



**HAL**  
open science

# Étude des chondrites à travers l'analyse isotopique du Titane et du Magnésium

Robin Treilles

► **To cite this version:**

Robin Treilles. Étude des chondrites à travers l'analyse isotopique du Titane et du Magnésium. Sciences de l'ingénieur [physics]. 2016. dumas-01841817

**HAL Id: dumas-01841817**

**<https://dumas.ccsd.cnrs.fr/dumas-01841817>**

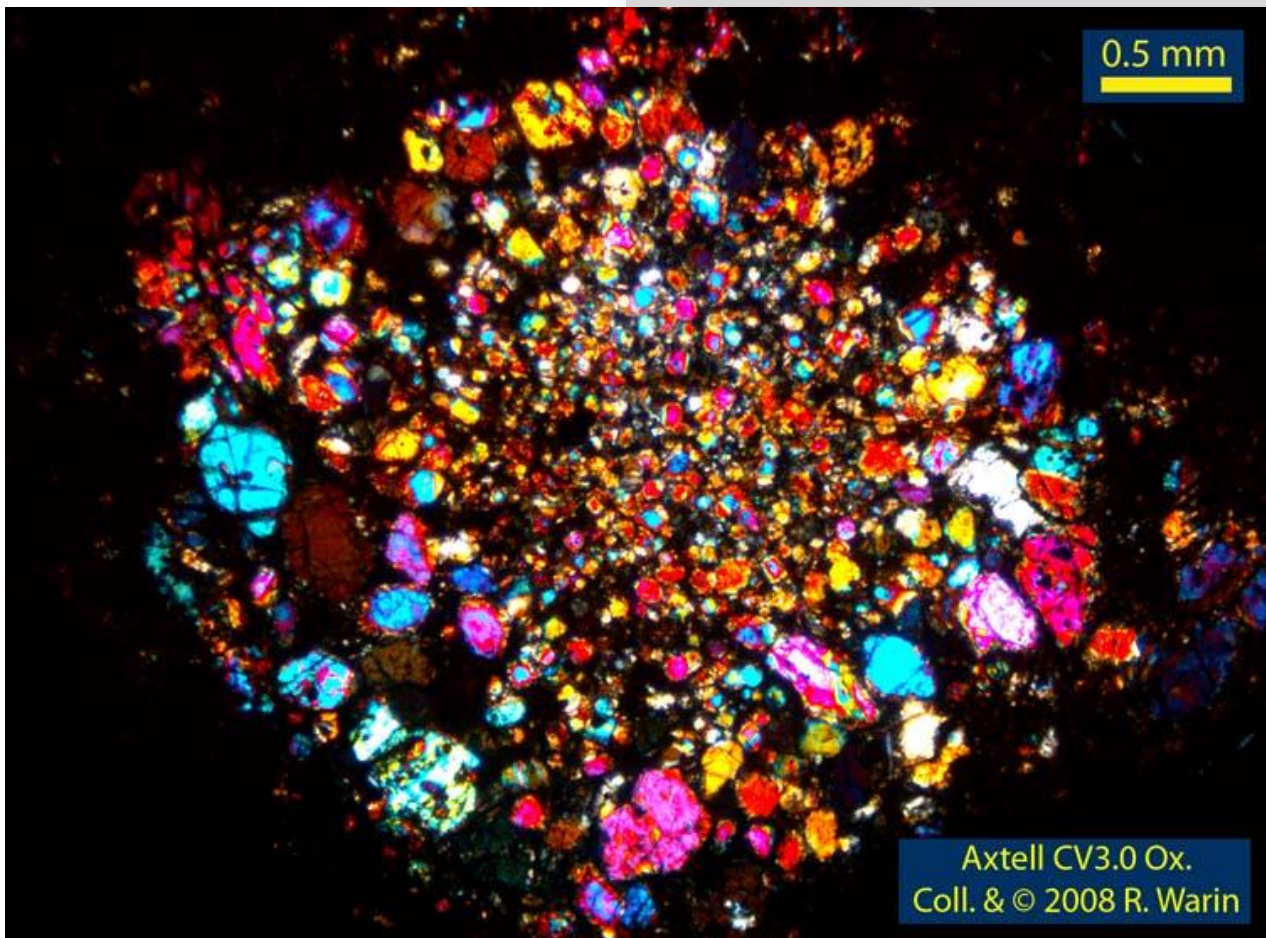
Submitted on 17 Jul 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Copyright

# Etude des chondrites à travers l'analyse isotopique du Titane et du Magnésium



Président de jury : ANGULO JARAMILLO Rafaël

Maître de TFE : MOYNIER Frédéric

Expert : BECK Pierre

Robin TREILLES

VA Environnement

Double cursus ENTPE/ENSG

Promotion 61

Date de soutenance : 14 septembre 2016

## NOTICE ANALYTIQUE

<b>Titre du document :</b>	Etude des chondrites à travers l'analyse isotopique du Ti et du Mg
<b>Cadre &amp; nature du travail :</b>	Rapport de travail de fin d'étude
<b>Date de début et de fin :</b>	13 juin au 12 août
<b>Date de publication :</b>	6 septembre 2016
<b>Auteur :</b>	Treilles Robin
<b>Membres du jury de soutenance :</b>	Président de jury : ANGULO JARAMILLO Rafaël Maître de TFE : MOYNIER Frédéric Expert : BECK Pierre
<b>Résumé :</b>	<p>L'étude des météorites primitives, les chondrites, apporte des informations sur le mode de formation du système solaire. Parmi les différentes étapes de sa formation, l'étape d'accrétion des planétésimaux, qui auraient formé les différentes planètes, reste encore peu comprise, difficile à dater et à modéliser.</p> <p>L'analyse des isotopes du Ti et du Mg pourrait s'avérer cruciale pour la compréhension de certains phénomènes. En effet, l'analyse des isotopes du Ti pourrait permettre de mieux comprendre la complémentarité chondres/matrice observée chez les chondrites carbonées. D'autre part, l'analyse d'un des isotopes du Mg (le <math>^{26}\text{Mg}</math>) pourrait permettre la mise en place de nouvelles méthodes de datation qui font intervenir des éléments radioactifs avec une courte demi-vie (<math>^{26}\text{Al}</math>).</p> <p>Ce rapport présente les différentes méthodes mises en place pour ces analyses et discute de leur caractère innovant pour l'étude des météorites.</p>
<b>Abstract :</b>	<p>Researches on the most primitives meteorites, the chondrites, bring information on solar system formation. Among its distincts steps of formation, accretion of the first planetesimals which would have formed the solar system is yet not well understood.</p> <p>Analyses of Ti and Mg isotopes might be essential to understand various phenomena. Indeed, isotopic analyses of Ti might be useful to better understand</p>

	<p>the chondrules/matrix complementarity observed in carbonaceous chondrites. On the other hand, analyses of one of Mg isotopes (<math>^{26}\text{Mg}</math>) might be used for new dating method which employed short lived radionuclides.</p> <p>This report presents several methods for isotopic analysis of Ti and Mg, and discuss about the innovation that it could bring for meteorites studies.</p>
<b>Mots-clés :</b>	Chondrite, analyse isotopique, spectromètre de masse, Ti, Mg, radioactivité éteinte, complémentarité chondres/matrice, ablation laser.
<b>Nombre de pages :</b>	55 pages sans annexes ; 69 pages avec annexes
<b>Annexes :</b>	6 annexes ; pp. 59 à 68.

---

## REMERCIEMENTS

---

Je tiens à remercier chaleureusement Marc Chaussidon et Frédéric Moynier de m'avoir accepté pour ce stage. Merci aussi à Zhenbin Deng et à Kirsten Van Zuilen de m'avoir accompagné et aidé tout au long des manipulations effectuées en laboratoire.

Je remercie Pierre Beck d'avoir accepté de participer à ma soutenance de travail de fin d'étude ainsi que Rafaël Angulo Jaramillo d'avoir accepté de jouer le rôle de président de jury.

Enfin je tiens à remercier tout particulièrement Clémence Brandicourt qui m'a énormément aidé dans la phase de relecture de ce rapport.

## SOMMAIRE

Notice analytique .....	2
Remerciements .....	4
Table des illustrations.....	7
Glossaire .....	8
Introduction .....	10
I. Présentation des objets d'étude : chondrites, chondres, matrice et CAIs .....	11
A. Présentation succincte de la formation des étoiles.....	11
B. Qu'est ce qu'une chondrite ?.....	12
1. Les différents constituants des chondrites .....	12
2. Classification des chondrites .....	14
C. Hypothèses de formation des chondres et des chondrites .....	15
1. Informations expérimentales concernant les chondres .....	15
2. Controverses autour des modèles proposés pour la formation des chondres et des chondrites.....	16
II. Vers une compréhension de l'évolution des matériaux précurseurs des chondrites .....	19
A. La complémentarité chondres/matrice.....	19
B. L'utilisation des isotopes du Ti.....	20
1. Présentation du spectromètre de masse .....	20
2. Les observations faites sur les anomalies du Ti.....	22
3. Etude du fractionnement isotopique du Ti.....	24
C. La mesure du Magnésium pour la datation par l' <sup>26</sup> Al.....	24
1. La radioactivité éteinte.....	25
2. L'utilisation des isochrones <sup>26</sup> Al/ <sup>26</sup> Mg.....	25
3. Controverses autour de la méthode de datation par les isotopes radioactifs de courte demi-vie.....	31
III. Appareils utilisés et méthodes mises en place lors du TFE.....	33
A. Etude des isotopes du Ti dans les chondres et la matrice d'une météorite carbonée (Allende) .....	33
1. Extraction d'échantillon par utilisation du Micromill .....	34
2. Solubilisation du Ti par fusion Alcaline.....	36
3. Estimation du Ti et du Double Spike nécessaire.....	36
4. Mélange avec le double spike .....	37
5. La Chromatographie ionique .....	39
6. Analyse au MC-ICP-MS.....	43
B. Etude du <sup>26</sup> Mg d'olivines de chondres et de la matrice d'une météorite carbonée (Allende) par ablation laser .....	44

1. Présentation de l'ablation laser .....	44
2. Protocole expérimental mis en place pour l'étude de la composition en Magnésium d'olivines de la météorite allende.....	46
IV. Résultats obtenus et interprétation.....	48
A. Résultats de l'étude des isotopes du Ti dans les chondres et la matrice d'une météorite carbonée (Allende) .....	48
B. Interprétation des résultats obtenus pour les isotopes du Ti .....	49
1. Bilan de masse .....	49
2. Discussions des résultats obtenus pour le Ti.....	52
C. Résultats obtenus pour l'étude de la répartition du Mg dans les chondres et dans la matrice d'Allende .....	52
D. Interprétation des résultats obtenus pour les échantillons d'olivine de chondres et de matrice d'Allende .....	54
Conclusion.....	57
Annexe A : Principe de fonctionnement de la sonde ionique IMs 170 du CRPG (Explications données sur le site du cRPG).....	58
Annexe B : Extrait du cahier de notes documentaires de l'INRS sur l'hygiène et la sécurité du travail, N°178, 1 <sup>er</sup> trimestre 2000 (Par A. Peltier).....	61
ANNEXE C : Signaux obtenus pour les différentes masses de l'analyse du Ti au Neptune MC-ICP-MS .....	62
Annexe D : Principe général de correction des anomalies isotopiques du Ti .....	64
Annexe E : Valeurs obtenus sur l'Agilent Quadripole pour différents échantillons de chondre et de matrice d'Allende .....	65
Annexe F : Tableaux de mesures faites sur les olivines de chondres et de matrice de la météorite Allende par ablation laser.....	66
Bibliographie.....	67



## TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 : Modèle de la nébuleuse de Laplace (Woolfson, 1993) (1).....	11
Figure 2 : Section d'Allende Légendée montrant les 3 principaux constituants des chondrites ...	13
Figure 3 : Chondre observé en électron rétrodiffusé par MSE.....	16
Figure 4 : Schéma du modèle X-wind d'après Shu et al. (1996) (15) .....	17
Figure 5 : Représentation des différents évènements subis par un chondre dans le disque protosolaire traversé par une onde de choc (Desh et Connolly, 2002 (16) ; Ciesla et hood, 2002 (17)).....	18
Figure 6 : Schéma d'un spectromètre de masse à thermoïonisation (d'après claude Allègre (20) ) .....	21
Figure 7 : Schéma éclaté des différents composants d'un MC-ICP-MS (d'après Claude Allègre (20)).....	21
Figure 8 : Anomalies en $^{50}\text{Ti}$ en fonction des Anomalies en $^{46}\text{Ti}$ pour différents échantillons (D'après Trinquier et al., 2009 (26)) .....	23
Figure 9 : Isochrone $^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$ pour différents cais d'allende (Jacobsen et al. (29)).....	27
Figure 10 : Isochrones obtenues par utilisation de la sonde ionique du CRPG pour deux chondres de Semarkona (d'après Villeneuve et al. (36) ). .....	28
Figure 11 : Diagramme de l'excès en $^{26}\text{Mg}$ en fonction du rapport $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ de chondres de semarkona (d'après Villeneuve et al.) .....	29
Figure 12 : Diagramme de l'excès en $^{26}\text{Mg}$ en fonction du rapport $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , avec les courbes d'évolution des rapports isotopiques des chondres ordinaires et des chondres riches en Aluminium (d'après Villeneuve et Al., 2009). .....	30
Figure 13 : $\mu^{54}\text{Cr}$ en fonction du $\mu^{26}\text{Mg}^*$ pour des échantillons du système solaire interne et de chondrites CR (d'après Van Kooten et al., 2016 (39)) .....	32
Figure 14 : Différentes eTapes mises en place pour l'analyse des isotopes du Ti pour l'échantillon d'allende.....	33
Figure 15 : Photos légendés du micromill .....	34
Figure 16 : Cartographie de section d'Allende avec les zones de perçage des différents échantillons de chondres.....	35
Figure 17 : Cartographie de section D'Allende avec les zones de perçage des échantillons de matrice.....	35
Figure 18 : Schéma de la technique de double spike (Rudge et al., 2009 (43)).....	37
Figure 19 : Précipité jaune dans un tube eppendorf après 2h de réaction avec de l'ammonium .	39
Figure 20 : Pourcentage de Ti en solution en fonction du pourcentage de Fe en solution.....	40
Figure 21 : Ensemble des signaux compilées du Neptune MC-ICP-MS pour l'Etude du Ti.....	43
Figure 22 : Schéma de l'ablation laser (d'après shaheen et al. (49)) .....	45
Figure 23 : Différents pics du $^{24}\text{Mg}$ , $^{25}\text{Mg}$ et $^{26}\text{Mg}$ , observables au MC-ICP-MS (D'après Jacobsen et al., 2008 (29)) .....	47
Figure 24 : Valeurs trouvées pour le delta du $^{49}\text{Ti}$ dans 4 chondres de type I d'Allende ainsi que pour sa composition globale. ....	48
Figure 25 : Résultats obtenus pour l'étude du $^{26}\text{Mg}$ par ablation laser d'olivines provenant de chondres et de matrice d'Allende (Standard : San Carlos Olivine).....	53
Figure 26 : Résultats obtenus pour l'étude du $^{26}\text{Mg}$ par ablation laser d'olivines provenant de chondres et de matrice d'Allende (Standard : DSM3).....	53
Figure 27 : Résultats obtenus pour l'excès de $^{26}\text{Mg}$ des échantillons en fonction du rapport $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , obtenus par projection sur la courbe d'évolution de la nébuleuse solaire. ....	56



## GLOSSAIRE

---

**Allende** : chondrite carbonée de type CV, celle-ci est le plus gros échantillon qui soit jamais tombé sur la planète. Considérée par beaucoup de géochimistes comme étant la « pierre de Rosette » de la planétologie, de très nombreuses recherches ont été effectuées à son sujet et elle reste encore l'une des chondrites les plus utilisées pour l'étude du système solaire.

**Anomalies isotopiques** : Qualifie des anomalies par rapport au fractionnement isotopique normalement observé pour des échantillons de référence (généralement, la référence est le fractionnement isotopique terrestre).

**AOA** : ces sont les Agrégats Amiboïdes d'Olivine, un type d'inclusion réfractaire particulier. Xénomorphes, ils sont principalement constitués de forstérite et présentent de moins grandes quantités en Fe ou en Ni que les CAIs.

**CAIs** : pour « Calcium Aluminium Inclusions », celles-ci sont un type particulier d'inclusion réfractaire. Les CAIs apparaissent généralement comme étant des inclusions blanchâtres, riches en Ca et Al. Ces inclusions sont à ce jour les constituants les plus anciens des chondrites.

**Carbonées (Chondrite)** : qualifie un type particulier de chondrite, riche en carbone. Elles portent la lettre C pour leur classification et se déclinent en 8 sous classes (C, CI, CM, CV, CR, CO, CK, CH). Celles-ci sont particulièrement étudiées, car leur composition serait proche des matériaux précurseurs du système solaire. Allende appartient à la catégorie CV.

**Chondres** : du grec « chondros » qui signifie graine, les chondres sont des petites sphères contenues dans les chondrites. Les chondres constituent l'un des principaux constituants des chondrites.

**Chondrite** : météorite indifférenciée, constitue les échantillons les plus anciens du système solaire. Les chondrites sont principalement composées par les chondres, la matrice et les inclusions réfractaires.

**Différenciation (pour les planètes ou les planétésimaux)** : phénomène selon lequel une protoplanète ou un planétésimal va voir sa structure modifiée pour former une planète. Lors de cette différenciation il se produit une ségrégation des constituants de la planète.

**Disque protosolaire** : Disque de matériaux en suspension dans l'espace qui aurait permis la formation du système solaire

**Double spike** : méthode de laboratoire qui permet d'estimer le fractionnement isotopique qui se produit dans un spectromètre de masse.

**Inclusion réfractaire** : constituant particulier des chondrites, très différent des chondres. Les inclusions réfractaires sont des inclusions, généralement xénomorphes, de différents éléments (Ca, Al ou généralement des métaux).

**Interférences isobariques** : Interférences entre des isotopes qui peuvent se produire dans un spectromètre de masse.

**Isochrone** : droite qui permet d'estimer un âge ou une durée.

**LA-MC-ICP-MS** : pour « Laser ablation Multi Collection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ». Abréviation utilisée pour la méthode d'ablation laser couplée avec un spectromètre de masse de type MC-ICP-MS, c'est-à-dire un spectromètre de masse utilisant un

plasma comme source d'ionisation et possédant un système de collection simultanée de plusieurs signaux de différentes masses (pour obtenir des compositions en différents isotopes lors d'une même prise de mesure).

**Matrice** : milieu interstitiel dans lequel sont « noyés » les autres constituants des chondrites (les chondres, CAIs, etc...).

**MC-ICP-MS** : abréviation signifiant « Multi Collection Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ». Qualifie un type particulier de spectromètre de masse utilisant comme source d'ionisation un plasma et possédant un système de collection simultanée de plusieurs signaux de différentes masses (pour obtenir des compositions en différents isotopes lors d'une même prise de mesure).

**Météorite** : corps céleste solide qui a traversé l'atmosphère et atteint la surface de la planète.

**Nuage ou Nébuleuse solaire** : nuage de matière qui par son effondrement permettrait la formation d'un disque protosolaire qui *in fine* permettrait la formation du système solaire.

**Planétésimal** : Qualifie un corps céleste de taille variable issu de l'accrétion de différents matériaux, les planétésimaux sont considérés comme les premières briques qui ont permis la formation des planètes.

**Réfractaire** : Qualifie un élément qui a tendance à « fuir » les réseaux cristallins pour migrer vers les magmas.

**Spectromètre de masse** : appareil de mesure essentiel pour la cosmochimie, celui-ci permet d'analyser la composition élémentaire d'échantillons.

**Standard** : échantillon qui joue le rôle de référence pour la prise de mesure.

**Supra-chondritique** : Qualifie un excès de  $\delta^{26}\text{Mg}^* \geq 0$

## INTRODUCTION

---

La compréhension de la formation de la Terre et du système solaire a toujours été une question primordiale pour l'homme, tant sur le plan scientifique que sur le plan religieux ou philosophique. Il est cependant difficile de retrouver des traces des premières roches qui auraient constitué la planète car les phénomènes qui régissent son fonctionnement sont des mécanismes dynamiques qui s'inscrivent dans des cycles de recyclage constants de ses constituants. Les indices les plus importants pourraient se cacher dans des roches autres que les roches terrestres.

Des scientifiques tels qu'Ernst Chladni, Henry C. Sorby et Gustav Rose, au XIX<sup>ème</sup> siècle, ont été les premiers à tenter de comprendre en quoi des roches telles que les météorites pourraient apporter des connaissances supplémentaires sur la formation de la Terre et du système solaire. Aujourd'hui encore d'innombrables questions restent irrésolues et la cosmochimie, nom donné à l'étude de la chimie des corps céleste, connut un développement important à partir du XX<sup>ème</sup> siècle en même temps que le développement de nouveaux appareils de mesure des éléments chimiques.

Le principal appareil utilisé pour comprendre cette chimie est le spectromètre de masse. Outil essentiel, il permet de séparer les différents éléments d'un échantillon et offre la possibilité d'en connaître les proportions avec une grande précision. La répartition des éléments dans les météorites les plus anciennes pourrait en effet apporter des informations sur le mode de formation des premiers corps qui auraient pu constituer les objets du système solaire. Comprendre la formation des météorites pourrait permettre d'acquérir des connaissances sur les phénomènes d'accrétion qui ont précédé la formation des planètes.

Récemment, la communauté des cosmochimistes s'est particulièrement intéressée à la répartition du Ti et du Mg dans les météorites les plus primitives. L'institut de Physique du Globe de Paris (IPGP), s'est attelé à tenter de comprendre en quoi ces éléments, et surtout leurs isotopes, pourraient apporter des informations importantes sur la formation des chondrites (les météorites les plus anciennes du système solaire). Mon travail de fin d'étude s'inscrit dans cette dynamique et tente de répondre à la problématique suivante :

### **En quoi l'utilisation des isotopes du Ti et du Mg présente-t-elle un caractère innovant dans l'étude des chondrites ?**

Cette problématique a donc pour objectif de comprendre en quoi les outils d'analyse du Ti et du Mg ainsi que les résultats trouvés permettent une avancée scientifique. Pour répondre à celle-ci il est tout d'abord nécessaire de présenter les modèles actuels de formation des météorites. Nous aborderons ensuite les protocoles expérimentaux mis en place pour l'analyse des isotopes du Ti et du Mg. Pour finir, nous présenterons les résultats obtenus et l'interprétation qui peut être faite de ces derniers.

## I. PRESENTATION DES OBJETS D'ETUDE : CHONDRITES, CHONDRES, MATRICE ET CAIS

### A. PRESENTATION SUCCINCTE DE LA FORMATION DES ETOILES

En prérequis, il est nécessaire de rappeler la théorie la plus acceptée par la communauté scientifique concernant la formation des étoiles. Dans un souci de synthèse de nombreux détails concernant la formation des étoiles ne seront volontairement pas abordés ici, seules les grandes étapes vont être développées.

C'est au XVIII<sup>ème</sup> siècle que différents penseurs et scientifiques (telles qu'Emmanuel Kant, Emanuel Swedenborg et Pierre-Simon Laplace) proposent le modèle qui est aujourd'hui le plus communément admis, celui de la nébuleuse solaire (noté SNDM pour Solar Nebular Disk Model). Ce modèle suppose que la formation des étoiles est le résultat d'un nuage de molécules qui se serait condensé jusqu'à former ce que l'on appelle un disque d'accrétion.

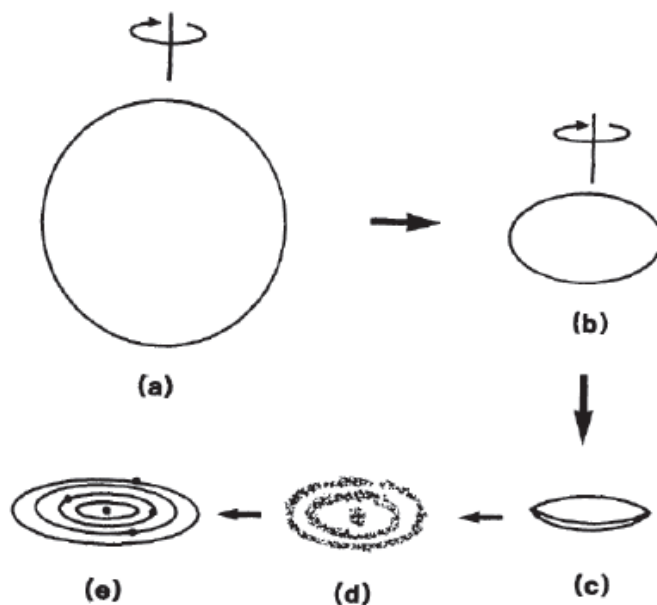


FIGURE 1 : MODELE DE LA NEBULEUSE DE LAPLACE (WOOLFSON, 1993) (1)

La figure 1 présente les différentes étapes de ce modèle. L'étape a) correspond à la nébuleuse, c'est-à-dire au nuage de molécules qui va permettre la formation du système solaire. Au départ, celle-ci est supposée comme étant en rotation. L'étape b) correspond à l'effondrement de cette nébuleuse, celle-ci se refroidit et s'aplatit selon son axe de rotation pour former finalement un disque comme le présente le dessin c). Lors de l'étape d) on observe la formation d'un cœur dense appelé protoétoile, présentant des anneaux de matière résiduels qui pourrait in fine permettre la formation des planètes par accrétion comme le montre la dernière étape e).

Beaucoup de ces étapes sont sujettes à controverse, dans le cadre de ce rapport nous nous attarderons particulièrement sur celles liées à l'accrétion des planètes. La construction d'un modèle pour la formation des planètes passe par l'étude des météorites. En effet, les météorites constituent les principaux échantillons des matériaux les plus anciens du système solaire.

Dans l'œuvre d'Harry Y. McSween, Jr. et Gary R. Huss, « *Cosmochemistry* » (2), l'étude des météorites est présentée comme étant un domaine particulièrement récent. En effet, la première œuvre scientifique faisant référence à l'entrée de roches extraterrestres dans l'atmosphère remonte à 1794, avec un ouvrage de 63 pages de Ernst Chladni intitulé : « *On the Origin of The Mass of Iron Found by Pallas and of Other Similar Iron Masses, and on a Few Natural Phenomena Connected Therewith* ». De nombreux évènements et découvertes ont ensuite apportés des preuves irréfutables de l'existence des météorites tels que le développement de la microscopie pétrographique par Henry Clifton Sorby vers 1850. Henry C. Sorby, s'intéressera particulièrement à un type de météorite qui sera appelé chondrite du fait de la présence de chondres, nom donné par le minéralogiste allemand Gustav Rose en 1864, pour les objets circulaires trouvés dans celles-ci (du grec *Chondros* pour graines) (2). Les chondrites présentent l'intérêt d'être les météorites les plus âgées pouvant servir d'échantillon. Leur âge, leur diversité et leur chimie pourraient apporter des éléments de réponse à de nombreuses questions posées sur la formation des planètes.

## B. QU'EST CE QU'UNE CHONDRITE ?

Les chondrites constituent les principaux échantillons de météorites observées (~ 86 %)°. Les chondrites sont des roches ayant agrégé des constituants hétéroclites, d'un âge supérieur ou égal à 4,5 milliards d'années. Celles-ci sont caractérisées par la présence de composants particuliers tels que les chondres, les inclusions réfractaires, des sulfures, des métaux et des poussières. Il existe une classification des chondrites qui permet de les distinguer entre elles, car celles-ci sont particulièrement diversifiées. Certaines chondrites, les chondrites CI (C pour carbonée et I pour Ivuna, région où a été trouvée une chondrite de ce type), permettent notamment de connaître la composition moyenne du système solaire<sup>b</sup>, aux éléments volatils près.

### 1. LES DIFFÉRENTS CONSTITUANTS DES CHONDRITES

Les constituants des chondrites sont nombreux, il est cependant possible de les différencier et de les classer. Les chondres constituent le principal composant de la plupart des chondrites. Ceux-ci sont des gouttelettes de matériaux partiellement fondus puis solidifiés. La formation des chondres reste un sujet controversé. Il semble cependant que ceux-ci se soient formés au cours de phénomènes de fusions rapides, à une température située entre 1770 et 2120 K, suivie d'une succession de processus de refroidissement rapide de l'ordre de la minute ou de l'heure<sup>c</sup>. Les chondres sont de nature très diverses mais il est possible de distinguer deux types de chondres : les chondres de type I et de type II. Il s'agit d'une classification sur la base d'arguments chimiques et notamment sur leur état d'oxydation. Les chondres de type I présentent principalement du fer réduit, tandis que les chondres de type II présentent principalement du fer oxydé (3). Il existe d'autres classifications basées par exemple sur la pétrologie et la minéralogie.

Les inclusions réfractaires sont aussi des constituants très courants des chondrites. Les deux principaux type d'inclusions réfractaires sont les inclusions riches en calcium/aluminium (appelées « CAIs ») et les agrégats amiboïdes d'olivine (couramment notés « AOA »). Des méthodes de datation telle que le chronomètre radioactif 206Pb-207Pb prouveraient que les

°D'après la p. 158 de l'œuvre « *Geochemistry* » d' Harry Y. McSween, Jr. et Gary R. Huss (2)

<sup>b</sup> Ibid, p.99

<sup>c</sup> Ibid p. 158 à 166

CAIs sont les constituants les plus âgés des chondrites (2). Ceux-ci sont composés d'une grande variété de minéraux (hibonite, perovskite, melilite, spinel...) dont certains seraient directement issus de la condensation de gaz dans le disque d'accrétion du système solaire. Les CAI et AOA sont de formes irrégulières. Les AOA sont principalement constitués de forstérite et présentent de moins grandes quantités en Fe ou en Ni que les CAIs. Les AOA sont généralement interprétés comme étant des agrégats de grains issus de la condensation des gaz qui ont formé le soleil (2).

Les chondrites sont généralement constituées de métaux et sulfures, qui peuvent être très divers (FeS,...) (2). Leur proportion est variable et dépendant principalement du type de chondrite.

Enfin la matrice, qui joue le rôle de milieu interstitiel dans lequel sont noyés les autres composants des chondrites, est constituée d'un ensemble de grains fins. Les origines de la matrice sont encore incertaines.

