La majeure partie des phyllosilicates de la matrice ont un D/H similaire à celui de la Terre ($\sim 150 \times 10^{-6}$), ce qui a amené certains auteurs à suspecter la présence d'eau de contamination terrestre (également suspectée pour des météorites de D/H plus haut e.g. Grossman et al., 2000). Cependant des expériences de contamination dans lesquelles des fragments broyés d'Orgueil (CI) ont été placés 1 mois dans de l'eau lourde ($\delta D = 1407 \text{ ‰}$) n'ont pas montré de traces de contamination (Engrand et al., 1999) ce qui permet d'écarter une contamination terrestre dans l'eau météoritique. La même expérience répétée sur des fragments de Semarkona sciés et polis avec de l'eau à 5000 ‰ a confirmé l'absence de contamination significative (Robert comm. pers.). Cette signature est attribuée au mélange de deux composants et au rééquilibrage par échange isotopique lors des circulations aqueuses du métamorphisme entre ces deux composants. Des traces de ces pôles purs ont été gardées dans certaines météorites primitives. Les chondrites de type CR (e.g. Renazzo) possèdent dans leur matrice certains phyllosilicates montrant des enrichissements significatifs en deutérium de l'ordre de 1000 ‰ (Robert et Epstein, 1982; Yang et Epstein, 1983; Deloule et Robert, 1995). Ces enrichissements peuvent atteindre $\sim 700 \times 10^{-6}$ soit près de 4000 ‰ dans les chondrites de type LL3 (Semarkona, Bishunpur, Chainpur; Deloule et Robert, 1995). Cet enrichissement en deutérium est attribué à la conservation d'eau interstellaire ayant peu échangé isotopiquement lors du métamorphisme. Le second pôle, mis en évidence à la fois dans la matrice et dans les chondres est un composant appauvri en deutérium par rapport à la Terre avec un $\delta D \sim -500 \text{ ‰}$ soit un D/H de l'ordre de $70-80 \times 10^{-6}$ (Deloule et al., 1998). Cette eau est à l'équilibre avec l'hydrogène nébulaire (21×10^{-6} , Geiss et Gloeckler, 1998) puisque le fractionnement $\alpha_{H_2O-H_2}$ à l'équilibre est de l'ordre de 3.6 aux températures du métamorphisme des corps parents (Richet et al., 1977). La signature isotopique de l'eau des chondrites primitives traduit donc la rééquilibration d'eau interstellaire présolaire (première composante décrite ci-dessus) avec de l'eau «protosolaire», elle même à l'équilibre avec l'hydrogène nébulaire, (deuxième composante décrite ci-dessus) lors des circulations aqueuses du métamorphisme des corps parents. En utilisant les résultats de Lécluse et Robert (1994) on peut calculer les cinétiques d'échanges isotopiques mis en jeu et montrer qu'à 350 K (~ 80

°C) cette rééquilibration est très rapide, de l'ordre de quelques années au maximum. (voir Annexe 3A).

La matière organique des chondrites. Les chondrites carbonées sont des météorites très riches en carbone (3,4 % dans Orgueil (type CI), Anders et Grevesse, 1989). La présence de matière organique dans ces météorites est démontrée très tôt, dès les premières analyses chimiques de météorites (Berzelius, 1834; Berthelot, 1868). La chute observée de Murchison (CM2) en Australie en 1969 a fourni une météorite primitive dont le temps de résidence sur terre et la contamination biologique sont minimaux. La majeure partie des découvertes sur la matière organique des chondrites carbonées est fondée sur les analyses de Murchison. De nombreux composés organiques ont pu être mis en évidence (voir Tableau 3.1). La matière organique météoritique est habituellement divisée en deux groupes d'après leurs méthodes d'analyses : la matière orga-

Tableau 3.1 : Matière organique soluble dans les chondrites carbonées
(modifié d'après Cronin et Pizzarello, 1988)

	concentration [ppm]	# espèces	# atomes C ^f	symétrie ^f	δDmax [‰] (refs) ^b
A. aminés	60	74	2 - 7	R (L) ^a	+2448 (P, 1991)
H. aliphatiques	>35	140	1 - >23	?	+280 (K, 1992)
H. aromatiques	15-28	87	6 - 20	?	+468 (K, 1992)
A. carboxyliques	>300	20	2 - 12	?	+697 (K, 1992)
A. dicarboxyliques	>30	17	2 - 9	R	+319 (C, 1993)
A. hydroxycarboxyliques	15	7	2 - 6	R	+466 (C, 1993)
Purines-Pyrimidines	1-3	5	NA	NA	+947 (K, 1992) ^e
N - cycles	7	32	NA	?	+947 (K, 1992) ^e
Amines	8	10	1 - 4	?	+1221 (P, 1994) ^d
Amides	55-70	>2	NA	?	+947 (K, 1992) ^e
Alcools	11	8	1 - 4	?	+947 (K, 1992) ^e
Aldéhydes et Cétones	27	9	1 - 5	?	+947 (K, 1992) ^e
A. sulfoniques ^c	>65	7	1 - 4	?	+2730 (C, 1995)
A. phosphoniques ^c	>1	5	1 - 4	?	+947 (K, 1992) ^e
Total	>631	423			

^a Un excès d'énantiomère L a été mis en évidence dans certains acides aminés (Engel et Macko, 1997; Cronin et Pizzarello, 1997; voir texte)

^b P, 1991 = Pizzarello et al., 1991; K, 1992 = Krishnamurthy et al., 1992; C, 1993 = Cronin et al., 1993; P, 1994 = Pizzarello et al., 1994; C, 1995 = Cooper et al., 1995.

^c Cooper et al., 1992

^d bases volatiles : amines + ammoniacque

^e +947 ‰ = total molécules polaires

^f R = racémique; NA = non analysé

nique dite «soluble», extraite des météorites par différents solvants aqueux et organiques et la matière organique macromoléculaire insoluble.

Les phases solubles mises en évidence (voir la revue de Cronin et Pizzarello (1988), Tableau 3.1) comportent des acides aminés, des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques, des acides carboxyliques, dicarboxyliques et hydroxycarboxyliques, des cycles azotés (e.g. purines, pyridines, pyrimidines), des amines et des amides, des composés carbonyles (alcools, aldéhydes et cétones) et des composés soufrés et phosphorés (Cooper et al., 1992). Les propriétés de ces matières organiques sont globalement les suivantes (Cronin et Pizzarello, 1988) : (1) à l'exception possible des aliphatiques $> C_{10}$ et des cycles azotés, tous les isomères sont observés, (2) la plupart des molécules chirales sont présentes en mélange racémique (autant de L-énantiomère que de R-énantiomère), (3) la plupart des séries homologues sont dominées par des isomères ramifiés (à l'exception des aliphatiques $> C_{10}$ et des acides hydroxycarboxyliques), (4) pour les séries homologues, les concentrations décroissent lorsque le nombre de C augmente et (5) une partie des molécules sont présentes dans les cycles biologiques terrestres, la majeure partie n'ayant pas d'équivalent terrestre, on notera par exemple la présence de 8 des acides aminés utilisés dans les protéines et 3 des bases azotées des acides nucléiques. S'il y a maintenant un consensus pour attribuer une origine abiologique à ces composants, leur mode de formation reste cependant largement controversé. Différents types de synthèses ont été envisagées : des synthèses dans la nébuleuse protosolaire ou de l'altération dans les corps parents des météorites faisant appel à des mécanismes de type synthèse de Fischer-Tropsch (synthèse catalytique de molécules organiques à partir de CO, H₂ et NH₃, Studier et al., 1968; Anders et al., 1973) ou de Miller-Urey (synthèse par décharge électrique sur des molécules simples HCN, H₂O, CH₄, NH₃, Miller, 1955). Malgré l'association de la matière organique des chondrites avec les phyllosilicates de la matrice, une synthèse catalysée est en désaccord avec la diversité structurale observée dans cette matière organique soluble. Par ailleurs la mesure des isotopes de l'hydrogène (Tableau 3.1) a permis de mettre en évidence des enrichissements significatifs en deutérium attribuables à une origine interstellaire : jusqu'à +2500 ‰ dans les acides aminés (Pizzarello et al., 1991) et + 2700 ‰ dans les acides sulfoniques (Cooper et al., 1995). Ces derniers présentent également un enrichissement en ³³S (Cooper et al., 1995, 1997) attribué à l'action du rayonnement UV dans le milieu interstellaire. Ces très hauts D/H peuvent atteindre autour de +6000 ‰ dans la matière organique soluble des chondrites LL3 (Semarkona, Yang et Epstein, 1983).

Bien que la majeure partie des molécules chirales soient présentes en proportions racémiques, un faible excès d'énantiomère L (jusqu'à 9.2 %) a été mis en évidence dans 6 acides aminés (Engel et Macko, 1997, Cronin et Pizzarello, 1997, Pizzarello et Cronin, 2000). Son origine est attribuée à l'action, dans le milieu interstellaire, de rayonnements UV à polarisation circulaire qui seraient issus d'étoiles à neutrons ou de la dispersion Mie (dispersion des rayonnements stellaires par des grains interstellaires alignés magnétiquement). L'excès d'énantiomère L associé aux D/H élevés de ces molécules vient renforcer l'hypothèse d'une origine interstellaire de la matière organique dans le système solaire bien qu'il n'y ait pas d'acides aminés détectés à

ce jour dans le milieu interstellaire.

Dans le débat sur l'origine de la vie, l'apport de matière organique météoritique lors du bombardement de la terre primitive, la présence de molécules «biologiques» (acides aminés, purines, pyrimidines, etc.) dans les chondrites carbonées et l'excès d'énantiomère L de certains de ces acides aminés sont autant d'arguments pour l'origine extraterrestre (voire interstellaire) des molécules essentielles à l'apparition de la vie sur Terre. Ce débat reste néanmoins hors du propos de cette thèse et ne sera pas évoqué plus avant ici.

La nature de la matière organique insoluble qui représentent environ 70 % de la matière organique des météorites primitives a longtemps constitué une énigme. Cette matière organique constitue le résidu insoluble après dissolution acide de la fraction inorganique et dissolution dans des solvants organiques de la fraction organique soluble. La détermination du rapport isotopique de l'hydrogène a permis très tôt de proposer une origine interstellaire pour cette matière macromoléculaire (Robert et al., 1979; Kolodny, 1980; Robert et Epstein, 1982; Becker et Epstein, 1982; Yang et Epstein, 1983; Kerridge, 1983; Yang et Epstein, 1984; Kerridge et al. 1987, Robert et al., 1987, Halbout et al. 1990). En effet elle présente des δD de 1000 à 1500 ‰ dans les chondrites carbonées (Halbout et al., 1990) et jusqu'à environ +6000 ‰ dans les chondrites LL3 (Robert et al., 1987). Les matières organiques terrestres présentant le plus de similitudes avec cette matière macromoléculaire, dont le C/H est compris entre 1.3 et 1.8, sont les kérogènes de type III riches en domaines aromatiques (e.g. Ehrenfreund et al., 1991) ce qui vaut à cette matière d'être qualifiée de «kérogène». Une structure faite de nombreux domaines aromatiques, reliés par des ponts, avec des branchements alkyls courts a été proposée par Hayatsu et al. (1977). Une structure faite de noyaux aromatiques très condensés (8 à 60 cycles) a également été proposée (Kerridge et al., 1987). Ainsi qu'il l'a été souligné au § 2.1.2. la matière organique macromoléculaire présente un spectre infrarouge identique à la matière organique interstellaire autour de 3.4 μm (Ehrenfreund, 1991). Afin d'expliquer la formation de cette matière, de nombreuses expériences de bombardement UV sur des analogues de glaces interstellaires ont été faites en laboratoire dans les conditions du milieu interstellaire (e.g. Pendleton et al., 1994). La meilleure concordance des spectres infra-rouges a été obtenue pour des analogues exposés au rayonnement solaire en surface de satellite (Greenberg et al., 1995). Il a été récemment démontré (Gardinier et al., 2000) que cette matière est constituée de nombreux petits groupements aromatiques (quelques cycles pour ~70% d'aromaticité) très substitués, reliés entre eux par des chaînes alkyles très ramifiées. Statistiquement toutes les combinaisons possibles des groupements CH, CH₂ et CH₃ sont observées. La similitude des spectres infra-rouge s'explique alors par une distribution statistique identique dans de très nombreux environnements interstellaires, dans les analogues de laboratoires exposés aux UV du milieu interplanétaire et dans la matière macromoléculaire. Cette analogie permet de supposer que les radiations UV du milieu interstellaire sont à l'origine de cette distribution et de la polymérisation de la matière macromoléculaire, mais elle ne permet pas de tirer des conclusions univoques quant à la nature des molécules précurseurs.

L'analyse isotopique du carbone dans la matière organique soluble et dans des fragments de matière macromoléculaire pyrolysée (Sephton et al., 1998) a permis de mettre en évidence une systématique identique de même qu'un appauvrissement en ^{13}C dans les molécules solubles attribuable à un fractionnement lors de leur libération. Cette étude ainsi que la synthèse d'acides aminés par altération aqueuse d'un polymère aromatique (Schock et Schulte, 1990) suggèrent que les molécules libres sont issues de la matière macromoléculaire (Tableau 3.2). Au vu de ces résultats, des résultats de Gardinier et al. (2000) et de la systématique isotopique de l'hydrogène dans le milieu interstellaire et dans les chondrites primitives, il semble donc raisonnable de proposer les hypothèses suivantes quant à l'origine de la matière organique météoritique. La

Tableau 3.2 : Arguments en faveur d'une filiation matière organique macromoléculaire - molécules organiques solubles dans les chondrites carbonées.

matière macromoléculaire (refs) ^a	molécules solubles libres (refs) ^a
distribution statistique CH, CH ₂ , CH ₃ (G, 2000)	tous les isomères d'une molécule (CP, 1988) ^b
haut degré de ramification (G, 2000)	prédominance des isomères ramifiés (CP, 1988) ^b
petits domaines aromatiques (G, 2000)	#C ≤ 20 dans les aromatiques (≤ 3 cycles) (CP, 1988)
fragmentation des fragments	[ppm] diminue quand #C augmente (CP, 1988)
trend $\delta^{13}\text{C}$ (S, 1998)	trend $\delta^{13}\text{C}$ (S, 1998)
fractionnement $\delta^{13}\text{C}$ lors de la dégradation (S, 1998)	$\delta^{13}\text{C}$ molécules libres ≤ $\delta^{13}\text{C}$ fragments (S, 1998)
échange isotopique avec H ₂ O (e.g. R, 2000)	$\delta\text{D}_{\text{smow}} \ll \delta\text{D} \leq \delta\text{D}$ macromoléculaire (Tableau 1) ^b

^a G, 2000 = Gardinier et al., 2000; CP, 1988 = Cronin et Pizzarello, 1988; S, 1998 = Sephton et al., 1998; R, 2000 = Robert et al., 2000

^b il existe une ou deux exceptions

matière macromoléculaire est polymérisée sous l'action des rayonnements UV et cosmiques dans le milieu interstellaire diffus à partir des molécules simples issues de la chimie des nuages moléculaires denses par un mécanisme qui permet l'obtention de toutes les combinaisons CH, CH₂, CH₃. Cette matière est ensuite incorporée à la nébuleuse protosolaire sans modification majeure de sa structure, l'échange avec l'hydrogène nébulaire conduit à diminuer le D/H interstellaire. Au cours du métamorphisme et des circulations «hydrothermales» sur les corps parents des météorites, l'échange isotopique devient très important et une partie de cette matière moléculaire est dégradée pour donner les molécules observées dans la matière organique soluble. Cette hypothèse permet d'expliquer la relation entre les différents types de matière organique, l'association phyllosilicates-matière organique dans la matrice des météorites, l'absence d'acides aminés dans les observations interstellaires et la conservation partielle de signatures interstellaires dans toutes les molécules organiques météoritiques.

2.2.4. *Micrométéorites et poussières interplanétaires*

On dispose à la surface de la Terre d'un second type d'échantillonnage de matière extraterrestre primitive : les poussières interplanétaires captées par la gravitation terrestre. Ces poussières sont de deux types correspondant à la fois à des granulométries et des modes de collecte différents. Une partie de ces poussières sont appelées micrométéorites, elles correspondent à une granulométrie de 50 à 500 μm et sont généralement collectées dans les glaces polaires (Maurette et al., 1987). La seconde famille de particules extraterrestres est constituée de poussières de 5 à 50 μm de diamètre, collectées directement dans l'atmosphère terrestre par les avions stratosphériques de la NASA et appelées plus généralement poussières interplanétaires ou IDPs (pour interplanetary dust particles; Brownlee, 1985). A l'heure actuelle, aucun lien génétique clair n'a encore été mis en évidence entre ces deux populations, c'est pourquoi elles seront décrites séparément dans les paragraphes suivant. Puisque les poussières analysées dans cette thèse appartiennent à la famille des IDPs, celles-ci seront décrites plus en détail. Ces particules représentent un apport majeur de matériel extraterrestre à la Terre ($40 \pm 20 \times 10^3$ tonnes par an de particules entre 10 et 500 μm ; Love et Brownlee, 1993) mais leur petite taille en fait des objets particulièrement difficiles à analyser.

Micrométéorites. Minéralogiquement les micrométéorites qui n'ont pas été fondues lors de la rentrée atmosphériques (micrométéorites à grains fins et cristallines par opposition aux micrométéorites scoriacées et aux sphérules cosmiques, Engrand et Maurette, 1998) sont apparentées aux chondrites carbonées de type CM2, CR2 et dans une moindre mesure CII (Engrand et Maurette, 1998; Gounelle, 2000). Néanmoins elles présentent des différences minéralogiques qui ne permettent pas de les attribuer à l'une ou l'autre de ces familles (rareté des chondres, rapport pyroxène/olivine élevé, absence d'olivine réfractaires, abondance de saponite et de ferrihydrite; Gounelle, 2000). Chimiquement les micrométéorites sont plus proches des chondrites de type CM2 que des autres chondrites carbonées (Kurat et al., 1994). Le rapport isotopique de l'hydrogène a été mesuré dans les micrométéorites et les sphérules cosmiques (Engrand et al., 1999) et les valeurs obtenues sont compatibles avec celles des chondrites carbonées. Elles s'étalent de -366 ‰ à +249 ‰ (voir Fig. 3.12). Ces mesures ont été réalisées par sonde ionique avec un faisceau primaire d'oxygène, elles correspondent donc au D/H des radicaux hydroxyls des phyllosilicates (Deloule et al., 1991). Contrairement aux IDPs (voir paragraphe suivant) les micrométéorites ne présentent pas d'enrichissement marqué en deutérium. Engrand et al. (1999) suggèrent que cette différence est liée (1) à la dissolution de phases organiques potentiellement riches en deutérium, ou (2) que les micrométéorites et les IDPs représentent deux types de matériaux extraterrestres différents. A ce jour il n'existe pas de mesure isotopique de l'hydrogène dans la matière organique des micrométéorites. Cependant le D/H de micrométéorites a été mesuré par sonde ionique avec un faisceau de Cs^+ (Alexander et al., 1992) et aucune anomalie isotopique n'a été mise en évidence. L'utilisation d'un faisceau de Cs^+ permet d'augmenter

l'émission de la matière organique et l'hydrogène mesuré doit alors contenir une part significative d'hydrogène organique (Deloule comm. pers.; Aléon et al., 2000). La recherche de molécules aromatiques (Clemett et al. 1997) montre des spectres de masse plus variés que dans les chondrites carbonées (CV Allende, CM Murchison et CI Orgueil), certaines AMMs présentant néanmoins des spectres identiques aux chondrites carbonées. Parmi les différences un plus grand degré d'alkylation est attribué au métamorphisme thermique de la rentrée atmosphérique. La recherche d'acide aminés montre à la fois la présence d'acides aminés extraterrestres et de contamination terrestre (Brinton et al., 1997). Néanmoins la matière organique des micrométéorites est encore mal connue et une thèse est en cours au C.S.N.S.M. d'Orsay pour la caractériser.

IDPs. Les poussières interplanétaires collectées dans la stratosphère constituent également une famille complexe de matériel extraterrestre. Elles représentent un échantillonnage par l'atmosphère de la Terre du nuage zodiacal de poussières (e.g. Dermott et al., 1994). Le nuage zodiacal est constituée de l'ensemble des poussières interplanétaires originaires des astéroïdes et des comètes (e.g. Liou et al., 1995; Liou et Zook, 1996). Les IDPs peuvent donc représenter un échantillonnage de poussières astéroïdales et/ou cométaires (Brownlee, 1985).

Ces poussières ont une composition globale qui est généralement chondritique (Brownlee, 1985; Schramm et al., 1989; Fig. 3.10). Cette signature chondritique est généralement utilisée pour distinguer les IDPs des poussières atmosphériques terrestres bien qu'il ait été démontré que certaines particules non chondritiques puissent être classées parmi les IDPs du fait de compositions isotopiques (hydrogène ou hélium en général, Rajan et al., 1977; Zinner et al., 1983) extraterrestres. D'une taille de 5 μm à 50 μm , ces poussières présentent des morphologies variables, compactes ou poreuses (e.g. Fig. 3.10), lisses ou finement grenues (Brownlee, 1985). Minéralogiquement elles sont classées en 3 groupes distincts suivant leurs spectres infra-rouge (Sandford et Walker, 1985) : les LLS (layer-lattice silicates) présentant un spectre caractéristique d'une minéralogie dominée par des phyllosilicates, les Ol (olivines) avec une signature dominée par l'olivine et les Px dominées par le pyroxène. L'étude des IDPs par microscopie en transmission (Fraundorf, 1981; Bradley et Brownlee, 1984) a permis de montrer qu'elles sont constituées de minéraux infra-micrométriques. Exceptionnellement elles peuvent présenter des cristaux plus larges de quelques microns. Les IDPs de signature Ol ou Px sont généralement des particules anhydres riches en carbone (Thomas et al., 1993) enrichies en carbone d'un facteur 4 par rapport aux chondrites CI en moyenne (Thomas et al., 1994) et jusqu'à un facteur 13. Ces enrichissements en carbone ont été reliés à la présence de carbone amorphe ou faiblement graphitisé (Wopenka, 1988; Keller et al., 1994). L'étude structurale de ces phases carbonées a révélé que certaines d'entre elles peuvent être associées au pyrométamorphisme que les IDPs ont subies lors de la rentrée atmosphérique (e.g. Rietmeijer, 1992). Une étude récente sur un grand nombre d>IDP par XANES (Carbon X-ray Absorption Near Edge Structure) et FTIR (Fourier Transform Infra-Red) a révélé la présence quasi ubiquiste de matière organique similaire aux kérogènes des chondrites carbonées et des bandes à 3.4 μm caractéristiques de chaînes

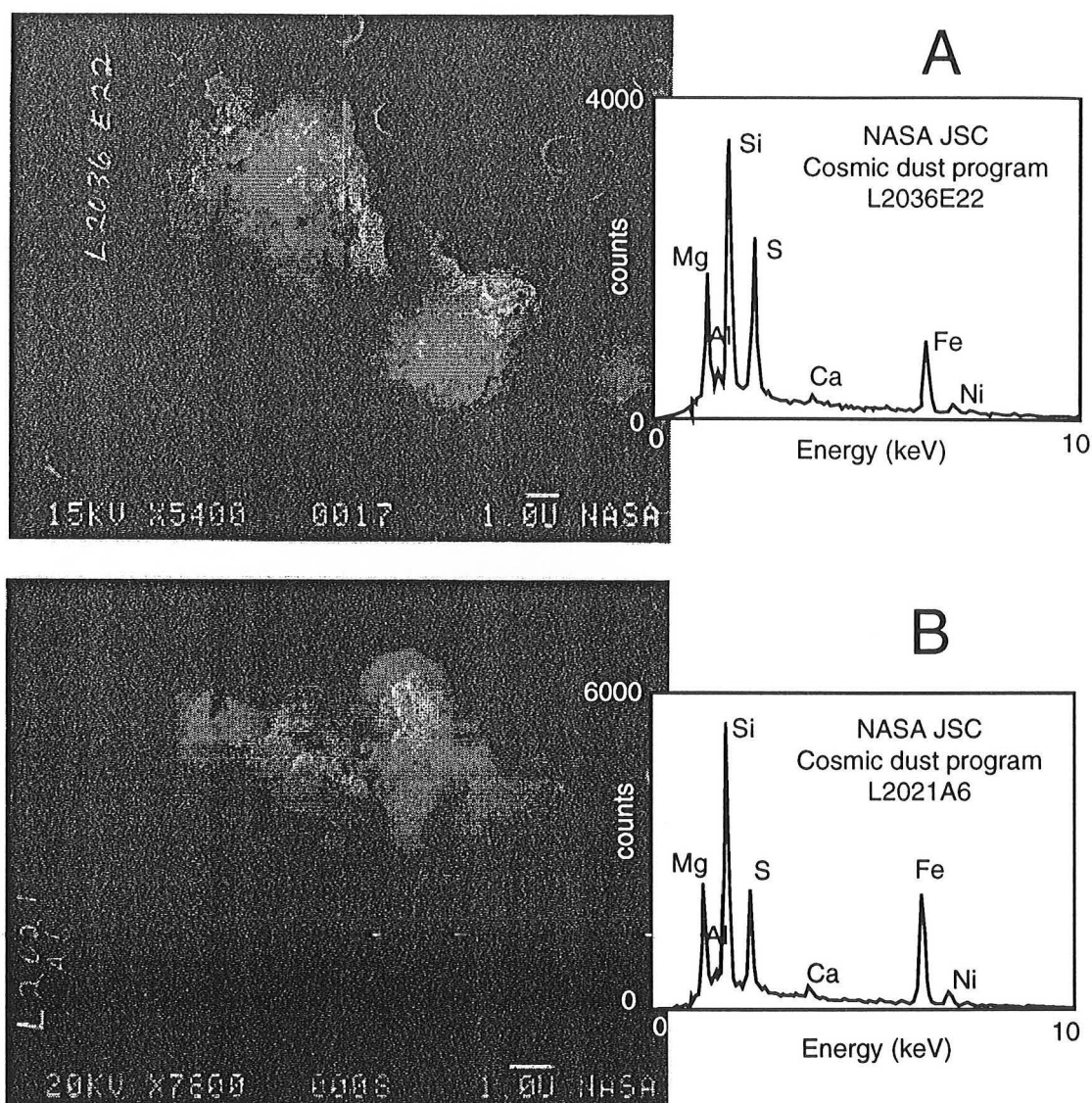


Figure 3.10. Micrographies MEB et spectres EDS avant analyse de deux des IDPs analysées dans cette étude. A. L2036E22 et B. L2021A6. Les deux particules ont une composition chondritique. Les spectres EDS et les morphologies floconneuses sont identiques. Photos et spectres sont issus du site web de la NASA.

SEM micrographs and EDS spectra before analysis of two IDPs from this study. A. L2036E22 and B. L2021A6. Both particles are chondritic and have identical EDS spectra and fluffy morphologies. Micrographs and spectra are coming from the NASA website.

<http://www-curator.jsc.nasa.gov/curator/dust/cdcat15/ParticleList.html>

aliphatiques (Flynn et al., 1998, 2000). Il a également été montré par microscopie en transmission (Bradley et Brownlee, 1984) et par spectroscopie Raman (Wopenka, 1988) qu'il existe un mélange infra-micrométrique entre les phases silicatées et la matière carbonée amorphe, attribué à des manteaux de matière organique autour des grains de silicates. De nombreux points communs ont pu être mis en évidence entre les IDPs et en particulier les IDPs de type LLS et les chondrites carbonées. Les phyllosilicates sont dominés soit par des smectites, soit par des ser-

pentines (Bradley et al., 1988). La présence de phases minérales accessoires a permis d'associer certaines IDPs de type LLS aux chondrites de type CI (Tomeoka and Buseck, 1985) ou CM (Keller et al., 1992). Toujours dans les LLS des inclusions réfractaires riches en calcium et aluminium (CAIs) ont été mises en évidence (Christoffersen and Buseck, 1986). L'analyse isotopique de l'oxygène de ces CAIs (McKeegan, 1987a) montre un enrichissement en ^{16}O suivant une systématique identique à celle des chondrites carbonées (Clayton et al., 1973). Certaines particules (cluster IDP) sont particulièrement friables et s'effritent en de nombreux fragments de quelques μm sur les collecteurs de la NASA. L'analyse de certains de ces fragments a révélé une minéralogie très particulière associée à des excès de deutérium considérables (Keller and Messenger, 1998; Keller et al., 2000a; Fig. 3.11). Ces particules sont très riches en matière organique et sont essentiellement constituées de pyroxènes, d'olivines et de silicates amorphes chondritiques à l'échelle de la centaine de nanomètres (Bradley, 1994). Ces silicates amorphes sont constitués d'un verre silicaté chondritique dans lequel des billes de métal et de sulfures sont incluses (GEMS pour glass embedded with metal and sulfides). Ces GEMS sont d'excellents candidats au titre de grains interstellaires préservés dans la matière solaire (Bradley, 1999), en

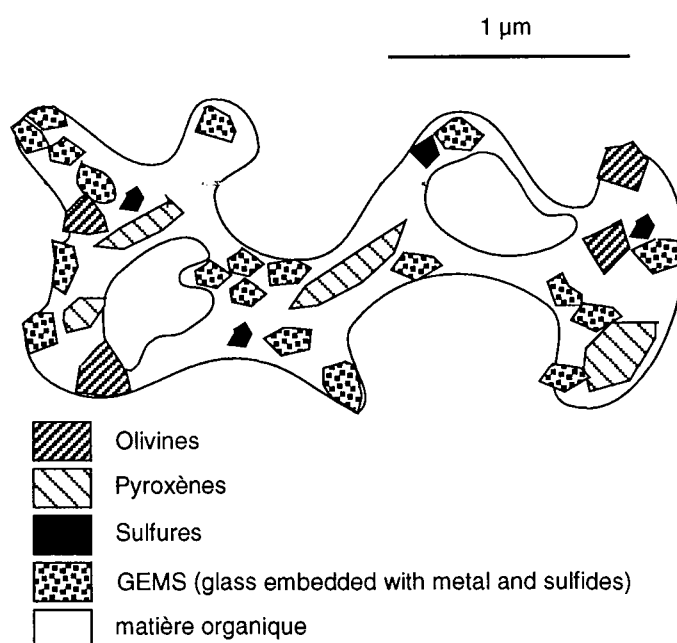


Figure 3.11. Représentation de la minéralogie typique d'une IDP floconneuse présentant des excès de deutérium. Schéma inspiré de Thomas et al., 1994; Bradley, 1999 et Keller et al., 2000. Les grains minéraux (sulfures, olivines, pyroxènes et GEMS amorphes) sont cimentés dans de la matière organique. Ce type d'IDP est le meilleur analogue de grain cométaire dont on dispose au laboratoire.

Scheme of the typical mineralogy of deuterium rich fluffy IDPs. Mineral grains (sulfides, olivines, pyroxenes and amorphous GEMS) are embedded in organic matter. This kind of IDP is the best cometary grain candidate available for laboratory analysis.

effet ils correspondent morphologiquement et minéralogiquement aux modèles de grains interstellaires et présentent de plus une signature infra-rouge identique aux silicates interstellaires (Bradley, 1999; Bradley et al., 1999). L'analyse isotopique de l'oxygène dans une IDP riche en GEMS a permis de montrer un enrichissement en ^{16}O (Engrand et al., 1999b), mais à l'heure actuelle il n'existe aucune mesure isotopique d'oxygène sur des GEMS séparés. Les isotopes du magnésium ont été mesurés sur des GEMS séparés mais n'ont pas montré de déviation significative par rapport aux valeurs solaires (Bradley et Ireland, 1996). L'ensemble de ces caractères font des IDPs une ou plusieurs familles de matériel extraterrestre bien distinctes, en effet si occasionnellement elles peuvent être identifiées à certaines familles de chondrites carbonées, elles présentent cependant un grand nombre de différences qui ne permettent pas de les rapprocher des météorites connues avec certitude.

