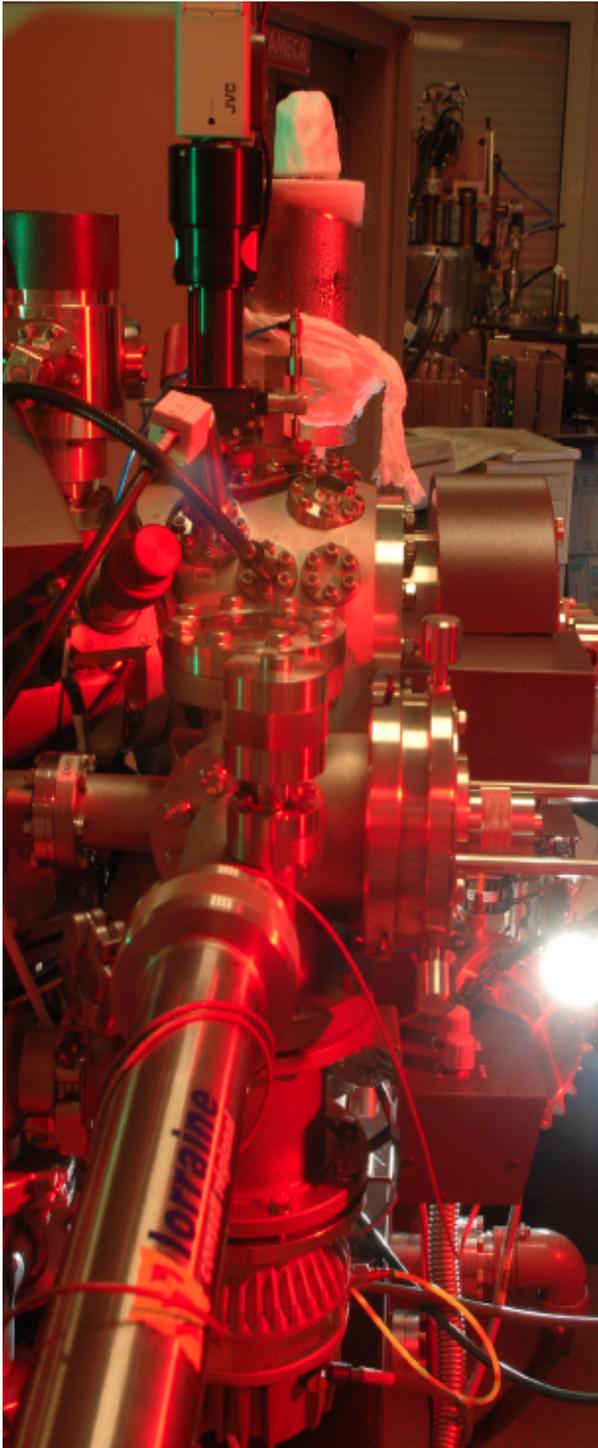


INSU
Institut national des sciences de l'Univers

CRPG
Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques
www.crpg.cnrs-nancy.fr
UPR 2300

Applications de la sonde ionique en cosmochimie, géologie et archéologie

Marc Chaussidon & Claire Rollion-Bard



1. Présentation et principes de la sonde ionique

2. Quelques exemples d'applications:

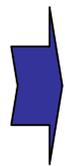
- Les grains présolaires
- L'âge de la croûte terrestre
- L'acidification de l'océan
- Les émeraudes historiques

- Inventée par Georges Slodzian (1964)
 - > commercialisée dans les années 80 (Caméca) pour l'industrie des composants électroniques et ensuite "dévoyée" pour la cosmochimie (Ernst Zinner, Université de St Louis, ...) et la géochimie (Nobu Shimizu WHOI, ...).