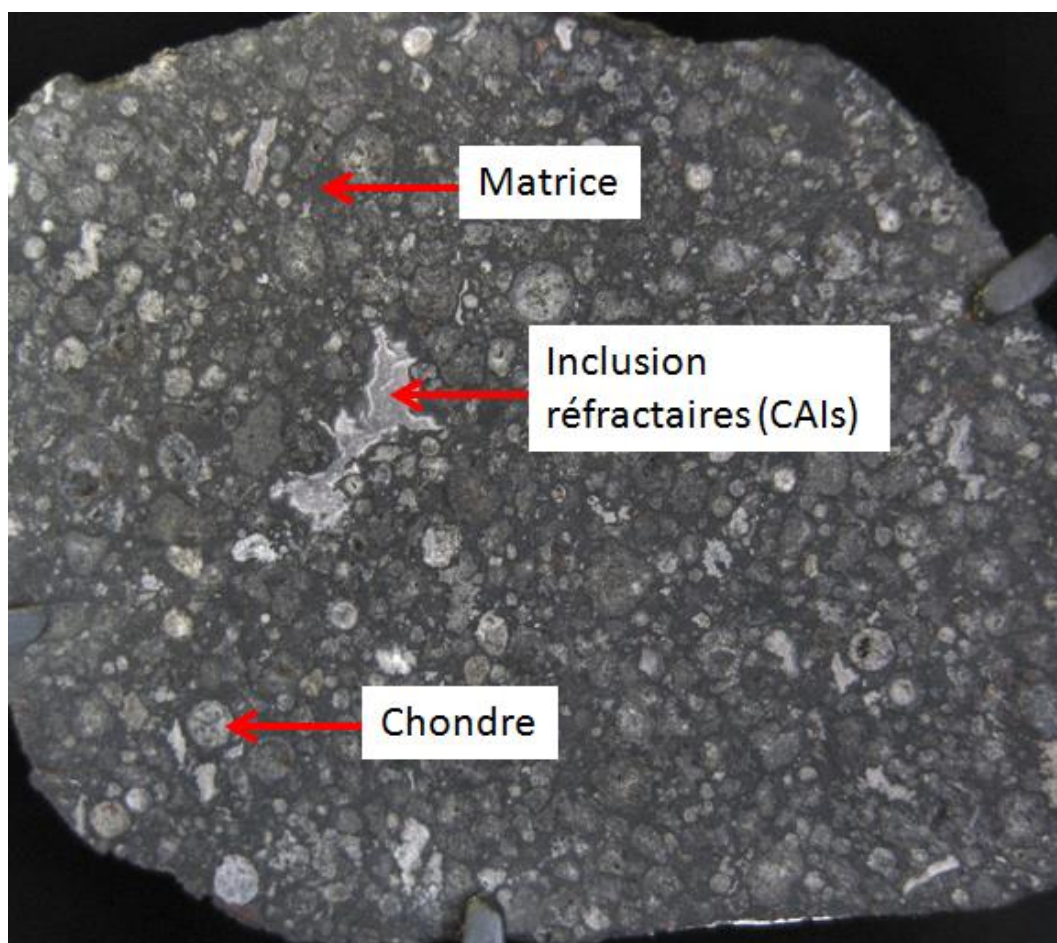


FIGURE 2 : SECTION D'ALLENDE LEGENDEE MONTRANT LES 3 PRINCIPAUX CONSTITUANTS DES CHONDRITES<sup>d</sup>

<sup>d</sup> Image récupéré sur le site futura sciences : <http://www.futura-sciences.com/magazines/espace/infos/actu/d/meteorites-formation-planetes-systeme-solaire-partiellement-remise-cause-57041/>



## 2. CLASSIFICATION DES CHONDRITES

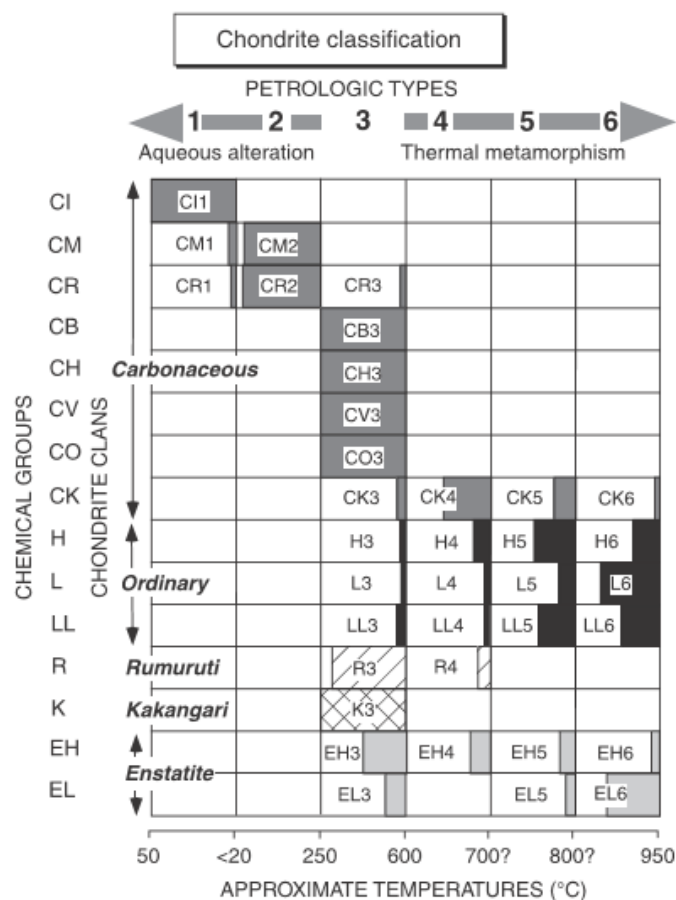
Mettre en place une classification des chondrites n'a pas été chose aisée. En 1967, une classification est formulée par Van Schmus et Wood (4). Cette classification est basée sur la composition chimique, qui constitue la caractéristique primaire de la météorite ainsi que sur le type pétrologique, autrement dit le type et le degré d'altération de l'échantillon, qui constitue la caractéristique secondaire.

Pour les caractéristiques primaires, 5 classes de chondrites sont discriminées :

- les chondrites ordinaires, appelées ainsi du fait de leur très forte abondance ;
- les chondrites à enstatite, riches en minéral enstatite de formule  $MgSiO_3$  ;
- les chondrites carbonées, qui constituent un groupe de météorites de composition très diverses ;
- les chondrites rumuruti ;
- les chondrites kakangari.

Pour les caractéristiques secondaires, l'altération peut être soit une altération aqueuse soit une altération thermique. De plus, la classification des chondrites associe un numéro au degré d'altération. A partir de ces deux caractéristiques il est possible de construire un tableau dans lequel les chondrites sont classées.

TABLEAU 1 : CLASSIFICATION DES CHONDRITES ADAPTEE DE VAN SCHMUS ET WOOD (1967) (4)



Chaque chondrite est rangée selon une première lettre qui qualifie sa classe (C pour carbonée, O pour ordinaire,...), une seconde lettre permet de préciser sa quantité en un certain



composant important comme le fer (H pour « high », forte concentration en fer, L pour « low »...). Un numéro permet finalement de rendre compte du type et du degré d'altération (le chiffre 3 correspondant aux météorites non altérées).

Dans ce rapport, il sera fréquemment fait référence à la météorite Allende. Cette météorite est classé CV3, c'est donc une météorite carbonée qui a très peu subi de phénomènes d'altération. Celle-ci a été utilisée dans de nombreuses études, du fait de son âge (4,5 Ga<sup>e</sup>), de son état de conservation et du fait que les météorites carbonées présentent une composition chimique proche de la photosphère solaire (appelée couramment « couronne » solaire, c'est-à-dire la partie externe du soleil).

## C. HYPOTHÈSES DE FORMATION DES CHONDRES ET DES CHONDRITES

Les chondres se seraient formés selon différents processus d'accrétion dans le disque protosolaire. Des poussières de l'ordre du  $\mu\text{m}$  se seraient agglomérées à partir des gaz de la nébuleuse pour ensuite passer à des tailles supérieures de l'ordre du cm (Dauphas et al., 2011 (5)).

Dans les modèles d'astronomie actuels, les planètes sont issues de l'accrétion de planétésimaux de l'ordre du kilomètre qui sont rentrés en collision et ont formé des corps plus massifs comme la terre. Ce qu'il manque dans le modèle d'accrétion, et qui est primordial est le fait que des poussières micrométriques ont formé, par accrétion, des poussières centimétriques qui auraient connu des phénomènes de fusion et refroidissement répétés pour produire in fine des chondres (Connolly et al., 2003 (6)). Comprendre la formation des chondres permettrait donc de trouver ce chaînon manquant du modèle d'accrétion des planètes. Ce n'est qu'après que ces chondres se soient formés, qu'ils auraient pu s'agréger en des corps de l'ordre du mètre pour former des chondrites.

### 1. INFORMATIONS EXPÉRIMENTALES CONCERNANT LES CHONDRES

Les chondres sont aujourd'hui classés en fonction de leur composition chimique globale, de leur minéralogie et de leur texture. Les minéraux constituant les chondres sont essentiellement des silicates (olivine, clinopyroxène, orthopyroxène). Les chondres sont classés selon deux grandes classes texturales. Les chondres porphyriques « constitués de cristaux automorphes ou sub-automorphes d'olivine et d'orthopyroxènes entourés d'une mésostase vitreuse ou microcristallisée » (7) ; et les chondres non porphyriques qui ne répondent pas aux critères précédents.

Les chondres porphyriques sont ensuite séparés en deux types, en fonction de leur proportion en FeO dans les olivines et orthopyroxènes présents. Les chondres de types I sont les chondres pauvres en FeO tandis que les chondres de types II sont riches en FeO. Enfin, les chondres de types I et II sont classés selon leur texture. On distingue trois types de textures :

- PO pour porphyrique à olivine, lorsque le rapport olivine/pyroxène est supérieur à 10/1 ;
- PP pour porphyrique à pyroxène, lorsque le rapport pyroxène/olivine est supérieur à 10/1 ;
- POP pour porphyrique à olivine et pyroxène lorsque le rapport olivine/pyroxène est intermédiaire.

<sup>e</sup> D'après Claude Allègre dans son ouvrage, "Géologie isotopique", p.214, estimation faite par la méthode  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$

Les informations expérimentales que l'on possède à ce jour montrent que les chondres se seraient formés du fait de phénomènes de fusion répétés. En effet, ces derniers auraient connu une succession de fusions et de refroidissements qui auraient été d'intensités différentes (Conolly et al, 2003 (6), Villeneuve, 2010 (7)). La preuve de l'existence de ces nombreux événements répétés est donnée par la présence de reliquats de fer et de nickel (que l'on peut observer sur l'image en électron rétrodiffusé de la figure 3) ainsi que par la présence de bordures ignées autour des chondres.

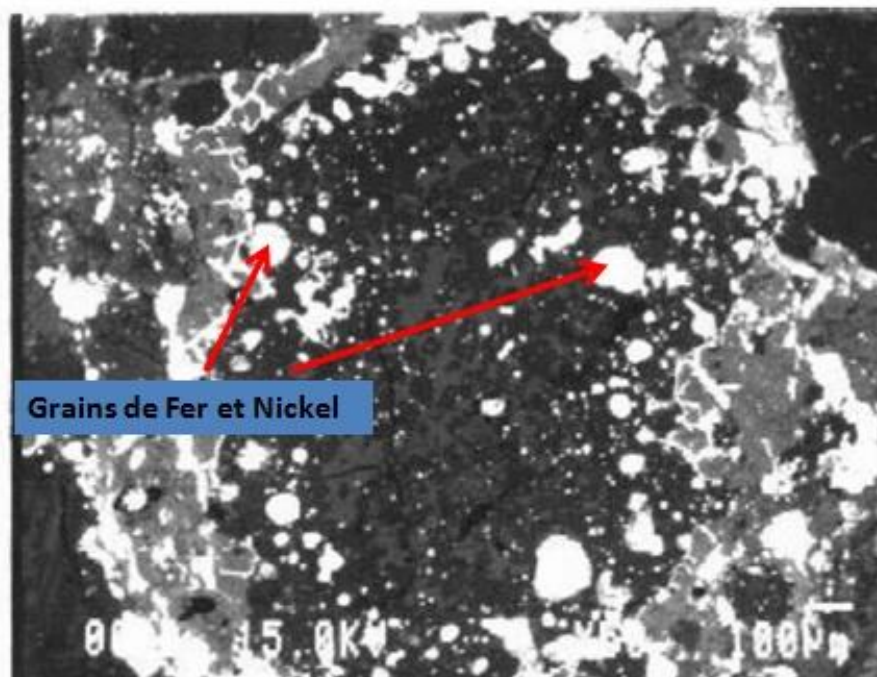


FIGURE 3 : CHONDRE OBSERVE EN ELECTRON RETRODIFFUSE PAR MSE<sup>f</sup>

Conolly et al (2003) (6) mettent en avant le fait qu'il existe de nombreux autres types de chondres dont l'abondance est encore inconnue. Ainsi, il persiste encore de nombreuses controverses scientifiques autour de la formation des chondres.

## 2. CONTROVERSES AUTOUR DES MODÈLES PROPOSÉS POUR LA FORMATION DES CHONDRES ET DES CHONDRITES

La communauté scientifique est aujourd'hui d'accord sur le fait que les chondres seraient issus d'évènements de réchauffement brusque (Harry Y. McSween, Jr. et Gary R. Huss dans « *Cosmochemistry* » parlent de "flash heating event" p.492 (2)) qui entraînerait la fusion des constituants des chondres. La difficulté dans la mise en place d'un modèle théorique permettant d'expliquer la formation des chondres réside dans le fait de répondre à 5 questions importantes (Connolly et al., 2004 (6) ; Hezel et Palme, 2010 (8) ; Libourel et al., 2006 (9)) :

- Quel est la source de chaleur qui aurait permis l'augmentation brusque des températures ?
- Les chondres sont-ils issus d'un même réservoir ou de réservoirs situés dans des régions différentes ?

<sup>f</sup> D'après Harold C. Connolly Jr. et S.J. Desch (2003) On the origin of the "kleine Kugelchen" called Chondrules, *Chemie der Erde* 64 (2004) 95-125.

- Les réactions intervenant dans la formation des chondres et des chondrites se déroulent-elles en système fermé ou ouvert ?
- Quels sont les mécanismes expliquant les différences de fractionnement isotopique pour certains isotopes stables ?
- Quels sont les mécanismes expliquant la complémentarité entre les chondres et la matrice pour certains éléments ?

3 grands modèles sont proposés pour tenter de répondre à ces différentes questions.

#### Les chondres : résultat de l'interaction entre les corps planétaires.

Ce modèle est relativement ancien (Brezina, 1885 (10), Roy, 1957 (11)) mais connaît cependant un certain renouveau. Celui-ci suppose que les chondres sont issus de la collision entre différents corps planétaires. Asphaug et al. (2011) (12) propose un modèle de collision entre des planétésimaux d'un diamètre de 30 à 100 km, à la vitesse de 100 m/s, qui pourraient mener à la formation de chondres. Cependant, il existe encore des imprécisions concernant l'accrétion de la matrice autour des chondres. Il est pour l'instant difficile de vérifier ce modèle expérimentalement (13). Nous verrons dans la suite de ce rapport que certaines données trouvées par Villeneuve et al., (2011) (14) seraient en faveur d'interactions précoces de planétésimaux dans le disque protosolaire.

#### Lier la formation des chondres avec l'activité précoce du soleil : le modèle X-wind (Shu et al., 1996 (15)).

Ce modèle suppose que les précurseurs des chondres aient été transportés au sein du disque protoplanétaire jusqu'à une région (appelée région X-wind) où ils auraient été irradiés par des vents solaires, pour ensuite migrer vers l'extérieur du disque protosolaire. Ce modèle nécessite que les chondres se soient formés à partir de réservoirs issus de régions différentes. D'après Connolly et al (2003) (13), le modèle reste incomplet et des précisions sont à ajouter pour bien comprendre les phénomènes de fusion subis par les chondres. Dans ce modèle, les chondres auraient fondus du fait de la présence de ces vents solaires et des rayons X produits par ces derniers, qui auraient chauffés les matériaux présents dans le disque.

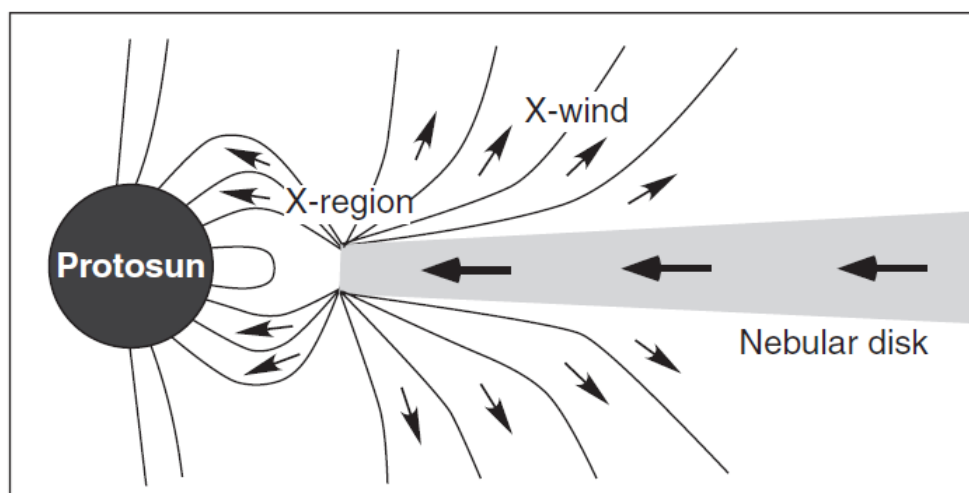


FIGURE 4 : SCHEMA DU MODELE X-WIND D'APRES SHU ET AL. (1996) (15)

#### Le modèle des ondes de choc nébulaire (Desh et Connolly 2002 (16), Ciesla et Hood 2002 (17)).

Dans ce modèle, la fusion des chondres serait issue de la propagation d'ondes de choc supersoniques au sein du disque protosolaire. Après le passage de l'onde de choc, les gaz présents se seraient comprimés et se seraient réchauffés. Ce réchauffement des gaz aurait permis d'atteindre le pic de température nécessaire pour la fusion des chondres.

Des modèles numériques de l'évolution thermique et dynamique des gaz et des solides après le passage d'une onde de choc ont permis d'identifier les différents événements qu'aurait connus une chondrite dans le disque protosolaire :

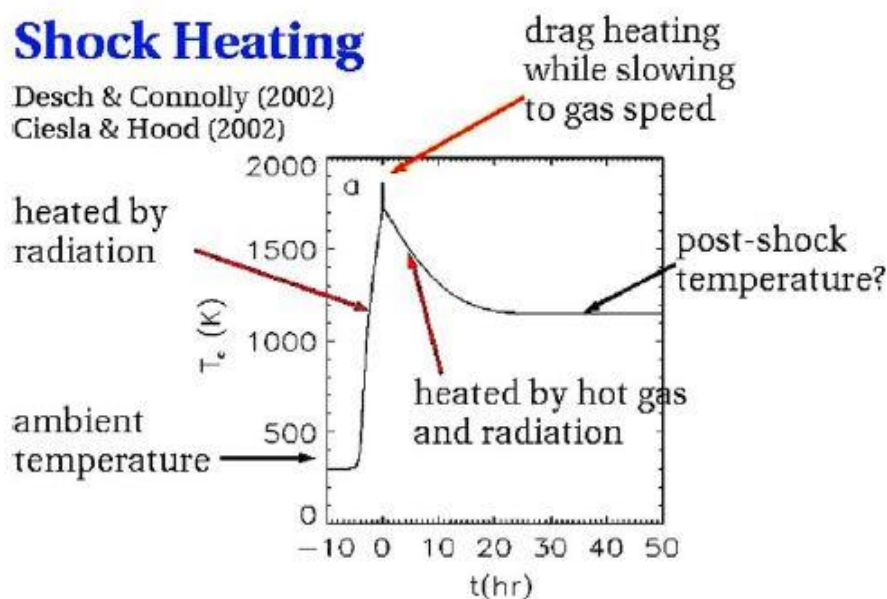


FIGURE 5 : REPRESENTATION DES DIFFERENTS EVENEMENTS SUBIS PAR UN CHONDRE DANS LE DISQUE PROTOSOLAIRE TRAVERSE PAR UNE ONDE DE CHOC (DESH ET CONNOLLY, 2002 (16) ; CIESLA ET HOOD, 2002 (17)).

Ce modèle présente l'avantage d'avoir une base expérimentale assez robuste, cependant la source des ondes de chocs est encore inconnu. Dans ce modèle, les chondres seraient issus de réservoirs d'une même région.

Au-delà des différentes questions que ces modèles essaient de résoudre, se cache en réalité une seule et même question : quel est l'origine des matériaux précurseurs des chondres et comment s'est déroulé son évolution thermodynamique et chimique ? C'est pour résoudre cette question que les différents auteurs discutent du caractère ouvert ou fermé du système réactionnel.

Différents auteurs supposeraient notamment de possibles réactions qui auraient permis l'enrichissement ou l'appauvrissement du matériel précurseur des chondres en Mg, Si, O et Ti (Herbert et Palme, 2014 (18)). Cette question est traitée plus en détail dans un article de Guy Libourel, Alexander N. Krot et Laurent Tissandier (2006) (19), par l'apport de preuves expérimentales sur des chondres de type I. D'après cet article, la preuve la plus évidente contre l'hypothèse d'un système fermé est la composition de la mésostase des chondres (i.e. le milieu interstitiel que l'on retrouve à l'intérieur des chondres). En effet, les compositions chimiques des chondres de type I étudiés évoluent selon une fonction linéaire qui ne se situe pas dans le domaine d'évolution d'un système fermé. La composition des chondres de type I aurait été contrôlé par les gaz présents dans la nébuleuse, l'évolution de leur composition chimique aurait ensuite été le résultat d'interactions entre les gaz et les éléments fondus, à très haute

température. L'étude de la répartition des isotopes du Ti pourrait s'avérer utile pour comprendre ces possibles enrichissements isotopiques.

Un autre problème auquel les cosmochimistes sont confrontés pour la mise en place d'un modèle théorique est la datation des phénomènes de formation des constituants des chondrites. Claude Allègre dans son livre « Géologie isotopique » (20) à la page 104 présente différentes méthodes utilisées pour la datation des météorites. Gérard Manhès, Christa Göpel et Claude Allègre ont notamment développé à Paris des méthodes modernes uranium-plomb appliqués aux phases riches en uranium. Sans rentrer dans les détails théoriques, cette méthode a permis d'obtenir l'âge des météorites avec une précision d'environ 300 000 ans. Sachant que l'âge est d'environ 4,55 Ga, l'incertitude de cette méthode est donc de  $\frac{3 \cdot 10^5}{4,5 \cdot 10^9} = 60 \text{ ppm}$ . Cette méthode a permis de donner un point de référence. D'autres méthodes telles que les chronomètres dits « de longue période » comme par exemple U-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd et Re-Os ainsi que d'autres types de chronomètre utilisant la « radioactivité éteinte », ont permis la mise en place d'une chronologie pour la formation des constituants des chondrites. Cependant différents points obscurs restent à éclaircir, notamment sur l'utilisation de certains chronomètres comme le chronomètre Al-Mg. A travers l'étude du Mg, ce rapport présentera cette méthode de datation ainsi que les discussions concernant son utilisation et sa validité.

## II. VERS UNE COMPRÉHENSION DE L'ÉVOLUTION DES MATÉRIAUX PRÉCURSEURS DES CHONDRITES

### A. LA COMPLÉMENTARITÉ CHONDRES/MATRICE

Dominik C. Hezel et Herbert Palme ont publié en 2010 un article révélant certaines particularités concernant la matrice et les chondres (8). A partir de chondrites de type CV, CR, CO et CM (des chondrites carbonées), les rapports Mg/Si de la matrice et des chondres sont comparés. Il semble exister une complémentarité entre les chondres et la matrice. En effet, le ratio Mg/Si de la matrice est faible tandis que celui des chondres est fort. De plus, les chondrites ont une composition globale proche des chondrites de type CI, c'est-à-dire des chondrites qui présentent la plus grande similarité avec l'abondance élémentaire de la nébuleuse solaire. Ainsi, « le Si manquant dans les chondres se trouve dans la matrice tandis que le déficit de Mg dans la matrice est compensé par un fort taux de Mg dans les chondres.<sup>9</sup>»

L'importance de cette complémentarité réside dans le fait qu'elle pourrait répondre à deux questions majeures déjà posées précédemment. Le système réactionnel qui a permis la formation des chondres est-il un système ouvert ou fermé ? Les réservoirs qui ont permis la formation des chondres sont-ils situés dans des régions éloignées ou proches ?

Les seuls mécanismes qui pourraient expliquer la complémentarité chondre/matrice et qui ont été testés expérimentalement, font intervenir des réservoirs chimiques identiques c'est-à-dire qui se situent dans la même région nébulaire. A ce jour, il n'est pas possible d'expliquer la complémentarité chondres/matrice (ainsi que certaines caractéristiques telles que la composition chimique moyenne des chondrites) par des modèles faisant intervenir des réservoirs chimiques séparés. La conséquence est que le modèle X-wind est *a priori* rejeté car faisant intervenir des réservoirs situés dans des régions différentes.

<sup>9</sup> Dominik C. Hezel, Herbert Palme; The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity, Earth and Planetary Science Letters 294 (2010) 85–93.



D'un autre côté, des preuves concernant l'ouverture du système réactionnel sont données par Herbert Palme, Dominik C. Hezel et Denton S. Ebel (2014) (21), par l'utilisation de bilans de masse et de l'abondance des éléments majeurs et mineurs présents dans les chondres. Cet article vient appuyer le modèle d'ondes de choc et rejette les hypothèses de formation faisant intervenir des réservoirs différents. Le système aurait, d'après ces auteurs, connus des périodes d'ouverture qui pourrait expliquer à la fois l'enrichissement ou l'appauvrissement en certains éléments tels que le Mg, le Si, l'O ou le Ti. Ces phénomènes pourraient aussi être des enrichissements ou des appauvrissements isotopiques.

Pour tenter de mieux comprendre cette complémentarité chondres/matrice, l'Institut de Physique du Globe a proposé d'étudier la répartition isotopique du Ti. En effet de récentes observations ont été faites sur des complémentarités Ti/Al (Friend et al., 2016 (22)), cependant peu de recherches se sont appliqués à observer si cette complémentarité pouvait être observé au niveau isotopique. Pourrait-on par exemple observer une plus grande quantité d'isotopes dans certains constituants des chondrites ?

## B. L'UTILISATION DES ISOTOPES DU TI

Le Ti, noté Ti, est le 22<sup>ème</sup> élément de la classification périodique. Il possède 5 isotopes stables, du <sup>46</sup>Ti au <sup>50</sup>Ti. Le <sup>48</sup>Ti est l'isotope le plus abondant (73,9%), puis viennent les isotopes <sup>46</sup>Ti (7,9%), <sup>47</sup>Ti (7,3%), <sup>49</sup>Ti (5,5%) et <sup>50</sup>Ti (5,3%)<sup>h</sup>. Dans la suite de ce rapport, différentes mesures faites sur la composition isotopique en Ti des météorites seront présentés. Le Ti a deux intérêts (Zhang et al., 2011 (23)) :

- il est hautement réfractaire et a été condensé dans les solides les plus anciens du système solaire (tel que les CAIs) ;
- sa composition isotopique ne peut pas être modifiée lors de processus d'altération secondaires.

L'étude des isotopes du Ti nécessite un outil adéquat, le spectromètre de masse, qui permette d'analyser la composition isotopique d'un échantillon de manière très précise.

### 1. PRESENTATION DU SPECTROMETRE DE MASSE

L'outil majeur utilisé par les géochimistes pour l'analyse élémentaire des échantillons est le spectromètre de masse. Claude Allègre dans son ouvrage « Géologie isotopique » (20) présente de manière simple le principe de fonctionnement de cet appareil : « Les atomes de l'élément chimique dont on veut mesurer la composition isotopique sont ionisés dans une chambre à vide. Les ions ainsi produits sont accélérés grâce à une différence de potentiel de 3 à 20 kilovolts. On obtient donc des faisceaux d'ions constituant ainsi un courant électrique qu'on fait passer dans un champ magnétique. Le champ magnétique exerce sur ce « courant ionique » une force perpendiculaire au jet d'ion et le dévie, le courbe. Cette déviation, d'autant plus forte que l'ion est plus léger, trie les ions suivant leurs masses. En mesurant la valeur relative des courants électroniques créés par chaque faisceau d'ions ainsi isolé, on mesure l'abondance relative de chaque isotope. »<sup>i</sup>

La figure 6 présente de manière synthétique les différents constituants qui vont permettre le fonctionnement du spectromètre de masse. A gauche du schéma, le filament chauffé permet la formation d'un faisceau d'ions. L'aimant crée un champ magnétique qui dévie les ions

<sup>h</sup> D'après le site [www.elementschimiques.fr](http://www.elementschimiques.fr) : <http://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/22>

<sup>i</sup> D'après Claude Allègre dans « Géologie isotopique » (20), p.9

et les cages de Faraday vont permettre la récupération de certains ions. Par un amplificateur il est alors possible d'obtenir un signal électrique.

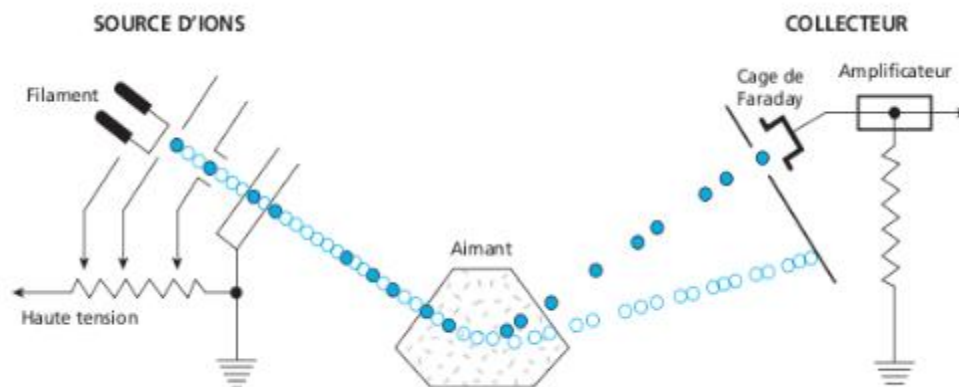


FIGURE 6 : SCHEMA D'UN SPECTROMETRE DE MASSE A THERMOÏONISATION (D'APRES CLAUDE ALLEGRE (20) )

La figure 6 présente le principe général, cependant certaines innovations ont pu être apportées aux spectromètres modernes. La source d'ion peut aujourd'hui être un plasma à haute température. De plus, au niveau du collecteur, il existe aujourd'hui des multicollecteurs qui permettent de récupérer plusieurs faisceaux d'ions en même temps. Enfin il est même possible d'ajouter un analyseur électrostatique, qui permet « de mesurer les ions suivant leur énergie »<sup>1</sup>. Un tel dispositif est présenté dans la figure 7.

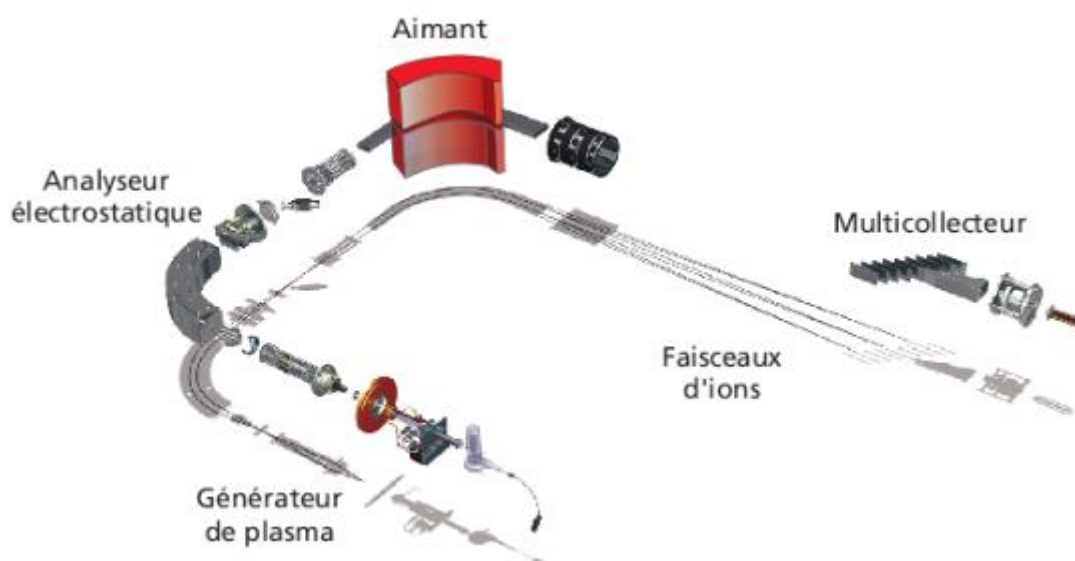


FIGURE 7 : SCHEMA ECLATE DES DIFFERENTS COMPOSANTS D'UN MC-ICP-MS (D'APRES CLAUDE ALLEGRE (20))

Un spectromètre de masse tel que présenté sur la figure 7 est appelé MC-ICP-MS pour « multicollecion inductively coupled plasma mass spectrometry ». Ce type de spectromètre de masse est particulièrement utilisé aujourd'hui. Différents aspects expérimentaux, plus complexes que le principe général, seront abordés dans la suite du rapport. Dans le cas du Ti, nous parlerons fréquemment de cet appareil.