Certains silicates cristallins ont permis de mettre en évidence des traces d'impacts de protons énergétiques solaires (solar flare tracks) qui confirment que les IDPs ont bien été exposées au milieu interplanétaire en tant que microparticules et ne résultent pas de la fragmentation des météorites dans l'atmosphère (Bradley et al., 1984). Le degré d'effacement de ces traces est utilisé pour quantifier la perturbation thermique subie par les IDPs au moment de la rentrée atmosphérique (Sandford et Bradley, 1989). L'échauffement des IDPs reflété dans ces traces et dans la variation des isotopes de l'hélium (Nier et Schlutter, 1992) est utilisé pour déterminer les vitesses d'entrée atmosphérique et les trajectoires des IDPs. Celles-ci permettent de placer des contraintes sur l'origine cométaire ou astéroïdale des IDPs (Flynn, 1989). Les IDPs d'origine astéroïdale doivent avoir des vitesses d'entrée atmosphériques inférieures à 3 km/s alors que les IDPs cométaires ont des vitesses supérieures à 12 km/s. Il existe donc deux méthodes pour estimer l'origine des IDPs : l'une minéralogique basée sur la similitude avec les chondrites carbonées pour les IDPs astéroïdales et sur la présence de GEMS et d'excès de deutérium supérieur aux chondrites carbonées pour les IDPs cométaires (une association avec la comète Schwassmann-Wachmann 3 a par exemple été proposée pour certaines IDPs, Messenger et Walker, 1998) et l'autre cinétique basée sur les vitesses d'entrées atmosphériques. Cependant le recoupement entre ces deux méthodes montre que certaines IDPs voisines des chondrites carbonées ont des vitesses d'entrée cométaires alors que certaines IDPs riches en GEMS ont des vitesses d'entrée astéroïdales (Joswiak et al., 2000).

La détermination des isotopes de l'hydrogène dans les IDPs a rapidement permis de démontrer l'origine extraterrestre de certaines particules qui présentent des D/H supérieurs aux rapports terrestres (Zinner et al., 1983). Il a par la suite été démontré par imagerie isotopique que les excès de deutérium des IDPs sont très localisés à l'échelle micrométrique ou sub-micrométrique (McKeegan et al., 1987) et sont probablement reliés à la matière organique (McKeegan et al., 1985) ce qui a été confirmé récemment par la comparaison directe d'images isotopiques et d'images par microscopie en transmission (Keller et al., 2000b). Depuis les premières mesures réalisées par McKeegan (1987b) dans les années 80, le rapport D/H a été mesuré dans de nombreuses IDPs (Messenger et Walker, 1997; Messenger, 2000) et montre une très large gamme de

variation depuis $\sim 90 \times 10^{-6}$ jusqu'à $\sim 8 \times 10^{-3}$ et ce dans des fragments de la même IDP (Dragonfly, Messenger et Walker, 1997). Les D/H très élevés mesurés dans certaines cluster-IDP sont attribués à la préservation de molécules interstellaires intactes (Messenger et Walker, 1997). La présence d'excès significatifs d'azote 15 dans les IDPs est attribué à la même origine bien qu'il n'y ait pas de corrélation systématique entre les isotopes de l'hydrogène et de l'azote (Messenger et Walker, 1997). Des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH pour polycyclic aromatic hydrocarbons) complexes ont été mis en évidence dans certaines IDP (Clemett et al., 1993). Bien qu'il soit généralement considéré que les PAH complexes soient les porteurs des excès de deutérium d'origine interstellaire, aucune relation claire n'a été mise en évidence entre la présence de PAH complexes et les excès de deutérium (Clemett et al., 1999).

La présence des rapports D/H les plus élevés du système solaire dans les IDPs de même que leur origine interstellaire est indiscutable. Cependant la phase porteuse de ces rapports isotopiques très élevés n'est pas encore déterminée avec précision. Elle est sans doute organique bien que Messenger et Walker (1997) suggèrent que les phyllosilicates puissent aussi être porteurs de D/H élevés par manque de corrélations directes entre les images du carbone et du deutérium dans un certain nombre d'IDPs, mais la nature de cette (ou ces) phase(s) organique(s) reste à déterminer. Par ailleurs même les D/H les plus élevés (8×10^{-3}) restent significativement inférieurs aux valeurs mesurées dans les molécules interstellaires des nuages moléculaires froids (voir § 2.1.) ce qui permet de poser la question du degré de préservation des phases interstellaires dans les IDPs.

Dans cette optique la technique d'imagerie isotopique développée au chapitre 1 a été appliquée à la détermination des rapports D/H, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ et $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ en association avec la cartographie élémentaire quantitative du carbone, de l'oxygène, du silicium et de l'aluminium afin d'étudier les relations internes entre les rapports isotopiques et les phases minérales ou organiques dans 5 IDPs.

3. ORIGINE DES POUSSIÈRES INTERPLANÉTAIRES D'APRÈS L'ÉTUDE ISOTOPIQUE DE LEURS PHASES RICHES EN HYDROGÈNE

3.1. Résumé

La technique utilisée dans cette étude est celle développée au chapitre 1. À l'aide de l'imagerie isotopique, des relations de mélange D/H en fonction de C/H ont pu être mises en évidence qui révèlent le mélange entre trois phases organiques et une phase correspondant aux radicaux hydroxyls des phyllosilicates. Afin de déterminer les variations internes aux IDPs, un premier traitement d'images a été appliqué qui a permis de définir les gammes de variations à l'intérieur de chaque IDP. Ce traitement est fondé sur un balayage de l'image par un opérateur de la taille du faisceau de la sonde qui extrait les données de l'image afin de recalculer les rapports isotopiques et élémentaires à l'échelle du faisceau de la sonde (qui est la plus petite échelle ayant un

sens) sur l'ensemble de chaque IDP. Le second traitement d'images appliqué a consisté à définir pour chaque IDP les zones riches en D, C, Si (ou Si + Al lorsque des concentrations en aluminium sont suffisantes) et à extraire les données de ces zones particulières. Ce second traitement permet de définir les pôles des gammes de variations définies par le premier traitement.

Ce traitement a permis de montrer que (1) des mélanges entre silicates et matière organique d'une part et entre matières organiques d'autre part sont présent à l'échelle sub-micrométrique et que (2) les enrichissements en deutérium sont effectivement associés à la matière organique. Trois types de matières organiques ont été mises en évidence qui présentent des excès différents de deutérium. OM1 est une matière organique similaire à la matière macromoléculaire de type kérogène présente dans les chondrites carbonées ($C/H \sim 1.5$; $D/H \sim 250 \times 10^{-6}$); OM2 peut être associée à des polymères de HCN puisqu'elle présente une signature isotopique voisine de celle mesurée dans les comètes ($C/H \sim 0.8$; $D/H \sim 1500 \pm 150 \times 10^{-6}$ contre 1 et $2300 \pm 400 \times 10^{-6}$ respectivement dans Hale-Bopp, Meier et al., 1998). Un argument supplémentaire permet d'attribuer OM2 à des polymères de HCN : une corrélation entre D/H et C/CN montre l'association de OM2 avec des phases riches en azote (voir Annexe 3B). Cependant les rapports C/CN ont été mesurés lors d'une session différente de celle des D/H et la présence d'eau de contamination dans la chambre de l'échantillon suite à un mauvais vide laisse un doute sur cette mesure qui devra être confirmée par la suite. Finalement OM3 est une matière organique très polymérisée ($C/H \sim 3$) et très riche en D ($D/H \sim 2000 \times 10^{-6}$) dont l'origine est probablement une polymérisation dans le milieu interstellaire. En effet une polymérisation sous l'effet de la température dans la nébuleuse protosolaire aurait conduit à effacer en partie la signature interstellaire.

Des calculs de cinétique d'échange isotopique ont été effectués pour étudier la diminution des D/H interstellaires dans la nébuleuse protosolaire (voir manuscrit et Annexe 3A). Ils montrent que le modèle théorique de Lécluse et Robert (1994) permet de reproduire les observations de Schimmelmann et al. (1999) sur l'échange isotopique lors de la maturation des kérogène et que ce modèle peut être utilisé pour simuler l'échange ayant lieu lors de la maturation de la matière organique. Ainsi les calculs cinétiques permettent de montrer que l'échange avec l'eau liquide ayant circulée sur les corps parents des IDPs (ou des météorites) est suffisant pour faire décroître les signatures interstellaire en quelques années à 273 K.

Le pôle silicate, qui peut être attribué à des phyllosilicates dans la plupart des cas, présente une signature qui dans toutes les IDPs est voisine de SMOW et tombe dans la gamme de variation des phyllosilicates des chondrites carbonées. L'association de cette phase avec des matières organique de type cométaire (en particulier OM2) permet de soulever l'hypothèse d'une hétérogénéité isotopique de l'eau des comètes sans qu'une réponse satisfaisante puisse être apportée en l'état actuel des choses. Par ailleurs l'association au sein de la même IDP de OM2 avec OM1 qui est identique au kérogène des chondrites carbonées pose également un problème qui permet de supposer un lien entre les comètes et les chondrites carbonées sans que, là encore, de réponse satisfaisante puisse être apportée. L'hétérogénéité isotopique des IDPs semble à rapprocher de

celle des chondrites LL3 pour lesquelles de l'eau protosolaire ($\sim 80 \times 10^{-6}$) et de l'eau interstellaire ($\sim 720 \times 10^{-6}$) ont pu être identifiées au sein de la même météorite (Deloule et Robert, 1995). Le manuscript relatif à ce travail est inséré ci après. L'ensemble des images isotopiques et des micrographies MEB réalisées après les analyses par sonde ioniques est présenté dans l'Annexe 3C.

3.2. Manuscript soumis à *Geochimica et Cosmochimica Acta*.

**CLUES TO THE ORIGIN OF INTERPLANETARY DUST PARTICLES FROM THE ISOTOPIC
STUDY OF THEIR HYDROGEN-BEARING PHASES**

Jérôme Aléon*

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - CNRS
15 rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, FRANCE
Phone : 33-3-83-59-42-26 Fax : 33-3-83-51-17-98
Email : aleon@crpg.cnrs-nancy.fr

Cécile Engrand

Centre de Spectroscopie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse
Bâtiment 104, F-91405 Orsay Campus, FRANCE
Phone : 33-1-69-15-52-95 Fax : 33-1-69-15-50-08
Email : engrand@csnsm.in2p3.fr

François Robert

Laboratoire de Minéralogie, CNRS-URA736
Muséum National d'Histoire Naturelle
61 rue Buffon, F-75005 Paris, FRANCE
Phone : 33-1-40-79-35-42 Fax : 33-1-40-79-35-24
Email : robert@cimrs1.mnhn.fr

Marc Chaussidon

Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques - CNRS
15 rue Notre Dame des Pauvres, BP 20, F-54501 Vandoeuvre-lès-Nancy, FRANCE
Phone : 33-3-83-59-42-25 Fax : 33-3-83-51-17-98
Email : chocho@crpg.cnrs-nancy.fr

*corresponding author now at
Department of Earth and Space Sciences, University of California Los Angeles
595 Charles Young Drive, Los Angeles, CA, 90095-1567
Phone : 310-794-5047
Email: aleon@oro.ess.ucla.edu

Revised version submitted to Geochimica Cosmochimica Acta 05/03/01

Abstract – Ion microprobe quantitative imaging was performed for H, D, $^{12,13}\text{C}$, $^{16,18}\text{O}$, ^{27}Al and $^{28,29,30}\text{Si}$ in 5 stratospheric particles with a $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}$ spatial resolution in order to determine the carriers of high D/H ratios and to give new clues on interplanetary dust particles (IDPs) parent bodies. Among these particles, 4 appear to be of extraterrestrial origin. Using imaging, the large variations of D/H ratios can be correlated at the micrometer scale with the chemical composition, so that end-members can be identified. From the systematics of variation of C/H and D/H ratios, water present as hydroxyls in phyllosilicates (at C/H = 0) and three different types of organic matter (OM1, 2 and 3) were identified. Water exhibits D/H ratios lying in the chondritic domain ($\text{D/H} \approx 150 \times 10^{-6}$) while OMs are enriched in deuterium. OM1 is similar to the macromolecular organic matter of carbonaceous chondrites ($\text{D/H} = 250 \times 10^{-6}$ and $\text{C/H} = 1.5$). OM2 ($\text{D/H} = 1500 \times 10^{-6}$ and $\text{C/H} = 1.0$) is close to cometary HCN. OM3 ($\text{D/H} = 2000 \times 10^{-6}$ and $\text{C/H} = 3.0$) is a highly condensed carbonaceous phase with no counterpart in known extraterrestrial objects. The C, O, Si isotopic compositions are solar within $\pm 10\%$.

The identification of these phases allows to better understand the origin of D/H variations inferred for the protosolar nebula. The only mechanism that can explain such high D/H ratios is the interstellar chemistry. However D/H ratios in interplanetary dust organic matter remain lower than those measured in interstellar molecules. This difference can be accounted for by an isotopic exchange with liquid water in IDPs parent bodies. In addition, the close association of the chondritic component OM1 with the likely cometary component OM2 is an evidence for a link between carbonaceous chondrites and comets. Though IDPs contain cometary organic matter, the water D/H ratio is lower than that measured in comets (310×10^{-6}). IDPs seem thus constituted of various materials formed in a large range of heliocentric distances.

1. INTRODUCTION

In the past 25 years it has been shown that the terrestrial atmosphere samples particles ($5 < \text{diameter} < 50 \mu\text{m}$) from the interplanetary medium (Brownlee, 1985). Some of these interplanetary dust particles (IDPs) collected by stratospheric airplanes, exhibit unequilibrated mineral assemblages with both refractory anhydrous and hydrated minerals (Tomeoka and Buseck, 1985). Their enrichment in carbon relative to the carbonaceous chondrites reaches a factor up to 13, with a mean value around 4 (Thomas et al., 1994). In addition, they show large deuterium excesses which have been interpreted as resulting from interstellar chemistry (Zinner et al., 1983; McKeegan et al., 1985; Messenger and Walker, 1997; Messenger, 2000). Several attempts have been reported in the literature to determine the carrier phase of these high D/H ratios (Zinner et al., 1983; McKeegan et al., 1985; Nittler and Messenger, 1998; Messenger, 2000). It has been proposed that such a carrier was under the form of organic compounds: a SIMS study has shown that the C/O ratio is correlated with the D/H ratio (McKeegan et al., 1985) and a combined SIMS-TEM-XANES study (Keller et al., 2000) has pointed out recently that the deuterium rich phases and the organic rich areas are spatially related.

Several questions remain open in the study of IDPs. (1) The carrier phase of the high D/H ratios has to be definitely identified. (2) Sources of IDPs in terms of specific parent bodies are poorly constrained. Based on their entry velocities deduced from isotopic and mineralogical heating effects, a cometary and/or an asteroidal origin have been proposed (Brownlee, 1985; Sandford, 1986; Flynn, 1989; Nier and Schlutter, 1992). In addition mineralogical similarities have been found between some IDPs and CI and CM chondrites (e.g. Bradley and Brownlee, 1991; Keller et al., 1992). (3) The processes responsible for the high and variable D/H ratios are not yet elucidated. In fact, it has been argued that such a large deuterium enrichment is unlikely to take place in the protosolar nebula (Geiss and Reeves, 1981) and can only result from ion-molecules or grain surface reactions in cold molecular clouds (e.g. Tielens, 1983; Millar et al., 1989; Brown and Millar, 1989). However, as pointed out by Robert et al. (2000), an isotopic re-equilibration via exchange with the protosolar hydrogen may have lowered the interstellar water and organic D/H ratios (Mousis et al. 2000).

In order to answer to these questions, ion microprobe (SIMS) isotopic imaging (McKeegan et al., 1987; Nittler and Messenger, 1998; Messenger, 2000) has been carried out for five individual interplanetary dust particles. Images of D and H were acquired for isotopic measurements and images of Si, C, O and Al were acquired for quantitative elemental cartography. The aim of the present approach was to relate D/H ratios with the chemistry of hydrogen bearing phases (organics and layer-lattice silicates) through image processing.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1. Samples

Quantitative isotopic imaging was performed on five interplanetary dust particles (IDPs) received from the NASA-JSC curation facility. The IDPs came from two different collectors, L2021 (particles A6 and K1) and L2036 (particles E22, R5 and R6). They were received on a glass plate in a small drop of silicon oil. The IDPs were rinsed with hexane, and then crushed on clean gold foils. As demonstrated by the fact that high carbon and silicon intensities are never associated in ion images (see section 3), the residual silicon oil has been removed to a level at which it remains undetectable in the analyses. The sample handling was done in the clean room facility at CSNSM in Orsay. After being crushed on the gold foils, the dimensions of A6, K1, E22, R5 and R6 are about $5 \times 10 \mu\text{m}$, $20 \times 20 \mu\text{m}$, $5 \times 10 \mu\text{m}$, $50 \times 60 \mu\text{m}$ and $5 \times 15 \mu\text{m}$, respectively. An amphibole (Illimaussaq), a type III kerogen (Mahakam Delta 48055) and an olivine (#313-1-Ol) were used as standards for H, C, O and Si analyses. These standards were powdered to the 10-50 μm scale and mounted similarly to the samples. All the samples including the standards were coated with $\sim 200 \text{ \AA}$ of gold.

2.2. Isotopic imaging conditions

Measurements were performed with the Nancy Cameca IMS 1270 ion microprobe in a scanning ion imaging mode with automated peak jumping in monocollection (Aléon et al., 2001). The Cs^+ primary beam was focused to a $\sim 1.5 - 2 \mu\text{m}$ beam of 2 pA at 10 keV. Negative secondary ions were accelerated at -10 keV. A Dynamical Transfer Operating System (DTOS) was used to compensate for the primary beam rastering on the sample and to obtain an immobile focused beam in the secondary optics. Different settings of the entrance and exit slits were used for each measured element in order to optimize the counting rates within the limitations (1) of a mass resolving power necessary to eliminate molecular interferences and (2) of a maximum of 10^6 counts per second (cps) on the electron multiplier (EM) in order to keep a linear response. The energy slit was kept wide open. Careful settings of the EM were done : pulse height distributions were acquired at the hydrogen mass for proper hydrogen isotopes measurements. The EM dead time was electronically fixed to 44 ns.

2.2.1. Hydrogen isotopes.

Using a Cs^+ primary beam strongly reduces the molecular interference at mass 2 between H_2^+ and deuterium (McKeegan et al., 1985). In our measurements, H_2^+ always remained under the detection limit due to the low primary intensity. Thus we used wide open entrance and exit slits to get the best deuterium collection efficiency, which corresponds to a mass resolving power (MRP) of $M/\Delta M$ of about 1500 with the IMS 1270. To reduce possible contamination coming from the edge of the rastered area, a $4500 \mu\text{m}$ wide field aperture located immediately after the transfer optics is used.

Before the analyses the samples were heated for one night at around 100°C under a vacuum of $\sim 10^{-7}$ to 10^{-8} Torr in order to remove adsorbed water contamination (Deloule et al., 1991). Organic volatile molecules might be lost during this step. During the analyses the vacuum inside the sample chamber was kept between 10^{-10} and 10^{-9} Torr. In addition a presputtering is systematically performed before each analysis.

Typical ion counts for hydrogen measurements were between 9×10^3 and 2×10^4 cps for H^+ and between 1 and 7 cps for deuterium for bulk images (see Table 1 for analytical conditions). Measurements consisted of 10 blocks of 5 cycles each. During each cycle H^+ was counted during 3 s and deuterium during 60 s or 100 s, depending on hydrogen concentrations in the samples. Since such long counting times were used for deuterium acquisition, the stability of the magnetic field was checked by repeating the mass calibration before each analysis until stable conditions were reached. No deviation from this calibration was ever observed at the end of hydrogen isotopes measurements indicating that the ion probe worked in stable conditions during the whole session of analyses. The thickness eroded during these measurements is typically of the order of few tens of nanometers.

To calibrate the instrumental mass fractionation (IMF) for D/H ratio, amphiboles and kerogen standards were used. Matrix effects between layer lattice silicates and organic matter remain within the precision of D/H measurement i.e. $\pm 15 \%$ at the micrometer scale (Table 2). Thus a single value of the instrumental mass fractionation was used for correction of the D/H images of IDPs. Matrix effects for C/H ratio in condensed organic matter were investigated by Deloule and Robert (1995). They show that matrix effects remain inferior to 10 %. Ion yields for C/H ratio were thus corrected using the Mahakam Delta type III kerogen (IFP Nb. 48055) (Table 3). All IMF are given

Table 1. Measurements conditions

Mass	Counting time	# cycles	Counting rate (cps)	Main interference	MRP ^a
H	3 s	50	9×10^3 to 2×10^4	-	1500
D	60 / 100 s	50	1 to 7	-	1500
¹² C	1 s	50	1×10^4 to 5×10^4	-	3800
¹³ C	10 s	50	1×10^2 to 5×10^2	¹² CH	3800
¹⁶ O	1 s	50	6×10^4 to 2×10^5	-	> 5000
¹⁸ O	30 s	50	1×10^2 to 3×10^2	-	> 5000
²⁸ Si	3 s	50	9×10^3 to 3×10^4	²⁷ AlH	4200
²⁹ Si	15 s	50	4×10^2 to 1×10^3	²⁸ SiH	4200
³⁰ Si	15 s	50	2×10^2 to 5×10^2	²⁹ SiH	4200

^a Mass Resolving Power, see text for explanation of MRP settings

Table 2. Standards and precision of isotopic measurements

Ratio	Reference ratio	Standard	IMF ^a	2σ (bulk) ^a	Systematical error ^b
D/H	155.76×10^{-6} (SMOW)	Illimaussaq ^c Mahakam Delta ^d	- 110 ‰	50 ‰	150 ‰
¹³ C/ ¹² C	1.1237×10^{-2} (PDB)	Mahakam Delta 48055 ^d	+ 10 ‰	70 ‰	100 ‰
¹⁸ O/ ¹⁶ O	2.0052×10^{-3} (SMOW)	313-1-Ol ^e	+ 35 ‰	17 ‰	50 ‰
²⁹ Si/ ²⁸ Si	5.0633×10^{-2}	313-1-Ol ^e	0 ‰	8 ‰	30 ‰
³⁰ Si/ ²⁸ Si	3.357×10^{-2}	313-1-Ol ^e	-25 ‰	8 ‰	30 ‰

^a given in δ notation where $\delta^a I = ((R / RT) - 1) \times 1000$ where R is the measured isotopic ratio and RT the corresponding terrestrial ratio taken as a reference ratio.

^b The systematical error takes into account (1) matrix effects in the case of hydrogen (2) the external error on standards (3) it is then majored assuming that the EM settings for D/H measurements are not optimized for other isotopes.

^c Arfvedsonite. ^d Type III kerogen. ^e Olivine.

Table 3. Calibration of relative ion yield for C/H measurements

Standard	Mahakam Delta 48055 ^a
mass (C/H) _{true}	17
molar (C/H) _{true}	1.43
C ⁺ /H ⁺ _{measured}	3.20
α^b	0.45
1 σ reproducibility	11.5 %

^a Type III kerogen
^b α is the relative ion yield defined as $\text{molar(C/H)}_{\text{true}} / (\text{C}^+/\text{H}^+)_{\text{measured}}$

in per mil related to a terrestrial reference in Table 2.

2.2.2. Isotopic survey of C, O and Si.

Conditions were optimized for hydrogen isotopes at the expense of those for other elements. Therefore, high precision isotopic measurements were not expected for C, O and Si. In fact measurements on standards show that $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{29}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$ are determined with a precision ranging from $\pm 3\%$ to $\pm 10\%$ (Table 2). Only departure of more than twice this systematical error should then be considered to be significant. As shown by Zinner (1998) presolar isotopic signatures can still be detected with such a low precision.

With our low primary beam intensity, the erosion is sufficiently slow to perform several measurements on the same grain. Si, O and C isotope measurements were acquired separately in order to avoid hysteresis on the magnetic field due to large jumps of several atomic mass units. Position of the slits for Si and C were adjusted to remove interferences on mass 29 and 30, and on mass 13, respectively. For oxygen isotopic determination it was necessary to work at high mass resolving power (typically around 5000 or more) to reduce the signal below the EM limit. Measurement of ^{17}O was impossible due to the high dynamic range of O isotopes. Measurement conditions are shown in Table 1.

2.2.3. Elemental cartography of C, O, Al and Si.

For each particle, all these analyses were performed immediately after the D/H acquisition. For C, O, and Si, the image of the more abundant isotope is used for cartography (see 2.2.2 and Table 1 for analytical conditions). ^{27}Al was measured in 10 cycles of 10 s at a MRP around 4000. Typical count rates for Al were 20 to 80 cps. Note that these conditions are different from those currently used for Al measurements (Shimizu et al., 1978). For example,

the count rates were low as required (1) for keeping analysis conditions as constant as possible and (2) by the low current required for D/H imaging.

2.3. Image processing

In order to study quantitatively the isotopic and chemical variations in the IDPs, image processing was applied to the ion images, so that different micrometer size isotopic end-members could be identified in each IDP. For a given mass, each image consists of 50 sub-image units (hereafter referred to as “planes”) corresponding to 50 cycles. Each image is composed of 256×256 pixels where ions counts are coded in 16 bits on each pixel. Images are constructed at a 400 Hz frequency in an interlaced mode. In this mode, it is necessary to calibrate the time of ion flight for each mass in order to synchronize the rastering on the sample and that on the detector. Before processing, planes are summed in the Cameca software by blocks of 5 cycles. The image processing software used in this study is Visilog 5.0 for Unix. This section is divided into several parts corresponding to the different steps of image processing.

2.3.1. Data storage and data extraction.

Each pixel corresponds to a sample's surface smaller than the primary beam area. Consequently, in the primary beam area, each data for a given mass is randomly distributed over several pixels. Therefore the proper area units from which numerical data can be extracted should consist of the minimum number of pixels defined by the beam size. Images were processed in two steps. The first step consists in defining the object inside the image and the second one in extracting the data within this object. Objects are defined using binary images where pixels have a value of 1 inside the object and 0 outside. They can be either the whole IDP or a sub-zone of the IDP, for instance deuterium rich areas. There are two different ways to extract the data from the images : (1) simply by measuring the total ion counts inside objects preliminarily defined through binary images or (2) using a so-called ROI (Region Of Interest) mathematical operator which has the primary beam size and which is scanned through the whole image and records the ion counts inside its own area (Fig. 1a).

Binary images are constructed by thresholding of the raw images. The displacement of the ROI through the image is achieved by a program written using processing operators of the software in order to have a numerical procedure analogous to the rastering of the sample by the primary beam. In the following, this program is referred to as “ROIscript”. It allows to obtain the whole range of elemental or isotopic variations in each IDP, with the lateral resolution defined by the size of the primary beam.

2.3.2. IDP images processing.

Two different operations of image processing were performed : (1) the first one is the extraction - at the ion beam scale - of all chemical and isotopic variations over the whole IDP, (2) the second one is the extraction of chemical and isotopic ratios for areas exhibiting high concentration in C, D or Si (Si and Al if high Al concentrations are observed).

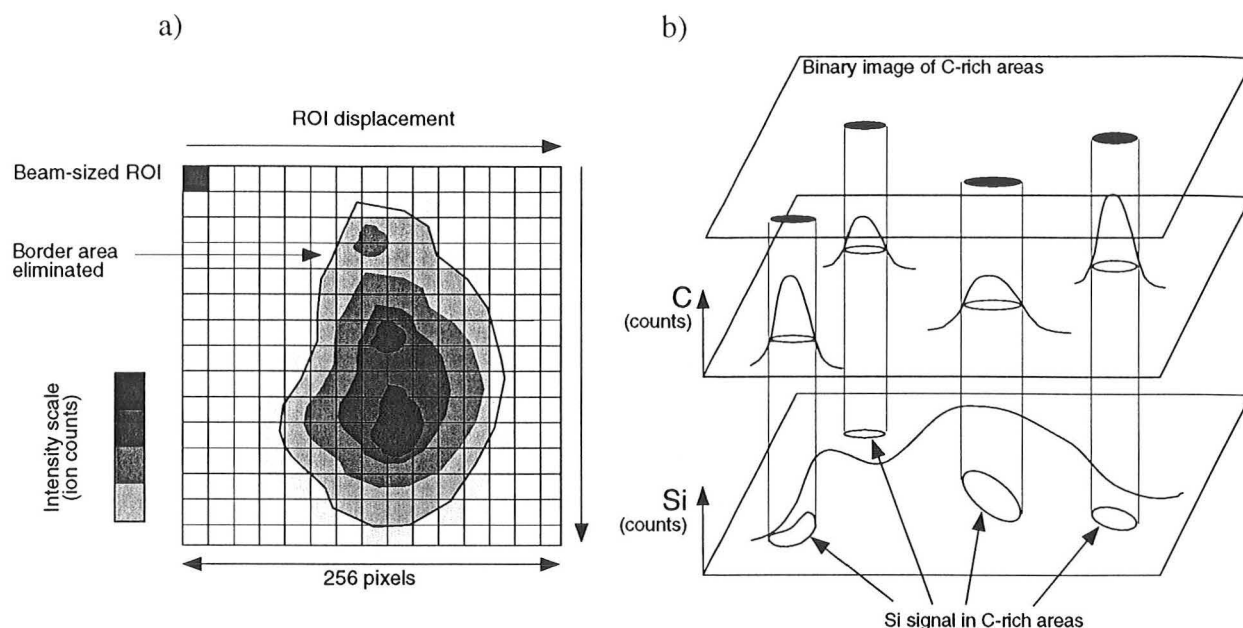


Fig. 1. Schematic drawing of the ion image processing. a) "ROIscript" operations : a beam sized mathematical operator is rastered over the whole image and extract mean secondary ion intensities for each primary beam position (see text). Border areas with insufficient intensities are eliminated. b) The extraction of data using binary images is illustrated by an example where the measurement of the Si intensities is restricted to carbon rich areas.

The first operation is achieved by applying the ROIscript to all elemental and isotopic images (Fig. 1a). Border areas with low signal that could lead to aberrant values of analytical origin were discarded. The measurements obtained for each area will be subsequently referred to as "ROIs".

The second operation is obtained through thresholding the high concentration areas (Fig. 1b) to obtain binary images of these areas. This aims at locating the organic and silicate rich areas on one hand and the deuterium excesses on the other hand. Thus isotopic and elemental ratios can be calculated in these specific areas. Results show that this second operation corresponds to the extraction of the end-members of the range given by the first operation. Binary images will be referred to as "masks" (for instance mask of silicon rich areas means a binary image where pixels with a value of 1 locate silicon rich areas).

Before any of these two operations, (1) the IDPs have to be isolated from the background without missing any phase. Therefore C, Si, H and O images are put to the same intensity level by normalization to the most intense one and summed to define an image which is assumed to take into account all major phases of the IDP. Applying a threshold to this image allows the elimination of the area surrounding the particle. (2) Slight displacements between images could markedly affect the calculated isotopic ratios. These displacements were thus investigated using characteristic geometric details such as the edge of well individualized sub-grains. No shift was ever observed between two isotopes of the same element and in only one case a displacement occurred between two elements : the carbon image of E22 was slightly shifted compared to the H and deuterium images. In this case, the numerical correction of the shift does not cause a variation in the C/H ratio higher than the usual reproducibility on this quantity i.e. < 10%.

Bulk D/H ratios are calculated using the mask of the total IDP.