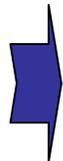
En France, Orsay (Georges Slodzian), IPGP (Claude Allègre) puis CRPG-Nancy (Francis Albarède ims 3f en 1986, puis ims 1270 en 1996, ims 1280HR2 en 2009) et MNHN-Paris (François Robert, Nanosims 50 en 2003)

- Principe général : SIMS = Secondary Ion Mass Spectrometer

Faisceau d'ions primaires qui bombardent la surface d'un échantillon pour produire des ions secondaires qui seront analysés dans un spectromètre de masse



Grande différence avec toutes les autres techniques d'analyses in situ qui utilisent les interactions entre matière et rayonnement (X, IR, UV, visible, électrons)

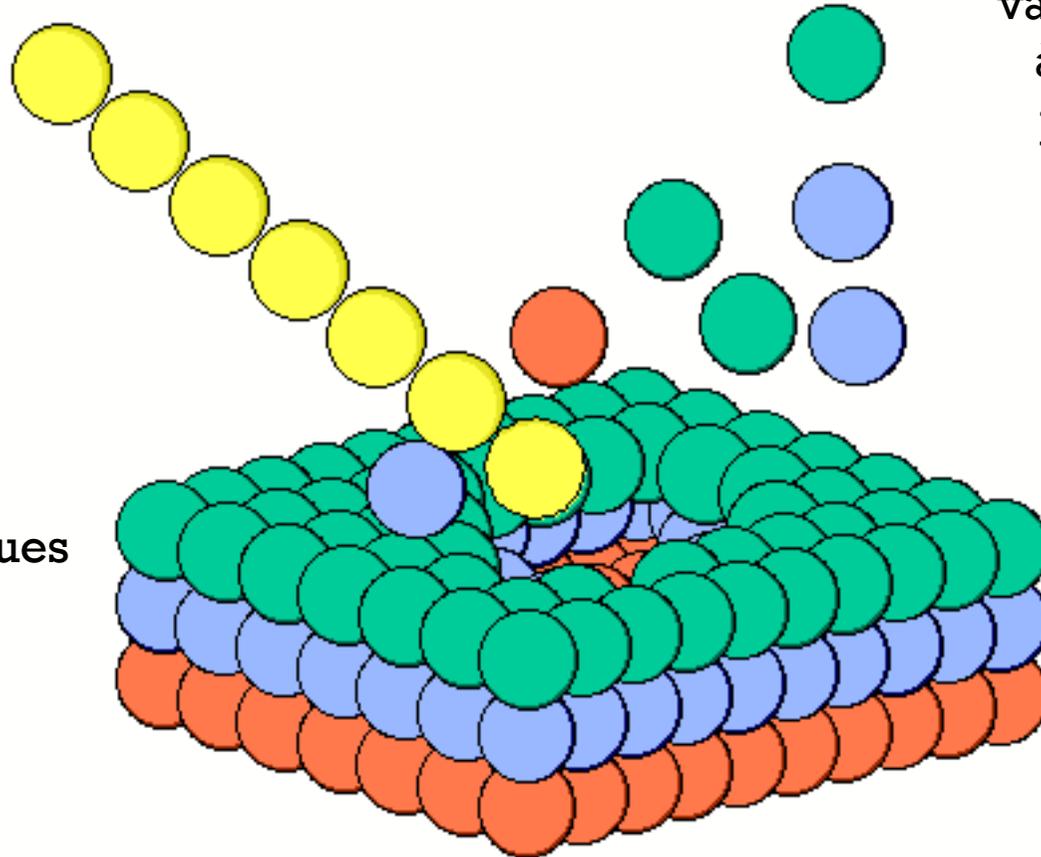


Accès aux mesures isotopiques in situ

Ions I (O^- , Cs^+ , ...) ou neutres bombardant l'échantillon avec une énergie variable ($<15kV$)

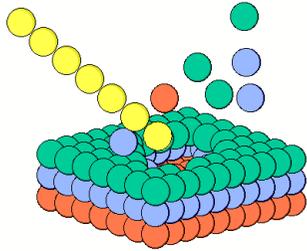
Ions II (+ ou -) émis de l'échantillon avec une énergie variable ($<15kV$) à la suite d'un processus de collisions en cascade