<sup>1</sup> D'après Claude Allègre dans « Géologie Isotopique », p.226



## 2. LES OBSERVATIONS FAITES SUR LES ANOMALIES DU TI

Les premières études sur l'analyse isotopique du Ti des météorites ont été faites sur les anomalies isotopiques. Les anomalies isotopiques sont définies comme les différences par rapport au fractionnement isotopique observé sur Terre (Niemeyer (1985) (24)). Pour comprendre ce que sont les anomalies isotopiques il est tout d'abord nécessaire de rappeler ce qu'est le fractionnement isotopique. Claude Allègre explique que « si l'on examine avec une grande précision le comportement des isotopes d'un même élément chimique, on constate de petites différences : au cours d'une réaction chimique, comme au cours d'un processus physique, les rapports isotopiques varient, il y a fractionnement isotopique. »<sup>k</sup>. Ce rapport isotopique est estimé par la valeur  $\delta$  qui est exprimé par l'équation 3 :

$$\delta = \left[ \frac{R_i^{\text{échantillon}} - R_i^{\text{standard}}}{R_i^{\text{standard}}} \right] * 10^3 \quad (1)$$

Avec  $R_i^{\text{échantillon}}$  le rapport isotopique de l'échantillon et  $R_i^{\text{standard}}$  le rapport isotopique du standard. La variation des rapports isotopiques peuvent être issues de mécanismes dépendant de la masse ou indépendant de la masse dont certains restent encore mystérieux.

Dans le cas du Ti ce qui a particulièrement intéressé les géochimistes est le fait qu'il est possible d'observer des écarts par rapport aux fractionnements isotopiques terrestres dans certains constituants des chondrites (ou dans des types de chondrites particuliers). Pour exprimer ces anomalies on utilise la valeur  $\epsilon$  exprimé par l'équation 4 (Zhang et al., 2011 (23)) :

$$\epsilon_{\text{Ti}} = \left[ \frac{\left(\frac{^{47}\text{Ti}}{^{48}\text{Ti}}\right)^*_{\text{échantillon}} - \left(\frac{^{47}\text{Ti}}{^{48}\text{Ti}}\right)^*_{\text{standard}}}{\left(\frac{^{47}\text{Ti}}{^{48}\text{Ti}}\right)^*_{\text{standard}}} \right] * 10^4 \quad (2)$$

Contrairement aux rapports isotopiques de l'équation (3), les rapports isotopiques avec un astérisque sont des rapports qui ont été corrigés pour les fractionnements de masse par une normalisation interne. Cette normalisation utilise des rapports isotopiques de référence, dont la valeur est différente en fonction des auteurs.

Les études faites sur les anomalies isotopiques du Ti se sont surtout intéressées aux météorites carbonées. En effet, celles-ci présentent des valeurs particulières par rapport aux autres météorites (Leya et al., 2008 (25)).

Trinquier et al. (2009) (26) proposent une explication pour ces anomalies, celles-ci seraient le résultat de processus thermiques intermédiaires qui auraient modifié la composition isotopique des roches qui auraient permis *in fine* la formation de la planète Terre. Trinquier et al. partent du principe que les inclusions réfractaires sont les constituants les plus âgés des chondrites. Celles-ci sont en quelque sorte les vestiges des roches qui ont permis la formation des différents constituants du système solaire. Elles auraient donc enregistré la composition isotopique en Ti au moment de leur formation. Or des corrélations peuvent être observées entre les anomalies en  $^{50}\text{Ti}$  et en  $^{46}\text{Ti}$  pour différents échantillons, comme le montre la figure 8 obtenue à partir de mesures faites sur deux MC-ICP-MS.

<sup>k</sup> Claude Allègre, « Géologie isotopique » (20) p.354

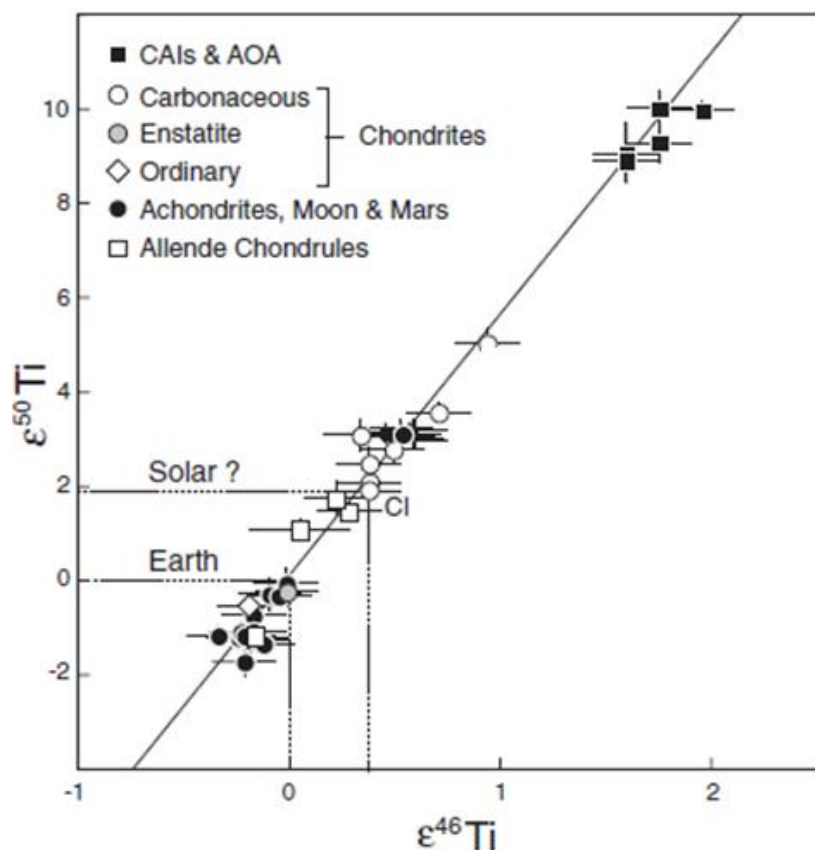


FIGURE 8 : ANOMALIES EN  $^{50}\text{Ti}$  EN FONCTION DES ANOMALIES EN  $^{46}\text{Ti}$  POUR DIFFERENTS ECHANTILLONS (D'APRES TRINQUIER ET AL., 2009 (26))

La figure 8 présente une droite de corrélation de pente  $5.48 \pm 0.27$ . Différents échantillons sont utilisés dans ce graphique dont des inclusions réfractaires (CAIs et AOA), des chondrites carbonnées, à enstatite et ordinaires ainsi que des achondrites (des météorites différenciées, dont la composition est plus proche de celle des planètes), des échantillons de Lune et de Mars, des chondres d'Allende. Les inclusions réfractaires sont les constituants ayant les anomalies les plus fortes ( $\epsilon^{50}\text{Ti} \sim 9$  et  $\epsilon^{47}\text{Ti} \sim 2$ ). Les météorites qui ont des compositions proches de la photosphère solaire présentent des anomalies plus faibles ( $\epsilon^{50}\text{Ti} \sim 2$  et  $\epsilon^{47}\text{Ti} \sim 0,3$ ) tandis que les achondrites et les échantillons lunaires et martiens sont proches de zéro pour les deux isotopes (voir même inférieurs à zéro). Les chondrites carbonnées présentent des valeurs d'anomalies qui sont situées entre les valeurs que l'on considère comme correspondant aux compositions solaires et les inclusions réfractaires. Cette corrélation serait le résultat de processus thermiques subséquents subis par le matériel du nuage moléculaire (i.e. le matériel qui aurait permis la formation du système solaire). Ces processus thermiques auraient provoqué des destructions sélectives des composants présolaires, conduisant à la formation de roches dont la composition isotopique diffère de celle des inclusions réfractaires. Le débat très intense qui se cache derrière les différentes interprétations de Trinquier et al correspond à une question fondamentale pour la compréhension de la formation des différents objets du système solaire : peut-on considérer le disque protosolaire comme étant un milieu homogène ? Nous verrons un peu plus en détail dans ce rapport en quoi cette question est primordiale.

D'autres travaux ont été effectués sur les anomalies du Ti. Nous ne rentrerons pas davantage dans le détail mais ces travaux ont notamment appuyé le fait que la Lune était issue de la protoplanète Terre (Zhang et al., 2012 (27)). L'utilisation des anomalies a donc un intérêt scientifique important. En comparant différents objets par rapport aux chondrites carbonnées, il serait possible de mettre en évidence des processus de formation particuliers. Les travaux de Trinquier et al. et de Zhang et al. illustrent une infime partie des travaux effectués sur l'étude du

Ti mais permettent de contextualiser l'étude de la répartition isotopique du Ti. La question qui pourrait être posée est de savoir s'il existe des différences de fractionnement isotopique au sein même des chondrites carbonées (entre les chondres, inclusions réfractaires et matrice) ? En quoi des différences de fractionnement isotopique pourraient expliquer une histoire particulière à chacun de ses composants ?

---

### 3. ETUDE DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU TI

---

A l'exception des études faites sur les inclusions réfractaires des météorites carbonées (Trinquier et al, 2009 (26)), peu d'études ont été faites sur la comparaison du fractionnement isotopique entre les constituants d'une même météorite. Millet et Dauphas (2014) (28) ont présenté une méthode permettant de mesurer avec une très haute précision le fractionnement isotopique du Ti en utilisant le MC-ICP-MS. Le protocole expérimental mis en place et présenté dans la suite du rapport s'est grandement inspiré de cette méthode.

Les connaissances sur les différences de fractionnement isotopique entre les chondres et la matrice sont donc encore en cours d'acquisition. L'intérêt de cette recherche résiderait dans le fait de trouver une nouvelle preuve de la complémentarité chondres/matrice. L'hypothèse de base est que la répartition des isotopes dans les chondres se fait de telle sorte à ce qu'elle soit complémentaire à la répartition que l'on retrouverait dans la matrice. Ainsi on cherche à savoir si des isotopes ont tendance à se retrouver préférentiellement dans les chondres ou dans la matrice, pour *in fine* savoir s'il n'y aurait pas des enrichissements isotopiques dans ces constituants, pour les météorites carbonées. Cependant si la répartition des isotopes est identique, l'hypothèse de base devra être rejetée.

Le rapport s'est jusqu'à présent attelé à présenter les recherches effectuées à ce jour sur le Ti et particulièrement ses anomalies. Passons à présent à l'intérêt de l'étude du Magnésium. La répartition isotopique du Magnésium pourrait notamment apporter des informations sur l'âge de certains événements qu'auraient connus les météorites.

---

### C. LA MESURE DU MAGNESIUM POUR LA DATATION PAR L'<sup>26</sup>AL

---

Le Magnésium, noté Mg, est le 12<sup>ème</sup> élément de la classification périodique. Il possède 3 isotopes stables, le <sup>24</sup>Mg, <sup>25</sup>Mg et le <sup>26</sup>Mg. Le <sup>24</sup>Mg est l'isotope le plus abondant (78,7%), puis viennent les isotopes <sup>26</sup>Mg (11,2%) et <sup>25</sup>Mg (10,1%). Jusqu'ici le Magnésium a été présenté pour son utilité à démontrer une possible complémentarité chondres/matrice (A travers les travaux d'Hezel et Palme 2010 (8)). Nous verrons dans la suite de ce rapport que le Mg pourrait être utilisé pour une méthode de datation innovante, utilisant les éléments radioactifs de courte demi-vie.

---

<sup>1</sup> D'après le site [www.elementschimiques.fr](http://www.elementschimiques.fr) : <http://www.elementschimiques.fr/?fr/elements/z/12>

## 1. LA RADIOACTIVITE ETEINTE

Pour comprendre l'intérêt de l'étude du Magnésium, il est nécessaire de comprendre ce qu'est la radioactivité éteinte. D'après Claude Allègre dans l'ouvrage « Géologie isotopique » (20), le terme « radioactivités éteintes » est utilisé pour désigner « des éléments radioactifs présents au début du système solaire et qui sont morts depuis ». Le Magnésium présente 3 isotopes stables (le  $^{24}\text{Mg}$ , le  $^{25}\text{Mg}$  et le  $^{26}\text{Mg}$ ), dont l'un de ces isotopes, le  $^{26}\text{Mg}$ , est le résultat de la désintégration radioactive de l' $^{26}\text{Al}$ , dont le temps de demi-vie est de 0,73 million d'années (20). Il est possible de dater la formation de météorites à partir de l'utilisation de l' $^{26}\text{Al}$  même si cet élément s'est totalement désintégré en  $^{26}\text{Mg}$ . En effet, si l'on suppose qu'au temps  $t$ , l' $^{26}\text{Al}$  ait été incorporé dans une météorite, soient  $^{26}\text{Mg}(i)$  le magnésium initialement présent et  $^{26}\text{Al}^*(t)$  l' $^{26}\text{Al}$  incorporé au temps  $t$ , alors :

$$^{26}\text{Mg} = ^{26}\text{Mg}(i) + ^{26}\text{Al}^*(t) \quad (3)$$

Si cette équation est normalisée par les isotopes stables  $^{27}\text{Al}$  et  $^{24}\text{Mg}$ , alors on a :

$$\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}} = \frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}(i) + \frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t) * \left[ \frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}} \right] \quad (4)$$

Ainsi dans un graphique représentant  $\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}$  en fonction de  $\frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}}$ , la pente de la droite isochrone donne  $\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}$ . Or pour les éléments radioactifs l'équation suivante est vérifiée :

$$\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t) = \frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t=0) * e^{-\lambda t} \quad (5)$$

Avec  $\lambda$ , la constante de désintégration radioactive de l'Aluminium 26 et  $t=0$  étant la fin du processus nucléosynthétique qui a fabriqué l'Aluminium 26. Si l'on souhaite par exemple estimer la différence d'âge entre deux météorites (notées météorites 1 et 2), il est possible d'utiliser le rapport suivant :

$$\frac{\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t_1)}{\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t_2)} = e^{\lambda(t_2 - t_1)} \quad (6)$$

La puissance de cette méthode est qu'à partir des mesures de  $^{26}\text{Mg}$ ,  $^{24}\text{Mg}$  et  $^{27}\text{Al}$  il est possible de construire un graphique qui, par l'utilisation de l'équation (2) et (3) permet de connaître le rapport isotopique initiale  $\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t=0)$ .

## 2. L'UTILISATION DES ISOCHRONES $^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$

C'est à partir de ces méthodes de calcul ainsi que de mesures de rapports  $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$  et de mesures de compositions isotopiques faites par MC-ICP-MS que Jacobsen et al. (29) ont pu mesurer avec précision le rapport  $\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t=0)$  pour les CAIs d'Allende, c'est-à-dire pour les constituants les plus anciens de cette météorite. Ce rapport est considéré comme le « temps initial » pour permettre la datation par la radioactivité éteinte. La valeur de  $\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t=0)$  pour Allende est, d'après les travaux de Jacobsen et al. (29) de  $(5,23 \pm 0,13) * 10^{-5}$ . Différents travaux ont révélé que la plupart des CAIs définissent un rapport initial  $\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t=0)$  proche de  $\sim 5 * 10^{-5}$  (MacPherson et al., 1995 (30)). Ce rapport est appelé « rapport canonique » et est

utilisé comme référence pour le temps de formation des CAIs, bien que des valeurs supra canoniques  $\sim 7 * 10^{-5}$  aient été trouvées (Young et al., 2005 (31); Taylor et al. 2005 (32)).

En plus des études faites sur le rapport canonique, Jacobsen et al. (29) ont travaillé sur l'excès de  $^{26}\text{Mg}$  noté  $\delta^{26}\text{Mg}^*$ , qui s'exprime en ‰. L'excès de  $^{26}\text{Mg}$  est une valeur relative à une référence qui dépend des publications. Dauphas et Chaussidon (33), qui ont travaillé sur la datation relative à  $^{26}\text{Al}$ , utilise comme référence pour l'excès de Magnésium un réservoir chondritique uniforme (noté CHUR pour « chondritic uniform reservoir »). Ce réservoir chondritique uniforme correspond à un réservoir initial où  $^{26}\text{Al}$  est réparti de manière homogène :

$$\delta^{26}\text{Mg}^* = \left[ \frac{\left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{échantillon}}}{\left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{CHUR}}} - 1 \right] * 10^3 \quad (7)$$

Dans le cas de ce travail de fin d'étude nous utiliserons l'excès défini par l'équation 10 :

$$\delta^{26}\text{Mg}^* = \delta^{26}\text{Mg} - \delta^{25}\text{Mg}/\beta \quad (8)$$

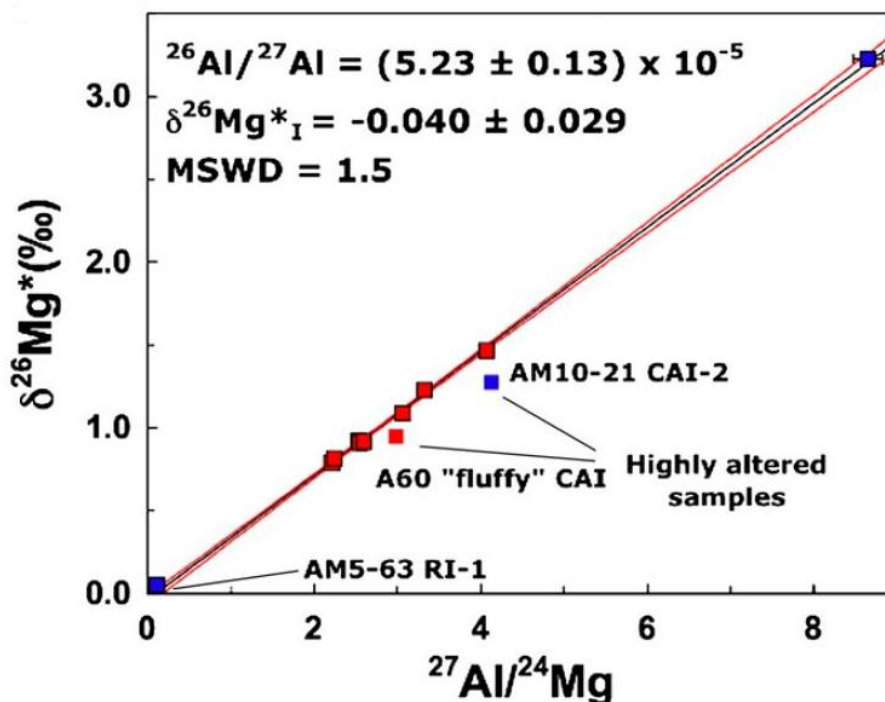
Contrairement à l'équation (9), l'équation (10) exprime l'excès de magnésium comme étant l'écart par rapport à la droite de fractionnement de masse des isotopes du Mg.  $\beta$  correspond au facteur de correction de fractionnement des mesures de spectromètre de masse. Jacobsen et al. (29) insistent sur le fait qu'il est nécessaire d'utiliser le même  $\beta$  pour tous les travaux effectués sur les rapports  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , afin que ces travaux puissent être comparés. De plus, il est primordial que  $\beta$  soit le plus approprié aux données. La valeur la plus appropriée proposée est :  $\beta = 0,511$  (Russell et al., 1978 (34) ; Young et al., 2002 (35) ; Jacobsen et al., 2008 (29)).

Il existe une relation linéaire entre  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  et  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  (Dauphas et Chaussidon (33)):

$$\delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{mesuré de nos jours}} = \delta^{26}\text{Mg}^*_0 + \left(\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}\right)_0 * \left[\frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}}\right]_{\text{mesuré de nos jours}} * \left(\frac{^{26}\text{Mg}}{^{24}\text{Mg}}\right)_{\text{CHUR}} * 10^3$$

Equation (9)

Ainsi, de la même manière que ce qui a été expliqué précédemment, par l'utilisation d'un graphique ayant en ordonnée  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  et en abscisse  $\left[\frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}}\right]$  il est possible de connaître la valeur de  $\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}}(t)$  et de  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$ . La figure 9 présente une isochrone de  $^{26}\text{Al}$ - $^{26}\text{Mg}$  obtenue pour la composition moyenne de différents CAIs de la météorite Allende.

FIGURE 9 : ISOCHRONE  $^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$  POUR DIFFERENTS CAIS D'ALLENDE (JACOBSEN ET AL. (29))

La question qui pourrait être posée est de savoir en quoi le  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  des CAIs est-il un paramètre important à connaître ? La réponse est que si l' $^{26}\text{Al}$  et les isotopes du Magnésium sont distribués de manière homogène dans le système solaire interne, la composition isotopique en Mg du système solaire peut être décrite par le  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  des CAIs (l'excès initial des CAIs) au moment où le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  était égal à  $(5,23 \pm 0,13) \times 10^{-5}$ . Le  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  est donc particulièrement important car il permet de remonter à la composition isotopique en Mg pour un rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  donné, c'est-à-dire pour un temps donné. L'estimation de l'âge des échantillons présentera un grand avantage pour l'interprétation des données dans la suite de ce rapport.

La méthode de datation par l'utilisation de l' $^{26}\text{Al}$  se confronte à deux problèmes majeurs. Tout d'abord la définition du  $t = 0$ , c'est-à-dire à partir de quel moment la datation peut se faire car bien qu'une valeur initiale dite « valeur canonique » ait été définie pour le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  (valeur pour le temps initial), il existe des valeurs supra canoniques qui restent importantes. Le deuxième point important qui permettrait de valider de manière définitive cette méthode de datation est l'homogénéité de la répartition de l' $^{26}\text{Al}$  et des isotopes du Mg dans le disque protosolaire. En effet, cette méthode ne peut pas être utilisée si l' $^{26}\text{Al}$  n'est pas répartie de manière homogène car des différences de répartition impliqueraient des erreurs de calcul et d'interprétation (les âges donnés par cette méthode seraient erronés car les rapports dépendraient de la position des échantillons dans le disque protosolaire dans le cas où la répartition n'est pas homogène).

Les travaux de Villeneuve et al. 2009 (36) ont tenté de prouver l'homogénéité de distribution de l' $^{26}\text{Al}$  et les isotopes du Magnésium dans le disque protosolaire à  $\pm 10\%$ . La méthode utilisée est expliquée ci-dessous. Celle-ci utilise un appareil appelé sonde ionique, nous ne rentrerons pas davantage dans le détail de cet appareil, cependant l'annexe A présente son mode de fonctionnement.

Villeneuve et al. (36) ont tout d'abord pris comme référence le rapport canonique défini précédemment c'est-à-dire tel que  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al} \sim 5 \times 10^{-5}$ , rapport correspondant aux mesures faites pour les CAIs. Ce rapport constitue le temps initial, c'est-à-dire le moment de formation



des CAIs. Villeneuve et al. partent du principe que tout objet qui s'est formé après les CAIs doit avoir une valeur de  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  supérieure à la valeur du  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  mesuré pour les CAI, car pour des objets plus jeunes l' $^{26}\text{Al}$  a eu plus de temps de se désintégrer et produire du  $^{26}\text{Mg}$ . En d'autres termes, on observera un excès en  $^{26}\text{Mg}$  pour des objets qui se sont formés après les CAIs. De plus, plus le temps de formation après les CAIs est important, plus cet excès sera important.

Villeneuve et al. (36) ont ensuite déterminé de manière précise les isochrones de  $^{26}\text{Al}$  des minéraux de 15 chondres de Semarkona (une météorite de type LL3.0, voir la classification des chondrites p.14) en utilisant la sonde ionique<sup>m</sup> du laboratoire du Centre de Recherche Pétrographique et Géochimique (CRPG). De cette manière Villeneuve et al. ont pu trouver le rapport  $(\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}})_0$  et le  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  des différents chondres, c'est-à-dire les valeurs de ces paramètres au moment de la formation de ces chondres. Ces événements de formation sont supposés être des événements de fusion qui auraient réhomogénéisé les matériaux présents au départ. La figure 10 est issue des travaux de Villeneuve et al. (36) et présente les isochrones des minéraux de deux chondres de Semarkona.

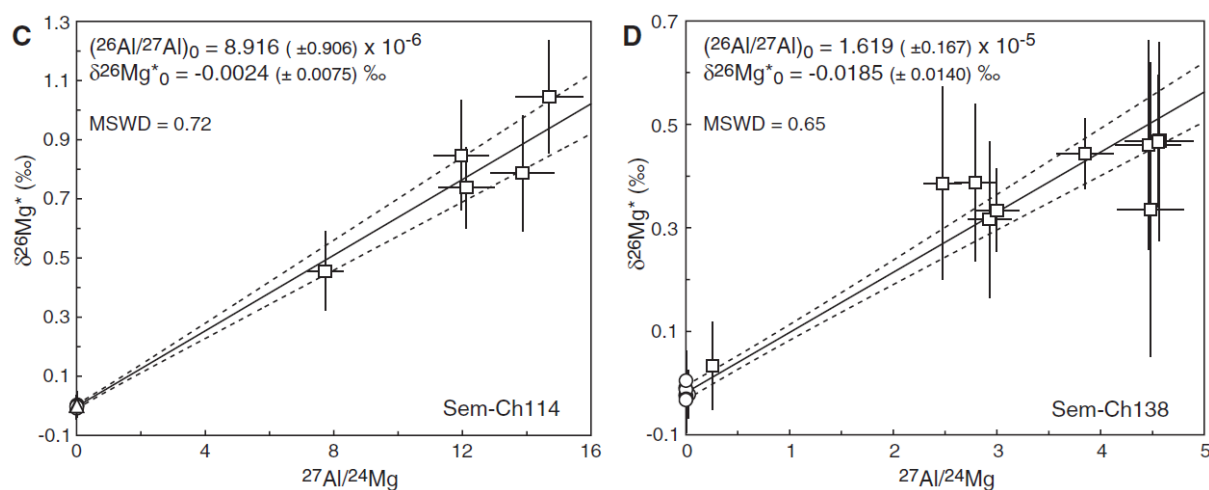


FIGURE 10 : ISOCHRONES OBTENUES PAR UTILISATION DE LA SONDE IONIQUE DU CRPG POUR DEUX CHONDRITES DE SEMARKONA (D'APRES VILLENEUVE ET AL. (36) ).

Les cercles représentés sur la figure 7 correspondent aux mesures faites sur des grains d'orthopyroxène, les triangles correspondent à des olivines et les carrés à la mésostase présente dans les chondres. Grâce à ces isochrones, il est possible de déduire le rapport  $(\frac{^{26}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}})_0$  pour chaque chondre étudié. C'est ce rapport qui va être utile pour prouver l'homogénéité de la distribution des isotopes du Mg et de  $^{26}\text{Al}$ . En effet, en utilisant l'équation (11) il est aussi possible de construire un graphique ayant en ordonnée  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  et en abscisse le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  de chaque chondre. Une fois ces valeurs trouvées, Villeneuve et al. ont fait différentes hypothèses :

- i. Toutes les variabilités de composition des chondres (c'est-à-dire des différences de valeur pour  $(\frac{^{26}\text{Al}}{^{27}\text{Al}})_0$  et  $\delta^{26}\text{Mg}^*_0$  entre chaque chondre) sont dues à des hétérogénéités de composition en  $^{26}\text{Al}$  c'est-à-dire que ces chondres proviennent de gaz ou de précurseurs avec des compositions en  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  différentes.
- ii. En supposant que la composition isotopique des chondres évolue dans un système fermé, il est possible de déterminer la courbe d'évolution de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  en fonction de  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  des chondres en utilisant le rapport chondritique de  $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$  (ce rapport est un rapport de composition globale de la météorite étudiée, les courbes d'évolution sont

<sup>m</sup> Pour plus de détails sur le fonctionnement de la sonde ionique, voir Annexe.



- représentées par les flèches noires de la figure 11). Ainsi, il est possible de déterminer le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  du gaz dont ils proviennent, au moment de la formation des CAIs c'est-à-dire quand le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  était proche de  $\sim 5 \times 10^{-5}$  (au niveau des points noirs).
- iii. La moyenne et l'écart type des  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  obtenus par cette méthode sont calculés ( $-0.04\text{‰}$  et  $\pm 0.004 \text{‰}$ ). Cela permet finalement d'estimer l'hétérogénéité du  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  au moment de la formation des CAIs.
  - iv. Villeneuve et al. (36) ont ensuite calculé la courbe d'évolution des rapports isotopiques à partir des valeurs extrêmes de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  ( $-0,044$  et  $-0,036$ ). Ainsi, il est possible de déterminer l'hétérogénéité du rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  du gaz précurseur au moment de la formation des CAIs ( $\pm 0,5 \times 10^{-5}$ , c'est-à-dire  $\pm 10 \%$ ) quand  $\delta^{26}\text{Mg}^* = -0,04 \text{‰}$ .

Dans cette étude il est précisé que les résultats obtenus ne sont pas « en conflit avec l'existence de rapports  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  supra canoniques ( $\sim 7 \times 10^{-5}$ ) ». En effet, Villeneuve et al. expliquent qu'une variabilité de  $\pm 0,5 \times 10^{-5}$  impliquerait seulement que la proportion de composants avec des rapports supra canoniques au sein des précurseurs des chondres ou des CAIs est inférieure à  $\sim 7\%$ . La Figure 11 présente graphiquement la méthode expliquée précédemment.

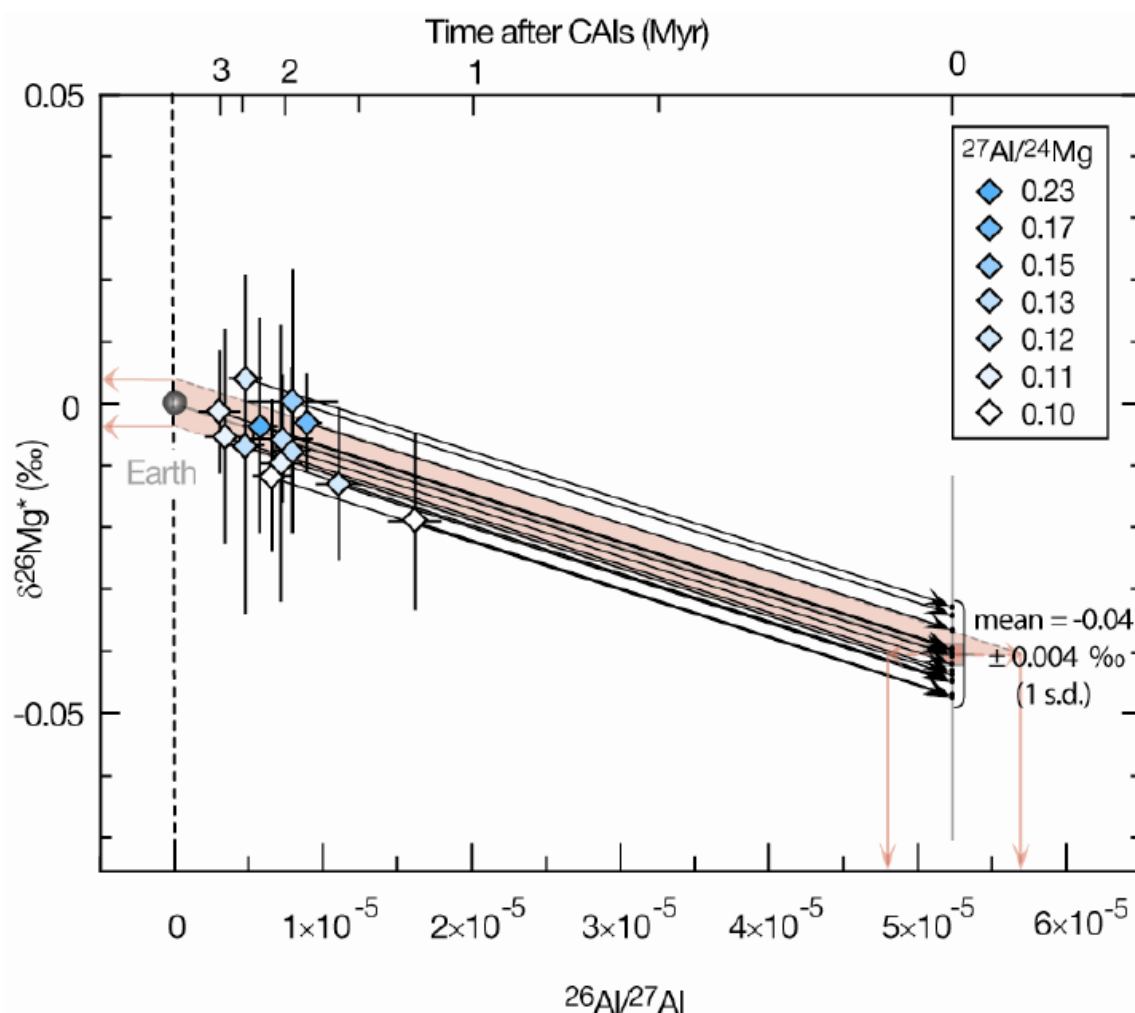


FIGURE 11 : DIAGRAMME DE L'EXCES EN  $^{26}\text{Mg}$  EN FONCTION DU RAPPORT  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  DE CHONDRES DE SEMARKONA (D'APRES VILLENEUVE ET AL.)