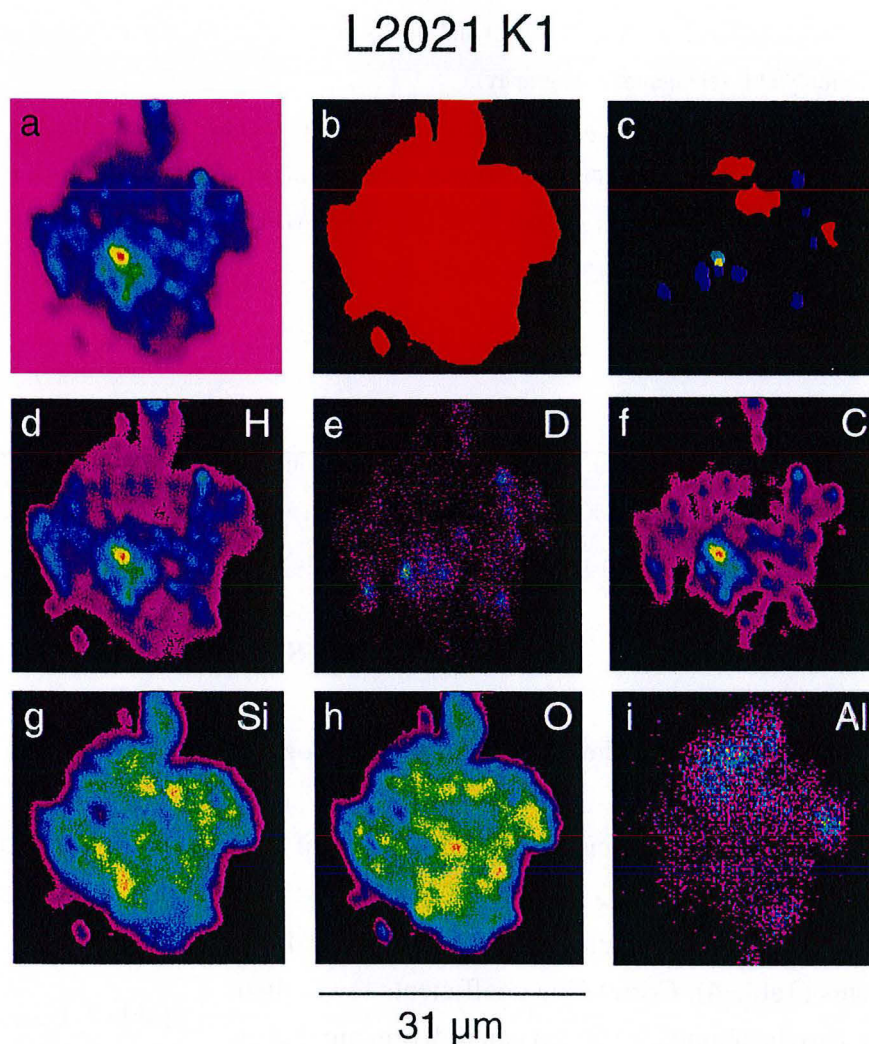


Fig. 2. Ion images of the IDP K1. a) "Whole IDP" image given by the sum of normalized Si, H, C and O (see text). b) Mask of the total IDP resulting from the thresholding of Fig. 2a and representing the whole particle. c) Masks of all enriched zones (see Fig. 1b). In red : Si rich, Al rich and C poor areas ; in blue : deuterium rich areas ; in green : carbon rich area. Notice that one deuterium rich areas and the carbon rich area are immediately next to each other; hence their boundaries slightly overlapped (yellow). Ion images for H(d), D(e), C(f), Si(g), O(h), Al(i).

presently studied. Because this particle was fluffy before crushing, it is likely that such a porosity is pristine and was not acquired during analysis by erosion with the ion beam. The EDS analysis revealed that the silicate phases (association of Si and O) are also magnesium rich.

A6 ($\sim 10 \mu\text{m}$) shows a high porosity which is probably also pristine. It consists mainly of silicate-rich material. Carbon rich phases are located in small areas compared to Si which is distributed almost everywhere. It is interesting to note that morphology and EDS spectra of the IDPs E22 and A6 are almost identical.

R5 is quite large for an IDP ($\sim 60 \mu\text{m}$). Both a fine grained and a compact smooth texture

Once extracted from the raw images using these image processing operations, total ion counts are converted into counts per second and ratios (e.g. C/H...) and finally corrected for instrumental mass fractionation (isotopic analyses) or ion yields (elemental cartography).

D/H ratios are given both in absolute ratios and in δD (‰) notation to ease the comparison with previous studies and astronomical data. Relationship between these two notations is given by the formula

$$\delta D = \left[\frac{(D/H)}{(D/H)_{std}} - 1 \right] \times 1000 \quad \text{where } (D/H)_{std} \text{ is the isotopic ratio of the Standard Mean Ocean Water (SMOW, } 155.76 \times 10^{-6} \text{).}$$

2.4. SEM characterization

Particles were examined with a field emission gun scanning electron microscope (FEG-SEM) after isotopic analyses. EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometry) spectra were acquired to check for chondritic signature of the particles. Low resolution X-ray images of C, O, Mg, Al, Si, S, Ca, Cr, Fe and Ni were also acquired for the 5 particles.

3. RESULTS

3.1. Sample description : chemistry and morphology

In this section the chemistry and morphology of IDPs are described using H, C, O, Al and Si ion images along with FEG-SEM work. Ion images revealed that all IDPs contain carbon rich and silicon rich phases. Correlations between Si/H and O/H revealed that the silicon rich phases are silicates (Table 4). Correlation coefficients lower than 0.9 are due to the abundance of oxygen rich organic matter (E22, R6) or oxides (R5). Hydrogen is associated both with C and Si (see for instance Fig. 2) but preferentially with C, suggesting that carbon rich phases are organic species but that phyllosilicates are also present at least in some IDPs. The usual association of H with C can be explained by (1) a low content in phyllosilicates and (2) a differential emission of H^- between organic matter and silicates since H^- emission under Cs^+ sputtering is enhanced in organic matter relative to silicates (whereas it is the contrary with O^- sputtering, Deloule and Robert, 1995).

All particles but R6 have a chondritic EDS spectrum. R6 is a particle around 20 μm across made only of C-H-(O) rich matter with three inclusions of Al-O rich matter and one of Si-O.

Table 4. Correlation coefficients between O/H and Si/H

IDP	R ²
K1	0.939
A6	0.932
E22	0.782
R6	0.785
R5	0.683

E22 (~ 10 μm) presents a high porosity and the highest carbon content of the 5 IDPs

are observed. As for A6, R5 is mainly silicate rich. X-ray images show a large iron rich area associated with O, without Si and with a texture similar to framboidal magnetites. Silicon rich areas are magnesium rich.

The size of K1 is around 20 μm . Its ion images show a rather uniform Si and O distribution interpreted as silicates, whereas C is restricted to areas of about the beam size (Fig. 2). One of these carbon rich areas is extremely rich in both C and H. A large portion of the particle exhibit a strong ^{27}Al signal (Fig. 2). SEM examination revealed that large crystals could be seen between the fine grained surface material. X-ray maps showed that the silicate background results in part from coarse grained Mg silicate and in part from coarse grained Ca, Al silicate.

3.2. Isotopic measurements of O, C and Si

Results of isotopic measurements of Si, O and C in the IDPs are summarized in Table 5. They all lie within solar values and fall in the range previously defined for IDPs and micrometeorites (McKeegan et al., 1985; McKeegan, 1987; Stadermann et al., 1989; Stadermann, 1990; Messenger, 1998; Engrand et al., 1999a). Isotopic compositions for Si, O and C are homogeneous within each grain.

Table 5. Oxygen, Carbon and Silicon isotopic ratios in the 5 analysed IDPs

isotopic ratio ^a	K1	E22	A6	R5	R6
$\delta^{18}\text{O}$	-25 $\pm$ 31	114 $\pm$ 49	-24 $\pm$ 16	14 $\pm$ 48	-45 $\pm$ 59
$\delta^{13}\text{C}$	-73 $\pm$ 55	-74 $\pm$ 22	-92 $\pm$ 47	-82 $\pm$ 117	-59 $\pm$ 27
$\delta^{29}\text{Si}$	-9 $\pm$ 30	-17 $\pm$ 38	-60 $\pm$ 60	6 $\pm$ 49	8 $\pm$ 31
$\delta^{30}\text{Si}$	-3 $\pm$ 21	-9 $\pm$ 33	-61 $\pm$ 61	-33 $\pm$ 58	-23 $\pm$ 19

^a Mean values in ‰ of several areas defined by the ROIscript. Error bars represent the lateral variations within each IDP (1σ) at the beam scale. Values are given in deviation from a terrestrial reference (see Table 2).

3.3. Hydrogen isotopic characterization

The studied IDPs present a large range of variation of D/H ratios (Table 6). Bulk D/H ratios (Table 6) reveal that 3 of the 5 particles studied exhibit significant deuterium enrichments.

Table 6. D/H and C/H values of the 5 IDPs and of the deuterium, carbon and silicon rich areas within the particles

IDP	Area ^a	C/H	σ C/H	D/H ($\times 10^6$)	σ D/H ($\times 10^6$)
K1	D1	1.16	0.13	1010	42
	D2	0.96	0.11	1150	87
	D3	1.00	0.12	1110	61
	D4	1.38	0.16	478	28
	D5	1.00	0.11	1120	48
	D6	1.21	0.14	528	27
	D7	1.03	0.12	1480	104
	D8	0.78	0.09	1510	116
	C1	1.51	0.17	253	18
	Si1	0.29	0.03	192	22
	Si2	0.47	0.05	174	8
	Si3	0.30	0.04	190	47
	Bulk	0.77	0.09	294	4
E22	C1-D1	2.94	0.32	1880	112
	D2	1.40	0.16	1670	120
	Si1	0.92	0.12	432	50
	Si2	1.90	0.21	556	41
	Bulk	1.57	0.18	943	69
A6	D1	0.64	0.08	449	6
	C1	0.70	0.08	329	8
	Si1	0.36	0.04	216	15
	Bulk	0.48	0.05	287	4
R5	i1-Bulk	0.26	0.03	135	5
	i1-C1	0.49	0.06	164	12
	i1-C2	0.67	0.08	175	14
	i1-C3	0.42	0.05	125	12
	i1-Si1	0.23	0.03	136	11
	i1-Si2	0.17	0.02	139	24
	i1-Si3	0.41	0.05	141	22
	i3g1-Bulk	0.30	0.03	133	8
	i3-C1	0.33	0.04	141	16
	i3-C2	0.34	0.04	134	11
	i3-Si1	0.35	0.04	136	24
	i3-Si2	0.21	0.02	111	20
	i3-Si4	0.25	0.03	153	29
	i3g2-Bulk (i3-Si3)	0.11	0.01	144	11
R6	Bulk	2.34	0.27	125	3

^a D stands for deuterium rich; C for carbon rich; Si for silicon rich. In the case of R5, several images of several areas in the IDP have been acquired, i1 is image 1 and i3 image 3. Two distinct grains in image 3 are given by i3g1 and i3g2.

A6, K1 and E22 have bulk ratios of 287×10^{-6} ($\delta D = 842 \text{‰}$), 294×10^{-6} (887‰) and 943×10^{-6} (5054‰), respectively, whereas R5 and R6 have bulk ratios which fall within the terrestrial range, 134×10^{-6} (-139‰) and 125×10^{-6} (-197‰), respectively. Deuterium excesses are present

at the micrometer scale in K1, E22 and A6 (see Fig. 2 for K1) as first observed by McKeegan et al. (1987) in the IDP Butterfly. Direct comparison of the D, C and Si images do not show obvious correlations. For instance the deuterium richest areas are not necessarily associated with the carbon richest areas (A6, K1) but carbon is always present in deuterium rich areas (Fig. 2).

The ROIscript was thus applied to all the images and isotopic and elemental ratios were calculated for each ROI (see section 2.3.2.). If carbonaceous phases are the carrier of deuterium enrichments (McKeegan et al., 1985; Keller et al., 2000) linear mixing correlations should exist between D/H and C/H ratios. The present IDPs show such relationships indicating mixing of several types of organic matters, having different C/H and D/H ratios, with phyllosilicates having C/H = 0 (Fig. 3). As a whole, (1) high C/H ratios seem to be linked with high D/H ratios and (2) D/H ratios corresponding to C/H ratio close to 0 tend towards terrestrial values ($\sim 150 \times 10^{-6}$).

3.3.1. D/H results in individual IDPs

IDP K1. Repartition of ROIs in the D/H vs. C/H diagram fall in a triangle suggesting that D/H ratios results from the mixing of at least 3 end-members (Fig. 3a). Selective extraction of deuterium rich, carbon rich and silicon rich areas from the images shows that these areas correspond to the triangle end-members : a deuterium rich end-member ($D/H \approx 1500 \times 10^{-6}$, $C/H \approx 1.0$), a carbon rich end-member ($D/H \approx 250 \times 10^{-6}$, $C/H \approx 1.5$) and a silicon rich end-member ($D/H \approx 180 \times 10^{-6}$, $C/H \approx 0.3$) with D/H ratio close to the terrestrial value. Furthermore the deuterium rich areas and the carbon rich area plots along a correlation.

IDP E22. Considering the ROIs, this IDP shows a relative positive correlation between D/H and C/H (Fig. 3b). As for K1, deuterium rich, carbon rich and silicon rich areas were extracted to define the end-members. The first end-member correspond to both deuterium rich (D1, Table 6) and carbon rich areas ($D/H = 1880 \times 10^{-6}$, $C/H \approx 3.0$). The second end-member is silicon rich, with high D/H and C/H ratios ($D/H \approx 400 \times 10^{-6}$, $C/H = 1.0$). The deuterium rich area D2 is responsible for the deviation of some ROIs from the trend. Silicon rich phases present high D/H (up to 550×10^{-6}) and high C/H (up to 1.9) ratios compared to the other IDPs which exhibit a silicon rich phase with $D/H \leq 200 \times 10^{-6}$ and $C/H < 0.5$. But E22 exhibits the highest bulk carbon content and bulk D/H and C/H ratios. Therefore, mixture of pure silicates ($C/H = 0$) with a minor amount of deuterium rich organic matter ($D/H = 1880 \times 10^{-6}$, $C/H \geq 3$) in silicon rich areas seems responsible for the high D/H and C/H ratios in these areas. This sub-micron mixing between silicates and organic matter, not resolved at the scale of the ion probe beam, is often encountered in IDPs (Bradley and Brownlee, 1986) and may reflect the fact that organic matter occurs as mantles around silicate grains (Wopenka, 1988). Note that, although less obvious, this is also the case of the other analyzed IDPs for which the C/H ratio never reaches 0.

IDP A6. ROIs extracted from A6 present a rather simple correlation between D/H and

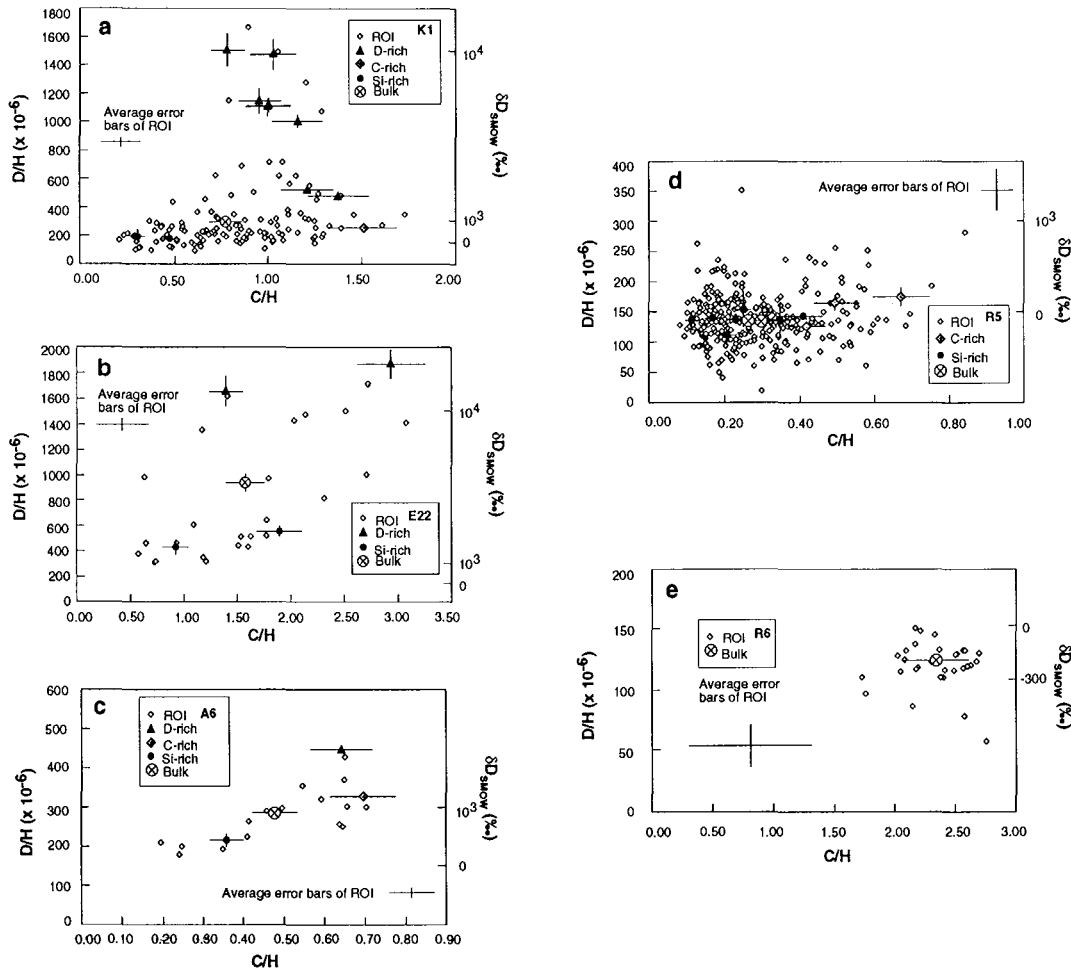


Fig. 3. D/H versus C/H for the 5 analyzed particles. Open diamonds represents areas obtained by the ROIscript processing, deep-grey triangles are deuterium rich areas extracted from the deuterium images, grey diamonds are carbon rich areas extracted from the C images, black circles are silicon rich areas extracted from the Si images and crossed circles give the bulk value for each IDP. a) K1 ; b) E22 ; c) A6 ; d) R5 (in order to lighten the figure images i1 and i3 have not been distinguished) ; e) R6 (only ROI areas and bulk value are shown).

C/H (Fig. 3c). The D/H ratio of the silicon rich end-member (200×10^{-6} with C/H of ~ 0.4) is not far from terrestrial values. The second end-member ($D/H \approx 400 \times 10^{-6}$, $C/H \approx 0.7$) is not well defined due to a slight difference in the D/H ratios between the deuterium rich and carbon rich areas, located immediately near each other, but not exactly similar.

IDP R5. R5 present simple D/H vs. C/H patterns. Silicon rich phases have a constant D/H ratio at terrestrial value with slightly varying C/H ratio between 0.1 and 0.4 (Fig. 3d). Most of the ROIs fall in the silicon rich zone of the graph.

IDP R6. R6 has a chemistry which is far from chondritic. Its D/H ratio of -193‰ falls at the lower limit of the terrestrial range of kerogens (down to -200‰ , Fig. 3e). Furthermore its

homogeneous C/H ratio, (2.3 ± 0.3) indicates that this particle is made from a limited number of carbonaceous species contrary to organic matter from IDPs (Wopenka, 1988; Clemett et al., 1993; Flynn et al., 2000; this work) or from carbonaceous chondrites (e. g. Robert and Newton (1996) and references therein). In addition aluminum oxide grains are well-known contaminants in IDPs collections and probably originate from rocket exhausts (e.g. McKeegan, 1986). Silica is rare in carbonaceous chondrites and has never been observed in IDPs whereas quartz is an abundant component of continental dust (around 10–20 % in desert dust). Therefore the mineral components of R6 (3 Al-O rich grains and one Si-O rich grain) are likely to be of terrestrial origin. Using ion microprobe imaging, terrestrial contaminant particles can thus be distinguished from IDPs. As a consequence, results on R6 will not be taken into account in the following discussion.

3.3.2. Organic end-members

Carbon rich and deuterium rich areas of A6, E22 and K1 allow to define 3 organic end-members (Fig. 4). The trend defined by the deuterium rich phases of the IDP K1 can be interpreted as a mixing line between two different organic end-members labelled OM1 and OM2 on Fig. 4. OM1 has a D/H ratio around 250×10^{-6} and a C/H ratio of 1.5 ± 0.2 while D/H in OM2 is around 1500×10^{-6} with a C/H ratio of 1.0 ± 0.1 . This is the first evidence that two types of deuterium rich organic matter with different deuterium excesses co-exist in the same IDP. In E22 a third type of organic matter appears. This organic matter has a C/H ratio around 3 and a D/H value which reaches 1900×10^{-6} . This phase is labelled OM3 on Fig. 4. Deuterium excesses of the

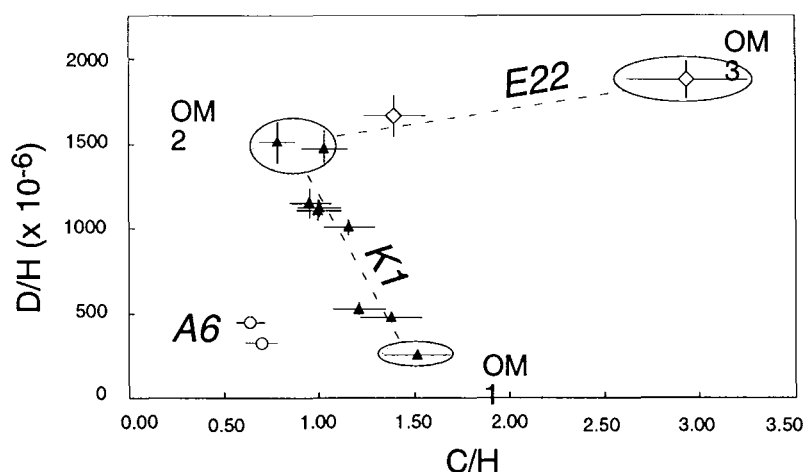


Fig. 4. D/H versus C/H diagram of organic matter (OM) in the three deuterium rich IDPs. Areas reported for each IDP are deuterium rich and carbon rich areas. Symbols stands for IDPs : triangles for K1, circles for A6 and diamonds for E22. Mixing model end-members have been shaded and referred to in the text as OM1, OM2 and OM3.

carbon rich and deuterium rich phases of A6 can also be explained by a mixing between water and at least one of these 3 types of organic matter. The well defined correlation in K1 and the high abundance of carbon in E22 indicates that the contribution of water in the carbon rich areas is probably negligible.

3.3.3. The water end-member

Free water in IDPs, even if present in space, cannot be preserved in the laboratory. However parent body alteration of silicates by water produces phyllosilicates whose hydroxyls keep a memory of the water D/H ratio. This D/H ratio can be obtained from the analysis of silicon rich areas in the ion images. These silicon rich areas represent a common end-member to the present IDPs and corresponds to low C/H and low D/H ratios, except for E22 where an organic signature is evidenced in silicon rich areas (see § 3.3.1), suggesting that E22 silicates may be anhydrous. Although no mineralogical characterization of the silicates has been done, this suggest that the hydrogen rich silicate endmember of K1, A6 and R6 represents phyllosilicates. Since submicron mixing with organic matter is likely in all IDPs, the D/H ratio of phyllosilicates can be obtained by extrapolating the correlations at C/H = 0 and is noted D/H_{water} . Regression lines were calculated using the ROIs for each IDP. K1 regression line is determined from the base of the mixing triangle since most of the ROIs plots in this area suggesting that this trend represents almost the whole IDP. Results are shown in Table 7. E22 yields a low precision intercept : $D/H_{\text{water}} = 161_{-161}^{+187} \times 10^{-6}$. The value for R5 is undistinguishable from that of the bulk sample ($D/H_{\text{water}} = 124 \pm 6 \times 10^{-6}$ compared to $D/H_{\text{bulk}} = 135 \pm 5 \times 10^{-6}$). A6 and K1 have values in good agreement with that of R5 and fall in the chondritic range ($\sim 100 - 155 \times 10^{-6}$). K1, which exhibits D/H ratios in carbonaceous phases up to 1500×10^{-6} , has a water D/H ratio falling also in the chondritic range ($160 \pm 16 \times 10^{-6}$).

Table 7. Parameters of the regression lines in the IDPs

IDP	Slope (D atoms per C atoms)	σ slope	D/H at C/H=0	σ origin
R5	50×10^{-6}	18×10^{-6}	124×10^{-6}	6×10^{-6}
K1 ^a	74×10^{-6}	18×10^{-6}	160×10^{-6}	16×10^{-6}
A6	304×10^{-6}	74×10^{-6}	129×10^{-6}	38×10^{-6}
E22	422×10^{-6}	108×10^{-6}	161×10^{-6}	187×10^{-6}

^a Regression for K1 has not been calculated for the whole IDP but for the main basal trend (see text)

4. DISCUSSION

4.1. Several interstellar organic components in IDPs

The use of C/H ratio to distinguish between several types of organic matter sheds light on the nature of these organic phases. Indeed the C/H and D/H values of OM1 (respectively around 1.5 and 250×10^{-6}) are close to those observed in the macromolecular organic molecules of carbonaceous chondrites (Fig. 5) : C/H = 1.39 in Orgueil and 1.33 in Murchison (Gardinier et al., 2000) with D/H around 350×10^{-6} (e. g. Robert and Epstein, 1982 ; Yang and Epstein, 1983 ; Kerridge, 1983). This implies that OM1 and the chondritic macromolecules have both common structural properties and common history, indicating in turn that this organic matter can be ascribed to the macromolecular organic matter found in carbonaceous chondrites. Furthermore, as in carbonaceous chondrites, this OM1 component is the dominant carbonaceous phase in K1. Small size units of aromatic polymers interconnected by short linear bridges have

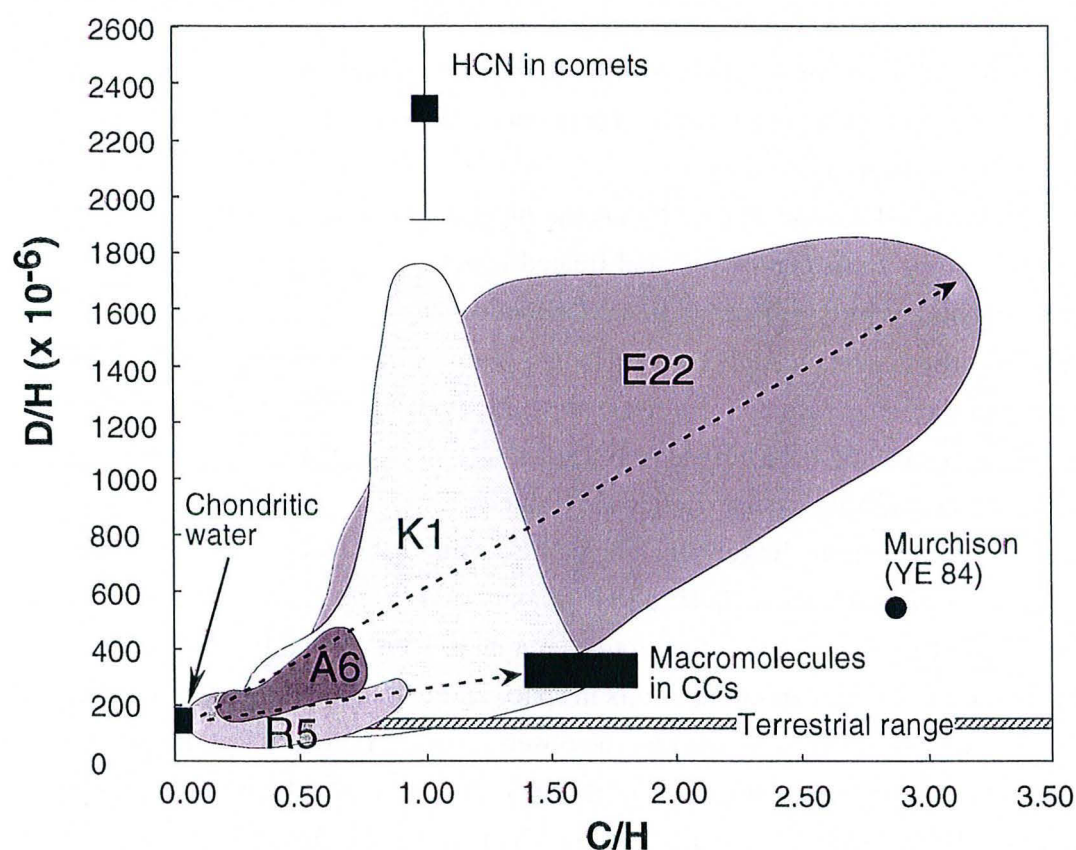


Fig. 5. D/H versus C/H diagram with the domains defined by each IDP. Cometary HCN (in Hale-Bopp ; Meier et al., 1998b), macromolecules from carbonaceous chondrites, refractory molecules from carbonaceous chondrites (Yang and Epstein, 1984), chondritic water (i.e. phyllosilicates in CCs) and terrestrial values are shown for comparison. Each domain seems governed by mixing between water and deuterium rich organic matter.

been shown to be the main moieties of this chondritic macromolecular organic matter (Gardinier et al., 2000).

Since OM2 has a C/H of 1.0 or slightly lower, aliphatic hydrocarbons should dominate this organic component. Aliphatic hydrocarbons have lower C/H ratio than aromatic hydrocarbons since they are dominated by $-\text{CH}_2$ groups i.e. a C/H of 0.5. This ratio can increase up to 1.0 due to heterosubstitution. The lowest C/H of aromatic hydrocarbons is 1.0 (C_6H_6 , benzene) and increases with the number of cycles. Based on the similarity between D/H and C/H in OM2 and in cometary HCN ($1500 \pm 150 \times 10^{-6}$ and 1.0 ± 0.1 compared to $2300 \pm 400 \times 10^{-6}$ and 1.0, Fig. 5), OM2 might be constituted by nitrogen-rich molecules. Since pure HCN is probably not anymore present in the sample because of its volatility at laboratory temperatures, these molecules could be the by-products of HCN polymerization, with a C/H ratio close to 1 (Minard et al., 1998). The wide occurrence in interstellar space of infra-red signatures, around $3.4 \mu\text{m}$, similar to that of the carbonaceous chondrites macromolecules (Ehrenfreund et al., 1991; Pendleton et al., 1994) suggests that highly condensed organic matter such as polymers is an abundant form of carbon in the interstellar medium. Furthermore nitrogen-rich refractory organic particles have been detected in comet Halley (Jessberger et al., 1988). In that case the polymerization process would have occurred by irradiation either during the formation of the refractory crust which is present at the surface of cometary nuclei or in interstellar space prior to incorporation into cometary or meteoritic material.

With a C/H around 3.0, OM3 has the highest C/H ratio observed in the 4 IDPs. Such a value is not far from that of the acid treated residues of carbonaceous chondrites after their dehydrogenation by pyrolysis at 1000°C (Robert and Epstein, 1982) but implies in turn, that OM3, in order to reach such high C/H ratio, could have been heated up to 1000°C . Such a postulated thermal degradation is not compatible with the measured D/H ratio. Indeed, recent models of the evolution of a turbulent protosolar nebula shows that, at 1000°C , the macromolecular organic matter loses its interstellar D/H signature and re-equilibrates isotopically with the protosolar molecular hydrogen reaching values around 10^{-4} (Mousis et al., 2000). This is clearly not the case of OM3 whose D/H ratio is among the highest solar system values and therefore cannot have been pyrolysed in the protosolar nebula. Thus the high C/H and D/H ratios of OM3 indicates that its polymerization occurs in space at low temperature from interstellar molecules. This conclusion is also supported by the observation of Yang and Epstein (1984) who showed that a refractory organic component is present in Murchison with high C/H ratio (2.81) with the highest D/H ratio ever observed in CM and CI chondrites ($\delta\text{D} = 2584 \text{‰}$ i.e. $\text{D}/\text{H} \approx 555 \times 10^{-6}$, Fig. 5)

4.2. Water in IDPs : chondritic or cometary ?

The low D/H ratio of water in IDPs raises several problems which are discussed hereafter. Indeed these values fall in the chondritic domain, but, at least in the IDP K1, this possible

chondritic water is associated to the deuterium rich HCN component OM2. Comet Hale-Bopp is the only known object of the solar system having D/H and C/H ratios ($2300 \pm 400 \times 10^{-6}$ in HCN ; Meier et al., 1998b) similar to those found in K1 and E22. Therefore, the presence of OM2 in these two IDPs could be regarded as an indication for their cometary origin. However, and in contrary to the IDPs, the D/H ratio of water measured in the coma of comets is around twice the terrestrial value ($310 \pm 45 \times 10^{-6}$; Meier et al., 1998a; Bockelée-Morvan et al., 1998; Eberhardt et al., 1995). This apparent contradiction yields one or several of the following hypotheses. (1) Water ice in comets is heterogeneous in D/H ratios. (2) In comets, a difference in D/H ratios exists between water vapor in the coma and water ice in the nucleus. (3) The water D/H ratio in IDPs represents terrestrial contamination. (4) None of the 4 measured IDPs is cometary. These points are discussed successively.