Couches atomiques de surface de l'échantillon



Différents types de SIMS :

- TOF-SIMS (Time of Flight)
- SIMS magnétique
- SIMS à quadrupole
- RG SIMS (Reverse Geometry)



Le bombardement ionique a de grands avantages mais crée de grandes difficultés dans l'analyse

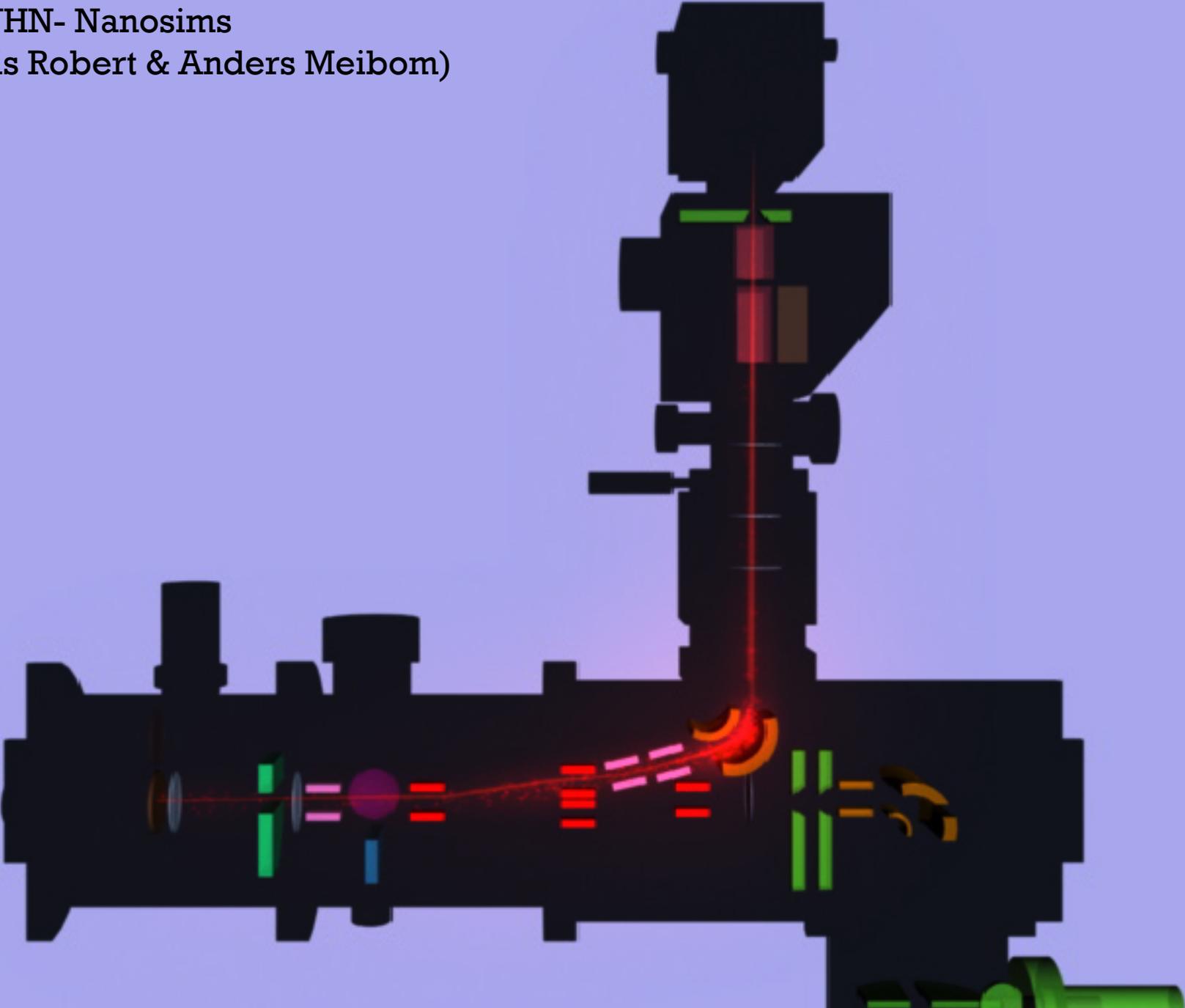
Avantages:

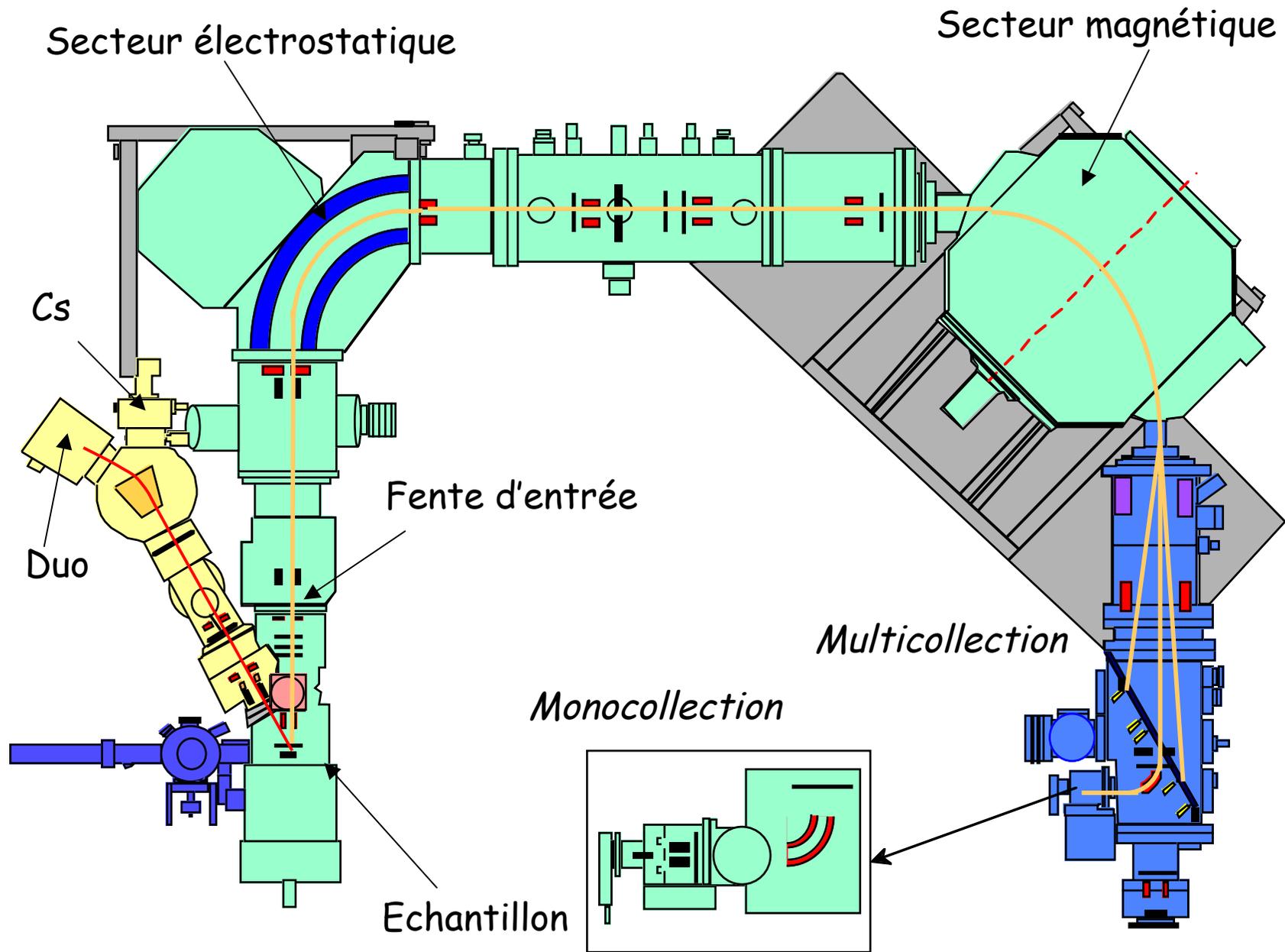
- analyse isotopique (couplée obligatoirement à la minéralogie)
- limite de détection très basse (tous les éléments peuvent être analysés, presque quelque soit leur concentration)
- résolution latérale (de 0,1 μm à 10-20 μm en routine)
- résolution en profondeur de 10 nm
- imagerie isotopique
- pas de préparation compliquée de l'échantillon