Il est important de noter l'hypothèse forte selon laquelle les rapports isotopiques évolueraient dans un système fermé. Villeneuve et al. expliquent que dans certains cas, il y aurait pu y avoir une ouverture de système. Une interprétation est notamment proposée dans le cas de

certaines chondres tels que les chondres riches en Aluminium, dont les rapports en  $^{27}\text{Al}/^{24}\text{Mg}$  sont largement supérieurs aux rapports des autres chondres ( $\sim 0,7$  contrairement aux chondres de la figure 11 qui ont des valeurs  $\sim 0,13$ ) et ne rentrent pas dans le domaine de distribution homogène défini précédemment (domaine en rouge sur la figure 11). La composition particulière de ces chondres riches en Al serait le résultat d'une extraction précoce de leur matériel précurseur suivie d'une évolution en système fermé jusqu'au dernier évènement de fusion (36). Les chondres riches en Al auraient donc évolués selon une courbe différente de celle des autres chondres. La figure 12 présente cette courbe (en bleu).

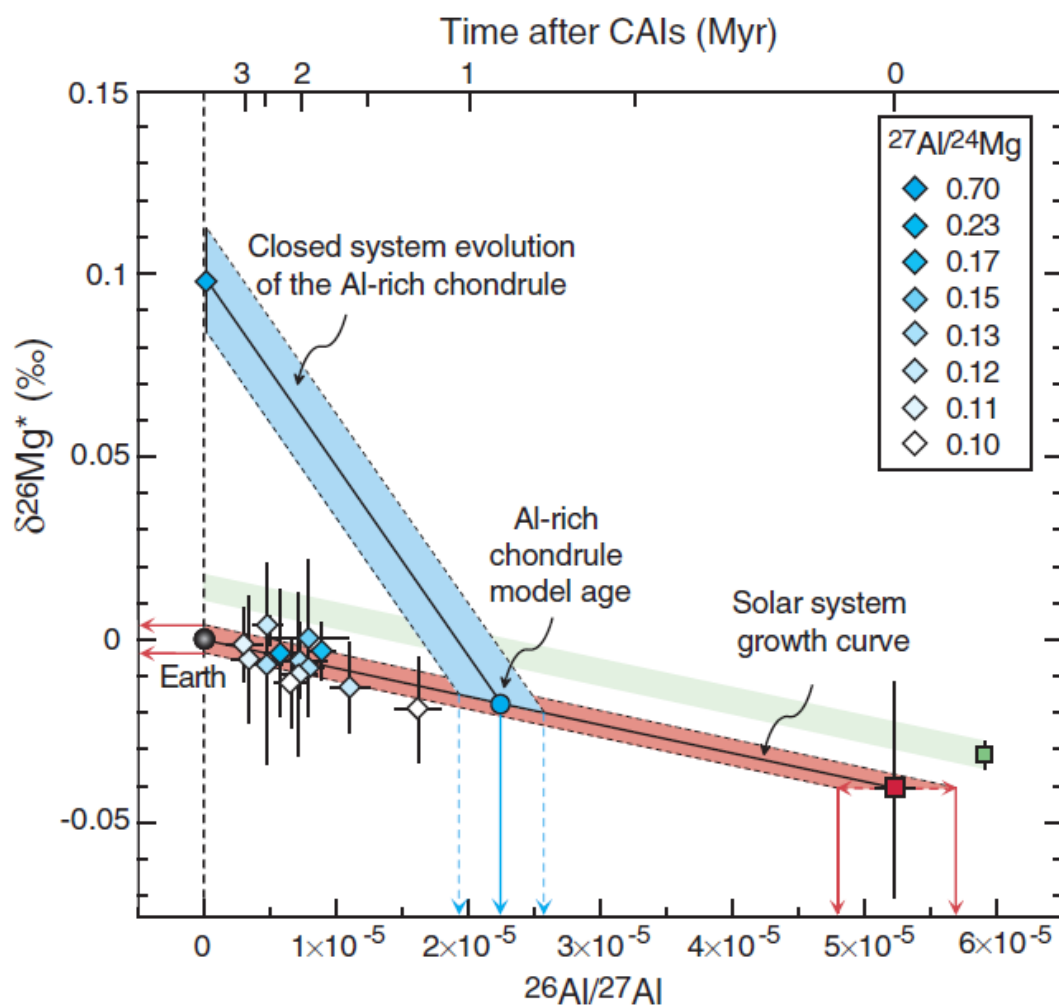


FIGURE 12 : DIAGRAMME DE L'EXCES EN  $^{26}\text{Mg}$  EN FONCTION DU RAPPORT  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , AVEC LES COURBES D'EVOLUTION DES RAPPORTS ISOTOPIQUES DES CHONDRITES ORDINAIRES ET DES CHONDRITES RICHES EN ALUMINIUM (D'APRES VILLENEUVE ET AL., 2009).

La courbe bleue correspond à la courbe d'évolution en système fermé à partir de l'extraction du matériel précurseur. La pente de cette courbe a été calculée à partir du rapport  $\left[\frac{^{27}\text{Al}}{^{24}\text{Mg}}\right]_{\text{global}}$  des chondres riches en Aluminium. L'intersection avec le domaine rouge permettrait même de dater le phénomène d'extraction, qui se serait produit  $\sim 0,87^{+0,19}_{-0,16}$  millions d'années après la formation des CAIs.

La distribution homogène de l' $^{26}\text{Al}$  est cependant encore discutée et fait l'objet de nombreuses controverses.

### 3. CONTROVERSES AUTOUR DE LA METHODE DE DATATION PAR LES ISOTOPES RADIACTIFS DE COURTE DEMI-VIE

Les arguments contre l'utilisation de la datation au  $^{26}\text{Al}/^{26}\text{Mg}$  se basent sur différentes observations. Larsen et al. (37) ont observé des hétérogénéités au niveau de la répartition du  $^{26}\text{Mg}$  dans différents échantillons (notamment des chondrites de type CI). Larsen et al. (37) sont partis de l'hypothèse de l'homogénéité de distribution de l' $^{26}\text{Al}$  dans le disque protosolaire. Dans le cas où cette hypothèse est vraie et en connaissant la valeur canonique de l' $^{26}\text{Al}$  donnée par les CAIs, il est possible de connaître la quantité de Magnésium qui devrait être mesurée dans les chondrites. Or sur des chondrites CI (c'est-à-dire qui ont des compositions proches de la photosphère solaire), les résultats de Larsen et al. (37) sont bien inférieurs à la valeur qui auraient dû être trouvée dans le cas où l'hypothèse d'homogénéité était vérifiée. La conclusion est qu'il existerait des hétérogénéités possiblement fortes au sein du système solaire interne. Il y aurait pu y avoir des phénomènes d'enrichissement dans certaines régions du disque protosolaire (d'après Schiller et al., 2015 (38)).

Une récente publication de Van Kooten et al. (39) a tenté d'expliquer ces hétérogénéités en distinguant différentes régions de formation des chondrites dans le disque protosolaire. Dans cette publication, l' $^{26}\text{Al}$  est présenté comme ayant été ajouté au nuage moléculaire du protosoleil. Ce nuage aurait été initialement pauvre en  $^{26}\text{Al}$ . Cet ajout d' $^{26}\text{Al}$  ce serait fait avant ou pendant l'effondrement qui aurait permis la formation du disque protosolaire. Cette hypothèse est soutenue par des corrélations observées entre le  $^{54}\text{Cr}$  et le  $^{26}\text{Mg}$ . En effet, pour les objets du système solaire interne (tels que les inclusions réfractaires, les chondrites carbonées de type CI, CM ou des échantillons provenant de Mars...), il existe une droite de corrélation entre le  $\mu^{54}\text{Cr}$  et le  $\mu^{26}\text{Mg}^*$ . La notation  $\mu$  correspond à l'écart en partie par millions (ppm) du rapport normalisé  $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$  et  $^{54}\text{Cr}/^{52}\text{Cr}$  par rapport aux échantillons de composition terrestre. Cette droite de corrélation est interprétée comme étant le résultat de processus thermiques, qui auraient progressivement mené aux échantillons. D'autre part, Van Kooten et al. (39) ont observé que pour des échantillons de chondrites riches en métaux c'est-à-dire les chondrites de type CR (notamment la chondrite Isheyevo), la signature isotopique est différente des échantillons qui proviendraient du système solaire interne. Les chondrites CR ne sont pas positionnées sur la droite de corrélation des échantillons précédents. Ces observations sont représentées sur la figure 13 ci-dessous.

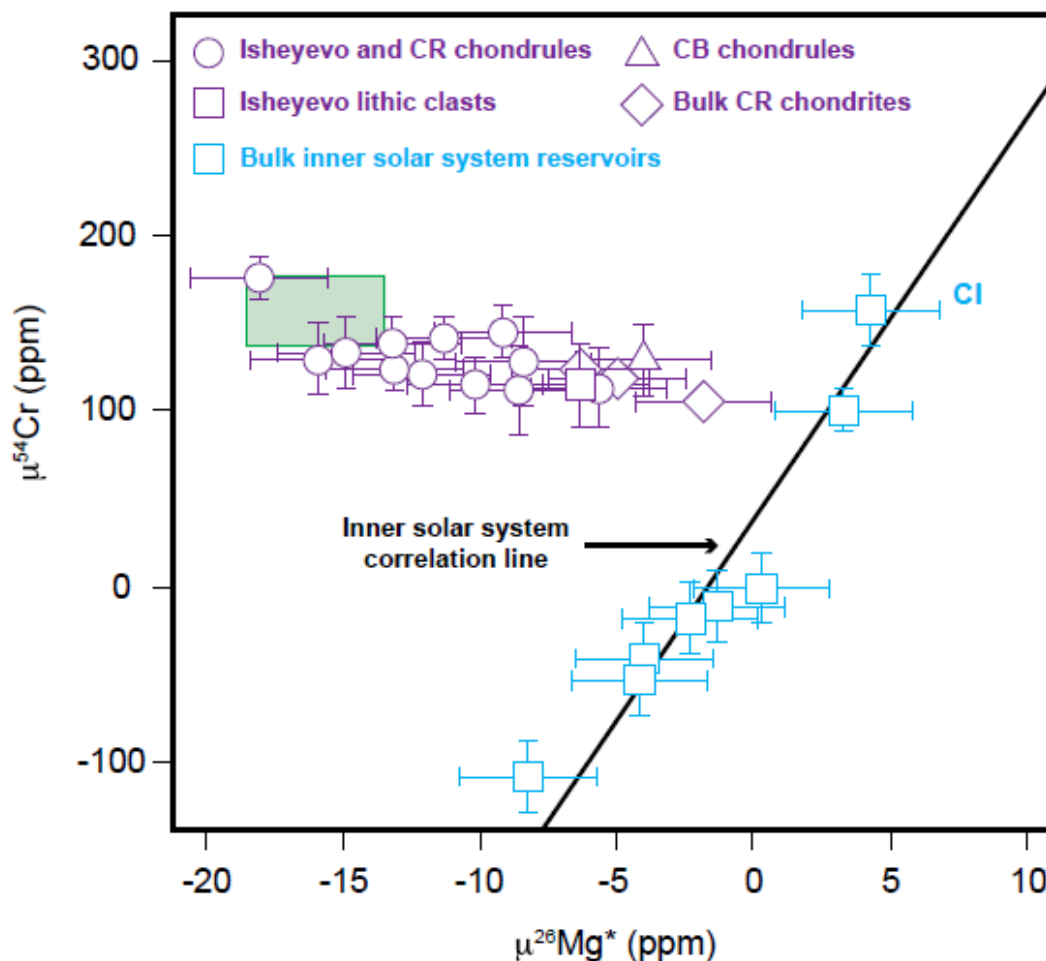


FIGURE 13 :  $\mu^{54}\text{Cr}$  EN FONCTION DU  $\mu^{26}\text{Mg}^*$  POUR DES ECHANTILLONS DU SYSTEME SOLAIRE INTERNE ET DE CHONDRITES CR (D'APRES VAN KOOTEN ET AL., 2016 (39))

Van Kooten et al. (39) proposent l'hypothèse que les chondrites CR telles qu'Isheyev seraient les vestiges du nuage moléculaire avant le début des processus thermiques (qui se seraient effectués dans le disque protosolaire) et avant les ajouts d' $^{26}\text{Al}$ . La composition des chondrites CR n'aurait pas évolué comme les autres échantillons du système solaire interne tout simplement parce que celles-ci proviendraient du système solaire externe (au-delà d'à peu près 3 UA). Van Kooten et al. (39) supposent qu'il y aurait différentes régions d'accrétions dans le disque protosolaire.

Dans le cadre de ce travail de fin d'étude, nous apporterons une réflexion sur des résultats obtenus sur l'étude du Magnésium par l'utilisation de l'ablation laser. Nous verrons comment la méthode mise en place par Villeneuve et al, (2009) (36), pourrait être appliquée pour dater la formation d'olivines provenant de chondres et de la matrice de la météorite Allende.

### III. APPAREILS UTILISES ET METHODES MISES EN PLACE LORS DU TFE

Les expériences et les résultats présentés dans les parties qui vont suivre, sont issus de l'analyse élémentaire d'un échantillon d'Allende. Cette chondrite est classé CV3 comme expliqué précédemment, c'est-à-dire que celle-ci est une météorite carbonée qui a peu subi de phénomènes d'altération thermique ou aqueux.

#### A. ETUDE DES ISOTOPES DU TI DANS LES CHONDRES ET LA MATRICE D'UNE METEORITE CARBONEE (ALLENDE)

L'étude des isotopes du Ti de l'échantillon Allende s'est faite selon 6 étapes. L'ordre de ces étapes est représenté dans la figure 14.

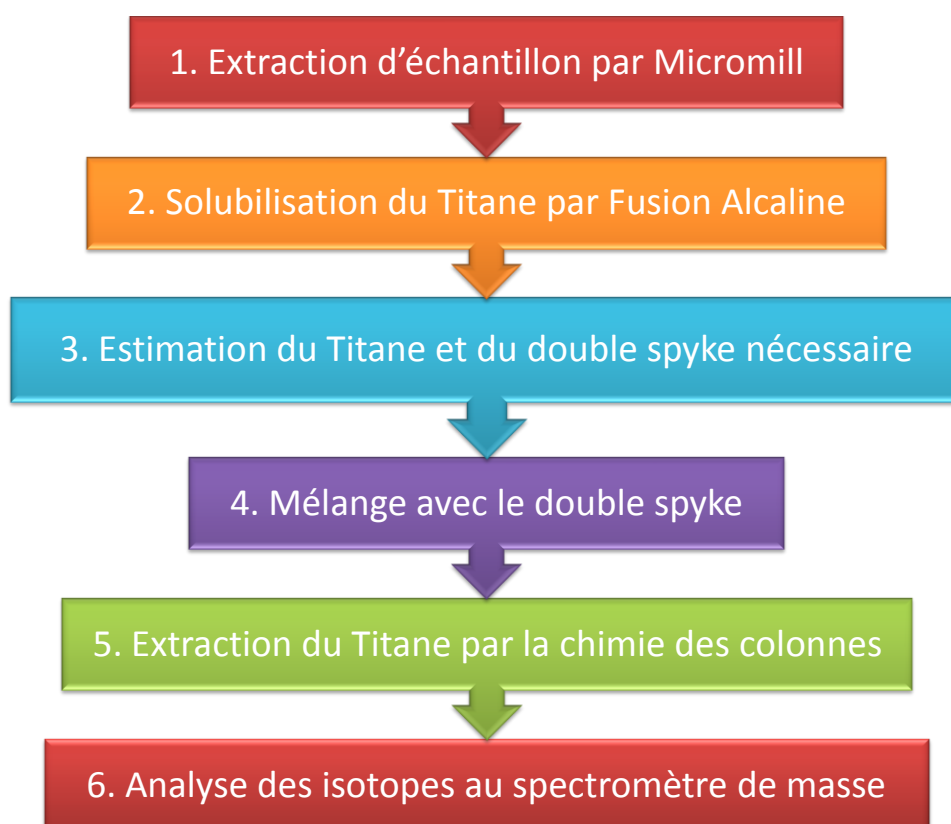


FIGURE 14 : DIFFERENTES ETAPES MISES EN PLACE POUR L'ANALYSE DES ISOTOPES DU TI POUR L'ECHANTILLON D'ALLENDE

L'intérêt de chaque méthode ainsi que leur mise en place sera explicitée dans les différentes parties ci-dessous.

## 1. EXTRACTION D'ÉCHANTILLON PAR UTILISATION DU MICROMILL

Le Micromill, de la marque New Wave Research™, est une mini perceuse montée sur un système de caméras qui permet de prélever, directement et de manière précise, des échantillons à partir de sections. Le logiciel qui accompagne l'appareil permet de sélectionner des points de perçage ainsi que la profondeur souhaitée. Le Micromill perce ensuite automatiquement les points sélectionnés. La figure 15 présente cet appareil.

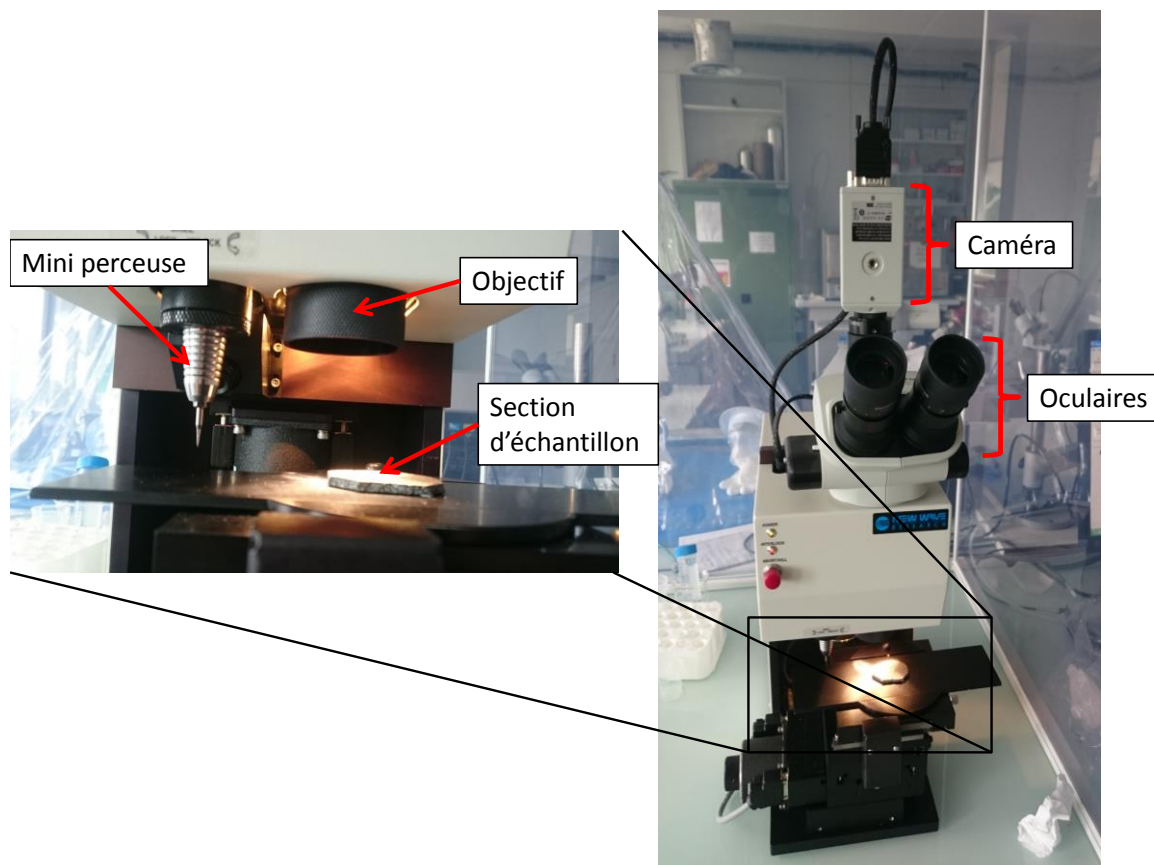


FIGURE 15 : PHOTOS LEGENDES DU MICROMILL

Pour utiliser le Micromill, il est tout d'abord nécessaire de fixer l'échantillon. Le zoom de l'appareil est ensuite calibré, on sélectionne les points à percer et une goutte d'eau bidistillée est mise sur le premier point de perçage (afin d'éviter les projections et pour récupérer l'échantillon). Les paramètres du perçage sont : une profondeur de perçage de 500  $\mu\text{m}$  avec une durée de 3 secondes. Le perçage est lancé et à l'aide d'une micropipette on récupère les échantillons en pensant à mettre à chaque point une goutte d'eau bidistillée avant que la pointe atteigne la section.

Les échantillons d'Allende étudiés sont : 6 chondres (notées Chd-1, Chd-2, Chd-3, Chd-4, Chd-5 et Chd-6) et 3 échantillons de matrice (notée Mtx-1, Mtx-2, Mtx-3). Tous les chondres sont de type I. La zone de perçage pour les différents échantillons est présentée dans les figures 16 et 17 ci-dessous.



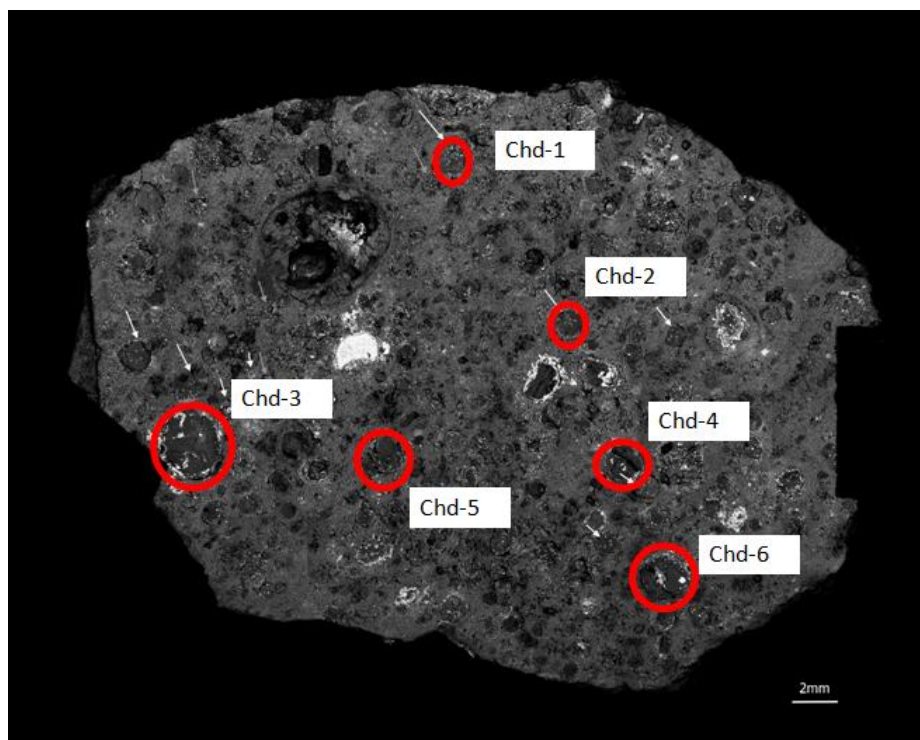


FIGURE 16 : CARTOGRAPHIE DE SECTION D'ALLENDE AVEC LES ZONES DE PERÇAGE DES DIFFERENTS ECHANTILLONS DE CHONDRES

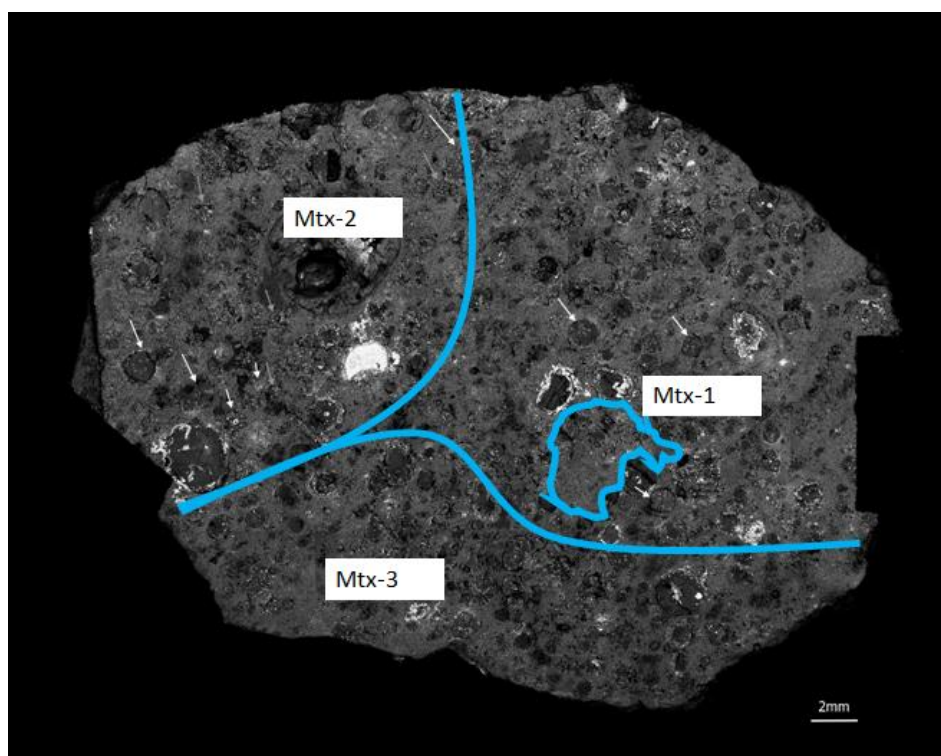


FIGURE 17 : CARTOGRAPHIE DE SECTION D'ALLENDE AVEC LES ZONES DE PERÇAGE DES ECHANTILLONS DE MATRICE

L'échantillon Mtx-1 a été percé avec les mêmes paramètres de perçage que ceux des échantillons de chondres. Cependant pour les échantillons Mtx-2 et Mtx-3, le perçage a été moins profond (300  $\mu\text{m}$  au lieu de 500  $\mu\text{m}$ ) afin d'éviter une contamination avec des chondres, mais plus long (5 s au lieu de 3 s) afin de récupérer un maximum d'échantillons. Pour les échantillons



Mtx-1 et Mtx-3 les zones de perçage sont globales (voir figure 17). Dans ces zones, un soin particulier a été apporté afin de ne pas percer des chondres à proximité. Pour l'échantillon Mtx-2, la zone de perçage est beaucoup plus restreinte. Enfin, les béchers où sont stockés les échantillons sont mis dans un poste d'évaporation afin d'évaporer la solution encore présente, pendant au moins 3h.

---

## 2. SOLUBILISATION DU TI PAR FUSION ALCALINE

---

La fusion alcaline utilisée pour cette section est inspirée des travaux de Georg et al. 2006 (40). La fusion alcaline est un étape permettant la solubilisation du Ti. La récupération des échantillons issus du Micromill, se fait par le biais d'eau bidistillée et d'une micropipette. 300  $\mu$ L d'eau bidistillée est ajouté dans les béchers contenant les échantillons et la solution est aspirée par micropipette afin d'obtenir un maximum de résidus, pour ensuite la déposer dans des creusets. Le contenu des creusets est évaporé pendant au moins 3h.

Une fois l'évaporation terminée, trois pilules de NaOH (99%) sont mises dans chaque creuset. L'objectif est de faire réagir l'échantillon avec un excès de NaOH, mais aussi d'abaisser le point de fusion. Les creusets sont ensuite mis dans un four à 720°C pendant 15 minutes. Après refroidissement, les creusets sont mis dans des béchers contenant 25 mL d'eau bidistillée, qui seront mis dans un bain à ultrason pendant 50 minutes.

Des béchers sont pesés et les échantillons contenus dans les creusets y sont transférés. Enfin, du HNO<sub>3</sub> 16M est ajoutée à la solution afin d'acidifier la solution à 3%. Cette acidification permet de dissoudre le plus possible les derniers résidus. Il est nécessaire de laisser la solution réagir pendant 24h avant de passer à l'estimation du Ti dans l'échantillon.

---

## 3. ESTIMATION DU TI ET DU DOUBLE SPIKE NECESSAIRE

---

Cette étape utilise un spectromètre de masse capable d'estimer la proportion d'éléments présents dans un échantillon donné. Le spectromètre utilisé est un Agilent Quadripole, celui-ci ne permet pas de discriminer les isotopes et est caractérisé par sa taille dérisoire (à peu près 1m\*70cm\*1m) par rapport aux spectromètres de masse de type MC-ICP-MS qui sont présentés dans la suite du rapport.

L'Agilent repère les éléments pour des concentrations comprises globalement entre 0,1 et 100 ppb (bien qu'en théorie l'Agilent est capable de repérer des concentrations de 0,01 ppb ou proche de 200 ppb), il faut donc que la concentration en Ti dans les échantillons appartienne à cet ordre de grandeur. Pour ce faire, en supposant que le pourcentage de Ti contenu dans les chondres est de l'ordre de 0,2 ou 0,3 %, les échantillons de chondre obtenus par fusion alcaline sont dilués d'un facteur 1000 à 2000.

Connaissant la concentration en Ti dans les béchers analysés par l'Agilent et le facteur de dilution, il est alors possible de connaître la concentration globale en Ti dans les différents échantillons. Cette analyse va permettre d'ajouter une solution particulière (qui contient des proportions précises en <sup>47</sup>Ti et <sup>49</sup>Ti) à chaque échantillon pour le « double spike ». Le double spike est une méthode expliquée dans la suite de ce rapport, permettant de corriger le fractionnement de masse du spectromètre de masse.

#### 4. MELANGE AVEC LE DOUBLE SPIKE

Le MC-ICP-MS, outil particulièrement précis et efficace pour l'étude des isotopes, pose un problème inhérent : les isotopes subissent un fort fractionnement de masse au sein de la machine. Ainsi, les mesures obtenues par l'utilisation de cet appareil sont celles obtenues après fractionnement, elles ne représentent pas les mesures de fractionnement naturel. Pour retrouver cette valeur, différentes méthodes sont utilisées telles que le double spike.

Le double spike est une méthode bien établie depuis 1963, proposé par Dodson (1963, 1969) (41) (42) . Celle-ci est particulièrement efficace pour corriger les biais de mesure pour la spectrométrie de masse. Les explications données ci-dessous sont issues de la publication de Rudge et al., 2009 (43). Le double spike est applicable pour tout élément possédant 4 isotopes ou plus. Le principe de cette méthode est de mesurer la quantité relative de 4 isotopes. Parmi ces isotopes, 2 sont choisis pour jouer le rôle de spike (« d'espion ») et des quantités suffisamment importantes de ces 2 isotopes espions sont ajoutées dans l'échantillon.