(1) The dust in the region of comet formation can be viewed as a mixture of icy grains having different D/H ratio : interstellar grains with D/H up to $720 \pm 120 \times 10^{-6}$ (i.e. interstellar water in LL3 chondrites, Deloule and Robert, 1995) mixed with chondritic like grains ($D/H \approx 150 \times 10^{-6}$). In such an hypothesis, the cometary water D/H ratio ($310 \pm 45 \times 10^{-6}$) would correspond to a mixture of 70% of ice originated from condensation in the inner solar system and having a chondritic D/H ratio ($D/H \approx 150 \times 10^{-6}$) with 30% of preserved interstellar ice ($D/H \approx 720 \times 10^{-6}$). This hypothesis is supported by the turbulent model of the protosolar nebula (Drouart et al., 1999) which shows that, at the location of comet formation, the water vapor D/H ratio decreases with time via injection of water vapor from the inner regions of the disk. Since, as long as their size does not exceed 1 cm, the grains are coupled with the gas, these results on vapor are valid for icy grains. It is also interesting to note that silicates (mostly olivine) in comets are both amorphous and crystalline (Crovisier et al., 1997; Wooden et al., 1999), which may indicate an interstellar and a protosolar origin, respectively. This suggests a similar mixing systematics for water ices, since interstellar ice is likely to be amorphous (e.g. Bar-Nun et al., 1985) while water condensed at ≈ 150 K in the protosolar nebula should be crystalline. In such an interpretation the water isotopic composition in comets is heterogeneous and somewhat similar to that observed in LL3 chondrites.

(2) It is conceivable that, during its outgassing from the nucleus, cometary water is enriched in deuterium via an isotopic exchange with deuterium rich organic matter. The increase in the water D/H ratio from 150×10^{-6} (measured in IDPs) to 310×10^{-6} (measured in the coma) would require a maximum of 8 % exchange between organic hydrogen (taking a nominal D/H value of 2000×10^{-6}) and water. With 50% water in comets, this implies an exchange with 9 wt. % of organic carbon. Such a carbon concentration is in disagreement with the organic to water ratio measured in the coma (Biver et al., 1997) but compatible with the carbon to water ratio estimated for the grains. Detailed modeling of the transient water circulation in the nucleus either at the perihelia (Benkhoff, 1999) or during accretion (Priainik and Podolak, 1999) indicates that such an isotopic exchange between liquid water and organic matter can indeed take place. Durations for this isotopic exchange can be calculated from equations (1) and (2) reported in § 4.3 and are

of the order of years. However this interpretation requires a fine tuning of several parameters and, in this respect, seems unlikely.

(3) A sample contamination by laboratory vapor water also seems unlikely. The samples were heated under high vacuum in the sample chamber of the ion probe and a presputtering is systematically performed before each analysis (see section 2.2.1.) An isotopic exchange with atmospheric water vapor during the atmospheric entry of IDPs is also unlikely. Indeed, contamination experiments have demonstrated that no isotopic exchange occurs on powdered material from the Orgueil CI chondrite immersed during one month in deuterated liquid water (Engrand et al., 1999b). Furthermore isotopic exchange between water and clay minerals is negligible at room temperature (Savin and Epstein, 1970). Therefore, even the direct contact with liquid water should not affect the D/H ratio of clay minerals in IDPs. However an addition of water to the sample cannot be totally excluded : IDPs exhibit a porous texture and their submicron grain-size could provide enormous reactive specific surfaces for the adsorption of terrestrial water. Therefore, as far as the D/H ratio of water in IDPs is concerned, this crucial issue cannot be considered to be firmly solved. Further contamination simulation experiments with deuterium rich water are needed along with a mineralogical identification of the phyllosilicates.

(4) The possibility that none of these IDPs are cometary is not unrealistic. Indeed, although no lower detection limit has been proposed, phyllosilicates are absent in the IR spectrum of the comet Hale-Bopp (Wooden et al., 2000), indicating in turn that hydrated IDPs may not originate from comets. However this observation implies that the D/H ratio in water is decoupled from that in organic matter. This second point is not supported by observations in meteorites for which CR and LL3 chondrites exhibit the highest D/H ratio, both in water and in organic matter (Deloule and Robert, 1995; Robert and Epstein, 1982; Yang and Epstein, 1983). As for hypothesis 3, the mineralogical observation of phyllosilicates in these 4 IDPs is required for more definitive conclusions.

4.3. From interstellar to cometary and chondritic D/H ratios

The large D/H ratios observed in IDPs organic matter can only be attributed to ion-molecule or gas-grain surface reactions in dense interstellar clouds (e.g. Tielens, 1983; Millar et al., 1989; Brown and Millar, 1989; Messenger, 2000). However these values remain lower by almost one order of magnitude compared to those observed in interstellar molecules from cold molecular clouds (see for instance the compilation of data in Robert et al. 2000). A key to this discrepancy is likely the isotopic exchanges that might have taken place between interstellar H bearing compounds and solar system H₂ or water.

The kinetics of isotopic ²exchange between kerogens and either water or hydrogen can be determined using the results of Lécluse and Robert (1994) and Schimmelmann et al. (1999). The kinetics of isotopic exchange can be described by the following equation :

$$f(t) = \alpha(T) + [f_{t=0} - \alpha(T)] \exp(-P k^-(T) t) \quad (\text{Lécluse et al., 1996}) \quad (1)$$

where $f(t)$ is the deuterium enrichment factor $(D/H) / (D/H)_{t=0}$ at time t with (D/H) the isotopic ratio of the kerogen and $(D/H)_m$ is the isotopic ratio of the medium (H_2 or H_2O). $\alpha(T)$ is the equilibrium constant of the isotopic exchange reaction. P is the pressure expressed in atmospheres (given by the water or hydrogen pressure). $k^-(T)$ is the kinetic rate constant of the reaction in $\text{atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. For an isotopic exchange between CH_4 and H_2 , this constant obeys to an Arrhenius law and has been experimentally determined to be :

$$k^-(T) = 6.1 \times 10^{-25} \exp(-4.38 \times 10^3 / T) \quad (\text{Lécluse and Robert, 1994}) \quad (2)$$

with $k^-(T)$ in cm^3/s , given that $k^-(T) [\text{in cm}^3/\text{s}] = k^-(T) [\text{in atm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}] \times T / (298 \times 2.687 \times 10^{19})$ (Lecluse and Robert, 1994). In experiments where the isotopic exchange rates between kerogen samples and liquid water were measured (Schimmelmann et al., 1999), it is possible to determine $k^-(600 \text{ K})$ by using equation (1) : $9.1 \times 10^{-28} \text{ cm}^3/\text{s}$. This value is in agreement within a factor of two with $k^-(600 \text{ K})$ calculated using equation (2) ($4.3 \times 10^{-28} \text{ cm}^3/\text{s}$). Therefore equation (1) can be used with confidence to simulate an isotopic exchange during the maturation of a kerogen in liquid water.

In a parent body where the isotopic exchange takes place between organic matter and liquid water, pressure and temperature were taken to be respectively 1 atm (i.e. close to water vapor pressure above liquid) and 353 K. The water D/H ratio was taken at the SMOW value (155×10^{-6}). The final organic D/H ratio is taken at the OM3 value (2000×10^{-6} or $\sim 12000 \text{ ‰}$) since it corresponds to the highest D/H measured in several IDPs (Wiley 12000 ‰, Roadrunner 11000 ‰ (Messenger, 2000); and Butterfly $> 9000 \text{ ‰}$ (McKeegan et al., 1987)) and is within the error bars of cometary HCN ($2300 \pm 400 \times 10^{-6}$, Meier et al., 1998b). In that case only 24 months (or 71 years at 273 K) of isotopic exchange are necessary to decrease the D/H ratio of OM3 from the highest D/H ratios observed in interstellar organic molecules ($\sim 1 \times 10^{-1}$ in C_3H_2 , Bell et al., 1988) down to 1.9×10^{-3} i.e. down to the OM3 measured value. The isotopic exchange with liquid water is thus extremely fast and can significantly lowers the interstellar D/H ratios during parent body formation processes. The large range of organic matter D/H ratios in IDPs and chondrites can therefore be produced from interstellar precursors by variable degree of isotopic exchange depending on the internal structures of the parent body reached during the accretion stage.

4.4. Links with parent bodies

New constraints on the cometary or chondritic origin of IDPs might emerge from the slopes of the D/H versus C/H correlations observed for the 4 IDPs (Table 7). In fact these correlations represent a mixing between water and the dominant organic phase whose origin can be specifically ascribed either to cometary or to chondritic.

K1 and R5 have a slope one order of magnitude lower than those of the IDPs E22 and A6. As OM2 (the likely cometary component) is a minor phase in K1, this slope corresponds to a

mixing between water and OM1, whereas it corresponds to a mixing between water and OM3 for E22 and A6. Since OM3 has been ascribed in section 4.1. to interstellar organic polymers, parent bodies that could preserve such a phase are those formed in the external solar system, i. e. comets or extinct comet nuclei. On the other hand the K1 and R5 organic matters are dominated by a component (OM1) whose C/H and D/H ratios are similar to those measured in the chondritic macromolecular organic matter suggesting that the parent bodies of K1 and R5 have similar composition than carbonaceous chondrites. However a contradiction arises from the presence of OM2 in K1 : why an IDP which has major similarities with carbonaceous chondrites, exhibits such a minor cometary phase ? This might suggest a link between carbonaceous chondrites and comets. Another question remains opened : no chondritic counterparts has yet been observed for OM3 : why such a refractory phase was not preserved in the inner regions of the solar system i.e. in carbonaceous chondrites ?

5. CONCLUSIONS

At least 3 different organic components have been identified in the 4 IDPs studied in this work. All of these components carry deuterium excesses. (1) One is similar to the macromolecular organic matter of carbonaceous chondrites, (2) another one is a highly condensed material likely synthesized via interstellar chemistry which has not yet been observed in any extraterrestrial object and (3) the last one may represent an heterosubstituted aliphatic material, such as an HCN polymer, based on the similarities with HCN detected in comet Hale-Bopp. Water is shown to have a chondritic D/H ratio.

An intricate mixing between these different components is observed at the micrometer scale. This mixing between water and the organic components provides a tool to identify the source of individual particles since the cometary and the meteoritic isotopic signatures can be distinguished. Finally, cometary components are found together with meteoritic macromolecular components, which suggests a link between carbonaceous chondrites and comets.

Acknowledgements. Janet Borg and Eric Quirico are gratefully thanked for providing us the samples and ample discussions on IDPs. Etienne Deloule gave helpful advises and comments on D/H measurements and Denis Mangin is thanked for the great care he brought to the machine. This work was supported by the PNP INSU, the PCMI INSU and the CNES Exobiology programs.

REFERENCES

- Aléon J., Chaussidon M., Champenois M. and Mangin D. (2001) Quantitative imaging of stable isotopes by ion microprobe. *Geostand. Newslett.* (in press).
- Bar-Nun A., Hermann G., Laufer D. and Rappaport M.L. (1985) Trapping and release of gases by water ices, and implications for icy bodies. *Icarus* **63**, 317-332.
- Bell M. B., Avery L. W., Matthews H. E., Feldman P. A., Watson J. K. G., Madden S. C. and Irvine W. M. (1988) A study of C HD in cold interstellar clouds. *Astrophys. J.* **326**, 924-930.
- Benkhoff J. (1999) On the flux of ^3H water and minor volatiles from the surface of comet nuclei. *Space Sci. Rev.* **90**, 141-148.
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Colom P., Crovisier J., Davies J. K., Dent W. R. F., Despois D., Gérard E., Lellouch E., Rauer H., Moreno R. and Paubert G. (1997) Evolution of the outgassing of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) from radio observations. *Science* **275**, 1915-1918.
- Bockelée-Morvan D., Gautier D., Lis D. C., Young K., Keene J., Phillips T., Owen T., Crovisier J., Goldsmith P. F., Bergin E. A., Despois D. and Wooten A. (1998) Deuterated water in comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its implications for the origin of comets. *Icarus* **133**, 147-162.
- Bradley J. P. and Brownlee D. E. (1986) Cometary particles : thin sectioning and electron beam analysis. *Science* **231**, 1542-1544.
- Bradley J. P. and Brownlee D. E. (1991) An interplanetary dust particle linked directly to type CM meteorites and an asteroidal origin. *Science* **251**, 549-552.
- Brown P. D. and Millar T. J. (1989) Models of the gas-grain interaction – deuterium chemistry. *Mon. Not. R. astr. Soc.* **237**, 661-671.
- Brownlee D. E. (1985) Cosmic dust: collection and research. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **13**, 147-173.
- Clemett S. J., Maechling C. R., Zare R. N., Swan P. D. and Walker R. M. (1993) Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science* **262**, 721-725.
- Crovisier J., Leech K., Bockelée-Morvan D., Brooke T.Y., Hanner M.S. Altieri B., Keller H.U. and Lellouch E. (1997) The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 Astronomical Units from the Sun. *Science* **275**, 1904-1907.
- Deloule E. and Robert F. (1995) Interstellar water in meteorites ? *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4695-4706.
- Deloule E., France-Lanord C. and Albarède F. (1991) D/H analysis of minerals by ion probe. In *Geochem. Soc. Spec. Pub. 3, Stable Isotope Geochemistry : a tribute to Samuel Epstein* (eds. H. P. Jr Taylor, J. R. O'Neil and I. R. Kaplan). pp. 53-62.
- Drouart A., Dubrulle B., Gautier D. and Robert F. (1999) Structure and transport in the Solar Nebula from constraints on deuterium enrichment and giant planets formation. *Icarus* **140**,

129-155.

- Eberhardt P., Reber M., Krankowsky D. and Hodges R. R. (1995) The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley. *Astron. Astrophys.* **302**, 301-316.
- Ehrenfreund P., Robert F., D'Hendencourt L. and Behar F. (1991) Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at 3.4 μm . *Astron. Astrophys.* **252**, 712-717.
- Engrand C., McKeegan K. D., Leshin L. A., Bradley J. P. and Brownlee D. E. (1999a) ^{16}O -excess in a GEMS-rich IDP. *Lunar Planet. Sci. XXX*. Lunar Planet. Inst., Houston. # 1690 (abstr.).
- Engrand C., Deloule E., Robert F., Maurette M. and Kurat G. (1999b) Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica : an ion microprobe study. *Meteorit. Planet. Sci.* **34**, 773-786.
- Flynn G.J. (1989) Atmospheric entry heating : a criterion to distinguish between asteroidal and cometary sources of interplanetary dust. *Icarus* **77**, 287-310.
- Flynn G. J., Keller L. P., Jacobsen C., Wirick S. and Miller M. A. (2000) Organic carbon in interplanetary dust particles. In *ASP Conf. Series 213, Bioastronomy '99 - A New Era in Bioastronomy*, 191-194.
- Gardinier A., Derenne S., Robert F., Behar F., Largeau C. and Maquet J. (2000) Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : quantitative study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **184**, 9-21.
- Geiss J. and Reeves H. (1981) Deuterium in the solar system. *Astron. Astrophys.* **93**, 189-199.
- Jessberger E. K., Christoforidis A. and Kissel J. (1988) Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature* **332**, 691-695.
- Keller L. P., Messenger S., Flynn G. J., Jacobsen C., Wirick S. (2000) Chemical and petrographic studies of molecular cloud materials preserved in interplanetary dust. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, A86-A87.
- Keller L. P., Thomas K. L. and McKay D. S. (1992) An interplanetary dust particle with links to CI chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1409-1412.
- Kerridge J. F. (1983) Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen : evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **64**, 186-200.
- Lécluse C. and Robert F. (1994) Hydrogen isotope exchange reaction rates : Origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2927-2939.
- Lécluse C., Robert F., Gautier D. and Guiraud M. (1996) Deuterium enrichment in giant planets. *Planet Space Sci.* **44**, 1579-1592.
- McKeegan K. D. (1986) Hydrogen and magnesium isotopic abundances in aluminum-rich stratospheric dust particles. *Lunar Planet. Sci. XVII*. Lunar Planet. Inst., Houston. 539-540
- McKeegan K. D. (1987) Oxygen isotopes in refractory stratospheric dust particles: proof of extraterrestrial origin. *Science* **237**, 1468-1471.
- McKeegan K. D., Walker R. M. and Zinner E. (1985) Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1971-1987.

- McKeegan K. D., Swan P., Walker R. M., Wopenka B. and Zinner E. (1987) Hydrogen isotopic variations in interplanetary dust particles. *Lunar Planet. Sci. XVIII*. Lunar Planet. Inst., Houston. 627-628.
- Meier R., Owen T. C., Matthews, H. E., Jewitt D. C., Bockelée-Morvan D., Biver N., Crovisier J. and Gautier D. (1998a) A determination of the $\text{HDO}/\text{H}_2\text{O}$ ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science* **279**, 842-844.
- Meier R., Owen T. C., Jewitt D. C., Matthews H. E., Senay M., Biver N., Bockelée-Morvan D., Crovisier J. and Gautier D. (1998b) Deuterium in Comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Detection of DCN. *Science* **279**, 1707-1710.
- Messenger S. (1998) Oxygen isotopic imaging of interplanetary dust. *Meteorit. Planet. Sci.*, **33**, A106-A107.
- Messenger S. (2000) Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature* **404**, 968-971.
- Messenger S. R. and Walker R. M. (1997) Evidence for molecular cloud material in meteorites and interplanetary dust. In *AIP Conf. Proc.* **402**, *Astrophysical implications of the laboratory study of presolar materials* (eds T. J. Bernatowicz and E. Zinner). pp. 545-564.
- Millar T. J., Bennett A., Herbst E. (1989) Deuterium fractionation in dense interstellar cloud. *Astrophys. J.* **340**, 906-920.
- Minard R. D., Hatcher P. G., Gourley R. C. and Matthews C. N. (1998) Structural investigations of hydrogen cyanide polymers : new insights using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Origins Life Evol. Biosphere* **28**, 461-473.
- Mousis O., Gautier D., Bockelée-Morvan D., Robert F., Dubrulle B. and Drouart A. (2000) Constraints on the formation of comets from D/H ratios measured in H_2O and HCN. *Icarus* **148**, 513-525.
- Nier A. O. and Schlutter D. J. (1992) Extraction of helium from individual interplanetary dust particles by step-heating. *Meteoritics* **27**, 166-173.
- Nittler L. R. and Messenger S. R. (1998) Hydrogen and nitrogen isotopic imaging of interplanetary dust. *Lunar Planet. Sci. XXIX*. Lunar Planet. Inst., Houston, # 1380 (abstr.).
- Pendleton Y. J., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. and Sellgren K. (1994) Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *Astrophys. J.* **437**, 683-696.
- Prialnik D. and Podolak M. (1999) Changes in the structure of comet nuclei due to radioactive heating. *Space Sci. Rev.* **90**, 169-178.
- Robert F. and Epstein S. (1982) The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 81-95.
- Robert F. and Newton J. (1996) Carbonaceous species in extraterrestrial environments. *Condens. Matter News* **5**, 8-27.
- Robert F., Gautier D. and Dubrulle B. (2000) The solar system D/H ratios : observations and theories. *Space Sci. Rev.* **92**, 201-224.

- Sandford S. A. (1986) Solar flare track densities in interplanetary dust particles: the determination of an asteroidal versus cometary source of the zodiacal dust cloud. *Icarus* **68**, 377-394.
- Savin S. M. and Epstein S. M. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 25-42.
- Schimmelmann A., Lewan M. D. and Wintsch R. P. (1999) D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS and III. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3751-3766.
- Shimizu N., Semet M. P. and Allègre C. J. (1978) Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1321-1334.
- Stadermann F. J. (1990) Messung von Isotopen- und Elementhäufigkeiten in einzelnen Interplanetaren Staubteilchen mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie. Ph.D. thesis, Univ. Heidelberg, Germany.
- Stadermann F. J., Walker R. M. and Zinner E. (1989) Ion microprobe measurements of nitrogen and carbon isotopic variations in individual IDPs. *Meteoritics* **24**, A327
- Thomas K. L., Keller L. P., Blanford G. E. and McKay D. S. (1994) Quantitative analyses of carbon in anhydrous and hydrated interplanetary dust particles. In *AIP Conf. Proc.* **310**, *Analysis of Interplanetary Dust* (eds M.E. Zolensky et al.). pp. 165-172.
- Tielens A. G. G. M. (1983) Surface chemistry of deuterated molecules. *Astron. Astrophys.* **119**, 177-184
- Tomeoka K. and Buseck P. R. (1985) Hydrated interplanetary dust particle linked with carbonaceous chondrites ? *Nature* **314**, 338-340.
- Wopenka B. (1988) Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **88**, 221-231.
- Wooden D. H., Harker D. E., Woodward C. E., Butner H. M., Koike C., Witteborn F. C. and McMurtry C. W. (1999) Silicate mineralogy of the dust in the inner coma of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) pre- and post-perihelion. *Astrophys. J.* **517**, 1034-1058.
- Wooden D. H., Butner H. M., Harker D. E. and Woodward C. E. (2000) Mg-rich silicate crystals in comet Hale-Bopp : ISM relics or solar nebula condensates ? *Icarus* **143**, 126-137.
- Yang J. and Epstein S. (1983) Interstellar organic matter in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2199-2216.
- Yang J. and Epstein S. (1984) Relic interstellar grains in Murchison meteorite. *Nature* **311**, 544-547.
- Zinner E. (1998) Stellar nucleosynthesis and the isotopic composition of presolar grains from primitive meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **26**, 147-188.
- Zinner E., McKeegan K. D. and Walker R. M. (1983) Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust. *Nature* **305**, 119-121

4. CONCLUSIONS

4.1. IDPs et nébuleuse protosolaire

A la lueur de nos résultats, il semble que la matière organique des IDPs puisse être utilisée comme un traceur des processus de formation de la nébuleuse protosolaire de même que l'eau des météorites. Le modèle de nébuleuse turbulente de Drouart et al. (1999) permet d'expliquer la systématique de D/H dans l'eau des météorites et des comètes. Il faudrait maintenant pouvoir prendre en compte la matière organique des IDPs qui, du fait des grandes gammes de variations de D/H, devrait apporter des informations supplémentaires sur l'évolution de la nébuleuse protosolaire. Une première approche dans ce sens a incorporé le HCN cométaire à ce modèle pour contraindre le modèle de nébuleuse turbulente (Mousis, 2000). Ce type de modèle permet d'expliquer la coexistence au sein du même objet de phases ayant subi un échange isotopique ou une altération dans les régions internes du système solaire avec des phases qui seraient restées dans les régions externes de la nébuleuse et auraient mieux préservé des signatures interstellaires. Une implication directe de ces observations est que les corps parents des IDPs possédant à la fois des composants cométaires et météoritiques se sont formés dans la nébuleuse protosolaire il y a 4.5 Ga. La préservation des D/H très élevés de phases comme OM2 indique une altération minimale du corps parent de ces IDPs après sa formation.

4.2. Interprétation des D/H mesurés dans les IDPs

Les résultats obtenus ici permettent également de ré-interpréter les D/H mesurés dans les IDPs. La figure 3.12 montre quatre histogrammes compilant les données de D/H de la littérature dans des fragments d'IDPs, de chondrites carbonées, de micrométéorites antarctiques et de chondrites LL3. Il est frappant de constater la similitude entre l'histogramme des IDPs et celui des chondrites carbonées. L'hétérogénéité isotopique de la matière organique et la différence observée avec l'eau des phyllosilicates dans les IDPs permet de supposer que les D/H observés dans les IDPs suivent une systématique identique aux chondrites carbonées : l'histogramme de D/H représente un mélange entre plusieurs pôles. Un pôle à 80×10^{-6} correspondrait à l'eau des phyllosilicates en équilibre avec l'hydrogène nébulaire, le fort pic autour des valeurs terrestres vers 150×10^{-6} peut être attribué à la présence d'eau interstellaire ne s'étant pas complètement rééquilibrée avec l'hydrogène nébulaire, un pôle entre 300 et 350×10^{-6} correspond au kérogène des chondrites carbonées et les D/H très élevés correspondraient alors aux polymères de type cométaires ou interstellaires présents seulement dans un petit nombre d'IDPs. Il reste maintenant à vérifier cette systématique par des études similaires appliquées à un grand nombre d'IDPs, cela permettra peut-être de mettre d'autres polymères organiques en évidence et pourquoi pas d'observer une composante hydratée de D/H $\gg 300 \times 10^{-6}$ correspondant à l'eau interstellaire mise en évidence dans les chondrites LL3 (Deloule et Robert, 1995). Dans l'histogramme des

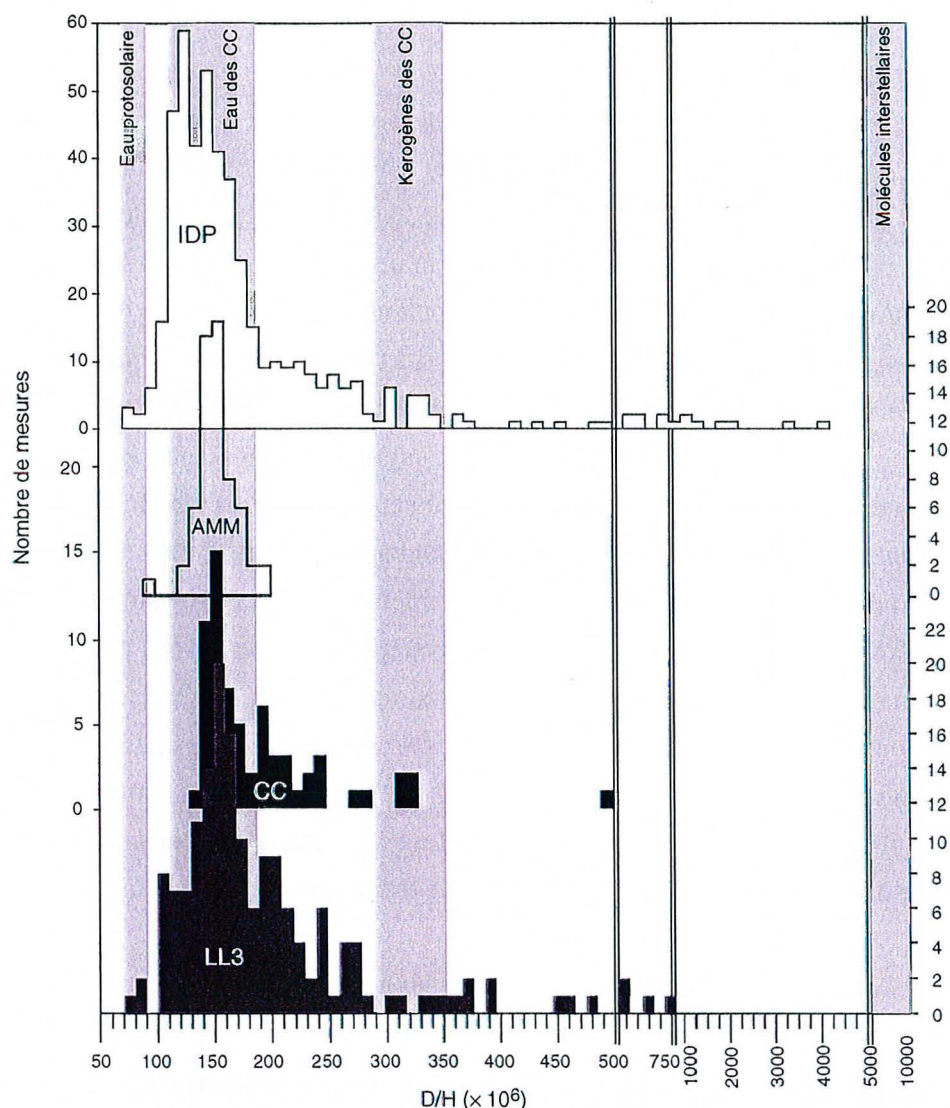


Figure 3.12 Histogrammes de D/H dans les IDPs, les chondrites carbonées (CC), les micrométéorites antarctiques (AMM) et les chondrites de type LL3 (IDPs : Zinner et al 1983, McKeegan et al. 1985, McKeegan 1987, Stadermann 1990, Messenger et Walker 1997, Messenger 2000, CCs et LL3s : Deloule et Robert 1995, Deloule et al. 1998, AMMs : Engrand et al. 1999). Ces histogrammes traduisent le mélange ou l'échange isotopique entre de l'eau à l'équilibre avec l'hydrogène protosolaire et des molécules organiques interstellaires. La bimodalité du spectre des chondrites carbonées traduit la présence d'eau et de matière organique ayant été partiellement rééquilibrées. L'histogramme des IDPs est identique à un histogramme des chondrites carbonées dont les pôles auraient été mieux préservés. Par contre le pôle riche en deutérium est absent de l'histogramme des AMM. Les chondrites de type LL3 ont également une meilleure préservation des pôles mais la bimodalité de la distribution n'est pas clairement apparente.

D/H histograms in IDPs, carbonaceous chondrites (CC), Antarctic micrometeorites (AMM) and LL3 chondrites. These histograms result from mixing processes and isotopic exchange between water in equilibrium with the protosolar H₂ and interstellar organic molecules. The spectrum of the carbonaceous chondrites is bimodal due to the presence of water and organic matter both partially reequilibrated. The IDP histogram is identical to a carbonaceous chondrites histogram whose endmembers would have been better preserved. The deuterium rich endmember is absent from the AMM distribution. LL3 chondrites also show a good preservation of interstellar molecules but the bimodality of the distribution is not clearly apparent.

micrométéorites la composante enrichie en D est totalement absente. Comme certaines IDPs, les micrométéorites sont minéralogiquement très voisines des chondrites carbonées de type CM et CI mais montrent des degrés de chauffe lors de la rentrée atmosphérique plus importants du fait de leur taille. L'absence du composant organique enrichi en D de type kérogène chondritique suggère un phénomène secondaire postérieur à l'entrée atmosphérique, perte du composant ou échange isotopique rapide avec l'hydrogène terrestre lors de leur chauffage atmosphérique.

4.3. Vers une détermination des corps parents des IDPs

R5 est une IDP compacte, large, riche en eau (C/H global bas) dont le rapport D/H des phyllosilicates est autour de 150×10^{-6} et dont le rapport D/H de la matière organique est intermédiaire entre le rapport D/H de l'eau et le rapport D/H du pôle OM1 défini plus haut. Bien que la minéralogie de R5 n'ait pas été étudiée, cette IDP présente de nombreuses similarités morphologiques avec les IDP de type LLS et isotopiques avec les chondrites carbonées. La présence abondante de phyllosilicates à l'échelle submicrométrique permettrait d'expliquer la valeur intermédiaire de la matière organique. La confirmation de la présence de phyllosilicates par des observations minéralogiques impliquerait alors que R5 dérive d'un corps parent identique ou voisin de celui des chondrites carbonées, et soit donc d'origine astéroïdale.