Difficultés:

- l'intensité des ions II n'est pas directement proportionnelle à leur concentration dans l'échantillon (rendement ionique)
- le rapport isotopique des ions II est différent du rapport isotopique dans l'échantillon (fractionnement instrumental)
- interférences (isotopes, recombinaisons, m/q)
- contamination de surface et topographie de l'échantillon
- défocalisation des ions II introduite par le bombardement
- complexité de certains réglages

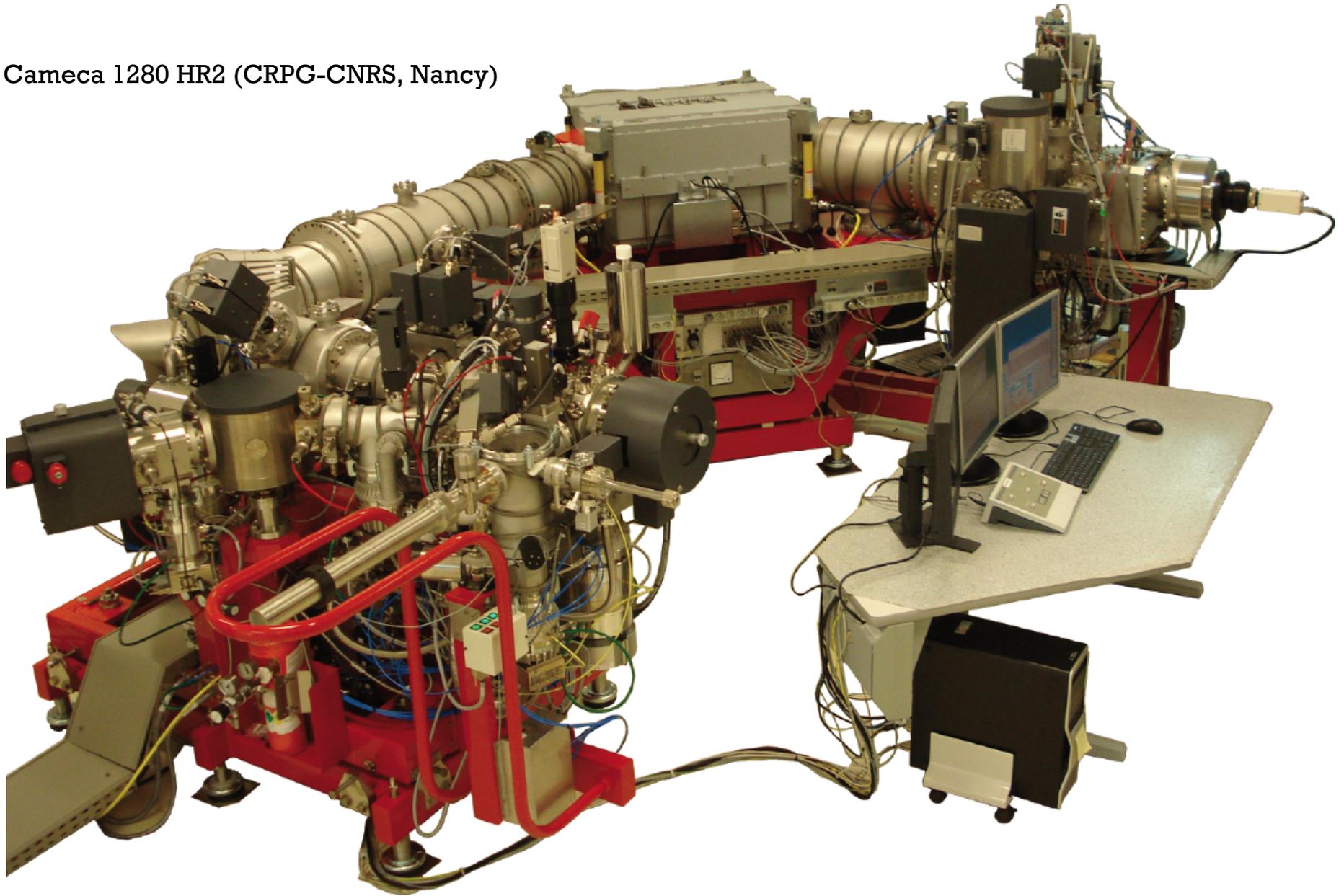
Film MNHN- Nanosims
(François Robert & Anders Meibom)