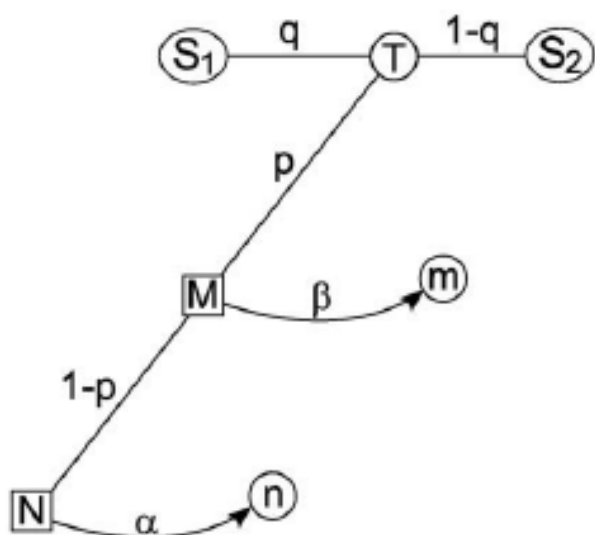


FIGURE 18 : SCHEMA DE LA TECHNIQUE DE DOUBLE SPIKE (RUDGE ET AL., 2009 (43))

Le diagramme de la figure 18 permet de comprendre de manière plus précise comment la méthode de double spike est mise en place. Les droites constituées de flèches représentent le fractionnement de masse, les droites sans flèches représentent les mélanges.  $S_1$  et  $S_2$  sont respectivement le spike 1 et le spike 2. Ces derniers sont mélangés dans des proportions  $q$  et  $1-q$  (par mole d'élément) pour former le double spike (ou le traceur)  $T$ .  $N$  représente l'échantillon naturel (sans le double spike) qui est mélangé avec le double spike pour former le mélange  $M$ , avec les proportions présentées dans le diagramme ( $p$  pour le traceur et  $1-p$  pour l'échantillon). Dans le spectromètre de masse, le mélange  $M$  subit un fractionnement de masse avec un facteur de fractionnement noté  $\beta$ , qui va modifier la valeur  $M$  (qui est la valeur réelle s'il n'y avait pas de biais de mesure) en la valeur  $m$  qui n'est pas la valeur réelle de l'échantillon. D'autre part, la composition  $n$  constitue un fractionnement de masse de  $N$  avec un facteur de fractionnement  $\alpha$ . Pour les isotopes stables,  $n$  est la composition du standard utilisé et  $\alpha$  reflète le fractionnement de masse qui se produit dans la nature.

A partir des proportions ajoutées avec le double spike il est alors possible de connaître la proportion réelle initiale en isotope recherchée, par la méthode de l'inversion du double spike.

Sans rentrer dans les détails, l'objectif du double spike est de résoudre l'équation (d'après Millet et Dauphas, 2014 (28) et Rudge et al., 2009 (43)) :

$$R_m = \left[ (1 - f) * \left( R_{standard} * \left( \frac{i_x}{i_n} \right)^\alpha \right) + f * R_{Spike} \right] * \left( \frac{i_x}{i_n} \right)^\beta \quad (10)$$

Avec respectivement  $R_m$ ,  $R_{standard}$  et  $R_{Spike}$  les rapports isotopiques mesurés, standards et spike.  $i_n$  correspond à l'isotope permettant la normalisation du rapport isotopique et  $i_x$  l'isotope étudié,  $f$  est la proportion de l'isotope utilisé pour la normalisation provenant du spike dans le mélange échantillon/spike.  $\alpha$  est le facteur de fractionnement naturel entre l'échantillon et le standard de référence et  $\beta$  est le facteur de fractionnement de l'appareil. Les inconnues de cette équation sont  $f$ ,  $\alpha$  et  $\beta$  ce qui implique qu'un minimum de 3 rapports isotopiques sont à connaître afin de construire un système de trois équations à trois inconnues qu'il est alors possible de résoudre. Une hypothèse importante est cachée derrière cette équation, en effet il est supposé que le fractionnement de masse qui se produit dans le spectromètre de masse est dépendant de la masse et suit une loi de fractionnement de type exponentiel, ce qui semble adapté pour le MC-ICPMS (44) (28).

La méthode de double spike demande donc d'introduire deux isotopes dans l'échantillon afin de résoudre cette équation et de connaître, in fine, le facteur de fractionnement naturel et celui du MC-ICPMS. Cependant deux questions se posent concernant le Ti :

- Quels isotopes utilisés et pourquoi ?
- Dans quelles proportions ces isotopes doivent-ils être mis pour corriger au mieux la mesure de fractionnement du MC-ICPMS ?

Rudge et al. (43) proposent un outil permettant le calcul direct de la proportion optimale en double spike pour 33 éléments, dont le Ti. Cependant Millet et al. (28) ont montré que, pour le Ti, Rudge et al. (43) n'avaient pas considéré des interférences isobariques ou des anomalies isotopiques qui pouvaient se produire. Ainsi, Millet et al. (28) présentent le résultat d'un code Mathematica® construit afin de calculer la proportion optimale du double spike. Leur conclusion est qu'afin d'être optimale, la composition du double spike doit être : 50% de  $^{47}\text{Ti}$ , 50% de  $^{49}\text{Ti}$  mélangé avec 52% d'échantillon. Ces calculs ont été effectués par le biais de calculs de propagation d'erreurs. De plus Millet et al. (28) se justifient concernant le choix des isotopes. Le  $^{50}\text{Ti}$  semble mal adapté pour le double spike car des interférences isobariques peuvent se produire avec  $^{36}\text{Ar}$  et  $^{14}\text{N}^+$  (28). De plus, le  $^{50}\text{Ti}$  présente généralement des anomalies isotopiques dans les échantillons météoritiques (45) (46). Pour ces raisons Millet et al. (28) préconisent l'utilisation du  $^{47}\text{Ti}$  et du  $^{49}\text{Ti}$  pour le double spike.

Dans le cas de cette étude, le double spike utilisé est un mélange de  $^{47}\text{Ti}$  et  $^{49}\text{Ti}$  dans les proportions proposés par Millet et Dauphas (28). Le double spike est ajouté avant la chromatographie ionique (ou chimie des colonnes). De cette manière, les fractionnements isotopiques qui se produisent dans les colonnes sont aussi corrigés. La chromatographie ionique est présentée ci-dessous.

## 5. LA CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

Cette étape s'intéresse à la séparation du Ti des autres éléments présents dans les solutions préparés. En effet, pour cette étude il faut que les solutions soient purifiées au maximum afin d'analyser proprement les isotopes du Ti. Différentes méthodes peuvent être employées, comme la méthode de chromatographie ionique couramment appelée la chimie des colonnes.

Afin d'illustrer l'intérêt de la chromatographie ionique, nous présenterons une première méthode de purification qui a été testée lors de ce stage. Cette méthode consistait à purifier 4 solutions issues de roches basaltiques notée BHVO (pour « Basalt Hawaiian Volcanic Observatory ») qui ont aussi subi une fusion alcaline ainsi qu'une vérification de la proportion en Ti par l'utilisation de l'Agilent Quadripole. Le Fer est aussi mesuré par l'Agilent Quadripole, cela permettra de vérifier la qualité de la purification. Le principe global de cette purification était d'utiliser des ions ammonium pour permettre une précipitation du Fer et ainsi obtenir une solution avec le moins de fer possible.

De manière plus détaillée, les solutions sont notées BHVO1, BHVO2, BHVO3 et BHVO4. Dans les deux premiers échantillons, 1mL de 0,3M de HNO<sub>3</sub> est ajouté tandis que dans les deux autres échantillons, 1mL d'une solution de 0,3M de HNO<sub>3</sub> et 0,001M de HF est ajouté. L'HF (appelé acide fluorhydrique) est connu pour sa capacité à dissoudre les silicates, nous souhaitons savoir si rajouter de l'HF aurait permis de faciliter la purification.

En plus de cela, 200 µL d'une solution d'ammonium concentrée est ajoutée à tous les échantillons. On laisse réagir pendant 2h puis les solutions sont centrifugées pendant 10 min à 5000 rpm. Avant même la centrifugation il est possible d'observer un précipité jaunâtre.



FIGURE 19 : PRECIPITE JAUNE DANS UN TUBE EPPENDORF APRES 2H DE REACTION AVEC DE L'AMMONIUM

Après centrifugation, on récupère le surnageant de chaque échantillon. Ce surnageant est lui-même récupéré pour être une nouvelle fois soumis à une centrifugation de 5000 rpm pendant 10 minutes. Le surnageant est une nouvelle fois récupéré puis on y ajoute 1 mL d'eau

bidistillée et 0,05 mL d'une solution de  $\text{NH}_4$ . On laisse réagir encore 2h pour centrifuger une dernière fois les échantillons et récupérer leur surnageant respectif.

Le surnageant obtenu est analysé par l'Agilent Quadripole pour connaître la proportion de Ti restant dans la solution. Les résultats sont donnés dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU 2 : POURCENTAGES DE TI ET DE FER PRESENTS DANS LES DIFFERENTS SURNAGEANTS OBTENUS APRES PRECIPITATION AVEC UNE SOLUTION DE  $\text{NH}_4$ .

		Ti en solution (%)	Fe en solution (%)
BHVO	1	1,90	0,00
	2	15,53	15,75
	3	2,66	1,33
	4	11,63	8,88

Les pourcentages de Ti et de Fe en solution sont globalement faibles et similaires. La figure 20 révèle une corrélation entre la quantité de Ti présent dans le surnageant et la quantité de Fe présent.

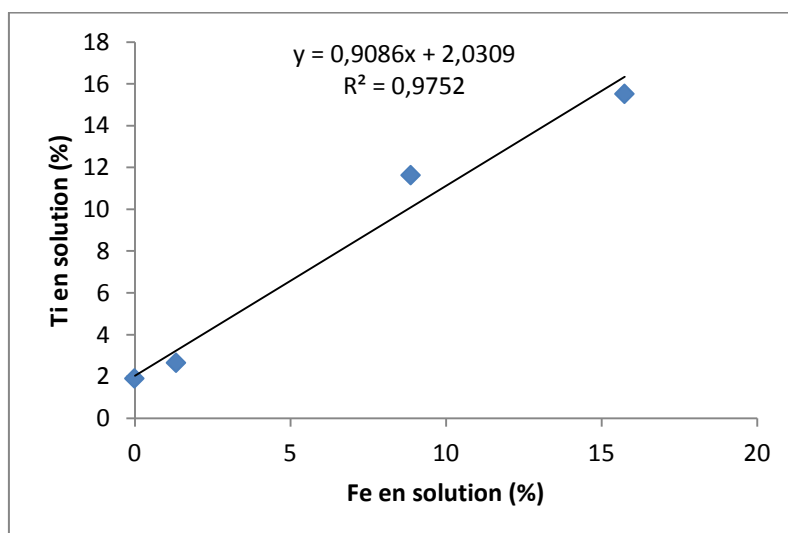


FIGURE 20 : POURCENTAGE DE TI EN SOLUTION EN FONCTION DU POURCENTAGE DE FE EN SOLUTION.

La figure 20 témoigne du fait que le Ti précipite en même proportion que le fer. Le coefficient de corrélation étant égal à 0,975, on peut aisément dire qu'il existe une corrélation entre ces deux quantités. L'ajout d'HF dans BHVO3 et BHVO4 ne semble pas avoir d'effet particulier. Cette observation montre la difficulté qu'il y a à éliminer le fer présent et à isoler le Ti.

C'est là tout l'intérêt de la chromatographie ionique. Le protocole qui a été mis en place et qui est présenté dans la suite de ce rapport est inspiré de la méthode présentée par Georg et al., 2006 (40) appliqué à l'analyse du Ti, mais aussi de Zhang et al., 2011 (23) qui proposent une méthode pour l'observation du fractionnement isotopique du Ti.

Le principe général de la chromatographie ionique est d'utiliser une résine qui va permettre de stocker certains éléments en fonction des conditions physicochimiques du milieu réactionnel. On ajoute progressivement différents réactifs dans des colonnes en plastique qui contiennent la résine. La migration dans la colonne dépendra des propriétés physicochimiques des réactifs. Ces derniers sont ensuite récupérés en sortie de colonne dans un bécher.

L'intérêt de la méthode a été initialement démontré par Wickbold (1959) (47). Dans ce rapport les résines utilisées ont pour références AG1-X8 (avec un maillage de 200-400, sous une forme de chlorure) et DGA (0,8 cm de diamètre \* 4 cm de longueur, avec des particules dont la taille est comprise entre 50-100  $\mu\text{m}$ ). Celles-ci sont préconisées pour la séparation des métaux (Zhang et al., 2011 (23)). Les résines sont installées dans des colonnes en plastique et sont calibrées par l'utilisation d'un mélange contenant différents éléments. Une succession d'étapes est ensuite à suivre de telle sorte à ce que le Ti soit récupéré pour les différents échantillons.

La première étape utilise la résine AG-1x8. Après nettoyage de la résine par l'utilisation d'acides et d'eau bidistillée, 4 mL d'acide fluorhydrique en concentration 4M sont ajoutés en deux temps (2\*2 mL) pour permettre un conditionnement de la résine. Une fois l'ensemble de l'acide fluorhydrique évacué, les échantillons sont ajoutés. Il y a ensuite une phase de rinçage, qui permet d'éliminer la majeure partie des éléments autre que le Ti en utilisant différentes quantités d'acide fluorhydrique de concentration 4M. Enfin, le Ti est récupéré par élution en utilisant 5 mL d'un mélange d'acide chlorhydrique de concentration 6M et d'acide fluorhydrique de concentration 0,01M. On laisse ensuite s'évaporer la solution pendant une nuit. Les résines sont ensuite nettoyées avec de l'eau bidistillée et stockées dans une solution d'acide chlorhydrique de concentration 0,1M. La deuxième étape est identique à la première, on recommence les mêmes manipulations avec les échantillons obtenus lors de la première étape.

La troisième étape utilise cette fois-ci la résine DGA. Les manipulations sont globalement les mêmes, cependant les proportions en réactifs sont différentes et surtout on n'utilise pas d'acide chlorhydrique car cela aurait pour effet de dissoudre la résine. Le nettoyage de la résine se fait à l'aide de 400  $\mu\text{L}$  de 4M d'HF et 2\*400  $\mu\text{L}$  d'eau. Les échantillons sont alors ajoutés. Le conditionnement utilise 2\*200  $\mu\text{L}$  d'acide nitrique de concentration 12M. Le rinçage est aussi effectué grâce à de l'acide nitrique de concentration 12 M. Le Ti est ensuite élué en ajoutant 600  $\mu\text{L}$  d'eau. Les colonnes sont ensuite stockées dans de l'acide nitrique faiblement concentré. Les proportions détaillées des différentes étapes sont données dans le tableau 3.

TABLEAU 3 : DIFFERENTES SOUS-ETAPES POUR L'UTILISATION DE LA COLONNE AG-1X8

<b>Etape 1 et 2</b>	
<b>Résine : AG-1x8</b>	<b>A ajouter :</b>
Pour nettoyer la résine	4 ml 2M HNO <sub>3</sub>
	2x 2 ml H <sub>2</sub> O
	2x 2 ml 6M HCl + 0.01M HF
	2 ml H <sub>2</sub> O
Le conditionnement	2x 2 ml 4M HF
Mettre les échantillons	Avec 0.5 ml 4M HF
Rinçage	2x 1 ml 4M HF
	3.5 ml 4M HF
	4 ml 4M HF
Récupération du Ti	2 ml 6M HCl + 0.01M HF
	3 ml 6M HCl + 0.01M HF
Nettoyer la résine	2x 2 ml H <sub>2</sub> O
Stockage	Mettre les colonnes dans une solution d'HCl 0,1 M



TABLEAU 4 : DIFFERENTES SOUS-ETAPES POUR L'UTILISATION DE LA COLONNE DGA

<b>Etape 3</b>	
<b>Résine : DGA</b>	<b>A ajouter :</b>
Nettoyer la résine	400 µl 4M HF
	<b>2x</b> 400 µl H <sub>2</sub> O
Le conditionnement	<b>2x</b> 200 µl 12M HNO <sub>3</sub>
Mettre les échantillons	100 µl 12M HNO <sub>3</sub>
Rinçage	<b>2x</b> 200 µl 12M HNO <sub>3</sub>
	500 µl 12M HNO <sub>3</sub>
Récupération du Ti	200 µl H <sub>2</sub> O
	400 µl H <sub>2</sub> O
Stockage	Mettre les colonnes dans une solution d'HCl 0,1 M

La chromatographie ionique est présentée comme étant une méthode efficace pour la récupération de Ti (Georg et al., 2006 (40) ; Zhang et al., 2011 (23)). Une critique qu'il serait néanmoins possible de faire pour ce protocole est l'utilisation d'acide fluorhydrique. Très efficace pour la dissolution des silicates et des oxydes, l'acide fluorhydrique pose cependant différents problèmes. Tout d'abord il est particulièrement dangereux et toxique. L'acide fluorhydrique réagit avec le calcium du corps humain et peut provoquer de graves dommages. Pour plus de précisions l'annexe B présente les différents effets que peuvent avoir l'acide fluorhydrique. De plus, l'HF présente un autre problème pour les mesures qui vont suivre. Les rendements en Ti peuvent parfois être faibles si le temps de réaction entre l'HF et l'échantillon extrait par chromatographie n'est pas suffisamment long.

Pour cette étude, entre chaque étape de chromatographie ionique, on a laissé réagir l'HF et les échantillons une nuit et une matinée. Cependant, malgré cela, les rendements en Ti obtenus pour les échantillons sont variables. Pour les échantillons de chondres 2 et 6, les rendements obtenus sur le spectromètre de masse étaient de l'ordre de 70 %, tandis que les autres échantillons variaient entre 35 et 10%. L'hypothèse qui pourrait expliquer cette variabilité est le fait que l'HF aurait formé des fluorides qui auraient fait des réactions de complexation avec le Ti et donc en stocker une partie. Ces rendements ont pu être calculés par la comparaison entre la proportion de Ti mesurée par l'Agilent Quadripole et le Neptune MC-ICP-MS, dont l'utilisation sera présentée en détails ci-dessous.

La méthode de chromatographie ionique pourrait donc être améliorée en évitant le plus possible l'utilisation de HF, comme le préconise Georg et al. (40). Cela n'est cependant pas simple car cet acide est essentiel pour la dissolution des oxydes.

## 6. ANALYSE AU MC-ICP-MS

Comme expliqué précédemment, le MC-ICP-MS permet de mesurer avec une grande précision la composition isotopique d'un échantillon. L'institut de physique du globe de Paris possède un Neptune MC-ICP-MS, construit par l'entreprise ThermoScientific (USA-Germany), sur lequel les échantillons de Ti ont été analysés. Ces mesures prises sur le MC-ICP-MS nécessitent l'utilisation de ce que l'on appelle un standard, c'est-à-dire une référence. Dans le cas du Ti, les mesures sont prises par rapport à l'ICPOES (lot number SC7186430, PlasmaCAL par la compagnie SCP Science), une solution de référence utilisée par l'IPGP pour les mesures de Ti. Les 6 cages de Faraday, utilisées pour récupérer les signaux, ont été placées de telle sorte à repérer les isotopes suivants :  $^{44}\text{Ca}$ ,  $^{46}\text{Ti}$ ,  $^{47}\text{Ti}$ ,  $^{48}\text{Ti}$ ,  $^{49}\text{Ti}$ ,  $^{50}\text{Ti}$ . Les signaux obtenus ont une forme de plateaux, comme présentés dans l'annexe C. La mesure du  $^{44}\text{Ca}$  permet de quantifier les interférences isobariques de cet isotope avec le  $^{46}\text{Ti}$  et le  $^{48}\text{Ti}$ . En effet, lorsque des isotopes ont des masses ou des propriétés similaires il peut se produire ces interférences. Une fois les cages de Faraday bien positionnées, les différents signaux sont regroupés comme sur la figure 21. Sur cette figure les masses sont scannées de manière simultanée. Les masses en abscisse correspondent au scan sur le collecteur axial du MC-ICP-MS. Le trait rouge en pointillé indique la valeur prise pour mesurer le  $^{47}\text{Ti}$  (ici 46,35) afin d'éviter les interférences isobariques.

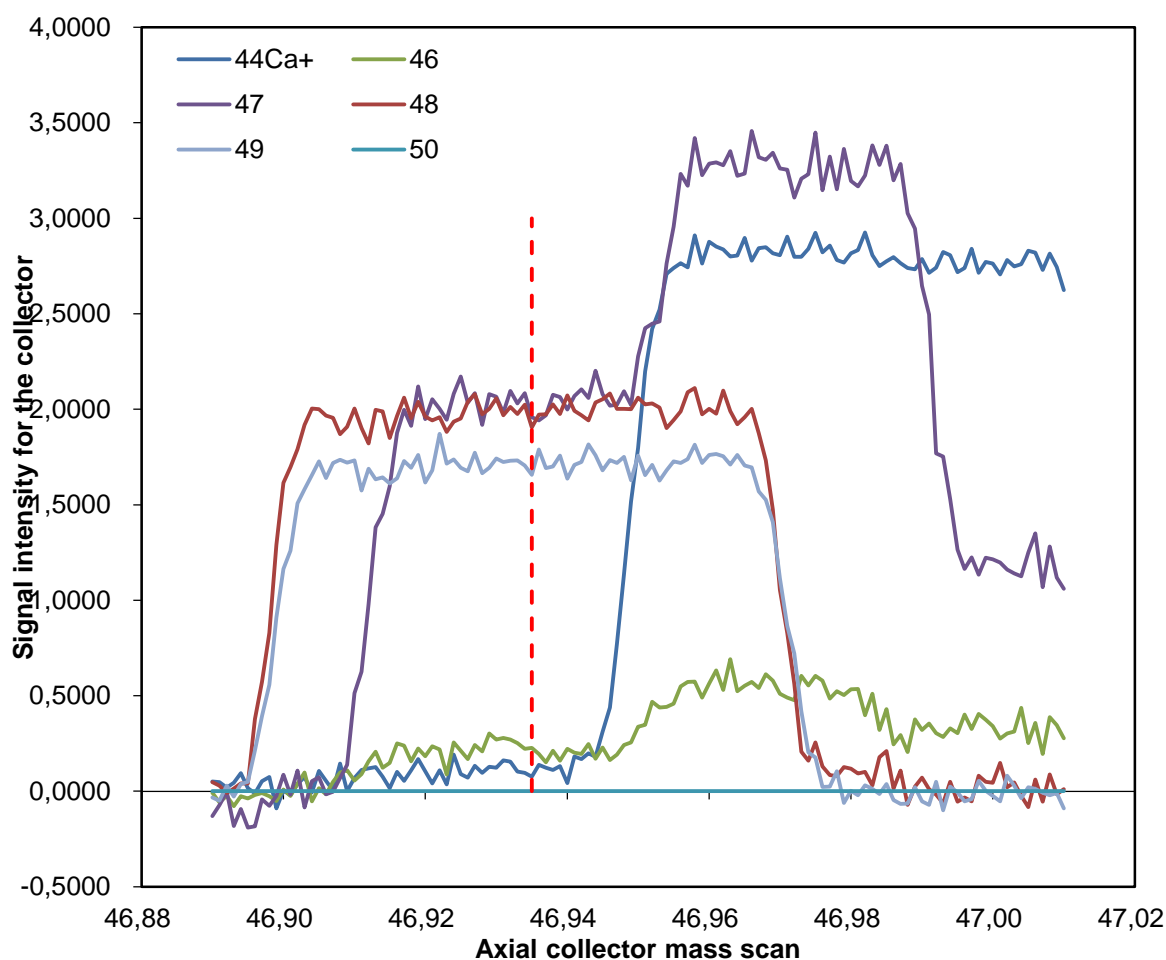


FIGURE 21 : ENSEMBLE DES SIGNAUX COMPILÉES DU NEPTUNE MC-ICP-MS POUR L'ETUDE DU TI

Dans le MC-ICP-MS un fractionnement de masse particulièrement important va se produire, du fait de la séparation de masse nécessaire à l'analyse des isotopes. C'est principalement pour corriger ce fractionnement qu'on utilise la méthode du double spike. Il est

important de noter que pour le spectromètre de masse il est généralement supposé que ce fractionnement suit une loi particulière. D'après Maréchal et al. (1999) (44), la loi de fractionnement adaptée pour le spectromètre de masse est de la forme suivante :

$$r = R * \left(\frac{M_1}{M_2}\right)^\beta \quad (11)$$

Avec  $r$  le rapport isotopique donné par le spectromètre de masse,  $R$  le vrai rapport isotopique,  $M_1$  la masse de l'isotope 1,  $M_2$  la masse de l'isotope 2 et  $\beta$  le facteur de fractionnement de masse. En supposant cette formule comme étant valide et en appliquant la méthode de double spike présenté précédemment (équation 12) il est possible de remonter au fractionnement réel.

Un dernier point sur lequel il est nécessaire d'insister concerne les problèmes liés à l'utilisation du Neptune MC-ICP-MS. Un des premiers problèmes que l'on peut observer est l'effet de mémoire, qui se définit comme étant l'ensemble des erreurs de mesure issues des échantillons qui ont précédé l'analyse élémentaire. En effet, différents composants sont analysés dans le spectromètre de masse et ceux-ci peuvent être très variés. Entre chaque manipulation, il pourrait par exemple y avoir une petite partie des échantillons précédents qui reste stockée dans les tubes qui permettent l'acheminement jusqu'au plasma de l'appareil. Cette partie restante, même infime, pourrait contaminer les échantillons et donc modifier les mesures réelles. Pour ces raisons un soin particulier est apporté au nettoyage de l'appareil. De plus, le Neptune MC-ICP-MS de l'IPGP est constitué d'un système d'injection qui permet d'éviter au maximum les effets de mémoire<sup>n</sup>. Un autre problème qui peut être source d'erreur pour les mesures est la stabilité de l'aimant du spectromètre de masse. La température peut avoir des effets sur la stabilité des signaux en perturbant l'aimantation et donc le fractionnement interne du MC-ICP-MS. Nous avons parfois pu observer des modifications de signaux, du fait de changements de température en plein été. La température doit donc être la plus stable possible.

Une méthode innovante sera à présent exposée à travers l'étude du Magnésium dans les olivines des chondres d'Allende par l'utilisation de l'ablation laser.

## B. ETUDE DU <sup>26</sup>Mg D'OLIVINES DE CHONDRES ET DE LA MATRICE D'UNE METEORITE CARBONÉE (ALLENDE) PAR ABLATION LASER

### 1. PRESENTATION DE L'ABLATION LASER

D'après le livre « Laser Ablation : Principles and Applications » de John Miller (48), la première émission laser a été obtenue en 1960 par le physicien Théodore Maiman. En 1962, Breech et Cross présentent un laser utilisé pour vaporiser et exciter des atomes d'une surface solide. Ces travaux constituent les prémices de l'ablation laser. L'ablation laser est une méthode utilisant des pulsations lasers intenses afin d'enlever une petite quantité d'un échantillon solide contenu dans une cellule d'ablation hermétique (Shaheen et al. (2012) (49)). Les particules ablatées sont ensuite transportées de la cellule vers un spectromètre de masse par le biais de gaz inertes tels que l'Argon ou l'Hélium, à travers un système de tubes. Les particules sont ensuite vaporisées, atomisées et ionisées au de l'ICP (pour « Inductively Coupled Plasma » i.e. le plasma du spectromètre), où la température est suffisamment élevée pour ioniser la plupart des

<sup>n</sup> D'après le site internet de l'IPGP, à propos du système d'injection « Direct injection high efficiency nebulization » : <http://www.ipgp.fr/fr/outils-analytiques>

éléments du tableau périodique. Les ions sont ensuite séparés et détectés en fonction de leur masse et de leur charge. La figure 22 schématise l'ablation laser.

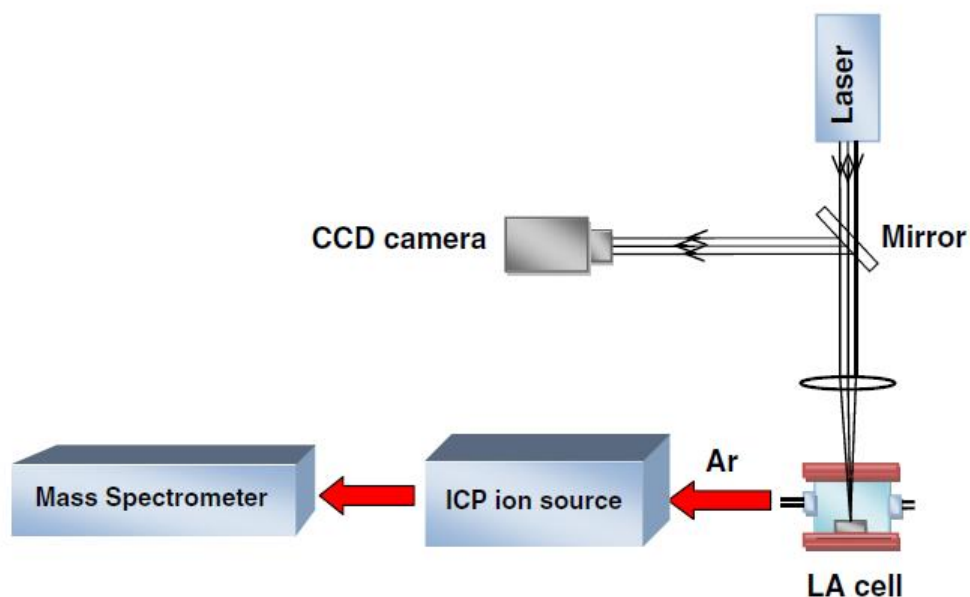


FIGURE 22 : SCHEMA DE L'ABLATION LASER (D'APRES SHAHEEN ET AL. (49))

La méthode d'ablation laser associée avec la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif est notée LA-MC-ICP-MS pour « Laser ablation multi collection inductively coupled plasma mass spectrometry ». Cette méthode a de nombreux avantages (Shaheen et al. (49)) :

- La préparation de l'échantillon est rudimentaire, il suffit de le fixer directement sur un support puis de le mettre dans la cellule d'ablation ;
- L'association avec le spectromètre de masse permet d'analyser une grande variété d'éléments et de manière précise ;
- L'ablation laser permet d'étudier de manière plus précise la répartition spatiale des éléments dans l'échantillon ;
- Cette méthode minimise les risques de contamination.

Cette méthode pose cependant d'autres problèmes du fait de l'utilisation de laser dont la pulsation est de l'ordre de la nanoseconde, ce modèle d'appareil étant pour l'instant le plus répandu. Les problèmes récurrents sont :

- Les effets de matrice, définis par le « Compendium of chemical terminology: IUPAC recommendations » (50) comme étant l'effet combiné de tous les composants autre que la substance à analyser sur la qualité de la mesure ;
- Des problèmes de fractionnements isotopiques qui se produisent au niveau de la zone d'ablation (51).

En effet, d'après Janney et al. (2011) (51), des erreurs de mesures sur le fractionnement isotopique naturel du Magnésium dans des échantillons par l'utilisation du LA-MC-ICP-MS peuvent avoir lieu. Ces erreurs seraient le résultat du temps de pulsation (c'est-à-dire le temps d'émission du laser) qui ne serait pas suffisamment court pour empêcher les phénomènes de fractionnement isotopique, bien que la pulsation du laser utilisé par l'IPGP de l'ordre de la

nanoseconde. En d'autres termes, l'ablation laser qui utilise des temps de pulsation de l'ordre de la nanoseconde ne permet pas d'éviter des modifications du fractionnement isotopique des zones d'ablation. Shaheen et al. (49) montrent que dans le cas de temps de pulsation de l'ordre de la femtoseconde, le fractionnement est énormément réduit voir même inexistant. Ces observations marquent le début de l'utilisation d'appareils d'ablation laser de nouvelles générations plus performants.