E22 au contraire est une IDP probablement anhydre puisque ses zones silicatées présentent des rapports C/H et D/H typique de la matière organique. Par ailleurs c'est l'IDP la plus riche en carbone et en deuterium. Il semble donc logique de supposer que cette IDP soit identique aux IDP fragiles de type «cluster» décrites par Keller et al. (2000a, 2000b). La minéralogie de telles particules présente des similitudes marquées avec celle des comètes déduite des observations infrarouges (Wooden et al., 2000), ce qui semble suggérer une origine cométaire.

Comme décrit au paragraphe 3, les IDP constituées d'un mélange entre des phases organiques comme celles de E22 et l'eau et possédant de ce fait une pente élevée dans le diagramme D/H vs C/H pourraient représenter des particules cométaires alors que les IDPs dominées par de la matière organique type kérogène chondritique et présentant une pente faible dans le diagramme D/H vs C/H comme R5 semblent plutôt avoir une origine astéroïdale. Ainsi, A6 présentant la même pente que E22 pourrait également être cométaire mais avoir subi une altération ou une contamination aqueuse, la présence de phyllosilicates ayant déjà été reportée dans des IDP nominaleme nt anhydres (Rietmeijer, 1991). Il faut noter ici que la similitude morphologique et la similitude des spectres EDS de A6 et E22 va dans ce sens.

Cependant l'existence d'IDP comme K1 qui présentent à la fois des phases organiques présentes dans R5 et dans E22 implique qu'une telle distinction est insuffisante pour attribuer un corps parent de façon univoque à une IDP sur la base des rapports isotopiques de l'hydrogène de la matière organique.

4.4. Un nouveau regard sur la matière organique météoritique et interstellaire

Cette étude a permis de mettre en évidence 3 types de polymères différents co-existant deux à deux dans les mêmes IDPs. L'un de ces polymères est identique à la matière organique macromoléculaire des chondrites carbonées qui, on l'a vu au paragraphe 2, est composée de petits groupements aromatiques de 2 ou 3 cycles liés entre eux par des chaînes aliphatiques courtes, extrêmement ramifiées. Ce polymère/kérogène présente un grand nombre de similitudes structurales et isotopiques avec les molécules solubles des météorites, ce qui suggère un lien génétique entre ces différents matériaux (voir Tableau 3.2). La présence, également attestée par Flynn et al. (2000), de kérogène chondritique dans les IDPs a des implications fondamentales. Si les molécules solubles observées dans les météorites dérivent bien de ce type de polymère cela signifie qu'elles doivent aussi être présentes dans les IDPs. Or certaines de ces molécules ont un intérêt biologique, on l'a vu au §2.2.3. Par ailleurs (1) les micrométéorites représentent l'apport majeur de matière extra-terrestre à la Terre primitive (~40000 tonnes par ans, Love et Brownlee, 1993), (2) le bombardement tardif de la Terre primitive semble être dominé par du matériel astéroïdal de type chondrite carbonée (Dauphas et al., 2000) donc présentant ce polymère et (3) il existe probablement un anneau de poussières astéroïdales orbitant autour du soleil vers 1 UA (Dermott et al., 1994). Les micrométéorites (AMM + IDP) d'origine astéroïdale sont donc potentiellement des vecteurs majeurs de molécules organiques prébiotiques. Il est donc crucial pour la recherche sur les origines de la vie d'étudier le lien entre les IDPs et les micrométéorites, la présence de kérogène chondritique dans les micrométéorites et enfin le lien entre kérogène et molécules solubles telles que les acides aminés et les bases azotées.

Par ailleurs, il a été proposé que des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) soient les phases porteuses d'excès interstellaires de deuterium (Allamandola et al., 1989; Clemett et al., 1993; Sandford, 1996; Clemett et al., 1999). Cependant il n'existe pas de relation simple entre la présence de ces PAH dans les IDP et les rapports D/H élevés (Clemett et al., 1999), les spectres de masse complexes attribués aux PAH étant systématiquement associés à des rapports D/H élevés mais pas l'inverse. La gamme de C/H couverte par ces PAH va de 1.2 (naphtalène) à 2.0 (coronène), le benzène n'étant pas stable dans les conditions du milieu interstellaire. Il semblerait donc logique d'attendre des rapports D/H élevés associés à des rapports C/H compris entre 1.2 et 2.0. Les observations réalisées dans cette thèse sont en désaccord avec cette hypothèse puisqu'elle montrent des D/H très élevés pour des C/H de molécules organiques très substituées plutôt aliphatiques telles que des polymères d'HCN (C/H ~0.8) ou au contraire des D/H élevés associés à des C/H très élevés (3.0). Cependant la nature de cette dernière phase restant inconnue, il est possible qu'il s'agisse de polymères à très fort degré d'aromaticité. Dans ce cas les molécules observées par Clemett et al. (1993, 1999) avec un C/H de 2 pourraient être des fragments de ce type de polymère ce qui expliquerait pourquoi elles sont observées dans des IDP riches en deutérium. Ceci permet aussi d'expliquer simplement pourquoi la réciproque n'est pas vraie. Les rapports D/H élevés n'ont en effet pas de raison d'être nécessairement asso-

ciés à des «PAH» puisque toutes les molécules interstellaires préservées dans le système solaire doivent logiquement porter des excès de deutérium, qu'elles soient à dominante aliphatique ou aromatique.

Il semble donc naturel de chercher dès à présent les relations pouvant exister entre les différents polymères observés dans les IDPs et d'étendre la recherche de ces polymères à d'autres objets du système solaire afin de déterminer s'il existe une systématique permettant de décrire l'évolution de la matière organique dans le système solaire et dans le milieu interstellaire. Une telle étude présente des implications fondamentales pour la répartition de la matière organique dans l'univers et pour l'origine de la vie sur Terre.

4.5. Questions ouvertes et perspectives

4.5.1. *Hétérogénéité isotopique des comètes ?*

L'hétérogénéité isotopique observée dans les objets les plus primitifs du système solaire observés en laboratoire (IDPs et chondrites LL3), le lien entre certaines IDPs et les comètes ainsi que les modèles de nébuleuse protosolaire turbulente permettent de poser légitimement la question de l'hétérogénéité isotopique des comètes. A la température des glaces cométaires (100-150K, e.g. Mumma et al., 1993), les cinétiques d'échange isotopique sont très lentes, ce qui implique que si des glaces de cristallinité et de composition isotopique différentes sont initialement présentes dans les comètes, elles doivent avoir préservé leur composition isotopique initiale depuis leur formation.

4.5.2. *Comètes et chondrites carbonées, des parents éloignés ?*

Cette hétérogénéité indiquée par l'observation de phases cométaires et chondritiques au sein de la même IDP pose une autre question : existe-t-il une continuité entre les matériaux peu modifiés dans la nébuleuse protosolaire que constituent les comètes et un pôle plus modifié dans la nébuleuse qui serait constitué des chondrites carbonées ? Les IDPs pourraient alors représenter un échantillonnage continu d'un pôle à l'autre. Dans ce cas, à quel corps parent les IDP intermédiaires pourraient elles être attribuées ?

5. ANNEXES

ANNEXE 3A

DÉTERMINATION DES CINÉTIQUES D'ÉCHANGE ISOTOPIQUE EAU - KÉROGÈNE DANS LES CONDITIONS DU SYSTÈME SOLAIRE

1. Adéquation théorie - expérience.

La théorie de la cinétique d'échange isotopique de l'hydrogène est décrite à partir d'expérience $H_2O - CH_4$ et $H_2O - H_2$ dans Lécuse et Robert (1994). Plus récemment Schimmelmann et al. (1999) ont réalisés d'expérience d'échange isotopique kérogène - eau marquée afin de déterminer l'influence de la composition isotopique de l'eau sur le kérogène lors de la pyrolyse.

Dans un premier temps les constantes cinétiques ont été déterminées (1) à partir des équations de Lécuse et Robert (1994) et (2) à partir des données de Schimmelmann et al. (1999) afin de confronter les prédictions théoriques et les observations.

La cinétique d'échange isotopique obéit à la loi suivante (cas d'un échange H_2 - kérogène):

$$\frac{\partial(D/H)_{Ker}}{\partial t} = [H_2]k^-(T) \left(\alpha(T) \left(\frac{D}{H} \right)_{H_2} - \left(\frac{D}{H} \right)_{Ker} \right)$$

soit

$$f(t) = \alpha(T) + [f_{t=0} - \alpha(T)] \exp(-P_{H_2}k^-(T)t)$$

avec $f(t) = (D/H)_{ker} / (D/H)_{H_2}$ à t donné et $k^-(T)$ étant la constante cinétique de la réaction d'échange isotopique $KerH + HD \rightleftharpoons KerD + H_2$ qui dépend de la température.

données Schimmelmann et al. 1999 échange avec H_2O enrichie en D (+1260 ‰)

t (s)	0	43200	129600	259200	518400
$\delta D_{kerogen}$	-140	470	580	620	720
$D/H_{kerogen} (R_{ker})$	1.33E-04	2.28E-04	2.45E-04	2.51E-04	2.67E-04
δD_{water}	1260	1180	1170	1155	1150
$D/H_{water} (R_{wat})$	3.50E-04	3.38E-04	3.36E-04	3.34E-04	3.33E-04

paramètres cinétiques et thermodynamiques déduits des données

R_{ker}/R_{wat}	0.381	0.674	0.728	0.752	0.800
$e(-kt)$	1.001	0.300	0.172	0.115	0.000
k_{liq}	#DIV/0!	2.7872E-05	1.36014E-05	8.33824E-06	#NOMBRE!
k_{vap}	#DIV/0!	0.035	0.017	0.010	#NOMBRE!

Données de Schimmelmann recalculées en prenant une valeur intermédiaire de $k = 1.5 \times 10^{-5}$

$e(-k_{\text{theor}})$	1.000	0.523	0.143	0.020	0.000
$F_{\text{theorique}} (R_{\text{ker}}/R_{\text{wat}})$	0.381	0.581	0.740	0.791	0.800
$D/H_{\text{kerogentheorique}}$	1.33E-04	1.96E-04	2.49E-04	2.64E-04	2.67E-04
$\delta D_{\text{kerogentheorique}}$	-139	266	606	706	720

Si l'on suppose que l'équilibre thermodynamique est atteint au bout de 140 heures (plateau des courbes de Schimmelmann et al. (1999) alors $R_{\text{ker}}/R_{\text{wat}}$ final = α le fractionnement à l'équilibre, et $\alpha = 0.8$ (en gras dans le tableau).

La figure 3A.1 montre l'adéquation des données de Schimmelmann et al. (1999) avec celles que l'on peut recalculer théoriquement, pour les différentes eau utilisées. Il faut noter que la meilleure adéquation est obtenue avec des paramètres cinétiques (k) identiques pour les 4 eaux mais avec des constantes d'équilibre différentes (α) ce qui montre que le modèle utilisé ici

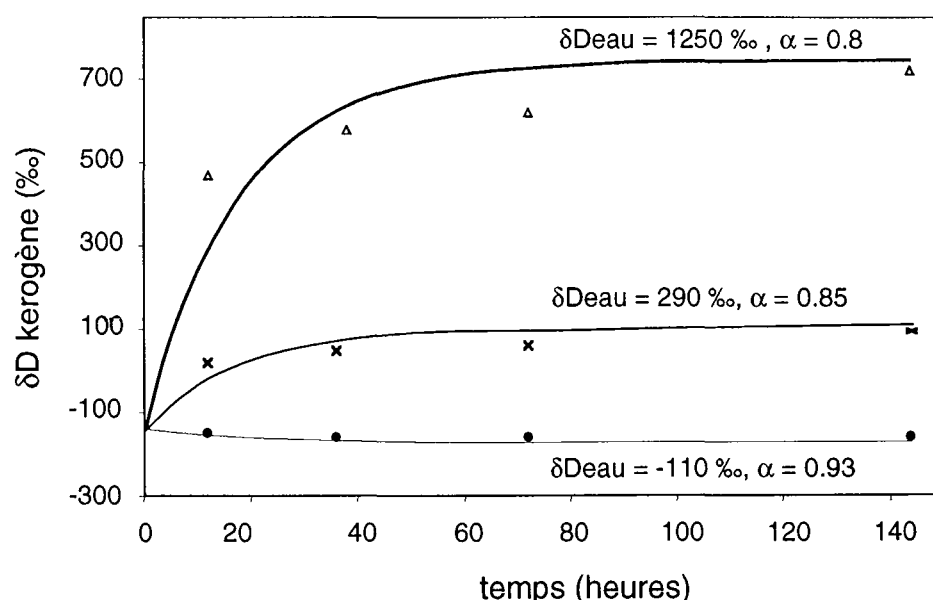


Figure 3A.1 Echange isotopique kérogène-eau lors d'une pyrolyse aqueuse à 603 K. Triangles, croix et points : données de Schimmelmann et al., 1999. Les courbes sont calculées à partir des équations de cinétiques d'échange. voir texte.

Isotopic exchange between water and kerogen during aqueous pyrolysis at 603 K. Triangles, crosses and dots are data from Schimmelmann et al., 1999. The curves are calculated using kinetic exchange equations. see text.

ne reproduit qu'imparfaitement les processus naturels.

On tire donc les paramètres cinétiques et thermodynamiques suivants des données de Schimmelmann et al. (1999) :

alpha	0.8
F ₀	0.381
k _{liq}	1.50E-05
k _{vap} (1/atm.sec)	1.20E-08
k _{vap} (cm ³ /sec)	9.07E-28

En utilisant les résultats de Lécluse et Robert (1994), et en supposant que H₂ et H₂O ont une cinétique voisine vis à vis de la matière organique (à concentration en atomes de H égale), les paramètres cinétiques calculés dans les conditions de Schimmelmann et al. (1999) sont :

à 603K	
k H ₂ -CH ₃ D	4.2732E-28

à partir de $k(T)_{H_2-CH_3D} = 6.1 \times 10^{-25} \exp(-4.38 \times 10^3 / T)$ (Lécluse et Robert, 1994)

La bonne adéquation entre les constantes cinétiques en gras montre que l'équation de Lécluse et Robert (1994) peut être utilisée avec les paramètres déduits des données de Schimmelmann et al. (1999) pour étudier l'échange isotopique eau-kérogène et H₂-kérogène à d'autres température et d'autres pressions dans les conditions de la nébuleuse protosolaire.

2. Application à la nébuleuse protosolaire

(1) Echange OM3 (polymère interstellaire du paragraphe 3) - H₂ dans les conditions d'une nébuleuse protosolaire non turbulente (conditions Drouart et al., 1999), le fractionnement à l'équilibre est le fractionnement H₂-CH₄ (Richet et al., 1977). Le calcul est fait en supposant la valeur de OM3 fixée à la valeur mesurée à la fin de la nébuleuse protosolaire et en remontant le temps sur 50 Ma.

La pression d'H₂ est si faible qu'en 50 Ma le rapport isotopique de OM3 ne diminue que de 23 % par échange isotopique.

15 AU
D/H H2 2.50E-05
k vap cm3/s 4.12079E-28
k vap 1/atm.s 5.50E-09
T (K) 600
P dynes/cm2 3.00E-02
alpha Richet 3.68

SOLAR NEBULA

D/H ker	F	t (10 ⁵ ans)	deltaD (‰)
2.00E-03	80.00	0	11903
2.00E-03	80.04	1	11910
2.00E-03	80.08	2	11916
2.00E-03	80.12	3	11922
2.00E-03	80.16	4	11929
2.00E-03	80.20	5	11935
2.01E-03	80.24	6	11941
2.01E-03	80.27	7	11948
2.01E-03	80.31	8	11954
2.01E-03	80.35	9	11960
2.01E-03	80.39	10	11967
2.02E-03	80.79	20	12030
2.03E-03	81.18	30	12094
2.04E-03	81.58	40	12159
2.05E-03	81.98	50	12223
2.06E-03	82.39	60	12288
2.07E-03	82.79	70	12354
2.08E-03	83.20	80	12419
2.09E-03	83.61	90	12485
2.101E-03	84.02	100	12552
2.206E-03	88.25	200	13234
2.318E-03	92.71	300	13953
2.435E-03	97.40	400	14709
2.558E-03	102.33	500	15505

(2) Calcul identique au précédent en se plaçant dans les conditions d'une nébuleuse turbulente (Drouart et al. 1999).

Dans une nébuleuse turbulente la rééquilibration en pression et température est beaucoup plus rapide, de ce fait l'échange isotopique H₂-kérogène est négligeable (9 ‰ en notation delta

en 100 Ma).

La validité de ce calcul est limitée car la variation des conditions P et T au cours du temps dans la nébuleuse n'est pas prise en compte. Un calcul similaire avec un modèle qui tient compte cette variation a été réalisé pour HCN cométaire ($D/H = 2.4 \times 10^{-3}$) par Mousis et al. (2000). Les conclusions sont identiques : l'échange isotopique H_2 -matière organique est négligeable dans la nébuleuse protosolaire.

3 AU
D/H H_2 2.50E-05
k vap cm³/s 2.7838E-31
k vap 1/atm.s 7.43E-12
T (K) 300
P dynes/cm² 3.00E-02
alpha Richet 3.68

TURBULENT SOLAR NEBULA

D/H ker	F	t (10 ⁶ ans)	deltaD (‰)
2.00E-03	8.00E+01	0	11903
2.00E-03	80.00	1	11903
2.00E-03	80.00	2	11903
2.00E-03	80.00	3	11903
2.00E-03	80.00	4	11904
2.00E-03	80.00	5	11904
2.00E-03	80.00	6	11904
2.00E-03	80.00	7	11904
2.00E-03	80.00	8	11904
2.00E-03	80.00	9	11904
2.00E-03	80.01	10	11904
2.00E-03	80.01	20	11905
2.00E-03	80.02	30	11906
2.00E-03	80.02	40	11907
2.00E-03	80.03	50	11907
2.00E-03	80.03	60	11908
2.00E-03	80.04	70	11909
2.00E-03	80.04	80	11910
2.00E-03	80.05	90	11911
2.001E-03	80.05	100	11912

3. Application aux comètes

Un calcul similaire a été effectué pour simuler l'échange isotopique eau - kérogène qu'il pourrait y avoir dans une comète en supposant la présence d'eau liquide dans une comète. Les différentes températures envisagées vont du seuil de sublimation de la glace (~180 K) à la température de l'hydrothermalisme dans les corps parents des météorites (~80 °C soit 350 K). Les conditions sont résumées dans le tableau ci dessous.

D/H H ₂ O	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04	3.00E-04
T (K)	180	190	200	225	250	260	275	300	350
k vap cm ³ /s	1.65E-35	5.94E-35	1.88E-34	2.14E-33	1.50E-32	2.95E-32	7.38E-32	2.78E-31	2.24E-30
k vap l/atm.s	5.28E-16	1.90E-15	6.02E-15	6.86E-14	4.81E-13	9.43E-13	2.36E-12	8.92E-12	7.18E-11
k liq l/atm.s	6.58E-13	2.37E-12	7.50E-12	8.55E-11	5.99E-10	1.17E-09	2.94E-09	1.11E-08	8.94E-08
P (atm)	1	1	1	1	1	1	1	1	1
alpha (S,1999)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

Les résultats sont reportés dans la figure 3A.2. Il apparaît de cette estimation que (1) aux températures probables des noyaux des comètes (< à << 180 K) l'échange isotopique eau -

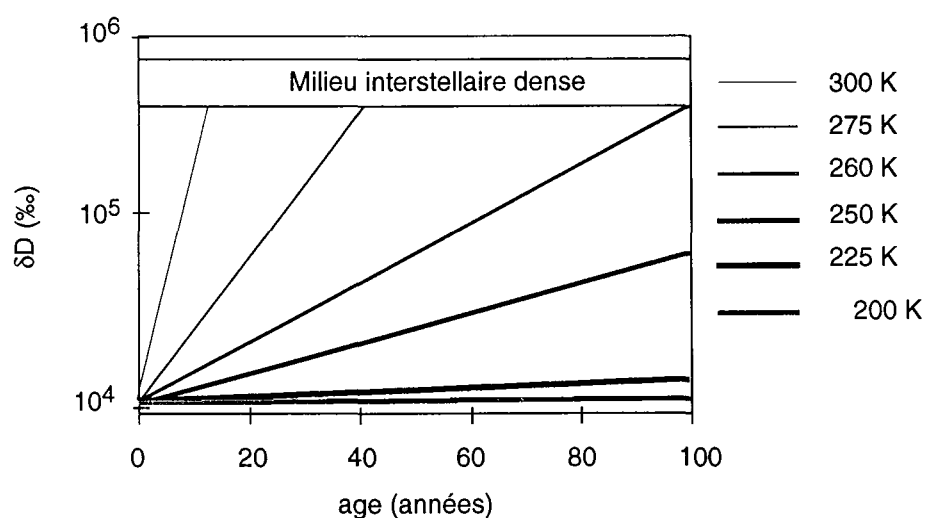


Figure 3A.2 Echange isotopique kérogène-eau aux températures possibles de la surface des comètes lors de leur passage dans le système solaire interne. L'échange isotopique n'est jamais assez rapide pour permettre la décroissance des valeurs du milieu interstellaire à la valeur de OM3.

Isotopic exchange between water and kerogen at temperatures that might be reached at the surface of comets during their passage in the inner solar system. The isotopic exchange is never fast enough to allow to interstellar values to decrease down to the value of OM3.

kérogène est gelé et (2) aux températures que la surface des comètes pourrait atteindre lors de leur passage à la périhélie (300 K e.g. Crovisier et Encrenaz, 2000) l'échange isotopique n'est

pas suffisamment rapide pour pouvoir passer des D/H mesurés dans les nuages moléculaires froids au D/H de OM3. Par ailleurs il est probable que la cinétique d'échange glace - kérogène soit tellement lente qu'on puisse la considérer comme nulle et la présence d'eau liquide sur les comètes reste à démontrer. Tous ces arguments suggèrent qu'un échange isotopique au sein même d'une comète ne permet pas d'expliquer la diminution de D/H d'un facteur 10 à 50 entre les molécules mesurées dans les nuages moléculaires froids et OM3.

Dans ce premier calcul on a supposé que l'eau était un milieu infini qui tamponnait le rapport D/H de la matière organique, le raisonnement inverse montre qu'à 300 K, 28 mois sont suffisants pour faire passer le D/H de l'eau cométaire de 150×10^{-6} à la valeur mesurée 300×10^{-6} en présence de matière organique de type OM3.

4. Applications aux chondrites carbonées

Enfin un dernier cas de figure a été envisagé: celui de l'échange eau - matière organique lors de «l'hydrothermalisme» sur les corps parents des chondrites carbonées. Dans ce cas 3 situations différentes ont été étudiées : (i) l'échange isotopique menant à un rapport D/H de type OM3 (2×10^{-3}) à 273 K, (ii) l'échange isotopique conduisant à un rapport D/H de type kérogènes des chondrites carbonées (3.5×10^{-4}) à 273 K, (iii) puis à 350 K.

(i) Altération aqueuse dans un corps parent de type CC, produit final OM3.

D/H H₂O 1.55E-04
T (K) 273
k vap cm³/s 6.57E-32
k vap l/atm.s 1.49E-12
k liq l/atm.s 1.86E-09
P (atm) 1
alpha (S, 1999) 0.8

D/H ker	F	t (ans)	deltaD (‰)
2.00E-03	1.29E+01	0	11903
2.11E-03	13.60	1	12602
2.22E-03	14.34	2	13341
2.34E-03	15.12	3	14122
2.47E-03	15.95	4	14949
2.61E-03	16.82	5	15823
2.75E-03	17.75	6	16748
2.90E-03	18.73	7	17726
3.06E-03	19.76	8	18761
3.23E-03	20.86	9	19855
3.41E-03	22.01	10	21013
5.89E-03	37.98	20	36978
1.02E-02	65.96	30	64960
1.78E-02	115.00	40	114002
3.11E-02	200.96	50	199955
5.45E-02	351.60	60	350600
9.54E-02	615.63	70	614627
1.01E-01	651.11	71	650113

(ii) Altération aqueuse dans un corps parent de type CC, produit final kérogène (OM1)

D/H H₂O 1.55E-04
T (K) 273
k vap cm³/s 6.57E-32
k vap l/atm.s 1.49E-12
k liq l/atm.s 1.86E-09
P (atm) 1
alpha (S, 1999) 0.8

D/H ker	F	t (ans)	deltaD (‰)
3.50E-04	2.26E+00	0	1258
3.63E-04	2.34	1	1342
3.77E-04	2.43	2	1431
3.91E-04	2.53	3	1525
4.07E-04	2.62	4	1625
4.23E-04	2.73	5	1730
4.40E-04	2.84	6	1842
4.59E-04	2.96	7	1960
4.78E-04	3.08	8	2084
4.98E-04	3.22	9	2216

5.20E-04	3.36	10	2355
8.18E-04	5.28	20	4279
1.34E-03	8.65	30	7650
2.26E-03	14.56	40	13558
3.86E-03	24.91	50	23913
6.67E-03	43.06	60	42061
1.16E-02	74.87	70	73868
2.02E-02	130.61	80	129614
3.54E-02	228.32	90	227318
6.19E-02	399.56	100	398557
6.55E-02	422.57	101	421572
6.93E-02	446.91	102	445915
7.33E-02	472.66	103	471663
7.75E-02	499.90	104	498897
8.19E-02	528.70	105	527703
8.67E-02	559.17	106	558172
9.17E-02	591.40	107	590400
9.70E-02	625.49	108	624487
1.03E-01	661.54	109	660542

(i) et (ii) montre qu'à partir des D/H les plus hauts mesurés dans les nuages moléculaires froids (10^{-1}) il faut 71 ans d'altération aqueuse à 273 K pour atteindre 2×10^{-3} et 109 ans pour atteindre 3.5×10^{-4}

(iii) Altération aqueuse à 350 K dans un corps parent de type CC, produit final kérogène (OM1).

D/H H ₂ O	1.55E-04
T (K)	350
k vap cm ³ /s	2.24E-30
k vap l/atm.s	5.08E-11
k liq l/atm.s	6.33E-08
P (atm)	1
alpha (S, 1999)	0.8

D/H ker	F	t (ans)	deltaD (‰)
3.50E-04	2.26E+00	0	1258
7.95E-04	5.13	1	4129
2.12E-03	13.65	2	12652
6.04E-03	38.95	3	37955
1.77E-02	114.08	4	113077
5.23E-02	337.10	5	336104
1.55E-01	999.24	6	998243

A 350 K, l'échange isotopique est extrêmement rapide et en 6 ans de circulations hydrothermales les plus hauts rapports D/H de la matière organique interstellaire sont effacés par échange isotopique avec l'eau du système solaire.

ANNEXE 3B

CORRÉLATION D/H VS ABONDANCE D'AZOTE DANS LES POLYMÈRES OM1-OM2-OM3

Les mesures de C/CN représentées dans la figure 3B ont été réalisées au cours d'une session différente de celles des mesures D/H au cours de laquelle il est apparu une contamination en eau dans la chambre de l'échantillon. L'azote étant un élément très sensible à la contamination, ces mesures sont donc à prendre avec précaution. Il est cependant peu probable qu'une corrélation telle que celle de la figure 3B soit l'effet du hasard et la concentration en azote dans OM2 est probablement très supérieure à l'azote de contamination ce qui rend les conclusions encore valides. Néanmoins tant que ces mesures n'auront pas été reproduites (et calibrées avec précision) dans des conditions irréprochables, il faut les considérer avec précaution.

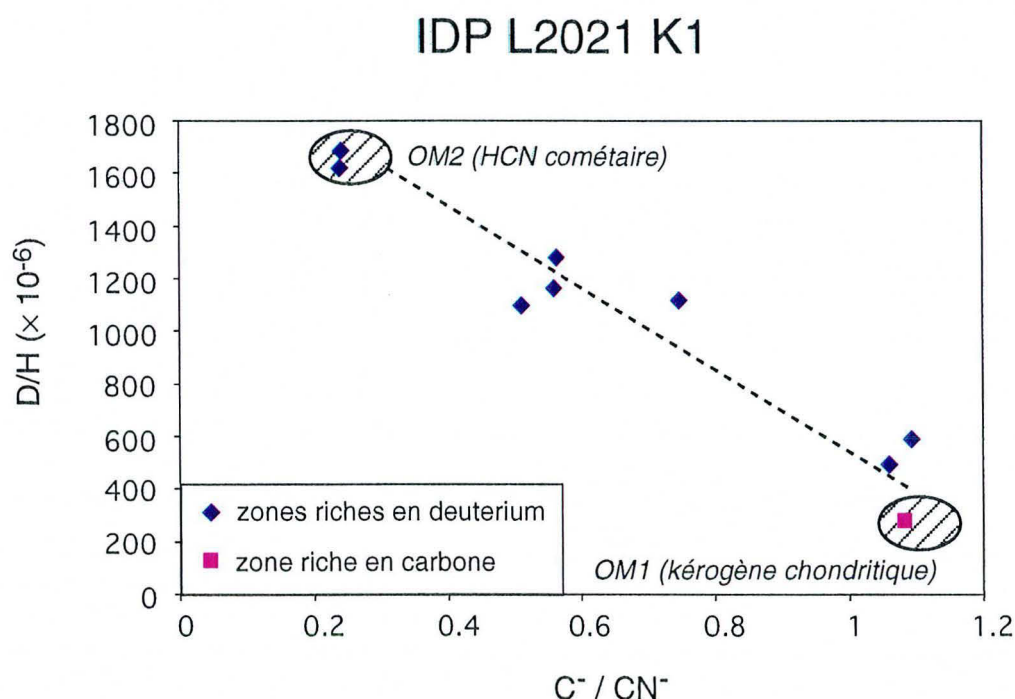


Figure 3B Concentrations d'azote dans la matière organique deutérée de l'IDP K1. L'anticorrélation D/H - C/CN traduit le mélange OM1-OM2, le pôle le plus riche en azote étant OM2. Cette observation renforce l'interprétation fondée sur D/H et C/H que OM2 est un polymère d'HCN.

Nitrogen concentrations in deuterated organic matter in the IDP K1. The anticorrelation D/H versus C/CN represents the mixing between OM1 and OM2, OM2 being the nitrogen rich endmember. This reinforces the interpretation (based on the D/H and C/H ratios) that OM2 is an HCN polymer.