L'ablation laser sera utilisé ici pour l'étude de la répartition du Mg dans différents échantillons d'olivines provenant de chondres de type I (i.e. dans lesquels les métaux sont principalement sous forme réduite) de la météorite Allende. Cette étude discutera des valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$ , de  $\delta^{25}\text{Mg}$  et de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  trouvées sur ces échantillons et de l'intérêt de ces mesures sur la compréhension des modèles d'accrétion.

## 2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL MIS EN PLACE POUR L'ETUDE DE LA COMPOSITION EN MAGNESIUM D'OLIVINES DE LA METEORITE ALLENDE<sup>o</sup>

Des travaux présentant l'utilisation de l'ablation laser pour l'étude du Magnésium dans des olivines telles que l'olivine de San Carlos (olivine très utilisée comme standard pour les mesures au MC-ICP-MS) ont déjà été effectués (Xie et al., 2016 (52)). Le protocole présenté s'inspire de ces travaux. Comme expliqué précédemment, nous étudierons l'excès du Magnésium dans les olivines de chondres de type I et des olivines de la matrice d'une section d'Allende. Cette section correspond à la même section utilisée pour l'analyse du Ti (cependant ce n'est pas la même face). Différentes zones ont été choisies pour constituer des échantillons de matrice ou de chondre. 7 zones correspondent à des olivines isolées dans la matrice tandis que 6 olivines de chondres de type I ont été sélectionnées.

Pour comprendre en quoi l'étude de ces olivines pourrait servir, il est nécessaire de présenter les travaux de Villeneuve et al. (2011) (14). Dans ces travaux, Villeneuve et al. (14) ont utilisé des méthodes de mesure particulièrement précises (des mesures faites sur une sonde ionique, pour le principe général voir annexe A) pour estimer la composition isotopique en Mg des olivines des chondres de type I et des olivines de la matrice de la météorite Allende. Les valeurs moyennes de l'excès en  $^{26}\text{Mg}$  trouvées par Villeneuve et al (2011) (14) sont globalement négatives mais varient entre  $-0,029 (\pm 0,010) \text{‰}$  et  $+0,011 (\pm 0,011) \text{‰}$ . On rappelle que l'excès en  $^{26}\text{Mg}$  est défini par la formule suivante :

$$\delta^{26}\text{Mg}^* = \delta^{26}\text{Mg} - \delta^{25}\text{Mg}/\beta \quad (10)$$

Avec  $\beta$  le facteur de fractionnement de masse du Mg. Les variations observées sont interprétées comme étant le résultat de la formation des olivines à partir de réservoirs enrichis différemment en  $^{26}\text{Mg}$  par la décroissance de l' $^{26}\text{Al}$ . L'étude des olivines présente un double intérêt, d'une part elles sont pauvres en Al et d'autre part leur composition est supposée comme n'ayant pas été modifiée lors de la formation des chondres. Comme pour les travaux effectués en 2009 (36), Villeneuve et al. (2011) ont essayé de reconstruire la possible histoire des chondres à partir de courbes d'évolution isotopique. Ce protocole a pour objectif de vérifier si des valeurs négatives de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  (l'excès en Magnésium) peuvent être retrouvées par l'utilisation de l'ablation laser.

Le système d'ablation laser utilisé a pour référence NWR193 de New Wave Research (ESI). La longueur d'onde des lasers utilisés est de 193 nm avec un temps de pulsation compris entre 4 et 6 ns. Contrairement à la figure 22, le gaz qui permet le transport des échantillons est

<sup>o</sup> L'ensemble des données présentées sur le Magnésium ont été collectées grâce à l'aide de Zhengbin Deng qui m'a guidé sur les méthodes et démarches à suivre.

de l'Hélium (1 L/min) et non de l'Argon. L'échantillon utilisé pour l'analyse est d'abord positionné dans la chambre d'échantillonnage. L'appareil d'ablation laser utilisé par l'IPGP est constitué d'une chambre d'échantillonnage particulière appelée Helix®, développée par l'entreprise Eggins. Celle-ci permet un meilleur acheminement des échantillons jusqu'au spectromètre de masse.

L'analyse des échantillons d'Allende à l'aide de l'ablation laser (LA-MC-ICP-MS) a été faite en deux temps. Tout d'abord par rapport au standard San Carlos Olivine puis par rapport au standard DSM3, deux standards très utilisés pour l'étude du Mg (An et al., 2014 (53)). Pour chaque olivine, les valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  et  $\delta^{25}\text{Mg}$  sont issues de la moyenne de différents points de mesure qui ont été ablatés (en général il y a entre 2 et 5 points d'ablation pour chaque grain d'olivine).

Le spectromètre de masse couplé avec l'ablation laser est un Neptune MC-ICP-MS (le même utilisé pour l'analyse de la répartition du Ti). Celui-ci nécessite d'être réglé d'une manière bien spécifique aux isotopes du Magnésium. Les cages de Faraday sont placées de telle sorte à détecter les signaux des isotopes suivants :  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$ ,  $^{26}\text{Mg}$ . Comme l'expliquent Jacobsen et al. (2008) (29), des interférences isobariques peuvent être observées entre le  $^{26}\text{Mg}$  et le  $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$  comme le montre la figure 23 ci-dessous où l'on observe un domaine  $^{26}\text{Mg}^+ + ^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$  à droite du plateau du  $^{26}\text{Mg}^+$ .

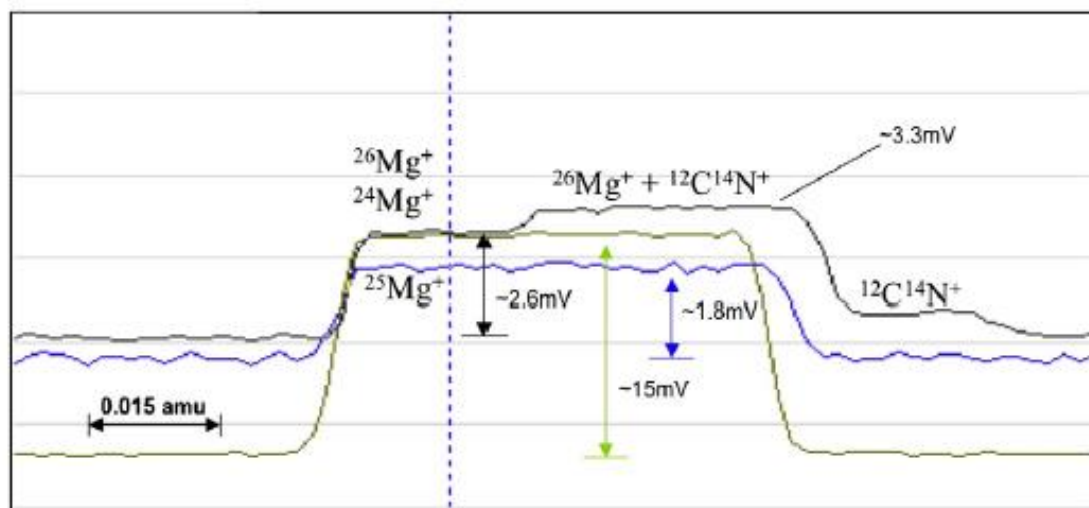


FIGURE 23 : DIFFERENTS PICS DU  $^{24}\text{Mg}$ ,  $^{25}\text{Mg}$  ET  $^{26}\text{Mg}$ , OBSERVABLES AU MC-ICP-MS (D'APRES JACOBSEN ET AL., 2008 (29))

Dans le cas de l'ablation laser d'autres interférences viennent s'ajouter. En effet, le protocole utilisé par Jacobsen et al. (29) passe par la chromatographie ionique afin de purifier au maximum les échantillons or, dans le cas de l'ablation laser, il n'y a pas de purification d'échantillon. Ainsi pour le  $^{24}\text{Mg}$  il n'est pas simple d'obtenir un signal sans interférence du  $^{48}\text{Ca}^{2+}$ . Pour estimer la proportion d'interférences, on utilise alors la méthode du Big jump. Cette méthode consiste à estimer la proportion de  $^{44}\text{Ca}^{2+}$  (en passant par l'analyse de la masse 22). En connaissant la quantité de  $^{44}\text{Ca}^{2+}$ , on peut connaître le rapport  $^{44}\text{Ca}^{2+}/^{48}\text{Ca}^{2+}$  (en utilisant la proportion relative des isotopes) et donc en déduire la quantité de  $^{48}\text{Ca}^{2+}$ . On peut alors corriger les interférences isobariques pour le  $^{24}\text{Mg}$ . Le  $^{25}\text{Mg}$  ne présente pas d'interférence isobarique particulière.



## IV. RESULTATS OBTENUS ET INTERPRETATION

### A. RESULTATS DE L'ETUDE DES ISOTOPES DU TI DANS LES CHONDRES ET LA MATRICE D'UNE METEORITE CARBONEE (ALLENDE)

Les résultats obtenus pour l'analyse du Ti sont exprimés en  $\delta^{49}\text{Ti}$  et sont présentés dans la figure 24 suivante.

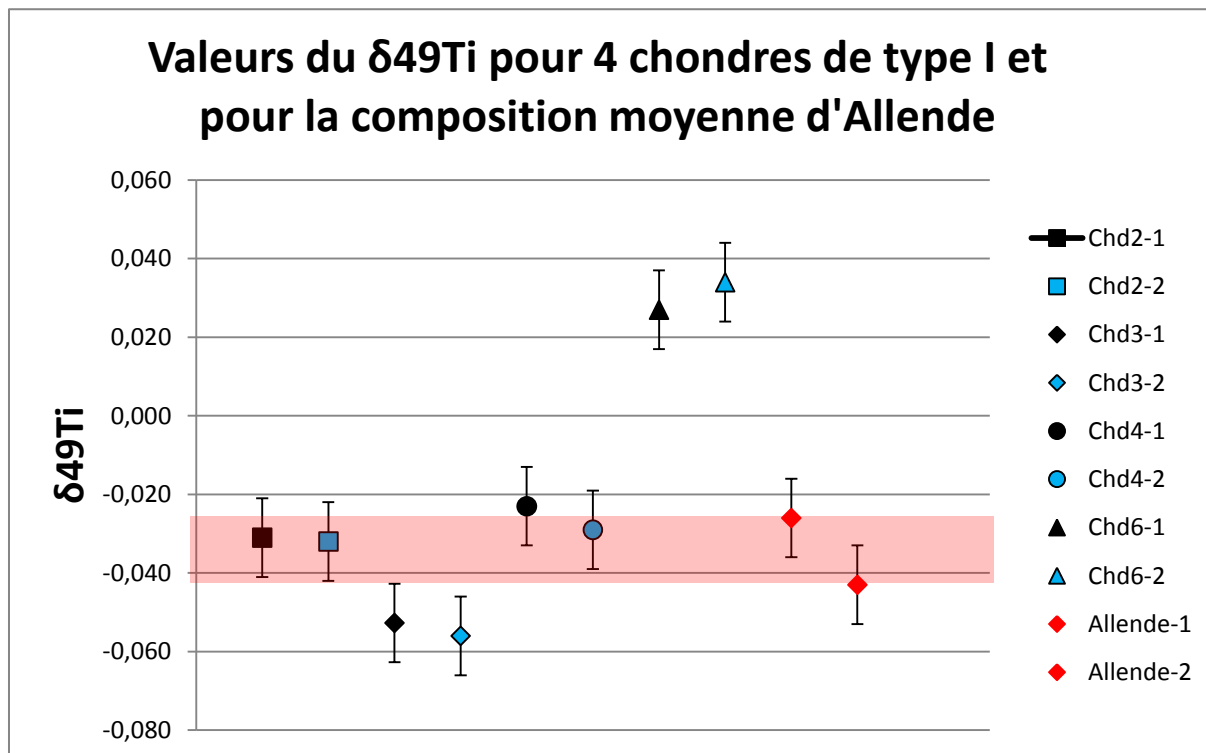


FIGURE 24 : VALEURS TROUVEES POUR LE DELTA DU  $^{49}\text{Ti}$  DANS 4 CHONDRES DE TYPE I D'ALLENDE AINSI QUE POUR SA COMPOSITION GLOBALE.

Pour chaque échantillon de chondre, deux mesures différentes ont été faites afin de vérifier la précision des mesures. Les valeurs trouvées pour les chondres 1 et 5 étaient aberrantes et n'ont pas été considérées pour l'étude (on suppose que ces échantillons ont été contaminés). Les valeurs trouvées pour les chondres varient entre  $-0,057 (\pm 0,010) \text{‰}$  et  $+0,034 (\pm 0,010) \text{‰}$ . Deux valeurs pour la composition moyenne d'Allende (Valeurs prises par Trinquier et al., 2009 (26) ; Zhang et al., 2012 (27)) ont été ajoutées dans le graphique afin de pouvoir comparer ces valeurs avec celles obtenues pour les chondres. Les échantillons de matrice n'ont pas pu être analysés par manque de temps.

Dans la figure 24, la bande rouge correspond au domaine de valeur pour la météorite Allende. On observe que la plupart des valeurs trouvées sont globalement négatives et sont comprises dans ce domaine.

Pour obtenir ces valeurs il a été nécessaire de corriger les anomalies isotopiques d'Allende. Pour la correction, nous avons considéré les anomalies moyennes d'Allende (trouvées dans les publications de Trinquier et al. 2009 (26) et Zhang et al., 2012 (27)). Les valeurs des anomalies moyennes utilisées pour la correction sont les suivantes :  $\varepsilon^{46}\text{Ti} = 0,83$ ,  $\varepsilon^{48}\text{Ti} = 0,07$  et

$\varepsilon^{50}\text{Ti} = 4,25$ . L'annexe D explique le principe mathématique globale de la correction des anomalies isotopiques. Les résultats de l'analyse du Ti contenu dans les chondres sont fournis dans le tableau 5.

TABLEAU 5: ENSEMBLE DES RESULTATS OBTENUS POUR LES VALEURS EN DELTA  $^{49}\text{Ti}$  DES CHONDRES DE LA METEORITE ALLENDE

Echantillons	$\delta^{49/47}\text{Ti}$	2se
Chd1-1	-0,092	0,05
Chd1-2	-0,203	0,05
Chd2-1	-0,031	0,01
Chd2-2	-0,032	0,01
Chd3-1	-0,053	0,01
Chd3-2	-0,056	0,01
Chd4-1	-0,023	0,01
Chd4-2	-0,029	0,01
Chd5-1	0,113	0,02
Chd5-2	0,047	0,02
Chd6-1	0,027	0,01
Chd6-2	0,034	0,01
Allende-1	-0,026	0,01
Allende-2	-0,043	0,01

Les valeurs surlignées en rouge correspondent aux valeurs des chondres 1 et 5, qui sont des valeurs aberrantes. Les valeurs Allende-1 et Allende-2 correspondent aux valeurs de  $\delta^{49}\text{Ti}$  pour des échantillons représentant la composition moyenne d'Allende. Ces dernières ont été prises dans la publication de Zhang et al. (2012) (27).

## B. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS POUR LES ISOTOPES DU TI

### 1. BILAN DE MASSE

Les résultats présentés dans la figure 24 (26) révèlent que les mesures sont globalement égales aux  $\delta^{49}\text{Ti}$  de la météorite Allende. En effet, les valeurs trouvées pour le  $\delta^{49}\text{Ti}$  des chondres sont comprises dans le domaine rouge délimité par les valeurs inférieures et supérieures de la composition moyenne d'Allende (ce qui correspond aux échantillons Allende-1 et Allende-2). La seule réelle exception correspond au chondre 6 qui présente des valeurs fortes pour le  $\delta^{49}\text{Ti}$ .

Par manque de temps il n'a pas été possible de mesurer les valeurs de  $\delta^{49}\text{Ti}$  pour la matrice d'Allende. Il est cependant possible de calculer par un bilan de masse la valeur du  $\delta^{49}\text{Ti}$  que pourrait avoir la matrice.

Pour ce faire, il est tout d'abord utile de calculer le pourcentage massique que représentent les chondres et la matrice par rapport à la masse globale d'Allende. Pour ces calculs on négligera les inclusions réfractaires en considérant qu'Allende est uniquement constituée de chondres et de matrice. Soit le pourcentage massique des chondres d'Allende noté  $\%m_{\text{chondres}}$  et défini par l'équation :

$$\%m_{chondres} = \frac{m_{chondres}}{M_{totale}} \quad (12)$$

Avec  $m_{chondres}$  la masse de l'ensemble des chondres et  $M_{totale}$  la masse totale d'Allende. De manière similaire on définit le pourcentage volumique des chondres d'Allende, noté  $\%vol_{chondres}$  par l'équation suivante :

$$\%vol_{chondres} = \frac{v_{chondres}}{V_{total}} \quad (13)$$

Avec  $v_{chondres}$  le volume de l'ensemble des chondres et  $V_{total}$  le volume totale de la section d'Allende étudiée. Or, soit  $\rho_{chondres}$  la masse volumique des chondres on a :

$$m_{chondres} = \rho_{chondres} * v_{chondres} = \rho_{chondres} * \%vol_{chondres} * V_{total} \quad (14)$$

Ainsi, on peut en déduire l'équation :

$$\%m_{chondres} = \frac{\rho_{chondres} * \%vol_{chondres} * V_{total}}{M_{totale}} \quad (15)$$

Il est encore possible de simplifier cette équation. En effet, la masse totale est définie par :

$$M_{totale} = \rho_{Allende} * V_{total} \quad (16)$$

Ainsi :

$$\%m_{chondres} = \frac{\rho_{chondres} * \%vol_{chondres}}{\rho_{Allende}}$$

Cette formule s'applique aussi naturellement pour le  $\%m_{matrice}$ . D'après Consolmagno et al. (2008) (54), la masse volumique moyenne des chondrites de type CV est de 2,79 g/cm<sup>3</sup> tandis que la masse volumique moyenne des chondres de chondrite CV est de 3,3 g/cm<sup>3</sup>. Le pourcentage volumique de chondres et le pourcentage volumique de matrice pour la météorite Allende est donnée dans la publication de Hezel et al. (2013) (55) :

$$\%vol_{chondres} = 36,93 \% \text{ (en négligeant les CAIs)}$$

$$\%vol_{matrice} = 63,07 \%$$

On en déduit ainsi le  $\%m_{chondres}$  par application numérique :

$$\%m_{chondres} = \frac{3,3 * 36,83}{2,79} = 43,56 \%$$

Dans le cas où l'on considère Allende comme étant constituée uniquement de chondres et de matrice il est alors possible d'en déduire directement la valeur de  $\%m_{matrice}$  :

$$\%m_{matrice} = 56,44 \%$$

Revenons à présent aux échantillons de chondres analysés au Neptune MC-ICP-MS, dont les valeurs pour le Ti ont été obtenues et présentées dans la partie précédente. Par le biais de l'analyse faite à l'Agilent Quadripole (le spectromètre de masse qui permet d'estimer la proportion en Ti globale) on trouve un pourcentage massique en TiO<sub>2</sub> pour les chondres :

$$\%TiO_2^{chondres} = 0,23 \%$$

Ces valeurs correspondent à des valeurs moyennes et sont issues de l'annexe E. Pour la valeur du  $\% TiO_2^{matrice}$ , plusieurs publications indiquent que celle-ci est particulièrement faible (Inoue et al., 2004 (56) ; McSween et Richardson, 1977 (57) ; Zolensky et al. 1993 (58)). Pour les 3 échantillons de matrice analysés à l'Agilent Quadripole, la valeur du pourcentage massique en  $TiO_2$  pour la matrice est la suivante (voir annexe E) :

$$\% TiO_2^{matrice} = 0,032 \%$$

Pour vérifier la validité de ces valeurs, il est possible de calculer le pourcentage massique en  $TiO_2$  pour la composition moyenne d'Allende, notée  $\% TiO_2^{Allende}$ , par l'équation suivante :

$$\%m_{matrice} * \% TiO_2^{matrice} + \%m_{chondres} * \% TiO_2^{chondres} = \% TiO_2^{Allende} \quad (17)$$

Par application numérique :

$$\% TiO_2^{Allende} = 0,5644 * 0,00032 + 0,4356 * 0,0023 = 0,0012 = 0,12 \%$$

Cette valeur trouvée concorde avec les valeurs données dans la publication de Buchanan et al., 1997 (59), qui avaient mesuré des valeurs comprises entre 0.07 et 0.12 pour les valeurs de  $\% TiO_2^{Allende}$ . Ainsi les approximations faites pour les calculs de pourcentage massique sont à priori correctes.

Il est à présent possible de calculer la valeur moyenne du  $\delta^{49}Ti$  de la matrice en appliquant l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \%m_{chondres} * \delta^{49}Ti^{Chondres} + \%m_{matrice} * \delta^{49}Ti^{Matrice} &= \delta^{49}Ti^{Allende} \\ \Leftrightarrow \delta^{49}Ti^{Matrice} &= \frac{\delta^{49}Ti^{Allende} - \%m_{chondres} * \delta^{49}Ti^{Chondres}}{\%m_{matrice}} \quad (18) \end{aligned}$$

La valeur prise pour  $\delta^{49}Ti^{Allende}$  correspond à la valeur moyenne du  $\delta^{49}Ti$  des échantillons Allende-1, Allende-2, tandis que  $\delta^{49}Ti^{Chondres}$  correspond à la valeur moyenne du  $\delta^{49}Ti$  des 4 échantillons de chondres présentés précédemment. On trouve par application numérique :

$$\delta^{49}Ti^{Matrice} = \frac{-0,035 - 0,4356 * (-0,023)}{0,5644} = -0,0443$$

Ainsi, en considérant qu'Allende est constitué uniquement de chondres et de matrice, la valeur du  $\delta^{49}Ti^{Matrice}$  devrait être légèrement inférieure à la valeur du  $\delta^{49}Ti^{Chondres}$ . Les données trouvées indiqueraient donc qu'il y aurait un léger enrichissement en  $^{49}Ti$  pour les chondres et un léger appauvrissement pour la matrice. Cette observation nécessite cependant de considérer les barres d'erreurs. En effet, les valeurs de  $\delta^{49}Ti$  sont données avec une précision de  $\pm 0,01$ . Les valeurs de  $\delta^{49}Ti^{Matrice}$  et  $\delta^{49}Ti^{Chondres}$  sont donc particulièrement proches.

Différentes approximations ont pu avoir des conséquences sur les calculs, comme par exemple le fait de négliger les CAIs. Ceux-ci ont été négligés car l'étude d'Hezel (2013) (55) ne donne que le pourcentage volumique des chondres avec les CAIs. De plus, pour le bilan de masse, il aurait été nécessaire de connaître le  $\delta^{49}Ti^{CAIs}$ . Pour interpréter de manière plus précise ces résultats, il serait donc utile pour une prochaine étude de faire cette mesure.

Enfin une dernière approximation importante concerne les corrections d'anomalies isotopiques. En effet, chaque chondre peut présenter une légère anomalie isotopique en Ti.

Cependant, ces anomalies restent faibles (de l'ordre de  $10^4$ ). Cette approximation reste donc a priori sans grand incident sur les calculs.

---

## 2. DISCUSSIONS DES RESULTATS OBTENUS POUR LE TI

---

Les résultats obtenus révèlent différents points importants. Tout d'abord la moyenne des  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Chondres}}$  est légèrement supérieure au  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Allende}}$ . De plus, d'après le bilan de masse, la valeur moyenne du  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Matrice}}$  devrait être légèrement inférieure au  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Chondres}}$ , si l'on considère les approximations faites pour le calcul comme étant correctes. Cependant les valeurs de  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Matrice}}$  et  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Chondres}}$  étant très proches (notamment du fait des barres d'erreur), il est pour l'instant difficile de parler d'un enrichissement préférentiel des chondres en  $^{49}\text{Ti}$ .

En effet, si on enlève le chondres 6 pour le calcul de la valeur moyenne du  $\delta^{49}\text{Ti}^{\text{Chondres}}$  cette valeur passe de -0,023 à -0,037, ce qui change énormément les calculs et l'interprétation. Sans le chondre 6, le fractionnement isotopique observé dans les chondres est globalement identique à celui observé pour la composition moyenne d'Allende. Ainsi, pour conclure de l'utilisation du Ti pour prouver la complémentarité chondres/matrice, de plus amples recherches seraient nécessaires.

Des publications récentes mettent en avant le fait que l'utilisation du Ti, pour prouver une complémentarité entre les chondres et la matrice ou un fractionnement isotopique spécifique à certaines chondrites, reste discutable. Greber et al. (2016) (60) ont notamment montré qu'il n'y a à priori pas ou très peu de différences entre le  $\delta^{49}\text{Ti}$  des météorites carbonées et le  $\delta^{49}\text{Ti}$  des autres types de météorites. D'autre part, Friend et al. (2016) (22) proposent d'utiliser le Ti en le comparant à la proportion d'Al présent dans les chondres et la matrice. Il n'y a pour l'instant pas eu de publication montrant une différence réelle de fractionnement isotopique entre les chondres et la matrice.

La question de l'utilisation du Ti comme outil pour prouver la complémentarité chondres/matrice reste donc une question ouverte. Des observations ont montré une complémentarité Ti/Al (Friend et al, 2016 (22)) mais au niveau isotopique, il n'y a pour l'instant pas de preuves certaines de complémentarités isotopiques. Il est possible que la forte température de fusion du Ti ( $1668^\circ\text{C}$ ) n'ait pas permis d'échange ou de fractionnement isotopique entre la matrice et les chondres. En effet, la plupart du Ti s'est peut-être condensé en phase solide avant la formation des composants de la matrice. Le Ti que l'on retrouve dans la matrice pourrait être le résultat de l'incorporation de fragments de chondres ou d'inclusions réfractaires. Cette explication reste une hypothèse et n'est pas non plus vérifiée.

---

## C. RESULTATS OBTENUS POUR L'ETUDE DE LA REPARTITION DU MG DANS LES CHONDRITES ET DANS LA MATRICE D'ALLENDE

---

Les résultats obtenus pour les échantillons d'Allende analysés par ablation laser sont répertoriés dans l'annexe F. Les résultats sont présentés de manière graphique dans les figures 25 et 26. Dans ces figures, il est représenté l'excès de  $^{26}\text{Mg}$  en fonction du  $\delta^{26}\text{Mg}$  des différents échantillons. Par soucis de lisibilité, seules les barres d'erreur (représentant l'erreur standard, avec un intervalle de confiance de 95 %) du  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  apparaissent.

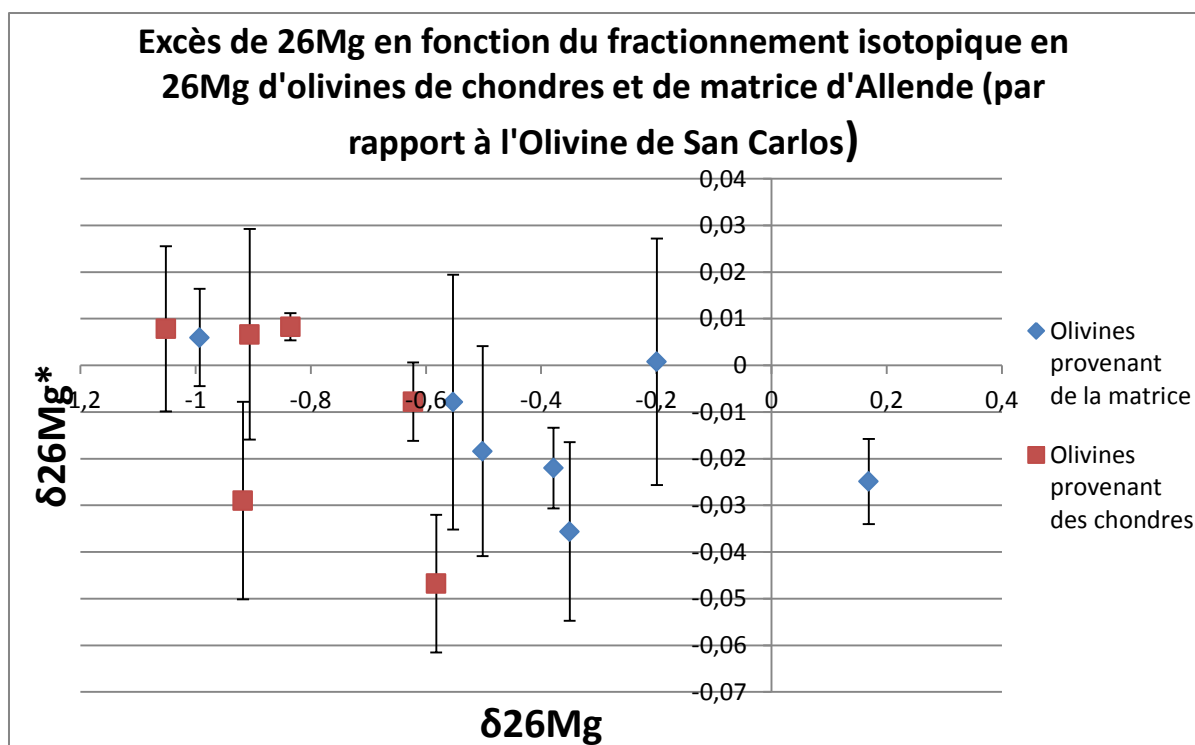


FIGURE 25 : RESULTATS OBTENUS POUR L'ETUDE DU  $^{26}\text{Mg}$  PAR ABLATION LASER D'OLIVINES PROVENANT DE CHONDRITES ET DE MATRIxE D'ALLENDE (STANDARD : SAN CARLOS OLIVINE).

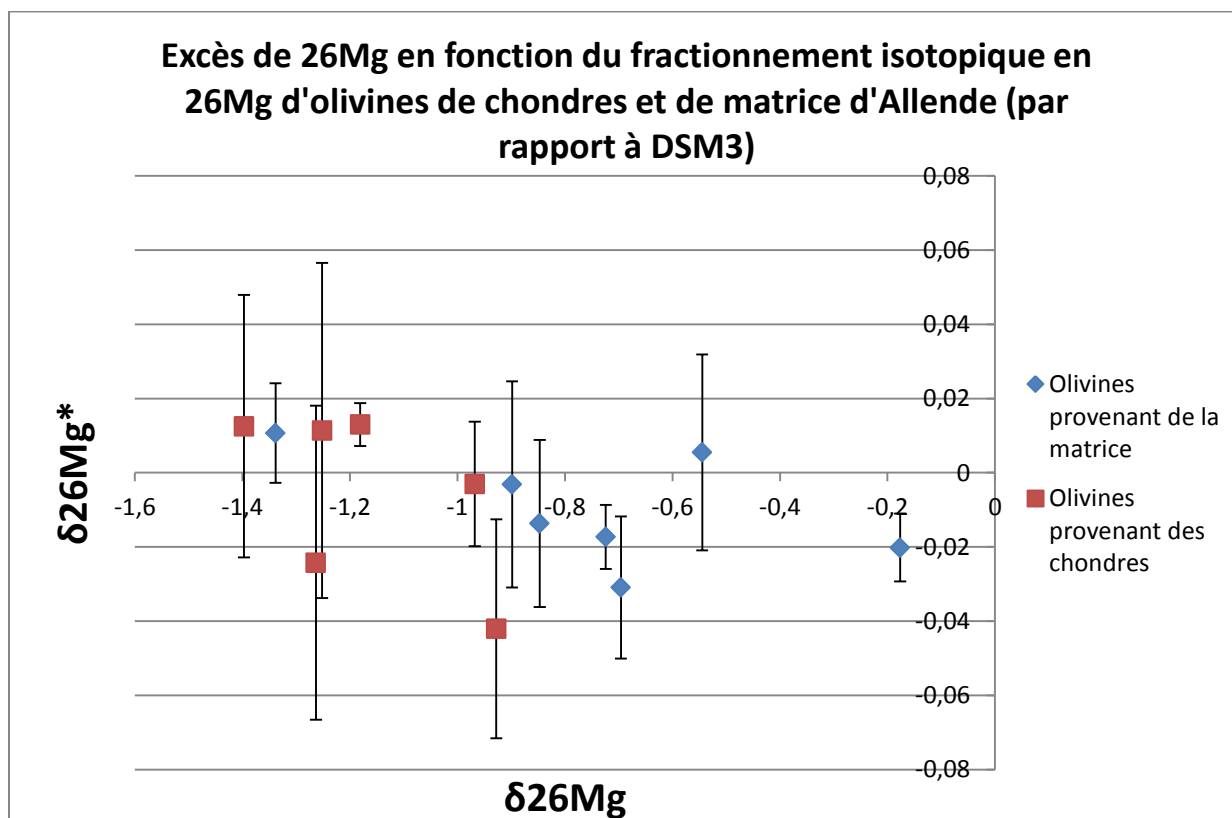


FIGURE 26 : RESULTATS OBTENUS POUR L'ETUDE DU  $^{26}\text{Mg}$  PAR ABLATION LASER D'OLIVINES PROVENANT DE CHONDRITES ET DE MATRIxE D'ALLENDE (STANDARD : DSM3).