ANNEXE 3C

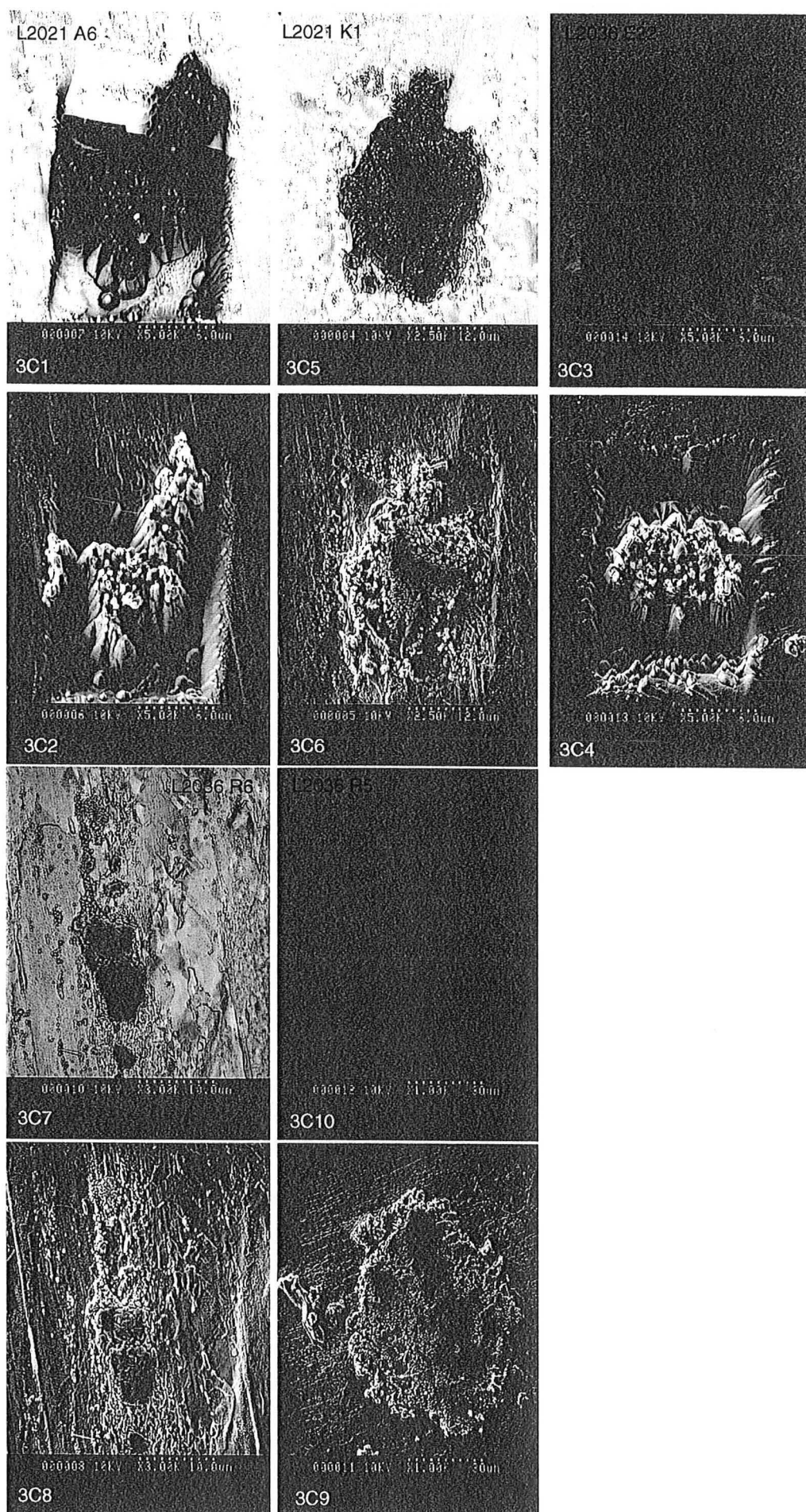
IMAGES SIMS ET MEB DES IDP ANALYSÉES DANS CETTE ÉTUDE

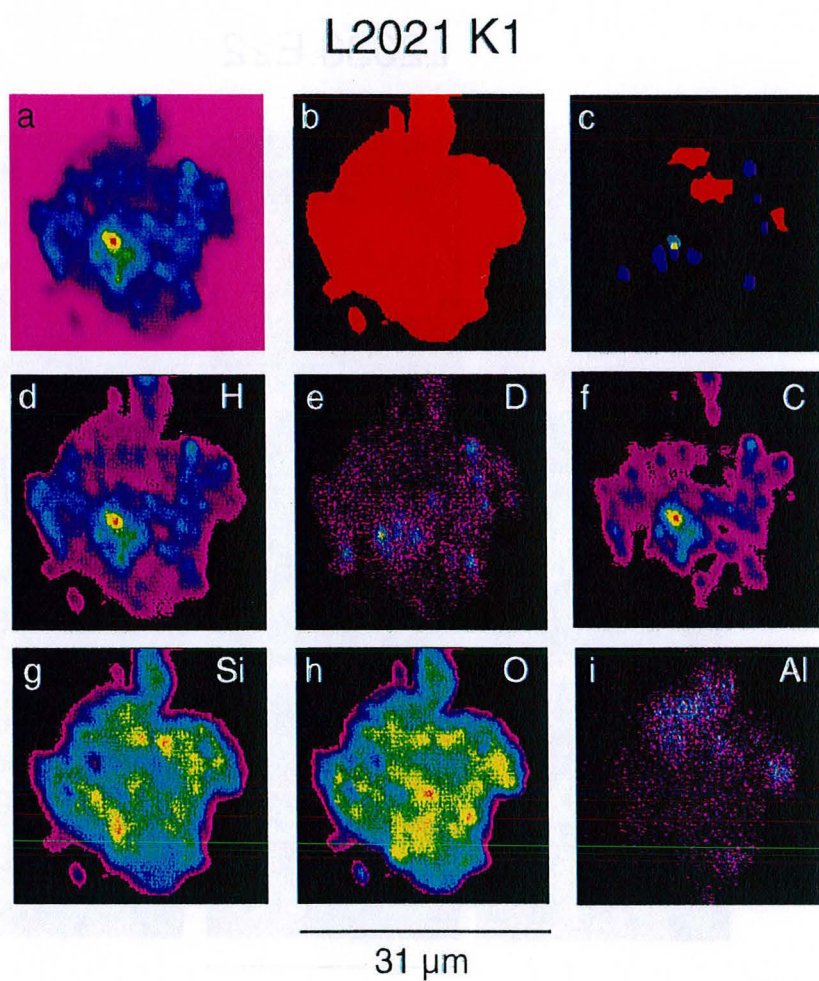
Images MEB : 3C1, 3, 5, 7 et 10 images en électrons rétrodiffusés;
3C2, 4, 6 et 9 images en électrons secondaires

Images SIMS : pour chaque IDP, sont données :

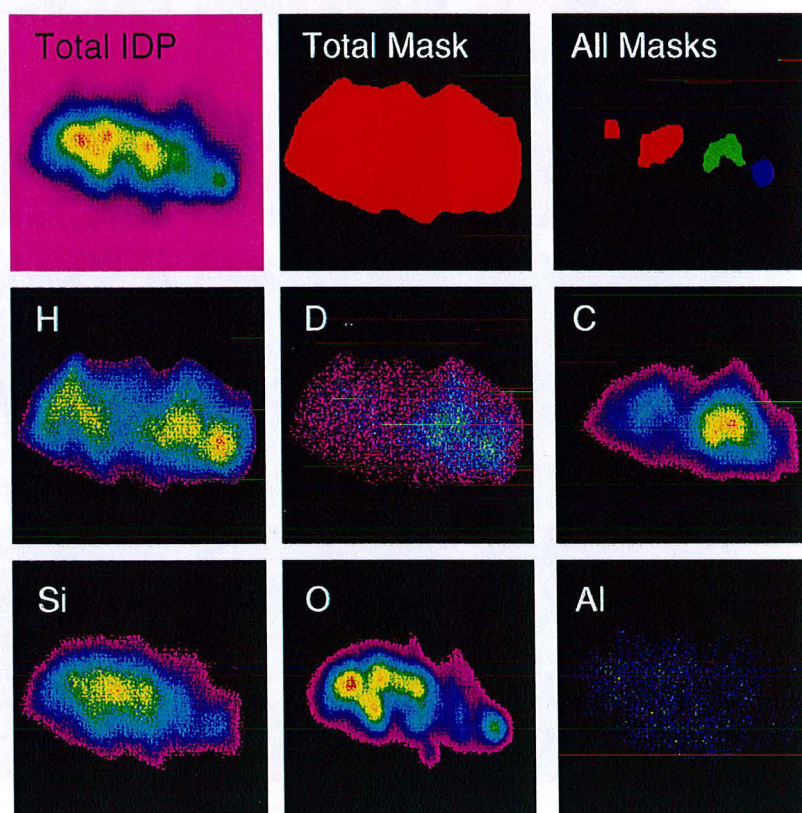
- l'image composite totale (C+H+Si+O normalisées)
- le masque de l'IDP totale
- le masque des zones riches en Si, C et D
- les images ioniques de H, D, C, Si, O et Al

A cause de sa taille l'IDP R5 a été divisée en plusieurs zones pour avoir des conditions de mesures identiques aux autres IDPs, les zones 1 et 3 sont données ici. la zone 2 n'est pas montrée car il est apparu au dépouillement des données que le champ magnétique n'avait pas été bien centré sur le deutérium, rendant ainsi les données isotopiques inexploitable.



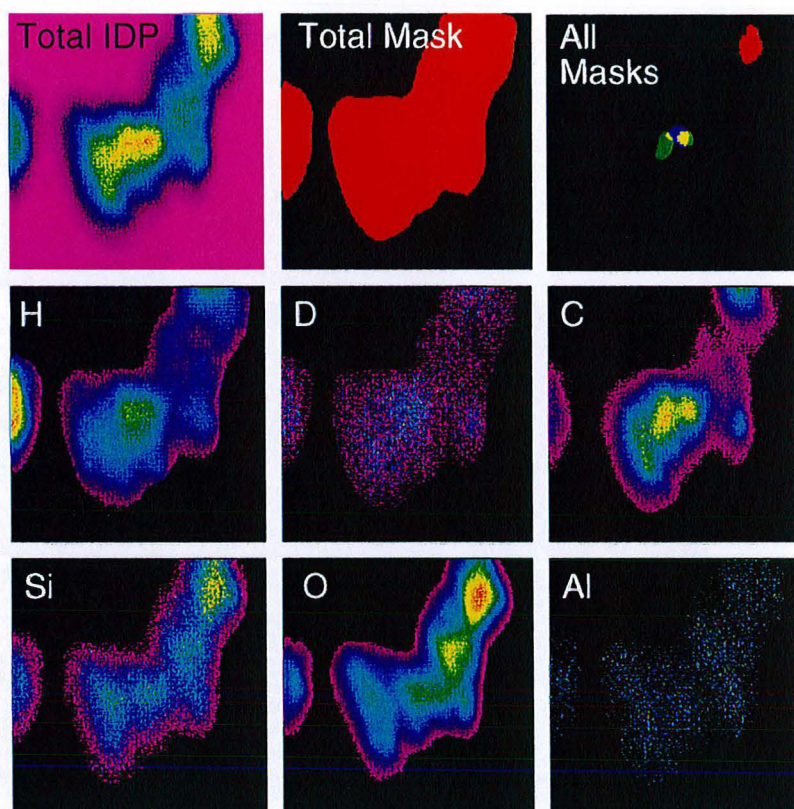


L2036 E22



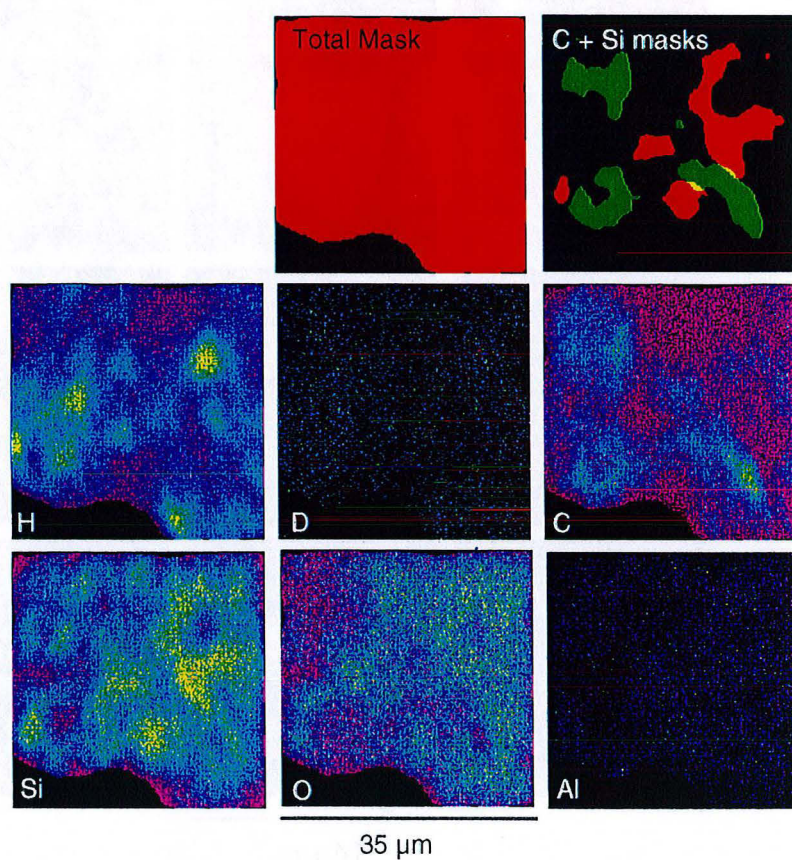
14 μm

L2021 A6

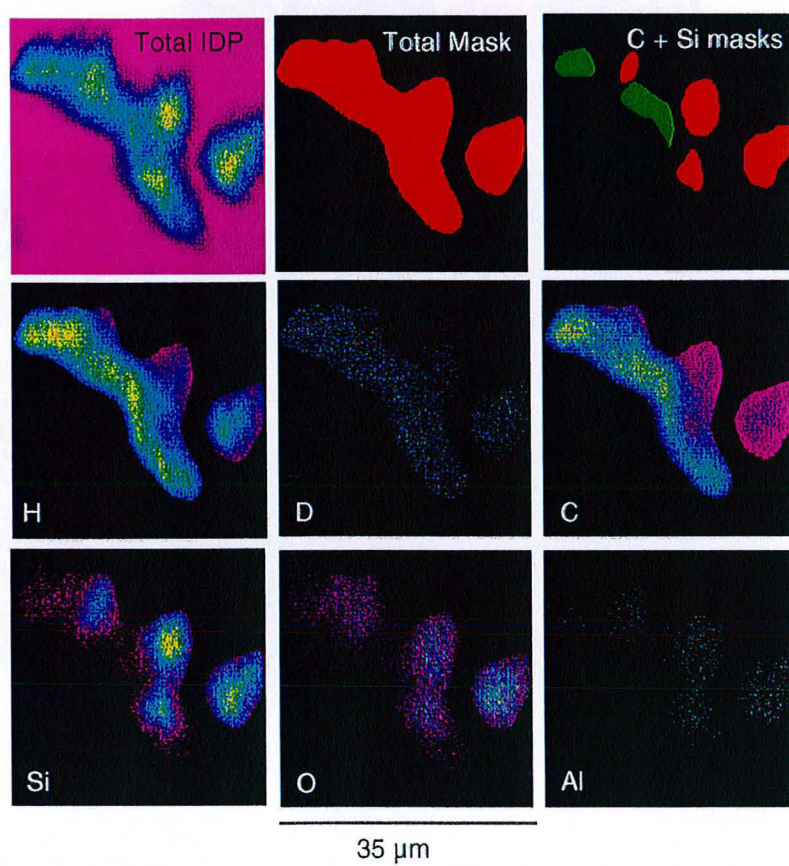


14 μm

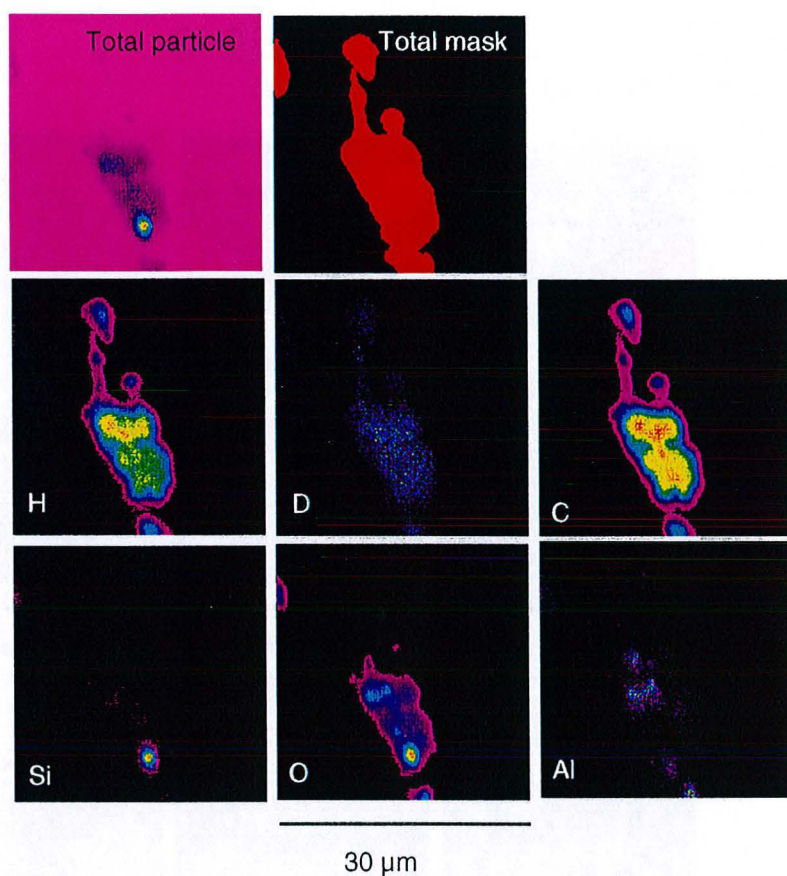
L2036 R5 i1



L2036 R5 i3



L2036 R6



CONCLUSIONS GÉNÉRALES

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les conclusions de chacune des différentes thématiques de cette thèse ayant été décrites à la fin de chaque chapitre, cette conclusion générale s'appliquera plutôt, après un rappel des principaux résultats, à souligner quels sont les domaines de recherches pour lesquels l'analyse des micro-échantillons telle qu'elle a été développée dans cette thèse ouvrent de nouvelles perspectives et quelles sont ces perspectives.

Au cours de cette thèse, il a été montré que l'injection des poussières désertiques se fait à partir de sources ponctuelles différenciables par la distribution des $\delta^{18}\text{O}$ des grains de quartz de la fraction $< 10\ \mu\text{m}$. En effet cette distribution traduit la présence des roches de la région ayant contribué à l'aérosol. Ainsi la distribution des isotopes de l'oxygène dans les microquartz des régions potentiellement sources de poussières dans le Sahara est différente d'une région à l'autre par suite des différences de contexte géologique. Cette empreinte caractéristique des régions sources est utilisée comme traceur de provenance dans les poussières. De cette façon un échantillon de poussières sahariennes prélevé aux îles du Cap Vert a pu être rattaché à la région Aïr-Ténéré.

Le second résultat important obtenu dans cette thèse est l'attribution des D/H très élevés des poussières interplanétaires (IDP) à des polymères organiques. Ces D/H sont hérités de la chimie du milieu interstellaire et traduisent la présence d'au moins 3 polymères organiques interstellaires de C/H différents au sein d'une même IDP. Deux de ces différents polymères sont rattachés d'une part aux kérogènes des chondrites carbonées et d'autre part à l'HCN des comètes. Le troisième polymère n'a pas d'équivalent identifié dans le système solaire, c'est le polymère le plus condensé et le plus riche en deutérium des 3. La présence de ces polymères dans les IDP peut être utilisée pour rattacher les IDP aux astéroïdes ou aux comètes, cependant l'association de kérogène chondritique et d'HCN cométaire au sein d'une même IDP pose le problème des relations entre ces différents objets du système solaire.

L'analyse isotopique ponctuelle de micro-échantillons, développée ici pour atteindre les objectifs précités est une technique qui a un fort potentiel dans le développement de nouvelles thématiques scientifiques.

Il a été montré au cours de ces travaux que les potentialités d'imagerie et de micro-analyse des sondes ioniques sont un outil précieux pour la détermination in-situ des rapports des isotopes stables des principaux éléments légers dans des échantillons micrométriques. Seule la mesure des rapports isotopiques de l'hydrogène et de l'oxygène a été développée avec une précision suffisante pour révéler des variations naturelles, mais les résultats de cette thèse sont transposables à d'autres éléments légers majeurs tels que le carbone ou le soufre. Des développements techniques futurs comme le développement de l'imagerie en multicollection et l'optimisation de la transmission dans la machine permettront sans doute de réaliser des mesures plus précises encore et d'étendre le champ d'application de cette méthode, de façon à rendre possible sur des microparticules de nombreuses études nécessitant actuellement une plus grande quantité de matière.

Dans le domaine atmosphérique, cette étude a montré qu'il est possible de déterminer ponctuellement la source géologique des poussières d'une tempête donnée. D'une façon similaire l'étude d'une série temporelle d'échantillons de poussières minérales devrait permettre de quantifier l'activité des différentes sources régionales de poussières et les variations de cette activité en fonction du temps. Le potentiel de ce type d'étude est de connaître avec précision le fonctionnement des systèmes atmosphériques et leur variation au cours du temps. La combinaison de cette information de source avec les données de flux de poussières pourrait alors être exploitée dans les modèles climatiques de façon à déterminer l'impact atmosphérique et climatique de chaque système de transport de poussières et la variation de cet impact au cours du temps. Etant donné qu'il existe maintenant un consensus pour dire que des modifications anthropiques du climat devraient se traduire par une amplification des effets régionaux, il est fondamental de connaître avec précision le fonctionnement de systèmes ayant un impact régional aussi important que les poussières désertiques.

Par ailleurs l'utilisation de traceurs isotopiques permet de s'affranchir des observations météorologiques et de remonter dans le passé. La mesure des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, Rb/Sr, Sm/Nd permettant de déterminer la fraction éolienne d'un sédiment, l'utilisation des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des grains individuels qui composent ces sédiments doit permettre de déterminer précisément les sources de ces sédiments. L'obtention de ce type d'information à partir d'un nombre limité de grains offre la possibilité d'avoir un échantillonnage très fin dans des sédiments n'ayant pas nécessairement un fort taux d'accumulation et de retracer les paléocirculations atmosphériques avec une bonne résolution temporelle dans un grand nombre d'environnements.

La cartographie isotopique et élémentaire des poussières interplanétaires devrait maintenant être combinée à d'autres techniques afin d'arriver à une détermination minéralogique et

chimique qui permette de classer mieux ces poussières et de les rattacher à leurs corps parents et à leur région de production dans le système solaire. Comme certaines poussières interplanétaires sont très similaires à certaines météorites et que d'autres n'ont aucun équivalent connu, il est légitime de déterminer avec précision les liens entre les poussières interplanétaires et les autres échantillonnages de matière extraterrestre que sont les météorites. Ce type d'information est essentiel pour la compréhension de la dynamique des poussières du nuage zodiacal. L'apport de nombreux composés à la surface de la Terre est aussi conditionnée par les résultats découlant de ce type d'étude.

A l'heure où l'on parle de retour d'échantillons cométaires (missions Stardust et Rosetta) et éventuellement martiens, il est nécessaire de disposer d'un outil qui permet de tirer le maximum d'informations possibles du minimum d'échantillons. Il a été montré dans cette thèse que 30 grains de quartz inférieurs à 10 μm (soit quelques dizaines à quelques centaines de picogrammes d'échantillon) suffisent pour déterminer la source des poussières éoliennes. La possibilité de mesurer les rapports des isotopes stables dans un échantillon de quelques dizaines ou centaines de poussières détritiques martiennes pourrait permettre de tirer des conclusions à la fois sur les processus de formation des roches sources de ces grains et sur les processus de surface (érosion, climat etc.) auxquels la planète Mars aurait été soumise au cours de son histoire.

De la même façon l'imagerie isotopique quantitative de simplement quelques grains cométaires afin de déterminer la nature des constituants interstellaires et les relations qui les lient au sein des noyaux cométaires, devrait apporter beaucoup d'informations sur la nature et la formation des comètes. Comme les comètes sont les témoins les plus primordiaux du système solaire leur étude nous fournirait en retour des données essentielles pour la compréhension de la formation du système solaire.

Afin de préparer au mieux le retour de tels échantillons, rares et précieux, il est nécessaire d'affûter au mieux cet outil de mesure sur les échantillons terrestres disponibles, en dehors de toutes les considérations scientifiques intrinsèques déjà abordées plus haut. De ce fait les poussières désertiques constituent un bon analogue des poussières martiennes et la compréhension des processus qui gouvernent leur production et leur transport est indispensable à l'étude des échantillons martiens. De la même façon, l'étude détaillée des poussières interplanétaires est indispensable à la préparation de l'étude des échantillons cométaires puisqu'il est probable qu'une partie au moins de ces échantillons soit d'origine cométaire.

Enfin, comme il l'a été montré dans la dernière partie de cette étude, l'imagerie isotopique est en particulier un outil précieux pour étudier la préservation de matière organique interstellaire dans les objets du système solaire. Déterminer l'origine, la structure et l'évolution de telles molécules organiques est primordial pour évaluer l'impact de la distribution de la matière organique dans l'univers et la formation des molécules prébiotiques qui ont peut-être contribué à l'apparition de la vie sur Terre.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Adams F., Van Espen P. et Maenhaut W. (1983) Aerosol composition at Chacaltaya, Bolivia, as determined by size-fractionated sampling. *Atmos. Environ.* **17**, 1521-1536.
- Aléon J., Chaussidon M., Champenois M. et Mangin D. (2001a) Ion microprobe quantitative imaging of stable isotopes. *Geostand. Newslett.* (soumis)
- Aléon J., Engrand C., Robert F. et Chaussidon M. (2001b) Clues to the origin of interplanetary dust particles from the isotopic study of their hydrogen-bearing phases. *Geochim. Cosmochim. Acta* (soumis)
- Aléon J., Chaussidon M., Marty B., Champenois M. and Mangin D. (2001c) Determination of oxygen isotopic ratios in tropospheric aerosols by quantitative isotopic imaging. In *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII*, (eds. Benninghoven A., Bertrand P., Migeon H-N. et Werner H.W.), Elsevier, 1011-1014. (sous presse).
- Alexander C. M. O'D., Maurette M., Swan P. et Walker R. M. (1992) Studies of Antarctic micrometeorites. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIII*, 7-8.
- Allamandola L. J., Sandford S. A. et Wopenka B. (1987) Interstellar polycyclic aromatic hydrocarbons and carbon in interplanetary dust particles and meteorites. *Science* **237**, 56-59.
- Alpert P., Kaufman Y. J., Shay-El Y., Tanre D., da Silva A., Schubert S. et Joseph J. H. (1998) Quantification of dust-forced heating of the lower troposphere. *Nature* **395**, 367-370.
- Alpher R. A., Bethe H. et Gamov G. (1948) The origin of the chemical elements. *Phys. Rev.* **73**, 803-804.
- Amman M., Kalberer M., Jost D. T., Tobler L., Rössler E., Piguet D., Gäggeler H. W. et Baltensperger U. (1998) Heterogeneous production of nitrous acid on soot in polluted air masses. *Nature* **395**, 157-160.
- Anders E. et Grevesse N. (1989) Abundances of the elements: meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 197-214.
- Anders E., Hayatsu R. et Studier M. (1973) Organic compounds in meteorites. *Science* **182**, 781-790
- Andersen C. A. et Hinthorne J. R. (1972) U, Th, Pb and REE abundances and $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of individual minerals in returned lunar material by ion microprobe mass analysis. *Earth Planet. Sci. Lett.* **14**, 195-200.
- Andersen C. A. et Hinthorne J. R. (1973a) $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ages of individual mineral phases in Luna 20 material by ion microprobe mass analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **37**, 745-754.
- Andersen C. A. et Hinthorne J. R. (1973b) Thermodynamic approach to the quantitative interpretation of sputtered ion mass spectra. *Anal. Chem.* **45**, 1421-1438.
- Andreae M. O. (1996) Raising dust in the greenhouse. *Nature* **380**, 389-390.
- Arimoto R., Duce R. A., Savoie D. L. et Prospero (1992) Trace elements in aerosol particles from Bermuda and Barbados: concentrations, sources and relationships to aerosol sulfate. *J. Atmos. Chem.* **14**, 439-457.

- Baas F., Geballe T. R. et Walther D. M. (1986) Spectroscopy of the 3.4 micron emission feature in comet Halley. *Astrophys. J.* **311**, L97-L101.
- Balsiger H., Altwegg K., et Geiss J. (1995) D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio in the hydronium ion and in neutral water from in-situ ion measurements in comet Halley. *J. Geophys. Res.* **100**, 5827-5834.
- Bar-Nun A., Hermann G., Laufer D. and Rappaport M.L. (1985) Trapping and release of gases by water ices, and implications for icy bodies. *Icarus* **63**, 317-319.
- Basile I., Grousset F. E., Revel M., Petit J.-R., Biscaye P. E. et Barkov N. I. (1997) Patagonian origin of glacial dust deposited in East Antarctica (Vostok and Dome C) during glacial stages 2, 4 and 6. *Earth Planet. Sci. Lett.* **146**, 576-589.
- Becker R. H. et Epstein S. (1982) Carbon, hydrogen and nitrogen isotopes in solvent-extractable organic matter from carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta.* **46**, 97-103.
- Bell M. B., Avery L. W., Matthews H. E., Feldman P. A., Watson J. K. G., Madden S. C. et Irvine W. M. (1988) A study of C_3HD in cold interstellar clouds. *Astrophys. J.* **326**, 924-930.
- Benkhoff J. (1999) On the flux of water and minor volatiles from the surface of comet nuclei. *Space Sci. Rev.* **90**, 141-148.
- Bergametti G. (1987) Apports de matière par voie atmosphérique à la Méditerranée occidentale: aspects géochimiques et météorologiques. Thèse d'Etat. Univ. Paris VII. pp 290.
- Bergametti G., Gomes L., Coude-Gaussen G., Rognon P. et Le Coustumer M.-N. (1989) African dust observed over Canary Islands: source-regions identification and transport pattern for some situations. *J. Geophys. Res.* **94**, 14855-14864.
- Berner E. K. et Berner R. A. (1996) Global Environment: water, air and geochemical cycles. Prentice Hall, pp 376.
- Berthelot M. P. E. (1868) Sur la matière carbonneuse des météorites. *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **67**, 849.
- Bertrand J. M. (1974) Evolution polycyclique des gneiss précambriens de l'Aleksod (Hoggar central, Sahara, Algérie). Aspects structuraux, pétrologiques, géochimiques et géochronologiques. *Mem. Centr. Rech. Zones Arides* **19**. Thèse d'Etat.
- Berzelius J. J. (1834) Ueber Meteorsteine. *Ann. Phys. Chem.* **33**, 113-148.
- Biscaye P. E., Chesselet R. et Prospero J. M. (1974) Rb-Sr, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope system as an index of provenance of continental dusts in the open Atlantic Ocean. *J. Rech. Atmos.* 820-828.
- Biscaye P. E., Grousset F. E., Revel M., Van der Gaast S., Zielinski G. A., Vaars A. et Kukla G. (1997) Asian provenance of glacial dust (stage 2) in the Greenland Ice Sheet Project 2 ice core, Summit, Greenland. *J. Geophys. Res.* **102**, 26765-26781.
- Biver N., Bockelée-Morvan D., Colom P., Crovisier J., Davies J. K., Dent W. R. F., Despois D., Gérard E., Lellouch E., Rauer H., Moreno R. and Paubert G. (1997) Evolution of the outgassing of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) from radio observations. *Science* **275**, 1915-1918.

- Blanchard B. (1988) Analyse par emission ionique secondaire SIMS. *Techniques de l'ingéBoato*
- G. (1954) The isotopic composition of hydrogen and carbon in the carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **6**, 209-220.
- Bockelée-Morvan D., Brookes T. Y. et Crovisier J. (1995) On the origin of the 3.2-3.6 μm emission feature in comets. *Icarus* **116**, 18-39.
- Bockelée-Morvan D., Gautier D., Lis D. C., Young K., Keene J., Phillips T., Owen T., Crovisier J., Goldsmith P. F., Bergin E. A., Despois D. et Wooten A. (1998) Deuterated water in comet C/1996 B2 (Hyakutake) and its implications for the origin of comets. *Icarus* **133**, 147-162.
- Bockelée-Morvan D., Lis D. C., Wink J. E., Despois D., Crovisier J., Bachiller R., Benford D. J., Biver N., Colom P., Davies J. K., Gérard E., Germain B., Houde M., Mehringer D., Moreno R., Paubert G., Phillips T. G. et Rauer H. (2000) New molecules found in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). Investigating the link between cometary and interstellar material. *Astron. Astrophys.* **353**, 1101-1114.
- Boissonas J. (1974) Les granites à structures concentriques et quelques autres granites tardifs de la chaîne Panafricaine en Ahaggar (Sahara Central, Algérie). *Mem. Centr. Rech. Zones Arides* **16**, Thèse d'Etat.
- Bottinga Y. et Javoy M. (1973) Comments on oxygen isotope geothermometry. *Earth Planet. Sci. Lett.* **20**, 250-265.
- Bradley J. P. (1994) Chemically anomalous, preaccretionally irradiated grains in interplanetary dust from comets. *Science* **265**, 925-929.
- Bradley J. P. (1999) Interstellar dust - evidence from interplanetary dust particles. In *Formation and evolution of solids in space*, (eds. Greenberg J. M. et Li A.), Kluwer Academic Publishers, 485-503.
- Bradley J. P. et Brownlee D. E. (1986) Cometary particles: thin sectioning and electron beam analysis. *Science* **231**, 1542-1544.
- Bradley J. P. and Brownlee D. E. (1991) An interplanetary dust particle linked directly to type CM meteorites and an asteroidal origin. *Science* **251**, 549-552.
- Bradley J. P. et Ireland T. (1996) The search for interstellar components in interplanetary dust particles. In *ASP Conf. Series 104, Physics, chemistry and dynamics of interplanetary dust*, (eds. Gustafson B. A. S. et Hanner M. S.), 275-282.
- Bradley J. P., Brownlee D. E. et Fraundorf P. (1984) Discovery of nuclear tracks in interplanetary dust. *Science* **226**, 1432-1434.
- Bradley J. P., Sandford S. A. et Walker R. M. (1988) Interplanetary dust particles. In *Meteorites and the early solar system*, (ed. Kerridge J. F.), Univ. Arizona Press, 861-895.
- Bradley J. P., Keller L. P., Snow T. P., Hanner M. S., Flynn G. J., Gezo J. C., Clemett S. J., Brownlee D. E. et Bowey J. E. (1999) An infrared spectral match between GEMS and interstellar grains. *Science* **285**, 1716-1718.
- Brinton K. L. F., Engrand C., Glavin D. P., Bada J. L. et Maurette M. (1998) Search for amino acids in «giant» carbonaceous micrometeorites. *Orig. Life and Evol. Biosphere* **28**, 413-424.

- Brown P. D. et Millar T. J. (1989) Models of the gas-grain interaction - deuterium chemistry. *Mon. Not. R. astr. Soc.* **237**, 661-671.
- Brownlee D. E. (1985) Cosmic dust : collection and research. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **13**, 147-173.
- Burbidge E. M., Burbidge G. R., Fowler W. A. et Hoyle F. (1957) Synthesis of the elements in stars. *Rev. Modern. Phys.* **29**, 547-650.
- CAMECA (1995) IMS 6F / IMS 1270 Users's guide. CAMECA. Ref 45 402 615.
- Caquineau S., Gaudichet A., Gomes L., Magonthier M.-C. et Chatenet B. (1998) Saharan dust: clay ratio as a relevant tracer to assess the origin of soil-derived aerosols.
- Carlson T. N. et Prospero J. M. (1972) The large scale movement of Saharan air outbreaks over the northern Equatorial Atlantic. *J. Appl. Meteorol.* **11**, 283-297.
- Charlson R. J., Schwartz S. E., Hales J. M., Cess R. D., Coakley J. A. Jr., Hansen J. E. et Hofmann D. J. (1992) Climate forcing by anthropogenic aerosols. *Science* **255**, 423-430.
- Chaussidon M. et Albarède F. (1992) Secular boron isotope variations in the continental crust : an ion microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **108**, 229-241.
- Chaussidon M., Albarède F. et Sheppard S. M. F. (1987) Sulphur isotope heterogeneity in the mantle from ion microprobe measurements of sulphide inclusions in diamonds. *Nature* **330**, 242-244.
- Chaussidon M., Robert F., Mangin D., Hanon P. et Rose E. F. (1997) Analytical procedures for the measurement of boron isotope compositions by ion microprobe in meteorites and mantle rocks. *Geostand. Newslett.* **21**, 7-17.
- Chester R., Nimmo M., Fones G. R., Keyse S. et Zhang Z. (2000) Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea. *Atmos. Environ.* **34**, 949-958.
- Chiapello I., Bergametti G., Gomes L., Chatenet B., Dulac F., Pimenta J. et Santos Soares E. (1995) An additional low layer transport of Sahelian and Saharan dust over the North-Eastern Tropical Atlantic. *Geophys. Res. Lett.* **22**, 3191-3194.
- Chiapello I., Bergametti G., Chatenet B., Bousquet P., Dulac F. et Santos Soares E. (1997) Origins of African dust transported over the Northeastern tropical Atlantic. *J. Geophys. Res.* **102**, 13701-13709.
- Chiapello I., Prospero J. M., Herman J. R. et Hsu N. C. (1999) Detection of mineral dust over the North Atlantic Ocean and Africa with the Nimbus 7 TOMS. *J. Geophys. Res.* **104**, 9277-9291.
- Choubert G. et Marçais J. (1952) Aperçu structural en géologie du Maroc. *Notes Mem. Serv. Geol. Maroc* **100**, 9-73.
- Christoffersen R. et Buseck P. R. (1986) Refractory minerals in interplanetary dust. *Science* **234**, 590-592.
- Claquin T., Schulz M. et Balkanski Y. J. (1999) Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources. *J. Geophys. Res.* **104**, 22243-22256.

- Clayton R. N., Rex R. W., Syers J. K. et Jackson M. L. (1972a) Oxygen isotope abundance in quartz from Pacific pelagic sediments. *J. Geophys. Res.* **77**, 3907-3915.
- Clayton R. N., O'Neil J. R. et Mayeda T. K. (1972b) Oxygen isotope exchange between quartz and water. *J. Geophys. Res.* **77**, 3057-3067.
- Clayton R. N., Grossman L. et Mayeda T. K. (1973) A component of primitive nuclear composition in carbonaceous meteorites. *Science* **182**, 485-488.
- Clayton R. N., Jackson M. L. et Sridhar K. (1978) Resistance of quartz silt to isotopic exchange under burial and intense weathering conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1517-1522.
- Clemett S. J., Maechling C. R., Zare R. N., Swan P. D. and Walker R. M. (1993) Identification of complex aromatic molecules in individual interplanetary dust particles. *Science* **262**, 721-725.
- Clemett S. J., Chillier X. D. F., Gillette S., Zare R. N., Maurette M., Engrand C. et Kurat G. (1998) Search for polycyclic aromatic hydrocarbons in «giant» carbonaceous Antarctic micrometeorites. *Orig. Life and Evol. Biosphere* **28**, 425-448.
- Clemett S. J., Messenger S., Keller L. P. et Zare R. N. (1999) Are aromatic hydrocarbons the carriers for D/H and $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ isotope anomalies in IDPs ? *Lunar Planet. Sci. Conf. XXX*, abstract # 1783.
- Cooper G. W., Onwo W. M., et Cronin J. R. (1992) Alkyl phosphonic acids and sulfonic acids in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4109-4115.
- Cooper G. W., Thiemens M. H., Jackson T. et Chang S. (1995) Sulfur and hydrogen isotopic anomalies in organic compounds from the Murchison meteorite. *Meteoritics* **30**, A500.
- Cooper G. W., Thiemens M. H., Jackson T. L. et Chang S. (1997) Sulfur and hydrogen isotope anomalies in meteorite sulfonic acids. *Science* **277**, 1072-1074.
- Coudé-Gaussen G. (1984) Le cycle des poussières éoliennes désertiques actuelles et la sédimentation des loess péri-désertiques quaternaires. *Bull. Centre Rech. Explor. Product. Elf-Aquitaine* **8**, 167-182.
- Coudé-Gaussen G. (1989) Les poussières sahariennes et leur contribution aux sédimentations désertiques et péri-désertiques. Thèse d'Etat, Paris VI, pp 721.
- Craig H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702-1703.
- Cronin J. R. et Pizzarello S. (1988) Organic matter in carbonaceous chondrites, planetary satellites, asteroids and comets. In *Meteorites and the early solar system*, (Kerridge J. F. ed.), Univ. Arizona Press, 819-857.
- Cronin J. R. et Pizzarello S. (1997) Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science* **275**, 951-955.
- Cronin J. R., Pizzarello S., Epstein S. et Krishnamurthy R. V. (1993) Molecular and isotopic analyses of the hydroxy acids, dicarboxylic acids, and hydroxydicarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 4745-4752.
- Crovisier J. et Encrenaz T. (2000) Comet Science. Cambridge University Press. pp 173.

- Crovisier J., Leech K., Bockelée-Morvan D., Brooke T. Y., Hanner M. S., Altieri B., Keller U. et Lellouch E. (1997) The spectrum of comet Hale-Bopp (C/1995 O1) observed with the Infrared Space Observatory at 2.9 AU from the Sun. *Science* **275**, 1904-1907.
- d'Almeida G. A. (1986) A model for Saharan dust transport. *J. Clim. Appl. Meteorol.* **25**, 903-916
- d'Almeida G. A. et Schütz L. (1983) Number, mass and volume distributions of mineral aerosol and soils of the Sahara. *J. Clim. Appl. Meteorol.* **22**, 233-243.
- Dauphas N., Robert F. et Marty B. (2000) The late asteroidal and cometary bombardment of Earth as recorded in water deuterium to protium ratio. *Icarus* **148**, 508-512.
- Davies J. K., Green S. F. et Geballe T. R. (1991) The detection of a strong 3.28 μm emission feature in comet Levy. *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **251**, 148-151.
- de Chambost E. (1996) The IMS 1270 ion optics. User's manual version 96.1. CAMECA. Ref 45 402 612.
- Decitre S. (2000) Variations de la composition isotopique du lithium dans les péridotites océaniques serpentinisées et dans le manteau : implications pour le cycle du lithium. Thèse d'université, INPL, Nancy, pp 168.
- Delany A. C., Delany A. C., Parkin D. W., Griffin J. J. et Goldberg E. D. (1967), Airborne dust collected at Barbados. *Geochim. Cosmochim. Acta* **31**, 885-909.
- Deloule E. (2000) Sr isotopic measurements in carbonate by high mass resolution ion microprobe : implementation and limitation. In *Geoanalysis 2000 abstract volume*, 30
- Deloule E. et Robert F. (1995) Interstellar water in meteorites ? *Geochim. Cosmochim. Acta* **59**, 4695-4706.
- Deloule E., Allègre C.J. et Doe B. (1986) Lead and sulfur isotope microstratigraphy in galena crystals from Mississippi Valley-type deposits. *Econ. Geol.* **81**, 1307-1321.
- Deloule E., France-Lanord C. et Albarède F. (1991) D/H analysis of minerals by ion probe. In *Geochem. Soc. Spec. Pub. 3, Stable Isotope Geochemistry : a tribute to Samuel Epstein*, (eds. H. P. Jr Taylor, J. R. O'Neil and I. R. Kaplan), 53-62.
- Deloule E., Chaussidon M. et Allé P. (1992) Instrumental limitations for isotope measurements with a Cameca ims-3f ion microprobe : example of H, B, S and Sr. *Chem. Geol.* **101**, 187-192.
- Deloule E., Robert F. et Doukhan J. C. (1998) Interstellar hydroxyl in meteoritic chondrules: implications for the origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 3367-3378.
- Deloule E., Alexandrov P., Cheilletz A., Laumonier B., Barbey P. et Leterrier J. (2000) Zircon U-Pb ion probe dating of the gneisses and granites from the Canigou-Carança massif : the Hercynian Eastern Pyrenees axial zone revisited. *Geol. Rundschau*. (submitted)
- Dermott S. F., Jayaraman S., Xu Y. L., Gustafson B. A. S. et Liou J. C. (1994) A circumsolar ring of asteroidal dust in resonant lock with the Earth. *Nature* **369**, 719-723.

- Drouart A., Dubrulle B., Gautier D. et Robert F. (1999) Structure and transport in the solar nebula from constraints on deuterium enrichment and giant planets formation. *Icarus* **140**, 129-155.
- Eberhardt P., Reber M., Krankowsky D. et Hodges R. R. (1995) The D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in water from comet P/Halley. *Astron. Astrophys.* **302**, 301-316.
- Ehrenfreund P., Robert F., d'Hendecourt L. et Behar F. (1991) Comparison of interstellar and meteoritic organic matter at $3.4\ \mu\text{m}$. *Astron. Astrophys.* **252**, 712-717.
- Eiler J.M., Graham C. et Valley J.W. (1997) SIMS analysis of oxygen isotopes : matrix effects in complex minerals and glasses. *Chem. Geol.* **138**, 221-244.
- Engel M. H. et Macko S. A. (1997) Isotopic evidence for extraterrestrial non-racemic amino acids in the Murchison meteorite. *Nature* **389**, 265-268.
- Engrand C. et Maurette M. (1998) Carbonaceous micrometeorites from Antarctica. *Meteorit. Planet. Sci.* **33**, 565-580.
- Engrand C., McKeegan K. D., Leshin L. A., Bradley J. P. and Brownlee D. E. (1999a) ^{16}O -excess in a GEMS-rich IDP. *Lunar Planet. Sci.* XXX , abstract # 1690.
- Engrand C., Deloule E., Robert F., Maurette M. et Kurat G. (1999b) Extraterrestrial water in micrometeorites and cosmic spherules from Antarctica: an ion microprobe study. *Meteorit. Planet. Sci.* 34, 773-786.
- Epstein S. et Taylor H. P. Jr. (1971) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{30}\text{Si}/^{28}\text{Si}$, D/H and $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ratios in lunar samples. *Proc. Second Lunar Sci. Conf. Geochim. Cosmochim. Acta Suppl.* 2, 1421-1441.
- Epstein S., Sharp S. et Gow A. J. (1970) Antarctic ice sheet: stable isotope analyses of Byrd station cores and interhemispheric climatic implications. *Science* **168**, 1570-1572.
- Feuchtgruber H., Lellouch E., Bézard B., Encrenaz T., de Graauw T. et Davis G. R. (1999) Detection of HD in the atmospheres of Uranus and Neptune : a new determination of the D/H ratio. *Astron. Astrophys.* **341**, L17-L21.
- Flynn G. J. (1989) Atmospheric entry heating : a criterion to distinguish between asteroidal and cometary sources of interplanetary dust. *Icarus* **77**, 287-310.
- Flynn G. J., Keller L. P. et Miller M. A. (1998) FTIR detection of organic carbon in interplanetary dust particles. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX*, abstract # 1157.
- Flynn G. J., Keller L. P., Jacobsen C., Wirick S. et Miller M. A. (2000) Organic carbon in interplanetary dust particles. In *ASP Conf. Series 213, Bioastronomy '99 - A new era in bioastronomy* (sous presse)
- Fomenkova M. N., Chang S. et Mukhin L. M. (1994) Carbonaceous components in the comet Halley dust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 4503-4512.
- Fraundorf P. (1981) Interplanetary dust in the transmission electron microscope: diverse materials from the early solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 915-943.
- Galy A. (1999) Etude géochimique de l'érosion actuelle de la chaîne himalayenne. Thèse d'université, INPL, Nancy, pp 464.

- Gardinier A., Derenne S., Robert F., Behar F., Largeau C. and Maquet J. (2000) Solid state CP/MAS ^{13}C NMR of the insoluble organic matter of the Orgueil and Murchison meteorites : quantitative study. *Earth Planet. Sci. Lett.* (sous presse)
- Geiss J. (1993) Primordial abundances of hydrogen and helium isotopes. In *Origin and evolution of the elements* (eds. Prantzos N., Vangioni-Flam E. et Cassé M.), Cambridge Univ. Press, 89-106.
- Geiss J. et Gloeckler G. (1998) Abundances of deuterium and helium in the protosolar cloud. *Space Sci. Rev.* **84**, 239-250.
- Geiss J. et Reeves H. (1981) Deuterium in the solar system. *Astron. Astrophys.* **93**, 189-199.
- Giletti B. J., Semet M. P. et Yund R. A. (1978) Studies in diffusion - III. Oxygen in feldspars, an ion microprobe determination. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 45-57.
- Gillette D. A. (1981) Production of dust that may be carried great distances. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* **186**, 11-26.
- Gillette D. A., Clayton R. N., Mayeda T. K., Jackson M. L. et Sridhar K. (1978) Tropospheric aerosols from some major dust storms of the Southwestern United States. *J. Appl. Meteorol.* **17**, 832-845.
- Girod M. (1968) Le massif volcanique de l'Atakor (Hoggar, Sahara algérien). Thèse d'Etat. Univ, Paris, pp 347.
- Glaccum R. A. et Prospero J. M. (1980) Saharan aerosols over the tropical North Atlantic - Mineralogy. *Mar. Geol.* **37**, 295-321.
- Gloeckler G. et Geiss J. (1996) Abundance of ^3He in the local interstellar cloud. *Nature* **381**, 210-212.
- Goldstein S. L., O'Nions R. K. et Hamilton P. J. (1984) A Sm-Nd isotopic study of atmospheric dusts and particulates from major river systems. *Earth Planet Sci. Lett.* **70**, 221-236.
- Gomes L. (1990) Approche géochimique du soulèvement des aérosols à l'interface sol-atmosphère en zone désertique. Thèse d'université. Univ. Paris 7. pp 251
- Gounelle M. (2000) Matière extraterrestre sur Terre: des océans aux protoétoiles. Thèse d'université. Univ. Paris 7. pp 171.
- Graham C. M., Valley J. W. et Winter B. L. (1996) Ion microprobe analysis of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ in authigenic and detrital quartz in the St. Peter sandstone, Michigan basin and Wisconsin Arch, USA: contrasting diagenetic histories. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 5101-5116.
- Greenberg J. M. (1978) Interstellar dust. In *Cosmic dust* (ed McDonnell J. A. M.), Wiley, 187-294.
- Greenberg J. M. (1998) Making a comet nucleus. *Astron. Astrophys.* **330**, 375-380.
- Greenberg J. M., Li A., Mendoza-Gomez C. X., Schutte W. A., Gerakines P. A. et de Groot M. (1995) Approaching the interstellar grain organic refractory component. *Astrophys. J.* **455**, L177-L180.

- Grossman J. N., Alexander C. M. O'D., Wang J. et Brearley A. J. (2000) Bleached chondrules: evidence for widespread aqueous processes on the parent asteroids of ordinary chondrites. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, 467-486.
- Grousset F. E. et Biscaye P. E. (1989) Nd and Sr isotopes as tracers of wind transport: Atlantic aerosols and surface sediments. In *Paleoclimatology and Paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport*, (Leinen M. et Sarinthein M. eds), 401-403.
- Grousset F. E., Biscaye P. E., Zindler A., Prospero J. and Chester R. (1988) Neodymium isotopes as tracers in marine sediments and aerosols: North Atlantic. *Earth Planet. Sci. Lett.* **87**, 367-378.
- Grousset F. E., Biscaye P. E., Revel M., Petit J.-R., Pye K., Joussaume S. et Jouzel J. (1992) Antarctic (Dome C) ice-core dust at 18 k.y. B.P.: isotopic constraints on origins. *Earth Planet Sci. Lett.* **111**, 175-182.
- Grousset F. E., Parra M., Bory A., Martinez P., Bertrand P., Shimmield G. et Ellam R. M. (1998) Saharan wind regimes traced by the Sr-Nd isotopic composition of subtropical Atlantic sediments: Last Glacial Maximum vs today. *Q. Sci. Rev.* **17**, 395-409.
- Gurenko A. A. et Chaussidon M. (2000) Oxygen isotopic variations in the source of Icelandic tholeiites : evidence from glass inclusions, olivine phenocrysts and pillow rim glasses. *Earth Planet. Sci. Lett.* (soumis).
- Gurenko A. A., Chaussidon M. et Schmincke H.-U. (2000) Magma transport and contamination beneath one oceanic island : evidence from large S and O isotope variations in Cpx-hosted glass inclusions from the Miocene basaltic hyaloclastites southwest of Gran Canaria (ODP Leg 157). *Geochim. Cosmochim. Acta* (soumis).
- Halbout J., Robert F. et Javoy M. (1990) Hydrogen and oxygen isotope compositions in kerogen from the Orgueil meteorite: clues to a solar origin. *Geochim. Cosmochim. Acta* **54**, 1453-1462.
- Hamelin B., Grousset F. E., Biscaye P. E., Zindler A. et Prospero J. M. (1989) Lead isotopes in trade winds aerosols at Barbados: the influence of European emissions over the North Atlantic. *J. Geophys. Res.* **94**, 16243-16250.
- Harrison T. M., McKeegan K. D. et LeFort P. (1995) Detection of inherited monazite in the Manaslu leucogranite by $^{208}\text{Pb}/^{232}\text{Th}$ ion microprobe dating : crystallisation age and tectonic implications. *Earth Planet. Sci. Lett.* **133**, 271-282.
- Hay R. L. (1968) Chert and its sodium silicate precursors in sodium-carbonate lakes of East Africa. *Contr. Mineral. Petrol.* **17**, 255-274.
- Hayatsu R., Matsuoka S., Scott R. G., Studier M. et Anders E. (1977) Origin of organic matter in the early solar system - VII. The organic polymer in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **41**, 1325-1339.
- Hervig R. L. (1992) Oxygen isotope analysis using extreme energy filtering. *Chem. Geol.* **101**, 185-186.

- Hinton R. W. (1990) Ion microprobe trace-element analysis of silicates : Measurement of multi-element glasses. *Chem. Geol.* **83**, 11-25.
- Hinton R.W. (1995) Ion microprobe analysis in geology. In *Microprobe techniques in the Earth Sciences* (eds. Potts P.J., Bowles J.F.W., Reed S.J.B. et Cave M.R.), Mineralogical Society, 235-289.
- Hobbs P. V. (1993) Aerosol-cloud interactions. In: *Aerosol-Cloud-Climate Interactions* (Hobbs P. V. ed.), Academic press, 33-73.
- Houze R.A. (1977) Structure and dynamics of a tropical squall-line system. *Mon. Weath. Rev.* **105**, 1540-1567.
- Hutcheon I. D., Steele I. M., Solberg T. N., Clayton R. N. et Smith J. V. (1977) Ion microprobe measurements of excess ^{26}Mg in Allende inclusions. *Meteoritics* **12**, 262.
- Ireland T. R. (1995) Ion microprobe mass spectrometry : techniques and applications in cosmochemistry, geochemistry and geochronology. (eds. Hyman M. et Rowe M.) *Adv. Anal. Geochem.* **2**, 1-80.
- Irvine W. M., Schloerb F. P., Crovisier J., Fegley Jr B. et Mumma M. J. (2000) Comets : a link between interstellar and nebular chemistry. In *Protostars and Planets IV*, (eds Manning V., Boss A. et Russell S.), University of Arizona Press, 1159-1200.
- Jackson M. L., Levelt T. W. M., Syers J. K., Rex R. W., Clayton R. N., Sherman, G. D. et Uehara G. (1971) Geomorphological relationships of tropospherically derived quartz in the soils of the Hawaiian Islands. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **35**, 515-525.
- Jacquemin H., Sheppard S. M. F. et Vidal Ph. (1982) Isotopic geochemistry (O, Sr, Rb) of the Golda Zuelva and Mboutou anorogenic complexes, North Cameroun: mantle origin with evidence for crustal contamination. *Earth Planet. Sci. Lett.* **61**, 97-111.
- Jaenicke R. (1993) Tropospheric aerosols. In: *Aerosol-Cloud-Climate Interactions* (Hobbs P. V. ed.), Academic press, 1-32.
- Jessberger E. K., Christoforidis A. et Kissel J. (1988) Aspects of the major element composition of Halley's dust. *Nature* **332**, 691-695.
- Jones C. E., Halliday A. N., Rea D. K. et Owen R. M. (2000) Eolian inputs of lead to the North Pacific. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 1405-1416.
- Joswiak D. J., Brownlee D. E., Pepin R. O. et Schlutter D. J. (2000) Characteristics of asteroidal and cometary IDPs obtained from stratospheric collectors : summary of measured He release temperatures, velocities and descriptive mineralogy. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXXI*, abstract # 1500.
- Karche J. P. (1979) Remarques morphologiques et structurales sur le massif volcanique du Todgha (Sud de l'Aïr). *Ann. Univ. Niamey Niger* **2**, 97-108.
- Keller H. U., Arpigny C., Barbieri C., Bonnet R. M., Cazes S., Coradini M., Cosmovici C. B., Delamere W. A., Huebner W. F., Hughes D. W., Jamar C., Malaise D., Reitsema H. J., Schmidt H. U., Schmidt W. K. H., Seige P., Whipple F. L., et Wilhelm K. (1986) First Halley multicolour camera imaging results from Giotto. *Nature* **321**, 320-326.

- Keller L. P. et Messenger S. (1998) The petrography and mineralogy of a deuterium-rich cluster IDP. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX*, abstract # 1683.
- Keller L. P., Thomas K. L. et McKay D. S. (1992) An interplanetary dust particle with links to CI chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1409-1412.
- Keller L. P., Thomas K. L. et McKay D. S. (1994) Carbon in primitive interplanetary dust particles. In *AIP Conf. Proc. 310, Analysis of Interplanetary Dust* (eds M.E. Zolensky et al.), 159-164.
- Keller L. P., Messenger S. et Bradley J. P. (2000a) Analysis of a deuterium-rich interplanetary dust particle (IDP) and implications for presolar material in IDPs. *J. Geophys. Res.* **105**, 10397-10402.
- Keller L. P., Messenger S., Flynn G. J., Jacobsen C., Wirick S. (2000b) Chemical and petrographic studies of molecular cloud materials preserved in interplanetary dust. *Meteorit. Planet. Sci.* **35**, A86-A87.
- Kerridge J. F. (1983) Isotopic composition of carbonaceous-chondrite kerogen : evidence for an interstellar origin of organic matter in meteorites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **64**, 186-200.
- Kerridge J. F., Chang S. et Shipp R. (1987) Isotopic characterisation of kerogen-like material in the Murchison carbonaceous chondrite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 2527-2540.
- Kiely P. V. et Jackson M. L. (1964) Selective dissolution of micas from potassium feldspars by sodium pyrosulfate fusion of soils and sediments. *Amer. Mineral.* **49**, 1648-1659.
- Kissel J., Sagdeev R. Z., Bertaux J. L., Angarov V. N., Audouze J., Blamont J. E., Büchler K., Evlanov E. N., Fechtig H., Fomenkova M. N., von Hoerner H., Inogamov N. A., Khromov V. N., Knabe W., Krueger F. R., Langevin Y., Leonas V. B., Levasseur-Regourd A. C., Managadze G. G., Podkolzin S. N., Shapiro V. D., Tabaldyev S. R. et Zubkov B. V. (1986a) Composition of comet Halley dust particles from Vega observations. *Nature* **321**, 280-282.
- Kissel J., Brownlee D. E., Büchler K., Clark B. C., Fechtig H., Grün E., Hornung K., Igenberg E. B., Jessberger E. K., Krueger F. R., Kuczera H., McDonnell J. A. M., Morfill G. M., Rahe J., Schwehm G. H., Sekanina Z., Utterback N. G., Völk H. J. et Zook H. A. (1986b) Composition of comet Halley dust particles from Giotto observations. *Nature* **321**, 336-337.
- Kolodny Y., Kerridge J. F. et Kaplan I. R. (1980) Deuterium in carbonaceous chondrites. *Earth Planet. Sci. Lett.* **46**, 149-158.
- Knauth L. P. et Beeunas M. A. (1986) Isotope geochemistry of fluid inclusions in Permian halite with implications for the isotopic history of ocean water and the origin of saline formation waters. *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 419-433.
- Krishnamurthy R. V., Epstein S., Cronin J. R., Pizarello S. et Yuen G. U. (1992) Isotopic and molecular analyses of hydrocarbons and monocarboxylic acids of the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 4045-4058.
- Kurat G., Koeberl C., Presper T., Brandstätter F. et Maurette M. (1994) Petrology and geochemistry of Antarctic micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3879-3904.

- Kyser T. K. (1986) Stable isotope variations in the mantle. In: *Rev. Mineral. vol. 16, Stable isotopes in high temperature geological processes*, (Valley J. W., Taylor H. P. Jr. et O'Neil J. R. eds.), 141-164.
- Kyser T. K. (1987a) Equilibrium fractionation factors for stable isotopes. In: *Mineral. Assoc. Can. vol. 13, Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids*, (Kyser T. K. ed.), 1-84.
- Kyser T. K. (1987b) Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids. *Mineral. Assoc. Can. vol. 13*, pp 452
- Lawler M. E. et Brownlee D. E. (1992) CHON as a component of dust from comet Halley. *Nature* **359**, 810-812.
- Lécluse C. et Robert F. (1994) Hydrogen isotope exchange reaction rates: origin of water in the inner solar system. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 2927-2939.
- Lécluse C., Robert F., Gautier D. et Guiraud M. (1996) Deuterium enrichment in giant planets. *Planet. Space Sci.* **44**, 1579-1592.
- Lelubre H. (1952) Recherches sur la géologie de l'Ahaggar central et occidental (Sahara central). *Bull. Serv. Carte Geol. Algérie* **22**. Thèse d'Etat.
- Lepareur M. (1980) Le micro-analyseur ionique de seconde génération Cameca, modèle 3F. *Rev. Techn. Thomson-CSF* **12**, 225-265.
- Lewis J. S. (1997) Physics and chemistry of the solar system. Academic Press, pp 591.
- Li X., Maring H., Savoie D., Voss K. et Prospero J. M. (1996) Dominance of mineral dust in aerosol light-scattering in the North Atlantic trade winds. *Nature* **380**, 416-419.
- Liou J. C. et Zook H. A. (1996) Comets as a source of low eccentricity and low inclination interplanetary dust particles. *Icarus* **123**, 491-502.
- Liou J. C., Dermott S. F. et Xu Y. L. (1995) The contribution of cometary dust to the zodiacal cloud. *Planet. Space. Sci.* **43**, 717-722.
- Longstaffe F. J. (1987) Stable isotope studies of diagenetic processes. In *Mineral. Assoc. Can. 13, Short course in stable isotope geochemistry of low temperature fluids* (ed. Kyser T. K.), 187-257.
- Lorin J. C., Shimizu N., Christophe-Michel Levy M. et Allègre C. J. (1977) The magnesium isotope anomaly in carbonaceous chondrites : An ion-probe study. *Meteoritics* **12**, 299-300
- Love S. G. et Brownlee D. E. (1993) A direct measurement of the terrestrial mass accretion rate of cosmic dust. *Science* **262**, 550-553.
- Mahaffy P. R., Donahue T. M., Atreya S. K., Owen T. C. et Niemann H. B. (1998) Galileo probe measurements of D/H and $3\text{He}/4\text{He}$ in Jupiter's atmosphere. *Space Sci. Rev.* **84**, 251-263.
- Mahon K. I., Harrison T. M. et McKeegan K. D. (1998) The thermal and cementation histories of sandstone petroleum reservoir, Elk Hills, California. Part 2 : in situ oxygen and carbon isotopic results. *Chem. Geol.* **152**, 257-275.
- Maring H., Settle D. M., Buat-Ménard P., Dulac F. et Patterson C. C. (1987) Stable lead isotope tracers of air mass trajectories in the Mediterranean region. *Nature* **300**, 154-156.