Les valeurs de  $\delta^{25}\text{Mg}$  pour l'ensemble des échantillons (et pour les deux standards) varient entre  $-0,72 \pm 0,09 \text{ ‰}$  et  $0,10 \pm 0,17 \text{ ‰}$  tandis que les valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}$  varient entre



-  $1,40 \pm 0,16 \text{ ‰}$  et  $0,17 \pm 0,32 \text{ ‰}$ . En ce qui concerne les valeurs moyennes on trouve des valeurs différentes en fonction du standard utilisé. Pour le standard de l'olivine de San Carlos, les valeurs moyennes sont les suivantes :

$$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{San Carlos}}^{\text{Moyen}} = -0,30 \pm 0,08 \text{ ‰}$$

$$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{San Carlos}}^{\text{Moyen}} = -0,59 \pm 0,17 \text{ ‰}$$

Tandis que les valeurs moyennes trouvées pour le standard DSM3 sont les suivantes :

$$\delta^{25}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{Moyen}} = -0,48 \pm 0,08 \text{ ‰}$$

$$\delta^{26}\text{Mg}_{\text{DSM3}}^{\text{Moyen}} = -0,94 \pm 0,17 \text{ ‰}$$

Comme expliqué précédemment, le calcul de l'excès de  $^{26}\text{Mg}$  (noté  $\delta^{26}\text{Mg}^*$ ) est défini comme étant l'écart par rapport à la droite de fractionnement de masse des isotopes du Mg (on notera  $\beta$  le facteur de fractionnement de masse). Autrement dit, le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  est défini par l'équation suivante :

$$\delta^{26}\text{Mg}^* = \delta^{26}\text{Mg} - \delta^{25}\text{Mg}/\beta \quad (19)$$

Pour ces calculs, la valeur de  $\beta$  sera prise égale à 0,514. Cette valeur est choisie du fait des mesures préliminaires faites sur les standards seules. Le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  varie entre  $-0,047 \pm 0,015 \text{ ‰}$  et  $0,013 \pm 0,02 \text{ ‰}$ . Les valeurs moyennes sont identiques pour les deux standards :

$$\delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{San Carlos}}^{\text{Moyen}} = \delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{DSM3}}^{\text{Moyen}} = -0,01 \pm 0,015 \text{ ‰}$$

On observe pour ces mesures des barres d'erreurs importantes qui seront à prendre en compte dans l'interprétation.

#### D. INTERPRETATION DES RESULTATS OBTENUS POUR LES ECHANTILLONS D'OLIVINE DE CHONDRES ET DE MATRICE D'ALLENDE

Les valeurs de  $\delta^{25}\text{Mg}$  et  $\delta^{26}\text{Mg}$  pour les échantillons d'olivine sont globalement négatives, seuls quelques échantillons ont des valeurs positives. On observe, de manière logique, des valeurs moyennes de  $\delta^{25}\text{Mg}$  et  $\delta^{26}\text{Mg}$  négatives. Il n'existe pas de corrélations entre le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  et le  $\delta^{26}\text{Mg}$  ou le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  et le  $\delta^{25}\text{Mg}$ . Il est remarquable d'observer que, globalement, les valeurs de  $\delta^{25}\text{Mg}$  et  $\delta^{26}\text{Mg}$  des olivines des chondres sont inférieures aux mesures prises sur les olivines des matrices. En effet, sur les figures 25 et 26, les échantillons de matrice sont principalement situés à droite du graphique tandis que les échantillons de chondres sont à gauche. Cette observation traduit un fractionnement plus fort pour les échantillons provenant des chondres que pour les échantillons provenant de la matrice.

En ce qui concerne les valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$ , on observe globalement des valeurs négatives, ce qui est confirmé par la valeur moyenne. On observe une certaine variabilité des mesures, l'écart type pour l'ensemble des valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  est de 0,018. Certaines valeurs sont remarquables car étant particulièrement faibles. En effet, sur l'ensemble des données, 2 échantillons sont notables pour leur valeur faible. Mtx2-1 qui présente les valeurs suivantes :  $\delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{San Carlos}}^{\text{Mtx2-1}} = -0,036 \pm 0,019 \text{ ‰}$  et  $\delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{DSM3}}^{\text{Mtx2-1}} = -0,031 \pm 0,019 \text{ ‰}$ . Ainsi que l'échantillon F-Ch-7 qui présente ces valeurs :  $\delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{San Carlos}}^{\text{F-Ch-7}} = -0,047 \pm 0,015 \text{ ‰}$  et  $\delta^{26}\text{Mg}^*_{\text{DSM3}}^{\text{F-Ch-7}} = -0,042 \pm 0,015 \text{ ‰}$ . Celles-ci sont d'autant plus remarquables qu'elles sont proches ou inférieures au  $\delta^{26}\text{Mg}_0^* = 0,038 \text{ ‰}$  défini comme étant la valeur de l'excès de

magnésium au moment de la formation des CAIs (c'est-à-dire au moment où le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  est égal au rapport canonique  $(^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al})_0 = 5,23 * 10^{-5}$ ). D'autre part, les échantillons Mtx2-2, F-Ch-2, F-Ch-5 et Mtx2-6 présentent des valeurs supra-chondritiques, c'est-à-dire qui ont une valeur de  $\delta^{26}\text{Mg}^* \geq 0$  (pour le détail des valeurs voir l'annexe F).

Pour expliquer ces différences observées entre différents échantillons d'olivines d'Allende, Villeneuve et al., (2011) (14), qui ont aussi travaillé sur ce type d'échantillons, font intervenir deux modèles :

- Le premier est celui du modèle de la nébuleuse protosolaire, c'est le modèle le plus communément admis et qui a été présenté au début de ce rapport ;
- Le second est celui du modèle des planétésimaux, qui a lui aussi été présenté précédemment. Ce modèle considère que les premiers objets planétaires se seraient formés très tôt dans le système solaire (contrairement à l'autre modèle, qui considère qu'un ensemble d'étapes viennent avant la formation de planétésimaux).

Dans le cas du modèle de la nébuleuse solaire, les olivines se seraient formées à partir d'un matériel précurseur à des moments différents (entre  $0,28_{-0,31}^{+0,44}$  Ma et  $3,10_{-2,05}^{+nv}$  Ma après les CAIs) et après la formation des chondres. Différentes données montreraient que la formation des chondres se serait faite très peu de temps après la formation des premières olivines (Villeneuve et al., 2011 (14) ; Bizzaro et al., 2004 (61) ; Galy et al., 2000 (62)). Ce modèle n'arrive cependant pas à expliquer des rapports supra-chondritiques.

Dans le cas du second modèle, les différences de valeurs pour les mesures de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  s'expliquent par la différenciation progressive des magmas présents sur des planétésimaux qui se seraient formés très tôt (contrairement au modèle de la nébuleuse protosolaire). La date de formation des planétésimaux proposée par Villeneuve et al (2011) (14) est  $0,28_{-0,31}^{+0,44}$  après les CAIs. Dans ce modèle, les olivines se formeraient avant la formation des chondres, et celles-ci se seraient différenciées. Ceci expliquerait les valeurs variées observées dans le jeu de données présentées précédemment pour le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  des olivines d'Allende obtenus par ablation laser. Les valeurs supra-chondritiques se justifieraient par le fait que la différenciation aurait été suffisamment longue pour permettre aux  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  d'atteindre ces valeurs. Enfin, Villeneuve et al. (2011) (14) suggèrent que « l'accrétion mais aussi la différenciation de planétésimaux ont pu se produire en même temps, et peut être même avant que les CAIs d'Allende ne se forment ».

Revenons à présent au jeu de données obtenu par ablation laser sur la section d'Allende étudiée précédemment. En utilisant la courbe d'évolution de la nébuleuse solaire déterminée par Villeneuve et al. (2009) (36) et en supposant que l'hypothèse de l'homogénéité de distribution de  $^{26}\text{Al}$  et du  $^{26}\text{Mg}$  est valide, il est possible de déterminer le rapport  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ . La figure 27 présente les résultats obtenus.

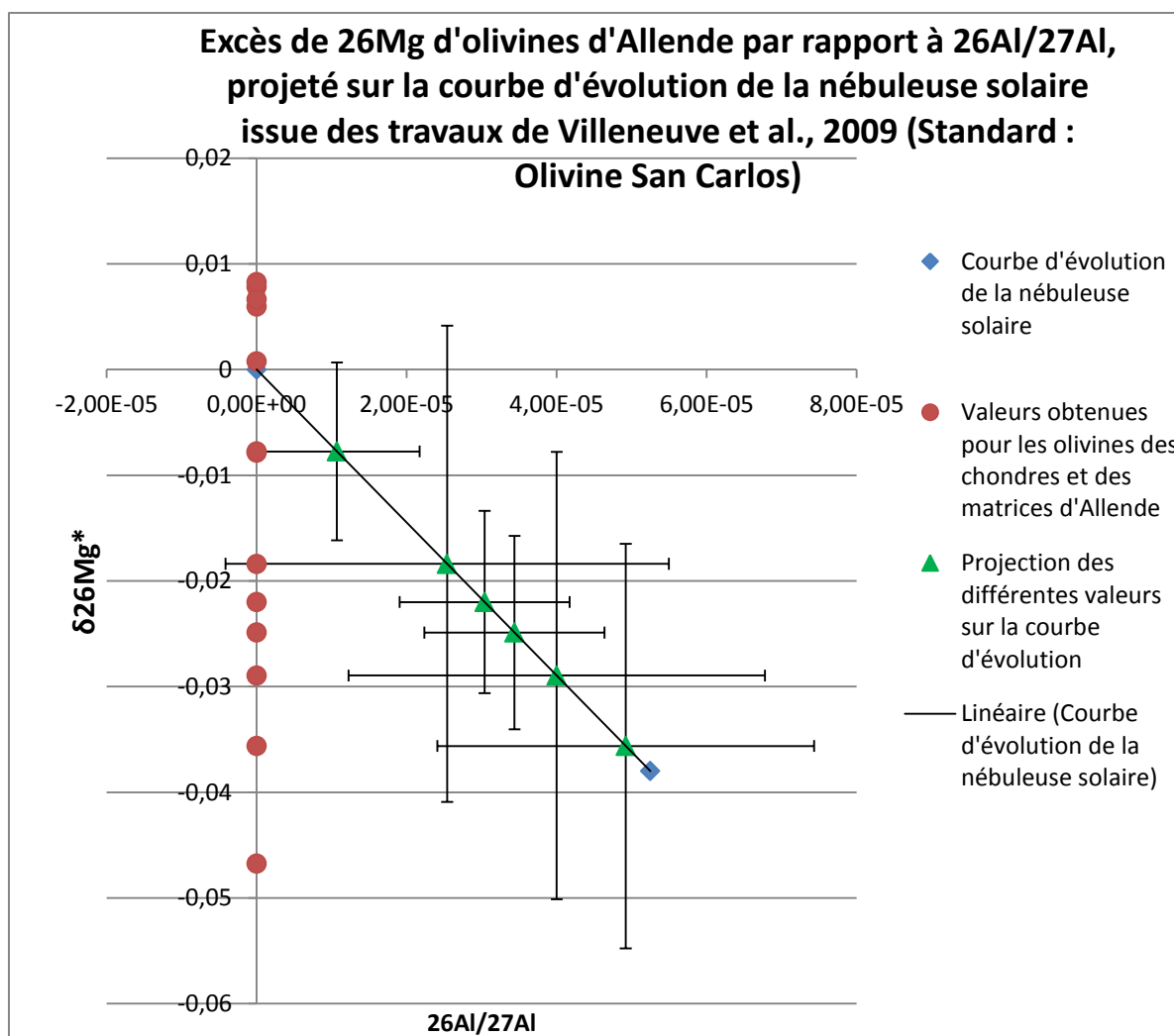


FIGURE 27 : RESULTATS OBTENUS POUR L'EXCES DE  $^{26}\text{Mg}$  DES ECHANTILLONS EN FONCTION DU RAPPORT  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$ , OBTENUS PAR PROJECTION SUR LA COURBE D'EVOLUTION DE LA NEBULEUSE SOLAIRE.

Seules les valeurs qui le permettaient ont été projetées sur la courbe de la nébuleuse solaire. Pour les valeurs supra-chondritiques ou dont le  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  est inférieur au  $\delta^{26}\text{Mg}_0^*$  cette projection n'a pas été faite car elle n'aurait pas de sens. Selon cette courbe et d'après les projections, l'âge des olivines varie entre  $\sim 1,5$  Ma et  $\sim 0,15$  Ma après la formation des CAIs. Les barres d'erreurs correspondent à une erreur type de  $2\sigma$ . Comme expliqué précédemment, des valeurs particulièrement faibles ont pu être constatées pour certains échantillons. Au vu de la courbe d'évolution, on pourrait penser que certaines olivines ont pu se former avant même la formation des CAIs. La difficulté de l'interprétation de l'existence de tels échantillons tient dans le fait qu'il est aujourd'hui accepté que les CAIs sont les objets les plus anciens des météorites carbonnées. De nombreuses preuves de l'âge des CAIs nous empêchent donc de dire directement que ces échantillons d'olivine sont plus anciens que les CAIs (des recherches supplémentaires seraient nécessaires afin d'en être certains).

Cependant, l'ensemble des valeurs obtenues tend à soutenir les observations faites par Villeneuve et al. (2011) (14) concernant le domaine de valeur des olivines d'Allende. Nous observons aussi des valeurs supra-chondritiques pour certaines olivines tandis que d'un autre côté, plusieurs valeurs de  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  d'olivines se rapprochent du  $\delta^{26}\text{Mg}_0^*$ . Le modèle planétaire pourrait peut-être mieux expliquer ces observations que le modèle nébulaire classique car les valeurs supra-chondritiques resteraient pour l'instant une énigme.

Il est nécessaire de rappeler que de nombreuses critiques à ces théories ont déjà été faites. Pour rappel, le principal sujet de controverse pour l'utilisation d'une courbe d'évolution de la nébuleuse solaire concerne l'homogénéité de distribution de l' $^{26}\text{Al}$  et du  $^{26}\text{Mg}$ . Néanmoins, ce qui est remarquable est que, par le biais d'une méthode autre que celle établie par Villeneuve et al. (2011), il est possible de retrouver des résultats très proches de ce qui a déjà été trouvés pour l'étude du  $\delta^{26}\text{Mg}^*$  des olivines d'Allende. Le Mg a donc encore un rôle important à jouer dans la résolution de ces débats.

## CONCLUSION

---

L'analyse des isotopes du Ti et du Mg pour l'étude des chondrites apporte de nombreux renseignements utiles et distincts. D'un côté le Ti pourrait être utilisé pour comprendre la complémentarité Chondres/Matrice, tandis que de l'autre le Mg pourrait permettre de dater certains phénomènes afin de comprendre les étapes de formation des chondrites.

Cette discussion autour du caractère innovant de l'étude du Ti et du Mg a surtout montré que l'innovation passe à travers le développement de nouvelles méthodes de recherche. Des outils incontournables de la géochimie tels que les spectromètres de masse, ont été constamment modifiés afin de permettre une augmentation de leur efficacité. Ce développement des appareils innovants a été illustré par l'utilisation du MC-ICP-MS pour l'étude du Ti mais aussi par l'utilisation d'appareils couplant ablation laser et spectromètre de masse, qui restent des outils particulièrement récents.

Le développement des outils d'analyse statistique et des méthodes de laboratoire viennent s'ajouter aux appareils de mesure. Le double spike ou la chromatographie ionique sont des exemples de méthodes qui ont facilité grandement l'acquisition de nouvelles données. Encore aujourd'hui, l'optimisation de ces méthodes est particulièrement importante pour le développement de la recherche.

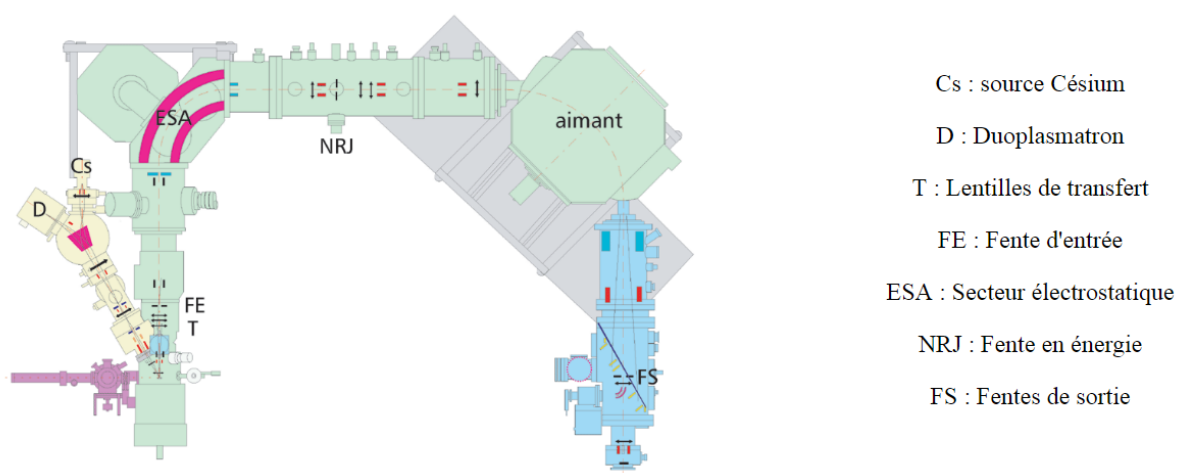
Si l'on observe à présent plus en détail les informations que fournissent l'étude du Ti et du Mg il est nécessaire de nuancer certains points. Le Ti a fait l'objet de nombreuses investigations du fait des anomalies isotopiques et des corrélations observées entre le  $^{50}\text{Ti}$  et le  $^{46}\text{Ti}$ . Concernant le fractionnement isotopique, des discussions persistent au sein de la communauté des géochimistes pour savoir si la température de fusion du Ti n'est pas trop élevée pour permettre des échanges entre les chondres et la matrice. Le nœud du problème réside dans le fait de savoir si le Ti n'a pas tout simplement tendance à rester dans les chondres. Les données utilisées dans ce rapport apportent une réponse partielle à cette problématique. Il serait cependant nécessaire pour confirmer ces données, d'effectuer de nouvelles analyses isotopiques.

Pour le Mg, les données trouvées pour les olivines d'Allende mettent en évidence des points qui restent encore à élucider. Dans le cas où l'utilisation des éléments radioactifs de courte demi-vie est valide, l'étude isotopique du Mg pourrait permettre une datation extrêmement précise et pourrait même permettre de départager les partisans du modèle de la nébuleuse solaire et ceux partisans du modèle des planétésimaux.

## ANNEXES

### ANNEXE A : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DE LA SONDE IONIQUE IMS 170 DU CRPG (EXPLICATIONS DONNEES SUR LE SITE DU CRPG<sup>p</sup>)

#### SCHEMA DE LA SONDE IONIQUE IMS 1270



Cs : source Césium

D : Duoplasmatron

T : Lentilles de transfert

FE : Fente d'entrée

ESA : Secteur électrostatique

NRJ : Fente en énergie

FS : Fentes de sortie

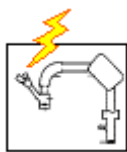
La sonde ionique est un instrument d'analyse construit pour mesurer à l'échelle microscopique les concentrations et les compositions isotopiques de tous les éléments connus, même à des teneurs très faibles.

Des ions sont créés à partir d'un gaz dans une source. Ils sont ensuite accélérés dans la colonne primaire et focalisés sur une zone de l'échantillon. Cette zone est pulvérisée sous l'impact et émet une partie des éléments qui la constituent sous forme d'ions appelés ions secondaires. Ceux-ci sont accélérés par un champ électrique présent entre la surface de l'échantillon et la première lentille de l'optique de transfert, qui envoie le faisceau d'ions dans la partie spectromètre de la machine.

Les ions secondaires passent dans le secteur électrostatique qui va les séparer en fonction de leur énergie initiale. Ensuite ils sont refocalisés par la lentille du spectromètre avant de passer dans le secteur magnétique qui va les séparer en fonction de leur masse. Les ions ainsi sélectionnés sont dirigés sur un écran fluorescent en imagerie, soit sur un système de comptage dans le cas d'une analyse.

<sup>p</sup> Informations récupérées sur le site de présentation du CRPG : <http://www.cprg.cnrs-nancy.fr/Sonde/principes.html>

## LES PLUS DE LA SONDE IONIQUE IMS 1270

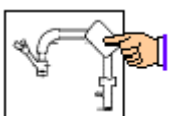
Les sources et la colonne primaire

L'IMS 1270 est équipée de deux sources différentes : un duoplasmatron qui produit des ions d'oxygène et une source à césium qui produit des ions césium.

Le duoplasmatron est constitué d'une cathode de nickel, d'une électrode intermédiaire mobile, d'une bobine et d'une anode percée. Un plasma d'oxygène est formé par une décharge électrique dans la cathode creuse. L'électrode et la bobine confinent le plasma formé par l'arc. Le plasma passe à travers le trou de l'anode et les ions extraits de la surface sont accélérés dans la colonne primaire.

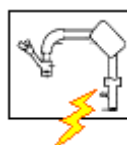
De la vapeur de césium est produite en chauffant un réservoir de carbonate de césium. Cette vapeur est ionisée en ions Cs<sup>+</sup> quand elle entre en contact avec une plaque de tungstène portée à une température de 1100°C. Les ions sont alors extraits et accélérés par un champ électrique appliqué entre la plaque et la lentille d'extraction

Un filtre magnétique primaire sélectionne les ions utilisés (O<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sup>-</sup>, O<sub>2</sub><sup>-</sup> ou Cs<sup>+</sup>). La taille minimum de la zone analysée peut atteindre 0.2 µm si l'on choisit les ions Cs<sup>+</sup> (10 µm avec l'oxygène sur l'IMS 3f).

La colonne secondaire

Dans l'IMS 3f, le secteur électrostatique a un rayon de 86 mm et le secteur magnétique un rayon de 127 mm. Ceci lui permet d'avoir une résolution en masse ultime de 10 000. Les rayons des deux secteurs sont portés chacun à 585 mm dans l'IMS 1270, permettant ainsi d'atteindre 40 000 de résolution de masse. La transmission est maximale sur l'IMS 1270 jusqu'à environ 3 000 de résolution de masse et est environ 15 fois supérieure à celle de l'IMS 3f entre 3 000 et 10 000.

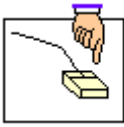
L'unique lentille du spectromètre de l'IMS 3f a été remplacée par quatre lentilles dans l'IMS 1270 (deux lentilles circulaires et deux lentilles verticales). Ces lentilles permettent d'optimiser la luminosité du faisceau secondaire dans le spectromètre.

La détection et la mesure

L'IMS 1270 offre le choix entre deux modes de détection : soit de manière séquentielle (monocollection), soit en parallèle (multicollection). La multicollection est composée de 7 détecteurs d'ions comprenant deux cages de Faraday fixes et cinq détecteurs mobiles (cages de Faraday ou multiplicateurs d'électrons). Elle permet ainsi l'analyse en simultané de différents isotopes d'un même élément depuis les isotopes du lithium (<sup>6</sup>Li et <sup>7</sup>Li) - ce qui correspond au plus grand espacement entre les détecteurs - jusqu'aux isotopes du plomb - le plus faible espacement.



La multicollecion de l'IMS 1270 permet également d'atteindre une précision 10 fois supérieure à celle atteinte par l'IMS 3f et ainsi de se rapprocher de la précision des spectromètres de masse classiques.



*L'interface informatique*

La plupart des fentes et diaphragmes est pilotée par des moteurs commandés par un clavier. L'ordinateur contrôlant la machine possède un logiciel polyvalent capable, entre autres, de faire l'acquisition et l'analyse d'images en 3D de la répartition d'un élément dans un volume donné de l'échantillon.

## ANNEXE B : EXTRAIT DU CAHIER DE NOTES DOCUMENTAIRES DE L'INRS SUR L'HYGIENE ET LA SECURITE DU TRAVAIL, N°178, 1<sup>ER</sup> TRIMESTRE 2000 (PAR A. PELTIER)

38

Cahiers de notes documentaires - Hygiène et sécurité du travail - N° 178, 1<sup>er</sup> trimestre 2000

Le fluorure d'hydrogène est un composé stable à pouvoir réactif élevé, polymérisant facilement. Il est l'un des acides minéraux les plus forts.

Il réagit vivement avec l'eau. En présence d'humidité, ses vapeurs produisent d'abondantes fumées blanches. Il attaque la silice et les silicates (donc le verre) ; au cours de cette réaction, il se forme de l'hexafluorosilicate d'hydrogène, très volatil et corrosif.

En absence d'eau, il n'attaque ni l'acier, ni le nickel, l'aluminium ou le cuivre. En revanche, ses solutions aqueuses attaquent la plupart des métaux avec dégagement d'hydrogène (réaction très violente avec les alcalins et les alcalinoterreux) ; seuls le platine, l'or, l'argent, le mercure ne sont pas attaqués. Les polymères fluorés résistent bien à l'action du fluorure d'hydrogène (téflons). Le polyéthylène et le polystyrène ne résistent qu'aux solutions aqueuses diluées. L'acide réagit violemment avec les bases fortes anhydres ou en solutions concentrées.

### 1.3. Récipients de stockage [2, 3]

Compte tenu de ses propriétés physico-chimiques, l'acide fluorhydrique ne peut en aucun cas être conservé dans des récipients en verre. L'acier pourra convenir pour l'acide anhydre ou en solution à plus de 70 % de fluorure d'hydrogène ; pour les teneurs inférieures à 70 %, on utilisera des récipients en bronze d'aluminium, plomb, ou matériaux à base de résines synthétiques, polyéthylène (dans ce dernier cas, le National Safety Council préconise des teneurs inférieures à 52 % [3]).

## 2. Risques toxiques

### 2.1. Risques liés aux acides corrosifs en général

A forte concentration, ils entraînent tous des lésions pénétrantes.

Le *tableau I* dresse la liste des acides et apparentés, avec leurs effets corrosifs et pulmonaires à la normalité [4].

Dans cette série, l'acide oxalique et l'acide fluorhydrique sont considérés à part, du fait de la complexation du calcium sérique qu'ils entraînent lors de leur contact avec l'organisme.

### Effets locaux des acides corrosifs

Tous entraînent des brûlures cutanées sévères, puis des escarres nécrotiques de guérison lente.

Au niveau de l'œil, tous peuvent provoquer des ulcérations cornéennes qui cicatrisent en laissant des taies. La cécité est possible lors de projections abondantes (vitriol).

### Inhalation des acides corrosifs

Pour tous, le profil des atteintes graves est le même : détresse respiratoire avec œdème pulmonaire, cyanose et anoxie. Des hémoptysies et une dyspnée peuvent persister plusieurs jours (notamment dans le cas d'une exposition aux vapeurs nitreuses).

### Ingestion des acides corrosifs

Les douleurs de la bouche, du pharynx et du tube digestif peuvent être immédiates. Des diarrhées avec vomissements sanglants et état de choc peuvent survenir. Si le sujet survit, des complications graves sont à craindre dans les jours qui suivent l'ingestion.

### 2.2. Cas particulier de l'acide fluorhydrique

L'acide fluorhydrique forme dans les tissus de l'organisme de nombreux sels parmi lesquels seuls le fluorure de calcium et le fluorure de magnésium sont relativement insolubles et stables, les autres étant solubles et dissociables, libérant l'ion fluor qui reste disponible pour poursuivre son action chimique sur les tissus. Très diffusible, l'ion fluor traverse la peau, les tissus sous-jacents, puis les couches profondes en provoquant la nécrose par liquéfaction et même la corrosion des os.

Du point de vue métabolique, son avidité pour le calcium entraîne des hypocalcémies parfois gravissimes (état de choc, voire décès). La rapidité d'intervention, lors d'un contact avec l'acide, est parfois contrariée du fait du caractère douloureux des brûlures qui n'apparaît qu'après un certain temps (de 30 min à quelques heures parfois, selon la dilution de la solution).

La pénétration de l'acide est rapide tant qu'il n'est pas neutralisé et surtout, dès qu'il a franchi l'épiderme et le derme : la nécrose est alors inévitable et nécessite la dissection des tissus. C'est pourquoi l'urgence des soins en cas de contact cutané avec cet acide est primordiale.

Le risque d'absorption accidentelle par la bouche est particulièrement grave, les brûlures digestives locales se compliquant d'un risque général du fait du piégeage du calcium sanguin.

## 3. Premiers secours [5 à 11]

### 3.1. En cas de projection dans les yeux [7, 10]

Les *Documents pour le Médecin du Travail* ont diffusé en 1986 une fiche d'atelier concernant la prévention et le traitement d'urgence en entreprise des risques dus à l'acide fluorhydrique [7].

Les soins préconisés en 1983 par P. Mc Culley et coll. (Etats-Unis [10]), après étude expérimentale sur animal des brûlures oculaires par HF, se retrouvent dans cette fiche, à savoir :

- lavage immédiat de l'œil atteint, paupières écartées, durant 15 min à grande eau ;
- pas de collyre, mais éventuellement un soluté isotonique aux larmes ;
- adresser le brûlé immédiatement à l'hôpital le plus proche (urgences ou ophtalmologie) en précisant la nature de l'agent chimique responsable de la brûlure.