- Marticorena B. et Bergametti G. (1996) Two-year simulations of seasonal and interannual changes of the Saharan dust emissions. *Geophys. Res. Lett.* **23**, 1921-1924.
- Matthews C. N. et Ludicky R. (1986) The dark nucleus of comet Halley : hydrogen cyanide polymers. In *Proc 20th ESLAB symposium on the exploration of Halley's comet*, (eds Battrick B., Rolfe E. J. et Reinhard R.), ESA SP-250, 273-277.
- Maurette M., Jéhanno C., Robin E. et Hammer C. (1987) Characteristics and mass distribution of extraterrestrial dust from the Greenland ice cap. *Nature* **328**, 699-702.
- McBride M. B. (1994) Environmental chemistry of soils. Oxford, pp 406.
- McKeegan K. D. (1986) Hydrogen and magnesium isotopic abundances in aluminum-rich stratospheric dust particles. *Lunar Planet. Sci. Conf. XVII*. 539-540
- McKeegan K. D. (1987a) Ion microprobe measurements of H, C, O, Mg and Si, isotopic abundances in individual interplanetary dust particles. PhD Thesis. St Louis Univ., pp 187.
- McKeegan K. D. (1987b) Oxygen isotopes in refractory stratospheric dust particles: proof of extraterrestrial origin. *Science* **237**, 1468-1471.
- McKeegan K. D., Swan P., Walker R. M., Wopenka B. and Zinner E. (1987) Hydrogen isotopic variations in interplanetary dust particles. *Lunar Planet. Sci. XVIII*. 627-628.
- McKeegan K. D., Walker R. M. and Zinner E. (1985) Ion microprobe isotopic measurements of individual interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 1971-1987.
- Meier R., Owen T. C., Matthews H. E., Jewitt D. C., Bockelée-Morvan D., Biver N., Crovisier J. et Gautier D. (1998a) A determination of the HDO/H₂O ratio in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp). *Science* **279**, 842-844.
- Meier R., Owen T. C., Jewitt D. C., Matthews H. E., Senay M., Biver N., Bockelée-Morvan D., Crovisier J. et Gautier D. (1998b) Deuterium in comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) : Detection of DCN. *Science* **279**, 1707-1710.
- Messenger S. (1998) Oxygen isotopic imaging of interplanetary dust. *Meteorit. Planet. Sci.*, **33**, A106-A107.
- Messenger S. (2000) Identification of molecular-cloud material in interplanetary dust particles. *Nature* **404**, 968-971.
- Messenger S. R. et Walker R. M. (1997) Evidence for molecular cloud material in meteorites and interplanetary dust. In: *AIP conf. proc. vol 402, Astrophysical implications of the laboratory study of presolar material*, (Bernatowicz T. J. et Zinner E. eds), 545-564.
- Messenger S. et Walker R. M. (1998) Possible association of isotopically anomalous cluster IDPs with comet Schwassmann-Wachmann 3. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX*, abstract # 1906.
- Metson J. B., Bancroft G. M., Nesbitt H. W. et Jonassen R. G. (1984) Analysis for rare earth elements in accessory minerals by specimen isolated secondary ion mass spectrometry. *Nature* **307**, 347-349.
- Millar T. J., Bennett A. et Herbst E. (1989) Deuterium fractionation in dense interstellar clouds. *Astrophys. J.* **340**, 906-920.

- Miller S. L. (1955) Production of some organic compounds under possible primitive Earth conditions. *J. Amer. Chem. Soc.* **77**, 2351-2361.
- Minard R. D., Hatcher P. G., Gourley R. C. and Matthews C. N. (1998) Structural investigations of hydrogen cyanide polymers : new insights using TMAH thermochemolysis/GC-MS. *Origins Life Evol. Biosphere* **28**, 461-473.
- Mizota C. et Matsuhisa Y. (1995) Isotopic evidence for the eolian origin of quartz and mica in soils developed on volcanic materials in the Canary Archipelago. *Geoderma* **66**, 313-320.
- Mizota C., Faure K. et Yamamoto M. (1996) Provenance of quartz in sedimentary mantles and laterites overlying bedrock in West Africa: evidence from oxygen isotopes. *Geoderma* **72**, 65-74.
- Mizota C., Kusakabe M. and Noto M. (1990) Oxygen isotope composition of quartz in soils developed on late Quaternary volcanic ashes in Japan. *Geoderma* **46**, 319-327.
- Mokma D. L., Syers J. K., Jackson M. L., Clayton R. N. et Rex R. W. (1972) Aeolian additions to soils and sediments in the south Pacific area. *J. Soil Sci.* **23**, 147-162.
- Moreau C., Rocci G., Brown W. L., Demaiffe D. et Perez J.-B. (1991) Palaeozoic magmatism in the Aïr Massif, Niger. In *Magmatism in extensional structural settings, the Phanerozoic African plate*, (eds. Kampunzu A. B. et Lubala R. T.), Springer-Verlag, 328-352.
- Mousis O., Gautier D., Bockelée-Morvan D., Robert F., Dubrulle B. and Drouart A. (2000) Constraints on the formation of comets from D/H ratios measured in H₂O and HCN. *Icarus* (sous presse).
- Mulvaney R. et Wolff E. W. (1993) Evidence for winter/spring denitrification of the stratosphere in the nitrate record of Antarctic firn cores. *J. Geophys. Res.* **98**, 5213-5220.
- Mumma M. J., Weissman P. R. et Stern S. A. (1993) Comets and the origin of the solar system: reading the Rosetta stone. In *Protostars and Planets III*, (eds. Levy E. H. et Lunine J. I.), Univ. Arizona Press, 1177-1252.
- Nakai S., Halliday A. N. et Rea D. K. (1993) Provenance of dust in the Pacific Ocean. *Earth Planet Sci. Lett.* **119**, 143-157.
- Nier A. O. et Schlutter D. J. (1992) Extraction of helium from individual interplanetary dust particles by step-heating. *Meteoritics* **27**, 166-173.
- Nier A. O., Roberts T. R. et Franklin E. G. (1949) A double focusing mass spectrometer. *Phys. Rev.* **75**, 346
- Nittler L. R. (1996) Quantitative isotopic ratio ion imaging and its application to studies of preserved stardust in meteorites. PhD thesis, Univ. St Louis, pp 196.
- Nittler L. R. et Messenger S. R. (1998) Hydrogen and nitrogen isotopic imaging of interplanetary dust. *Lunar Planet. Sci. Conf. XXIX*, abstract # 1380.
- Nriagu J. O. et Pacyna J. M. (1988) Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals. *Nature* **333**, 134-139.

- O'Neil J. R. (1986) Theoretical and experimental aspects of isotopic fractionation. In: *Rev. Mineral. vol. 16, Stable isotopes in high temperature geological processes*, (Valley J. W., Taylor H. P. Jr. et O'Neil J. R. eds.), 1-40.
- O'Neil J. R. et Ghent E. D. (1975) Stable isotope study of coexisting metamorphic minerals from the Esplanade Range, British Columbia. *Geol. Soc. Am. Bull.* **97**, 1708-1712.
- O'Neil J. R. et Hay R. L. (1971) $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of cherts associated with the alkaline lakes of East Africa, *EOS trans. AGU* **52**, 365.
- Owen T., Lutz B. L. et de Bergh C. (1986) Deuterium in the outer Solar System : evidence for two distinct reservoirs. *Nature* **320**, 244-246.
- Pacyna J. M. et Ottar B. (1985) Transport and chemical composition of the summer aerosol in the norwegian arctic. *Atmos. Environ.* **19**, 2109-2120.
- Pagel B. E. J. (1997) Nucleosynthesis and chemical evolution of galaxies. Cambridge University Press, pp 378.
- Paquet H., Coude-Gaussen G. et Rognon P. (1984) Etude minéralogique de poussières sahariennes le long d'un itinéraire entre 19° et 35° de latitude nord. *Rev. Geol. Dyn. Geogr. Phys.* **25**, 257-265.
- Pendleton Y. J., Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M. et Sellgren K. (1994) Near-infrared absorption spectroscopy of interstellar hydrocarbon grains. *Astrophys. J.* **437**, 683-696.
- Pique A. (1994) Géologie du Maroc, les domaines régionaux et leur évolution structurale. Purnag, pp 284.
- Pizzarello S. et Cronin J. R. (2000) Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **64**, 329-338.
- Pizzarello S., Feng X., Epstein S. et Cronin J. R. (1994) Isotopic analyses of nitrogenous compounds from the Murchison meteorite: Ammonia, amines, amino-acids and polar hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 5579-5587.
- Pizzarello S., Krishnamurthy R. V., Epstein S. et Cronin J. R. (1991) Isotopic analyses of amino acids from the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **55**, 905-910.
- Polissar A. V., Hopke P. K., Paatero P., Malm W. C. et Sisler J. F. (1998) Atmospheric aerosol over Alaska. 2. Elemental composition and sources. *J. Geophys. Res.* **103**, 19045-19057.
- Prialnik D. et Bar-Nun A. (1988) The formation of a permanent dust mantle and its effect on cometary activity. *Icarus* **74**, 272-283.
- Prialnik D. and Podolak M. (1999) Changes in the structure of comet nuclei due to radioactive heating. *Space Sci. Rev.* **90**, 169-178.
- Prospero J. M. (1999) Long-range transport of mineral dust in the global atmosphere: impact of African dust on the environment of the southeastern United States. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96**, 3396-3403.
- Prospero J. M. et Carlson T. N. (1972) Vertical and areal distribution of Saharan dust over the western Equatorial North Atlantic Ocean. *J. Geophys. Res.* **77**, 5255-5265.

- Prospero J. M. et Nees R. T. (1986) Impact of the North African drought and El Niño on mineral dust in the Barbados trade winds. *Nature* **320**, 735-738.
- Prospero J. M., Glaccum R. A. et Nees R. T. (1981) Atmospheric transport of soil dust from Africa to South America. *Nature* **289**, 570-572.
- Pye K. (1987) Aeolian dust and dust deposits. Academic Press. pp 334.
- Rajan R. S., Brownlee D. E., Tomandi D., Hodge P. W., Farrar IV H. et Britten R. A. (1977) Detection of ^4He in stratospheric particles gives evidence of extraterrestrial origin. *Nature* **267**, 133-134.
- Reed S. J. B. (1989) Ion microprobe analysis - a review of geological applications. *Mineral. Mag.* **53**, 3-24.
- Reeves H. (1994) On the origin of light elements ($Z < 6$). *Rev. Modern Phys.* **66**, 193-216.
- Rex R. W., Syers J. K., Jackson M. L. et Clayton R. N. (1969) Eolian origin of quartz in soils of Hawaiian Islands and in Pacific pelagic sediments. *Science* **163**, 277-279.
- Richet P., Bottinga Y. et Javoy M. (1977) A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulphur, and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **5**, 65-110.
- Rietmeijer F. J. M. (1991) Aqueous alteration in five chondritic porous interplanetary dust particles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **102**, 148-157.
- Rietmeijer F. J. M. (1992) Pregraphitic and poorly graphitised carbons in porous chondritic micrometeorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **56**, 1665-1671.
- Robert F. et Epstein S. (1982) The concentration and isotopic composition of hydrogen, carbon and nitrogen in carbonaceous chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 81-95.
- Robert F. et Newton J. (1996) Carbonaceous species in extraterrestrial environments. *Condens. Matter News* **5**, 8-27.
- Robert F., Gautier D. et Dubrulle B. (2000) The solar system D/H ratio : observations and theories. *Space Sci. Rev.* **92**, 201-224.
- Robert F., Javoy M., Halbout J., Dimon B. et Merlivat L. (1987) Hydrogen isotope abundances in the solar system. Part I: unequilibrated chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51**, 1787-1805.
- Robert F., Merlivat L. et Javoy M. (1979) Deuterium concentration in the early Solar System: hydrogen and oxygen isotope study. *Nature* **282**, 785-789.
- Rojas C. M., Figueroa L., Janssens K. H., Van Espen P. E., Adams F. C. et Van Grieken R. E. (1990) The elemental composition of airborne particulate matter in the Atacama desert, Chile. *Sci. Total Environ.* **91**, 251-267
- Rollion-Bard C. (2001) Variations à l'échelle du micron des compositions isotopiques de l'oxygène des coraux: origine de «l'effet vital». Thèse d'université. INPL. En préparation.
- Rollion-Bard C., Chaussidon M., France-Lanord C. et Bard E. (2001) Micrometer scale variations of $\delta^{18}\text{O}$ in corals. In *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XII*, (eds Benninghoven A., Bertrand P., Migeon H.-N. et Werner H.W.), Elsevier, 1015-1018. (sous presse).

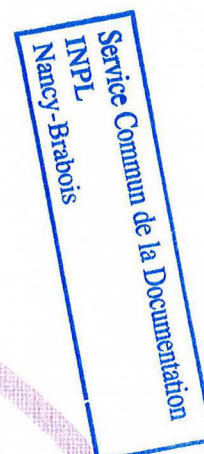
- Sandford S. A. (1986) Solar flare track densities in interplanetary dust particles: the determination of an asteroidal versus cometary source of the zodiacal dust cloud. *Icarus* **68**, 377-394.
- Sandford S. A. (1996) The inventory of interstellar materials available for the formation of the solar system. *Met. Planet. Sci.* **31**, 449-476.
- Sandford S. A. et Bradley J. P. (1989) Interplanetary dust particles collected in the stratosphere: observations of atmospheric heating and constraints on their interrelationships and sources. *Icarus* **82**, 146-166.
- Sandford S. A. et Walker R. M. (1985) Laboratory infrared transmission spectra of individual interplanetary dust particles from 2.5 to 25 microns. *Astrophys. J.* **291**, 838-851.
- Sandford S. A., Allamandola L. J., Tielens A. G. G. M., Sellgren K., Tapia M. et Pendleton Y. (1991) The interstellar C-H stretching band near 3.4 microns: constraints on the composition of organic material in the diffuse interstellar medium. *Astrophys. J.* **371**, 607-620.
- Savin S. M. and Epstein S. M. (1970) The oxygen and hydrogen isotope geochemistry of clay minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta* **34**, 25-42.
- Savoie D. L. and Prospero J. M. (1982) Particle size distribution of nitrate and sulfate in the marine atmosphere. *Geophys. Res. Lett.* **9**, 1207-1210.
- Saxton J. M., Lyon I. C. et Turner G. (1995) High precision, in-situ oxygen isotope measurements obtained from geological and extra-terrestrial materials using an Isolab 54 ion microprobe. *Analyst* **120**, 1321-1326.
- Sayin M. et Jackson M. L. (1973) Scanning electron microscopy of cherts in relation to the oxygen isotopic variation of soil quartz. *Clays Clay Mineral.* **23**, 365-368.
- Schimmelmann A., Lewan M. D. and Wintsch R. P. (1999) D/H isotope ratios of kerogen, bitumen, oil and water in hydrous pyrolysis of source rocks containing kerogen types I, II, IIS and III. *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**, 3751-3766.
- Schramm D. N. (1993) Primordial nucleosynthesis. In *Origin and evolution of the elements* (eds. Prantzos N., Vangioni-Flam E. et Cassé M.), Cambridge Univ. Press, 112-131.
- Schramm L. S., Brownlee D. E. et Wheelock M. M. (1989) Major element composition of stratospheric micrometeorites. *Meteoritics* **24**, 99-112.
- Schütz L. (1989) Atmospheric mineral dust - properties and source markers. In *Paleoclimatology and Paleometeorology: modern and past patterns of global atmospheric transport*, (Leinen M. et Sarinthein M. eds), 359-383.
- Schütz L. (1997) Mineral dust and source relevant data. In : Proceedings of the Alfred Wegener Conference Sediment and aerosols, march 10-12, 9-13
- Schütz L. et Jaenicke R. (1974) Particle number and mass distributions above 10-4 cm radius in sand and aerosol of the Sahara desert. *J. Appl. Meteorol.* **13**, 863-870.
- Schütz L. et Seibert M. (1987) Mineral aerosols and source identification. *J. Aerosol Sci.* **18**, 1-10.
- Schütz L., Jaenicke R. et Pietrek H. (1981) Saharan dust transport over the North Atlantic Ocean. *Geol. Soc. Amer. Spec. Paper* **186**, 87-100.

- Seinfeld J. H. et Pandis S. N. (1998) Atmospheric chemistry and physics, from air pollution to climate change. Wiley-Interscience, pp 1326.
- Sephton M. A., Pillinger C. T. et Gilmour I. (1998) $\delta^{13}\text{C}$ of free and macromolecular aromatic structures in the Murchison meteorite. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1821-1828.
- Sheppard S. M. F. (1986) Characterization and isotopic variations in natural waters. In *Rev. Mineral. vol. 16, Stable isotopes in high temperature geological processes*, (Valley J. W., Taylor H. P. Jr. et O'Neil J. R. eds.), 165-183.
- Sheppard S. M. F. et Charef A. (1986) Eau organique : caractérisation isotopique et évidence de son rôle dans le gisement Pb-Zn de Fedj-el-Adoum, Tunisie. *C.R. Acad. Sci. Paris* **302**, série II, 1189-1192.
- Sheridan P. J., Brock C. A. et Wilson J. C. (1994) Aerosol particles in the upper troposphere and lower stratosphere: elemental composition and morphology of individual particles in northern midlatitudes. *Geophys. Res. Lett.* **21**, 2587-2590.
- Shimizu N. (1978) Analysis of zoned plagioclase from different magmatic environment : a preliminary ion-microprobe study. *Earth Planet. Sci. Lett.* **39**, 398-406.
- Shimizu N. et Allègre C. J. (1978) Geochemistry of transition elements in garnet lherzolite nodules in kimberlites. *Contrib. Mineral. Petrol.* **67**, 41-50.
- Shimizu N. et Hart S. R. (1982a) Applications of the ion microprobe to geochemistry and cosmochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **10**, 483-526.
- Shimizu N. et Hart S. R. (1982b) Isotope fractionation in secondary ion mass spectrometry. *J. Appl. Phys.* **53**, 1303-1311.
- Shimizu N, Semet M. P. et Allègre (1978) Geochemical applications of quantitative ion-microprobe analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta* **42**, 1321-1334.
- Shiro Y. et Sakai H. (1972) Calculation of the reduced partition function ratios of alpha-, beta-quartz and calcite. *Bull. Chem. Soc. Japan* **45**, 2355-2359.
- Shock E. L. et Schulte M. D. (1990) Amino-acid synthesis in carbonaceous meteorites by aqueous alteration of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Nature* **343**, 728-731.
- Sholkovitz E. R., Church T. M., Arimoto R. (1993) Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles and aerosols. *J. Geophys. Res.* **98**, 20587-20599.
- Simonetti A., Gariépy C., Carignan J. et Poissant L. (2000) Isotopic evidence of trace metal sources and transport in eastern Canada as recorded from wet deposition. *J. Geophys. Res.* **105**, 12263-12278.
- Slodzian G. (1963) Etude d'une méthode d'analyse locale chimique et isotopique utilisant l'émission ionique secondaire. Thèse d'université (Orsay), 58pp.
- Slodzian G., Chaintreau M., Dennebouy R. et Rasser B. (1998) Isotope ratio measurements over micro-areas. The challenge of high precision repeatability. In *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS XI*, (Gillen G., Lareau R., Bennett J. et Stevie F. eds.), Wiley, 29-34.

- Slodzian G., Daigne B., Girard F. et Hillion F. (1991) A thermal ionization source for a Cs⁺ ion probe. In *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS VIII*, (eds. Benninghoven A. et al.), Wiley, 132.
- Slodzian G., Lorin J.C. et Havette A. (1980) Isotopic effect on the ionization probabilities in secondary ion emission. *J. Phys. Lett.* **41**, L555-L558.
- Sokolik I. N. et Toon O. B. (1996) Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols. *Nature* **381**, 681-683.
- Sokolik I. N. et Toon O. B. (1999) Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *J. Geophys. Res.* **104**, 9423-9444.
- Songaila A., Cowie L. L., Hogan C. J. et Rugers M. (1994) Deuterium abundance and background radiation temperature in high-redshift primordial clouds. *Nature* **368**, 599-604.
- Sridhar K., Jackson M. L. et Clayton R. N. (1975) Quartz oxygen isotopic stability in relation to isolation from sediments and diversity of source. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **39**, 1209-1212.
- Sridhar K., Jackson M. L., Clayton R. N., Gillette D. A. et Hawley J. W. (1978) Oxygen isotopic ratios of quartz from wind-erosive soils of Southwestern United States in relation to aerosol dust. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **42**, 158-162.
- Stadermann F. J. (1990) Messung von Isotopen- und Elementhäufigkeiten in einzelnen Interplanetaren Staubeilchen mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie. Ph.D. thesis, Univ. Heidelberg, Germany.
- Stadermann F. J., Walker R. M. and Zinner E. (1989) Ion microprobe measurements of nitrogen and carbon isotopic variations in individual IDPs. *Meteoritics* **24**, A327.
- Studier M. H., Hayatsu R. et Anders E. (1968) Origin of organic matter in early solar system - I. Hydrocarbons. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 151-173.
- Swap R., Garstang M. et Greco S. (1992) Saharan dust in the Amazon basin. *Tellus* **44B**, 133-149.
- Swap R., Ulanski S., Cobbett M. et Garstang M. (1996) Temporal and spatial characteristics of Saharan dust outbreaks. *J. Geophys. Res.* **101**, 4205-4220.
- Syers J.K., Chapman S. L., Jackson M. L., Rex R. W. et Clayton R. N. (1968) Quartz isolation from rocks, sediments and soils for determination of oxygen isotopes composition. *Geochim. Cosmochim. Acta* **32**, 1022-1025.
- Syers J. K., Jackson M. L., Berkheiser V. E., Clayton R. N. et Rex R. W. (1969) Eolian sediment influence on pedogenesis during the Quaternary. *Soil Sci.* **107**, 421-427.
- Taylor B. E. et Friedrichsen H. (1983) Oxygen and hydrogen isotope disequilibria in the Landsverk I pegmatite, Evje, southern Norway: evidence for anomalous hydrothermal fluids. *Norsk Geol. Tidsskr.* **4**, 199-209.
- Taylor H. P. Jr. et Sheppard S. M. F. (1986) Igneous rocks: I processes of isotopic fractionation and isotope systematics. In: *Rev. Mineral. vol. 16, Stable isotopes in high temperature geological processes*, (Valley J. W., Taylor H. P. Jr. et O'Neil J. R. eds.), 227-271.

- Taylor K. E. et Penner J. E. (1994) Response of the climate system to atmospheric aerosols and greenhouse gases. *Nature* **369**, 734-737.
- Tegen I., Lacis A. A., et Fung I. (1996) The influence on climate forcing of mineral aerosols from disturbed soils. *Nature* **380**, 419-422.
- Texeira T. C., Devlin G. P., Bush G. et Emerson J. P. (1999) Discovery of solid HDO in grain mantles. *Astrophys. J.* **347**, L19-L22.
- Thomas K. L., Blanford G. E., Keller L. P., Klöck W. et McKay D. S. (1993) Carbon abundance and silicate mineralogy of anhydrous interplanetary dust particles. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57**, 1551-1566.
- Thomas K. L., Keller L. P., Blanford G. E. and McKay D. S. (1994) Quantitative analyses of carbon in anhydrous and hydrated interplanetary dust particles. In *AIP Conf. Proc. 310, Analysis of Interplanetary Dust* (eds M.E. Zolensky et al.). 165-171.
- Tielens A. G. G. M. (1983) Surface chemistry of deuterated molecules. *Astron. Astrophys.* **119**, 177-184.
- Tomadin L., Lenaz R., Landuzzi V., Mazzucotelli A. et Vannucci R. (1984) Wind-blown dusts over the Central Mediterranean. *Oceanol. Acta* **7**, 13-23.
- Tomeoka K. et Buseck P. R. (1985) Hydrated interplanetary dust particle linked with carbonaceous chondrites ? *Nature* **314**, 338-340.
- Tytler D., Fan X.-M. et Burles S. (1996) Cosmological baryon density derived from the deuterium abundance at redshift $z=3.57$. *Nature* **381**, 207-209.
- Valley J. W. (1986) Stable isotope geochemistry of metamorphic rocks. In *Rev. Mineral. vol. 16, Stable isotopes in high temperature geological processes*, (Valley J. W., Taylor H. P. Jr. et O'Neil J. R. eds.), 445-489.
- Valley J.W. et Graham C.M. (1992) Oxygen isotope measurement of magnetites. *Chem. Geol.* **101**, 173-176.
- Valley J. W., Taylor H. P. Jr. et O'Neil J. R. (1986) Stable isotopes in high temperature geological processes. *Rev. Mineral.* vol. **16**, pp 570.
- Van Dishoeck E. F., Blake G. A., Draine B. T. et Lunine J. I. (1993) The chemical evolution of protostellar and protoplanetary matter. In *Protostars and planets III* (eds Levy E. H. et Lunine J. I.), University of Arizona Press, 163-241.
- Véron A., Church T. M., Patterson C. C., Erel Y. et Merrill J. T. (1992) Continental origin and industrial sources of trace metals in the Northwest Atlantic Troposphere. *J. Atmos. Chem.* **14**, 339-351.
- Vidal-Madjar A., Lemoine M., Ferlet R., Hébrard G., Koester D., Audouze J., Cassé M., Vangioni-Flam E. et Webb J. (1998) Detection of spatial variations in the (D/H) ratio in the local interstellar medium. *Astron. Astrophys.* **338**, 694-712.
- Waibel A. E., Peter Th., Carslaw K. S., Oelhaf H., Wetzel G., Crutzen P. J., Pöschl U., Tsias A., Reimer E. et Fischer H. (1999) Arctic ozone loss due to denitrification. *Science* **283**, 2064-2069.

- Watson W. D. (1974) Ion-molecule reactions, molecule formation and hydrogen isotope exchange in dense interstellar clouds. *Astrophys. J.* **188**, 35-42.
- Weber II E. T., Owen R. M., Dickens G. R. et Rea D. K. (1998) Causes and implications of the middle rare earth element depletion in the eolian component of North Pacific sediment. *Geochim. Cosmochim. Acta* **62**, 1735-1744.
- Whipple F. L. (1950) A comet model I : the acceleration of comet Encke. *Astrophys. J.* **111**, 375-395.
- Whitehouse M. J., Kamber B. S. et Moorbath S. (1999) Age significance of U-Th-Pb zircon data from early archaean rocks of west Greenland - a reassessment based on combined ion microprobe and imaging studies. *Chem. Geol.* **160**, 201-224.
- Williams P. (1979) The sputtering process and sputtered ion emission. *Surf. Sci.* **90**, 588-634.
- Wooden D. H., Butner H. M., Harker D. E. et Woodward C. E. (2000) Mg-rich silicate crystals in comet Hale-Bopp: ISM relics or solar nebula condensates? *Icarus* **143**, 126-137.
- Wooden D. H., Harker D. E., Woodward C. E., Butner H. M., Koike C., Witteborn F. C. et McMurtry C. W. (1999) Silicate mineralogy of the dust in the inner coma of comet C/1995 O1 (Hale-Bopp) pre et postperihelion. *Astrophys. J.* **517**, 1034-1058.
- Wopenka B. (1988) Raman observations on individual interplanetary dust particles. *Earth. Planet. Sci. Lett.* **88**, 221-231.
- Yang J. et Epstein S. (1983) Interstellar organic matter in meteorites. *Geochim. Cosmochim. Acta* **47**, 2199-2216.
- Yang J. et Epstein S. (1984) Relic interstellar grains in Murchison meteorite. *Nature* **311**, 544-547.
- Yurtsever Y. et Gat J. R. (1981) Atmospheric waters. In *Tech. Reports 210, Stable Isotope Hydrology : Deuterium and Oxygen-18 in the water cycle*, (eds. Gat J. R. et Gonfiantini R.), Int. Atomic Energy Agency, Vienna, 103-142.
- Zinner E. (1989) Isotopic measurements with the ion microprobe. In *New frontiers in stable isotopic research : laser probes, ion probes and small-scale analysis*, (eds Shanks W.C.III and Criss R.E.), US Geological Survey Bulletin **1890**, 145-162.
- Zinner E. (1998) Stellar nucleosynthesis and the isotopic composition of presolar grains from primitive meteorites. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.* **26**, 147-188.
- Zinner E. et Crozaz G. (1986) A method for quantitative measurement of rare earth elements in the ion microprobe. *Int. J. Mass Spec. Ion Proc.* **69**, 17-38.
- Zinner E., Fahey A. J. et McKeegan K. D. (1986) Characterization of electron multipliers by charge distributions. In *Secondary Ion Mass Spectrometry SIMS V*, (eds. Benninghoven A., Colton R. J., Simons D. S. et Werner H. W.), Springer-Verlag, 170-172.
- Zinner E., McKeegan K. D. and Walker R. M. (1983) Laboratory measurements of D/H ratios in interplanetary dust. *Nature* **305**, 119-121.



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

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

Monsieur SHEPPARD Simon, Directeur de Recherches, Laboratoire des Sciences de la Terre,
Lyon

Monsieur JESSBERGER Elmar N., Professeur, Institut für Planétologie, Allemagne

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

Monsieur ALFON Jérôme

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

«Développement de l'analyse isotopique de microparticule par sonde ionique : étude des
poussières désertiques et interplanétaires»

en vue de l'obtention du titre de :

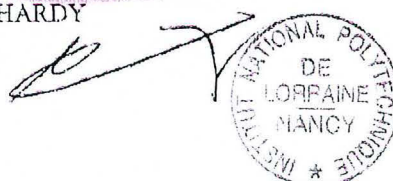
DOCTEUR DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE LORRAINE

Spécialité : « GEOSCIENCES »

Fait à Vandoeuvre le, 30 janvier 2001

Le Président de l'I.N.P.L.,

J. HARDY



NANCY BRABOIS
2, AVENUE DE LA
FORET-DE-HAYE
BOITE POSTALE 3
F - 5 4 5 0 1
VANDOEUVRE CEDEX

RESUME

Au cours de cette thèse une nouvelle technique analytique a été développée pour permettre l'analyse isotopique de microparticules. Cette technique est fondée sur l'utilisation des potentialités d'imagerie de la sonde ionique IMS 1270 du CRPG. Le développement de l'imagerie isotopique a permis de mesurer le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de particules de moins de 2 μm avec une précision de 3 à 4 ‰ et de carter les variations du rapport D/H dans des particules de 10 μm avec une résolution latérale de l'ordre du μm .

L'utilisation de cette nouvelle technique permet de résoudre le problème de l'origine des poussières sahariennes, en effet la distribution des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les quartz micrométriques des poussières et des sols sahariens est une empreinte caractéristique de la géologie de la région source. La mesure du rapport isotopique de l'oxygène de mono-grains d'une tempête de poussière collectée au dessus de l'Océan Atlantique permet d'attribuer l'origine de cette tempête à la zone Aïr-Ténéré. Ce résultat a de profondes implications pour le cycle des poussières désertiques dans l'atmosphère et les processus de suspension des grains dans l'atmosphère.

La cartographie des rapports D/H dans 4 poussières interplanétaires collectées dans la stratosphère par la NASA a permis de montrer que ces particules contiennent plusieurs types de matière organique d'origine interstellaire, identiques à certains polymères mesurés dans les chondrites carbonées et les comètes. La présence de ces polymères au sein d'une même particule semble suggérer des liens entre les matériaux les plus primitifs du système solaire.

ABSTRACT

During this thesis a new analytical technique has been developed to allow the determination of isotopic ratios in microparticles. This technique is based on the imaging properties of the IMS 1270 ion microprobe in CRPG in Nancy. The development of quantitative isotopic imaging allows the determination of the $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratio of individual microparticles having a size $< 2 \mu\text{m}$ with a 3 to 4 ‰ precision and to map, with a $\sim 1 \mu\text{m}$ lateral resolution, the isotopic variation of hydrogen in particles having a size of 10 μm .

This new technique was used to study the origin of Saharan dust particles, indeed the distribution of $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios in individual quartz grains is shown to be a characteristic fingerprint of the geology of the source area. The determination of oxygen isotopic ratio in grains of an individual dust storm above the Atlantic Ocean indicates that the likely source area of this storm is the Aïr - Ténéré region. This result has strong implications for the cycle of Saharan dust in the atmosphere and the processes of dust suspension into the atmosphere.

Mapping the D/H variations in 4 interplanetary dust particles collected in the stratosphere by the NASA shows that these particles contain several distinct types of organic matter having an interstellar origin. These organic matters can be related to polymers measured in comets and carbonaceous chondrites. The presence of these different polymers inside one single particle suggests that the most primitive materials of the solar system may be related to each other.

Géochimie - Cosmochimie / Geochemistry - Cosmochemistry

Mots clés : Sonde ionique, imagerie, isotopes stables, oxygène, hydrogène, poussières sahariennes, poussières interplanétaires

Keywords : Ion microprobe, imaging, stable isotopes, oxygen, hydrogen, Saharan dust, interplanetary dust particles