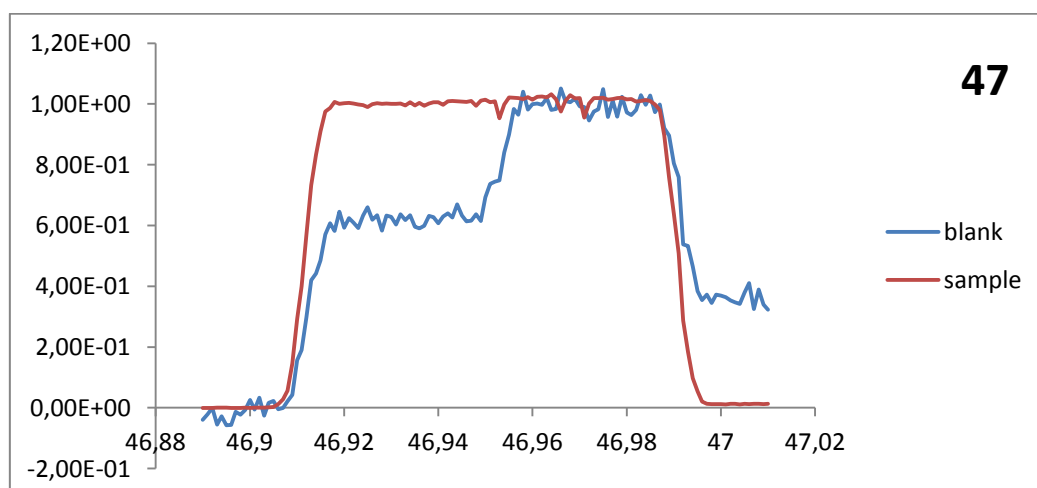
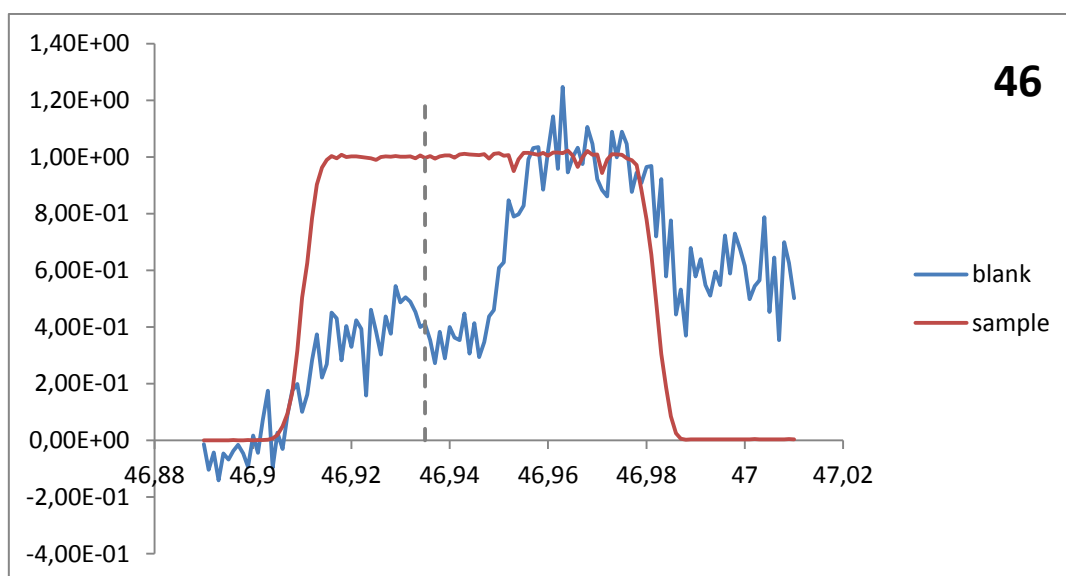
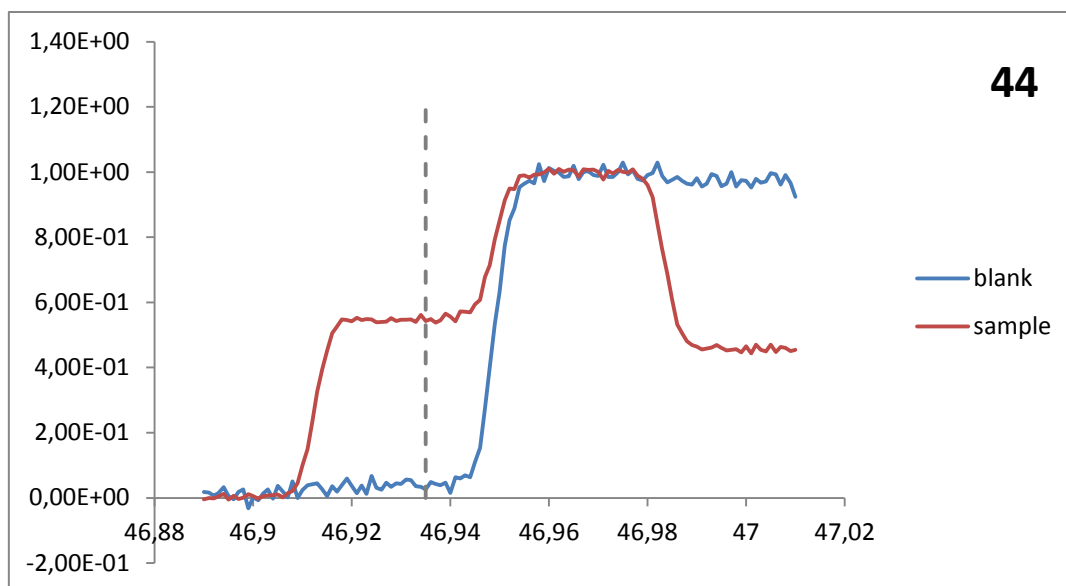
### 3.2. En cas de projection sur la peau [5, 7 à 9, 11]

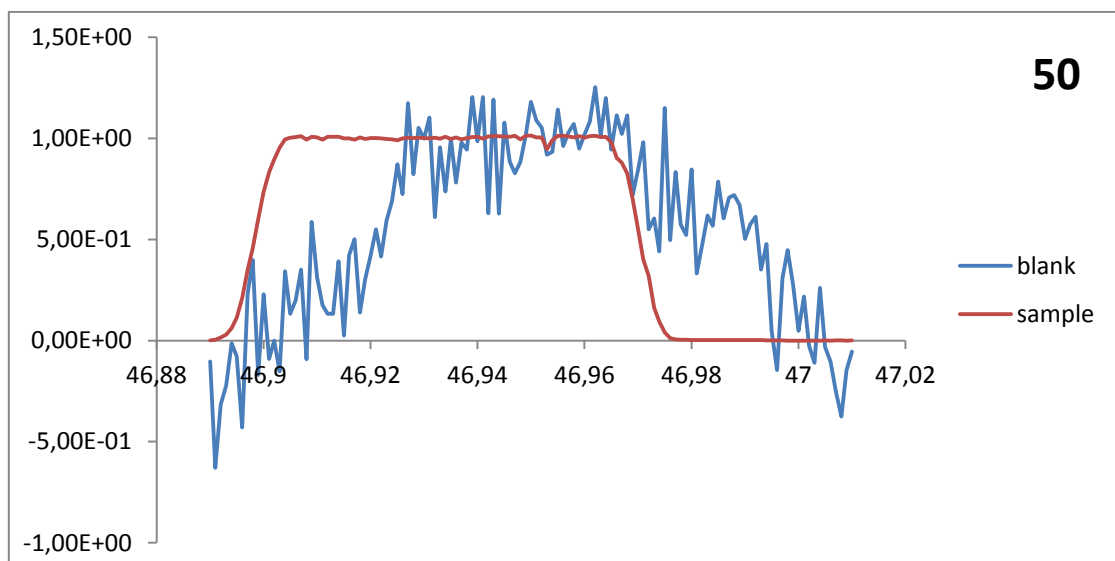
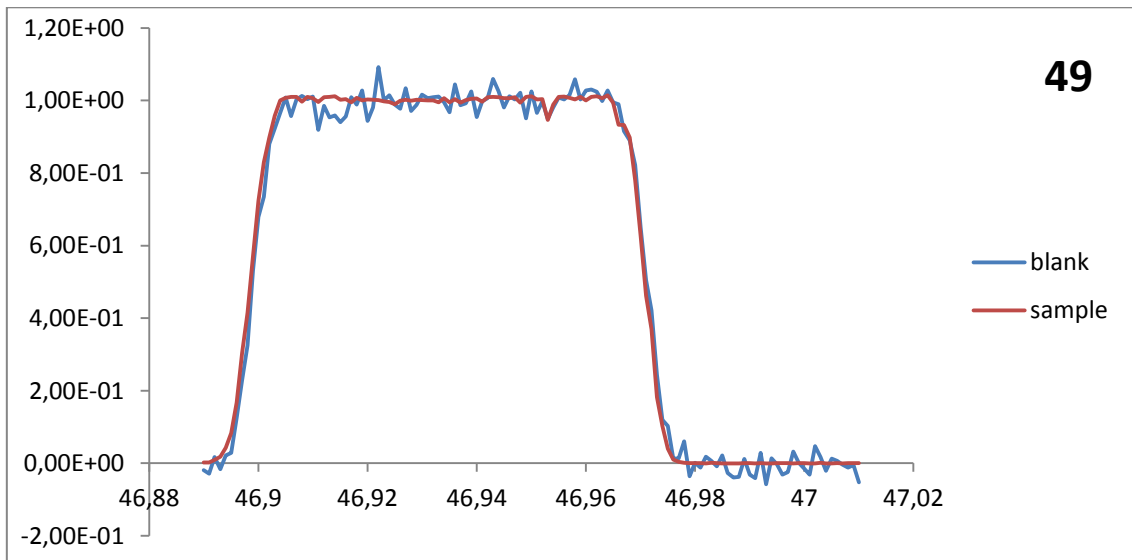
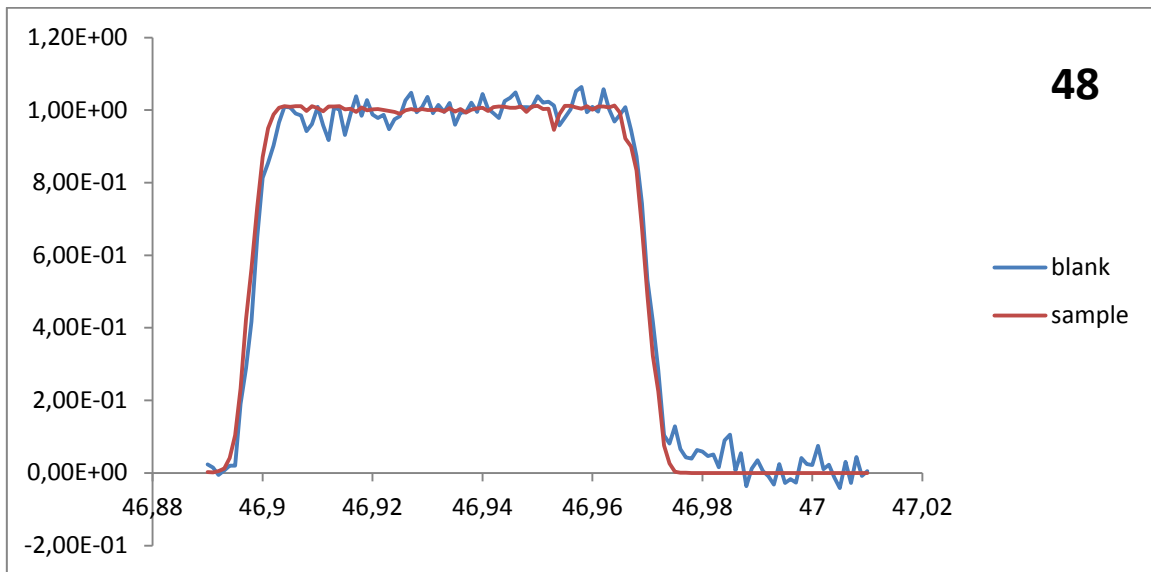
Un document paru en 1985, aux Etats-Unis (W.M. Bracken et coll. [11]), fait état d'une expérimentation sur animaux au cours de laquelle on a comparé l'évolution de brûlures cutanées expérimentales à l'acide fluorhydrique à 70 %, après différents traitements mettant en œuvre des sels d'ammonium quaternaire, de la magnésie ou du sulfate de magnésium entre autres et surtout du gluconate de calcium.

D'après ces auteurs, il s'avère que seul le gluconate de calcium a un rôle protecteur indéniable contre l'extension des lésions et ce, de manière durable.

Les conclusions de cette expérimentation se retrouvent dans les protocoles de soins décrits dans la littérature [5, 7, 9] :

- en cas de contact cutané avec HF, il faut en priorité enlever les vêtements souillés et laver à grande eau pendant 15 min au moins. Cette étape est essentielle ;

ANNEXE C : SIGNAUX OBTENUS POUR LES DIFFERENTES MASSES  
DE L'ANALYSE DU TI AU NEPTUNE MC-ICP-MS



## ANNEXE D : PRINCIPE GENERAL DE CORRECTION DES ANOMALIES ISOTOPIQUES DU TI

Soient  $\lambda$  la proportion de spike insérée dans l'échantillon,  $R_i^{sp}$ ,  $R_i^{échantillon}$ ,  $R_i^{mélange}$ , respectivement les rapports isotopiques du spike, de l'échantillon et du mélange pour l'isotope  $i$ . Ces rapports isotopiques sont liés entre eux par la relation suivante :

$$\lambda R_i^{sp} + (1 - \lambda) R_i^{échantillon} = R_i^{mélange} \quad (20)$$

Or si l'on considère que le fractionnement isotopique qui se produit dans le spectromètre de masse suit une loi exponentielle alors :

$$R_{i \text{ mesuré}}^{mélange} = R_i^{mélange} * \left(\frac{M_i}{M_{47}}\right)^\beta \Leftrightarrow R_i^{mélange} = R_{i \text{ mesuré}}^{mélange} * \left(\frac{M_i}{M_{47}}\right)^{-\beta} \quad (21)$$

Avec  $R_{i \text{ mesuré}}^{mélange}$  le rapport isotopique mesuré par le spectromètre de masse,  $M_i$  la masse de l'isotope  $i$ ,  $M_{47}$  la masse du  $^{47}\text{Ti}$  et  $\beta$  le facteur de fractionnement de masse qui se produit dans le spectromètre de masse.

De même pour l'échantillon, dans le cas d'un fractionnement de masse qui suit une loi exponentielle on a :

$$R_i^{échantillon} = R_i^{standard} * \left(\frac{M_i}{M_{47}}\right)^\alpha \Leftrightarrow R_i^{standard} = R_i^{échantillon} * \left(\frac{M_i}{M_{47}}\right)^{-\alpha} \quad (22)$$

Avec  $\alpha$  le facteur de fractionnement de masse entre le standard et l'échantillon.  $R_i^{standard}$  représente le rapport isotopique du standard. Ainsi l'équation 24 se réécrit :

$$\lambda R_i^{sp} + (1 - \lambda) R_i^{standard} * \left(\frac{M_i}{M_{47}}\right)^\alpha = R_{i \text{ mesuré}}^{mélange} * \left(\frac{M_i}{M_{47}}\right)^{-\beta} \quad (23)$$

Les inconnues sont  $\lambda$ ,  $\alpha$  et  $\beta$ . Elles peuvent être déterminées par un système d'équations. Le point le plus important à retenir dans cette équation est qu'il est possible de modifier la valeur du rapport isotopique du standard. En effet, il est possible de mesurer le rapport isotopique du standard puis de directement modifier sa valeur dans l'équation 24. Dans le cas de cette étude nous avons corrigé le rapport isotopique par les anomalies moyennes observées pour Allende.

ANNEXE E : VALEURS OBTENUS SUR L'AGILENT QUADRIPOLE  
POUR DIFFERENTS ECHANTILLONS DE CHONDRE ET DE  
MATRICE D'ALLENDE

Echantillons	Ti en $\mu\text{g}$	Poids total en mg	TiO <sub>2</sub> en %massique
Ch-1	1,32	1,2	0,18
Ch-2	1,74	0,4	0,73
Ch-3	3,15	2,3	0,23
Ch-4	1,36	1,4	0,16
Ch-5	1,65	1,4	0,20
Ch-6	6,29	2,8	0,37
Moyenne	2,585	1,6	0,23

Nota Bene : Pour le calcul de la moyenne du pourcentage massique en TiO<sub>2</sub> pour les chondres, la valeur en rouge n'a pas été prise en compte car cette dernière semblait aberrante par rapport aux autres valeurs trouvées.

Echantillons	Ti en $\mu\text{g}$	Poids total en mg	TiO <sub>2</sub> en %massique
Mtx-1	1,36	4,9	0,046
Mtx-2	0,31	2,4	0,022
Mtx-3	0,91	5,3	0,029
Moyenne	0,86	4,2	0,032



## ANNEXE F : TABLEAUX DE MESURES FAITES SUR LES OLIVINES DE CHONDRES ET DE MATRICE DE LA METEORITE ALLENDE PAR ABLATION LASER

TABLEAU 6 : MESURES DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU MG POUR DES ECHANTILLONS D'OLIVINES DE MATRICE (MTX) ET DE CHONDRES (F-CH) PAR RAPPORT A L'OLIVINE SAN CARLOS.

Echantillons	$\delta^{25}\text{Mg}$ (‰)	2se	$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	2se	$\delta^{26}\text{Mg}^*$ (‰)	2se
Mtx2-1	-0,16	0,10	-0,35	0,19	-0,036	0,04
Mtx2-2	-0,51	0,08	-0,99	0,16	0,006	0,02
Mtx2-3	-0,28	0,26	-0,55	0,48	-0,008	0,05
Mtx2-5	0,10	0,33	0,17	0,64	-0,025	0,02
Mtx2-6	-0,10	0,29	-0,20	0,62	0,001	0,05
Mtx1-1	-0,25	0,04	-0,50	0,05	-0,018	0,05
Mtx1-2	-0,18	0,05	-0,38	0,10	-0,022	0,02
F-CH-1	-0,46	0,15	-0,92	0,30	-0,029	0,04
F-CH-2	-0,54	0,19	-1,05	0,33	0,008	0,04
F-CH-5	-0,47	0,24	-0,91	0,50	0,007	0,05
F-CH-6	-0,32	0,15	-0,62	0,27	-0,008	0,02
F-CH-7	-0,28	0,24	-0,58	0,47	-0,047	0,03
F-CH-12	-0,43	0,14	-0,84	0,27	0,008	0,01

TABLEAU 7 : MESURES DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DU MG POUR DES ECHANTILLONS D'OLIVINE DE MATRICE (MTX) ET DE CHONDRES (F-CH) PAR RAPPORT AU STANDARD DSM3

Echantillons	$\delta^{25}\text{Mg}$ (‰)	2se	$\delta^{26}\text{Mg}$ (‰)	2se	$\delta^{26}\text{Mg}^*$ (‰)	2se
Mtx2-1	-0,34	0,10	-0,70	0,19	-0,031	0,04
Mtx2-2	-0,69	0,08	-1,34	0,16	0,011	0,03
Mtx2-3	-0,46	0,26	-0,90	0,48	-0,003	0,06
Mtx2-5	-0,08	0,33	-0,18	0,64	-0,020	0,02
Mtx2-6	-0,28	0,29	-0,54	0,62	0,005	0,05
Mtx1-1	-0,43	0,04	-0,85	0,05	-0,014	0,05
Mtx1-2	-0,36	0,05	-0,72	0,10	-0,017	0,02
F-CH-1	-0,64	0,15	-1,26	0,30	-0,024	0,04
F-CH-2	-0,72	0,19	-1,40	0,33	0,013	0,04
F-CH-5	-0,65	0,24	-1,25	0,50	0,011	0,05
F-CH-6	-0,50	0,15	-0,97	0,35	-0,003	0,02
F-CH-7	-0,46	0,24	-0,93	0,47	-0,042	0,03
F-CH-12	-0,61	0,14	-1,18	0,27	0,013	0,01

## BIBLIOGRAPHIE

---

---

1. **Woolfson, M. M.** The Solar System - its Origin and Evolution. *Q. J. R. astr. Soc.* 34, pp. 1-20.
2. **Jr., Harry Y. McSween and Huss, Gary R.** *Cosmochemistry*. Cambridge : Cambridge University Press, 2010. p. 549. Vol. 1. 978-0-521-87862-3.
3. **Jr., Harry Y. McSween.** *Meteorites and their parent planets*. New York : Cambridge University Press, 1987. 9780521587518.
4. **Schmus, W. R. Van and Wood, J. A.** A chemical-petrologic classification for the chondritic meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 31, pp. 747-765.
5. **Dauphas, Nicolas and Chaussidon, Marc.** A perspective from extinct radionuclides on a young stellar object : the sun and its accretion disk. *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences.* 2011.
6. **Jr., Harold C. Connolly and Desch, S. J.** On the origin of the "Kleine Kugelchen" called Chondrules. *Chemie der Erde.* 2003, pp. 95-125.
7. **Villeneuve, Johan.** *Formation des chondres : précurseurs et chronologie, thèse présentée et soutenue publiquement pour l'obtention du grade de docteur de l'INPL (Spécialité Géosciences)*. Nancy : Nancy-Université INPL, 2010.
8. **Hezel, Dominik C. and Palme, Herbert.** The chemical relationship between chondrules and matrix and the chondrule matrix complementarity. *Earth and Planetary Science Letters.* 2010, pp. 85-93.
9. **Libourel, Guy, Krot, Alexander N. and Tissandier, Laurent.** Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and Planetary Science Letters.* 2006, pp. 232-240.
10. **Brezina, A.** Die Meteoritensammlung des K. K. mineralogischen Hofkabinettes in Wien. *Jahrb K. K. Geol Reichsan.* 1885.
11. **Roy, S. K.** The problems of the origin and structure of chondrules in stony meteorites. [ed.] Chicago Natural History Museum Publication. *Fieldiana Geol.* 1957, pp. 383-396.
12. **Asphaug, E., Jutzi, M. and Moynshovitz, M.** Chondrule formation during planetesimal accretion. *Earth Planet Science Letters.* 2011, pp. 369-379.
13. **Jr., Harold C. Connolly and Desch, S. J.** On the origin of the "kleine Kugelchen" called Chondrules. *Chemie der Erde Geochemistry.* 2003, 64, pp. 95-125.
14. **Villeneuve, Johan, Chaussidon, Marc and Libourel, Guy.** Magnesium isotopes constraints on the origin of Mg-rich olivines from Allende chondrite : Nebular versus planetary ? *Earth and planetary science letters.* 2011.
15. **Shu, F. H., Shang, H. and Lee, T.** Toward an astrophysical theory of chondrites. *Science.* 1996, 271, pp. 1545-1552.

16. **Desh, S. J. and Jr., H. C. Connolly.** A model of the thermal processing of particles in solar nebula shocks: Application to the cooling rates of chondrules. *Meteoritics and Planetary Science*. 2002, Vol. 37, pp. 183-207.
17. **Ciesla, FJ. and Hood, LL.** The nebular shock wave model for chondrule formation: shock processing in a particle-gas suspension. *Icarus*. 2002, Vol. 158.
18. **Palme, Herbert, Hezel, Dominik C. and Ebel, Denton S.** The origin of chondrules : constraints from matrix composition and matrix chondrule complementarity. *Earth and planetary science letters*. February 2015.
19. **Libourel, Guy, Krot, Alexander N. and Tissandier, Laurent.** Role of gas-melt interaction during chondrule formation. *Earth and planetary science letters*. 2006, pp. 232-240.
20. **Allègre, Claude.** *Géologie isotopique*. Paris : Belin, 2005. Vol. 1. ISBN 2-7011-3493-5.
21. **Palme, Herbert and Dominik C. Hezel, Denton S. Ebel.** The origin of chondrules : constraints from matrix composition and matrix chondrule complementarity. *Earth and planetary science letters*. February 2014.
22. **Friend, P., et al.** The chemical composition of matrix, chondrules and bulk of the CM chondrite Jbilet Winsewan. *47th Lunar and planetary Science Conference*. 2016.
23. **Zhang, Junjun, Dauphas, Nicolas and Pourmand, Ali.** A new method for MC-ICPMS measurement of titanium isotopic composition : Identification of correlated isotope anomalies in meteorites. *Journal of analytical atomic spectrometry*. November 2011, 26, pp. 2197-2205.
24. **Niemeyer, S.** Systematics of Ti isotopes in carbonaceous chondrite whole-rock samples. *Geophysical research letters*. 1985, Vol. 12, 10, pp. 733-736.
25. **Leya, Ingo, et al.** Titanium isotopes and the radial heterogeneity of the solar system. *Earth and planetary science letters*. 2008, 266, pp. 233-244.
26. **Trinquier, Anne, et al.** Origin of nucleosynthetic isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *Science*. 2009, Vol. 324, pp. 374-376.
27. **Zhang, Junjun, Dauphas, Nicolas and Leya, I.** The Proto-Earth as a significant source of lunar material. *Nature Geoscience*. 2012, pp. 251-255.
28. **Millet, Marc-Alban and Dauphas, Nicolas.** Ultra-precise titanium stable isotope measurements by double-spyke high resolution MC-ICP-MS. *Royal Society of Chemistry*. May 22, 2014, pp. 1444-1458.
29. **Jacobsen, Benjamin, et al.**  $^{26}\text{Al}$ - $^{26}\text{Mg}$  et  $^{207}\text{Pb}$ - $^{206}\text{Pb}$  systematics of Allende CAIs : Canonical solar initial  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  ratio reinstated. *Earth and Planetary Science Letters*. 2008, 272, pp. 353-364.
30. **MacPherson, G. J., Davis, A. M. and Zinner, E. K.** The distribution of aluminium-26 in the early solar system - a reappraisal. *Meteoritics*. 30, pp. 365-386.
31. **Young, E. D., et al.** Supra-canonical  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  and the residence time of CAIs in the solar protoplanetary disk. *Science*. 2005, 308, pp. 223-227.

32. **Taylor, D. J., McKeegen, K. D. and Krot, A. N.** High resolution  $^{26}\text{Al}$  chronology : resolved time interval between rim and interior of a highly fractionated compact Type A CAI from Efremovka. *Lunar Planetary Science*. 2005, XXXVI.
33. **Dauphas, Nicolas and Chaussidon, Marc.** A perspective from extinct radionuclides on a young stellar object : the sun and its accretion. *The Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. Annual Reviews, 2011, pp. 351-376.
34. **Russel, W. A., Papanastassiou, D. A. and Tombrello, T. A.** CA isotope fractionation on the earth and other solar system materials. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1978, 42, pp. 1075-1090.
35. **Young, E. D., Galy, A. and Nagahara, H.** Kinetic and equilibrium mass dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 2002, 66, pp. 1095-1104.
36. **Villeneuve, Johan, Chaussidon, Marc and Libourel, Guy.** Homogeneous distribution of  $^{26}\text{Al}$  in the solar system from the Mg isotopic composition of chondrules. *Science*. 2009, Vol. 325, pp. 985-988.
37. **Larsen, Kirsten K., et al.** Evidence for Magnesium isotope heterogeneity in the solar protoplanetary disk. *The Astrophysical Journal Letters*. 2011.
38. **Schiller, M., Paton, C. and Bizzaro, M.** Evidence for nucleosynthetic enrichment of the protosolar molecular cloud core by multiple supernova events. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 149, pp. 88-102.
39. **Kooten, Elishevah M. M. E. Van, et al.** Isotopic evidence for primordial molecular cloud material in metal-rich carbonaceous chondrites. *Proceedings of the National Academy of Sciences*. 2016.
40. **Georg, R. B., et al.** New sample preparation techniques for the determination of Si isotopic compositions using MC-ICPMS. [ed.] R. L. Rudnick. *Chemical Geology*. 2006, 235.
41. **Dodson, M. H.** A theoretical study of the use of internal standards for precise isotopic analysis by the surface ionization technique : part I - general first-order algebraic solutions. *Journal of Scientific Instruments*. 1963, 40, pp. 289-295.
42. —. A theoretical study of the use of internal standard for precise isotopic analysis by the surface ionization technique part II : error relationships. *J. Phys. E; Sci. Instrum.* 1969, Vol. 2, pp. 490-498.
43. **Rudge, John F., Reynolds, Ben C. and Bourdon, Bernard.** The double spike toolbox. *Chemical Geology*. 2009, Vol. 265, pp. 420-431.
44. **Maréchal, C. N., Telouk, P. and Albarède, F.** Precise analysis of copper and zinc isotopic composition by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*. 1999, 156, pp. 251-273.
45. **Niederer, F. R., Papanastassiou, D. A. and Wasserburg, G. J.** The isotopic composition of titanium in the Allende and Leoville meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1981, 45, pp. 1017-1031.
46. **Niemeyer, S. and Lugmair, G. W.** Titanium isotopic anomalies in meteorites. *Geochimica Cosmochimica Acta*. 1984, 48, pp. 1401-1416.

47. **Wickbold, R.** Die Anreicherung sehr kleiner Mengen Kieselsäure durch Ionenaustausch. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 171, pp. 81-87.
48. **Miller, John C.** *Laser Ablation : Principles and Applications.* [ed.] Springer Science & Business Media. 2013. Vol. 28, 187 pages. ISBN 3642787207, 9783642787201.
49. **Shaheen, M. E., Gagnon, J. E. and Fryer, B. J.** Femtosecond (fs) lasers coupled with modern ICP-MS instruments provide new and improved potential for in situ elemental and isotopic analyses in the geosciences. *Chemical Geology.* 2012, 330-331, pp. 260-273.
50. **McNaught, Alan D. and Wilkinson, Andrew.** *Compendium of chemical terminology : IUPAC recommendations.* Oxford : Union internationale de chimie pure et appliquée, 1997. ISBN 0-86542-684-8.
51. **Janney, P. E., et al.** Matrix effects in the analysis of Mg and Si isotope ratios in natural and synthetic glasses by laser ablation multicollector ICPMS : A comparison of single and double focusing mass spectrometers. *Chemical Geology.* 2011, 281, pp. 26-40.
52. **Xie, Lie-Wen, et al.** High precision analysis of Mg isotopic composition in olivine by laser ablation MC-ICP-MS. *J. Anal. At. Spectrom.* 2011, 26, pp. 1773-1780.
53. **An, Yajun and Huang, Fang.** A review of Mg isotope analytical method by MC-ICP-MS. *Journal of Earth and Science.* Octobre 2014, Vol. 25, 5, pp. 822-840.
54. **Consolmagno, G. J., Britt, D. T. and Macke, R. J.** The significance of meteorite density and porosity. *Chemie der Erde Geochemistry.* 2008, 68, pp. 1-29.
55. **Hezel, Dominik C., et al.** Visualisation and quantification of CV chondrite petrography using micro-tomography. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2013, 116.
56. **Inoue, Mutsuo, Kimura, Makoto and Nakamura, Noboru.** REE abundances in the matrix of the Allende (CV) meteorite: Implications for matrix origin. *Meteoritics and Planetary Science.* 2004, 39, pp. 599-608.
57. **McSween, H. Y. Jr. and Richardson, S. M.** The composition of carbonaceous chondrite matrix. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 1977, 41, pp. 1145-1161.
58. **Zolensky, M., Barrett, R. and Browning, L.** Mineralogy and composition of matrix and chondrule rims in carbonaceous chondrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1993, 57, pp. 3123-3248.
59. **Buchanan, P. C., Zolensky, M. E. and Reid, A. M.** Petrology of Allende dark inclusions. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1997, Vol. 61, 8, pp. 1733-1743.
60. **Greber, N. D., et al.** The titanium Isotopic compositions of chondrites and earth. *47th Lunar and Planetary Science Conference.* 2016.
61. **Bizzarro, M., Baker, J.A. and Haack, H.** Mg isotope evidence for contemporaneous formation of chondrules and refractory inclusions. *Nature.* 2004, 431, pp. 275-278.
62. **Galy, A., et al.** The formation of chondrules at high gas pressures in the solar nebula. *Science.* 2000, 290, pp. 1757-1753.
63. **Lofgen, G.E. and Lanier, A.B.** Dynamic crystallization study of barred olivine chondrules. *Geochimica Cosmochimica Acta.* 1990, pp. 3537-3551.

64. **Hewins, R. H. and Radomsky, P.M.** Temperature conditions for chondrule formation. *Meteoritics and planetary science*. 1990, pp. 309-318.
65. **Yu, Y. and Hewins, R. H.** Transient heating and chondrule formation : evidence from Na loss in flash heating simulation experiments. *Geochimica et cosmochimica acta*. 1998, pp. 159-172.
66. **McNally, C. P., et al.** Mineral processing by short circuits in protoplanetary disks. *Astrophysical Journal*. 2013, 767.
67. **Zambardi, Thomas, et al.** Silicon isotope variations in the inner solar system : implications for planetary formation, differentiation and composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013, 121, pp. 67-83.
68. **Hamelin, B., et al.** Precise lead isotope measurements by the double spike technique : a reconsideration. *Geochimica and cosmochimica Acta*. 1985, 49, pp. 173-182.
69. **Maréchal, Chloé Nadia, Télouk, Philippe and Albarède, Francis.** Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chemical Geology*. 1999, 156, pp. 251-273.
70. **Davis, A. M., et al.** Isotopic mass fractionation laws and the initial solar system  $^{26}\text{Al}/^{27}\text{Al}$  ratio. *Lunar Planet. Sci.* XXXVI.