Caméca ims 1270-1280

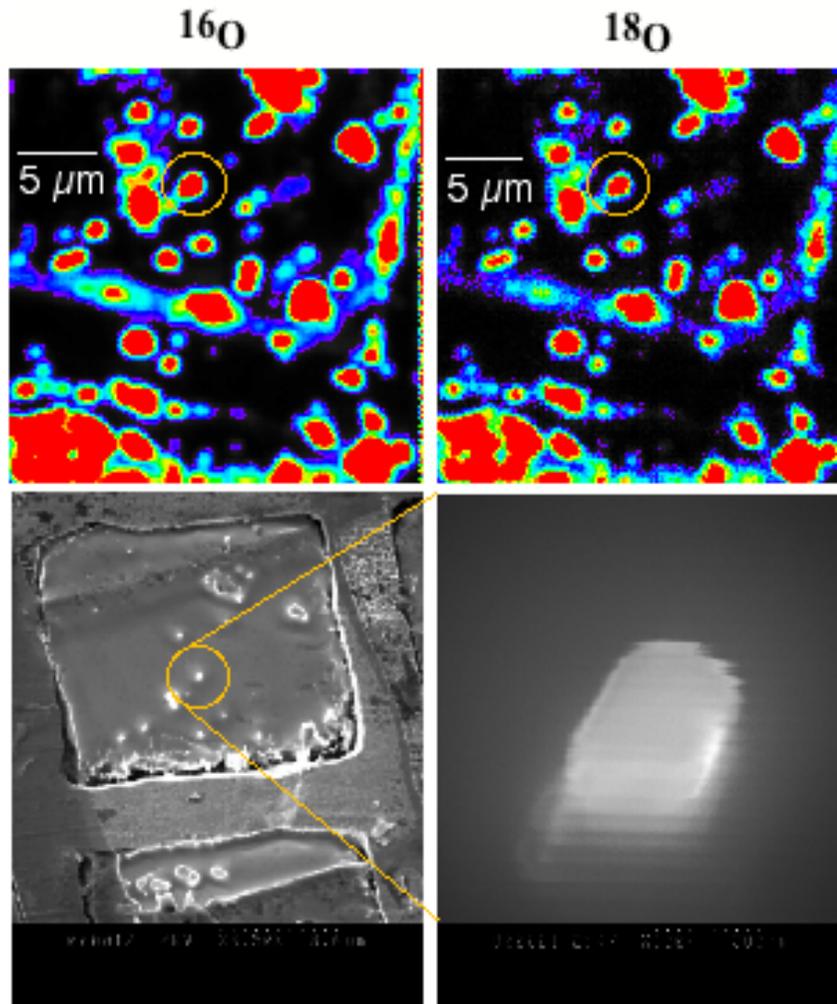
Cameca 1280 HR2 (CRPG-CNRS, Nancy)



Site web du service national de l'INSU-CNRS de sonde ionique
<http://crpg.cnrs-nancy.fr/sondes>

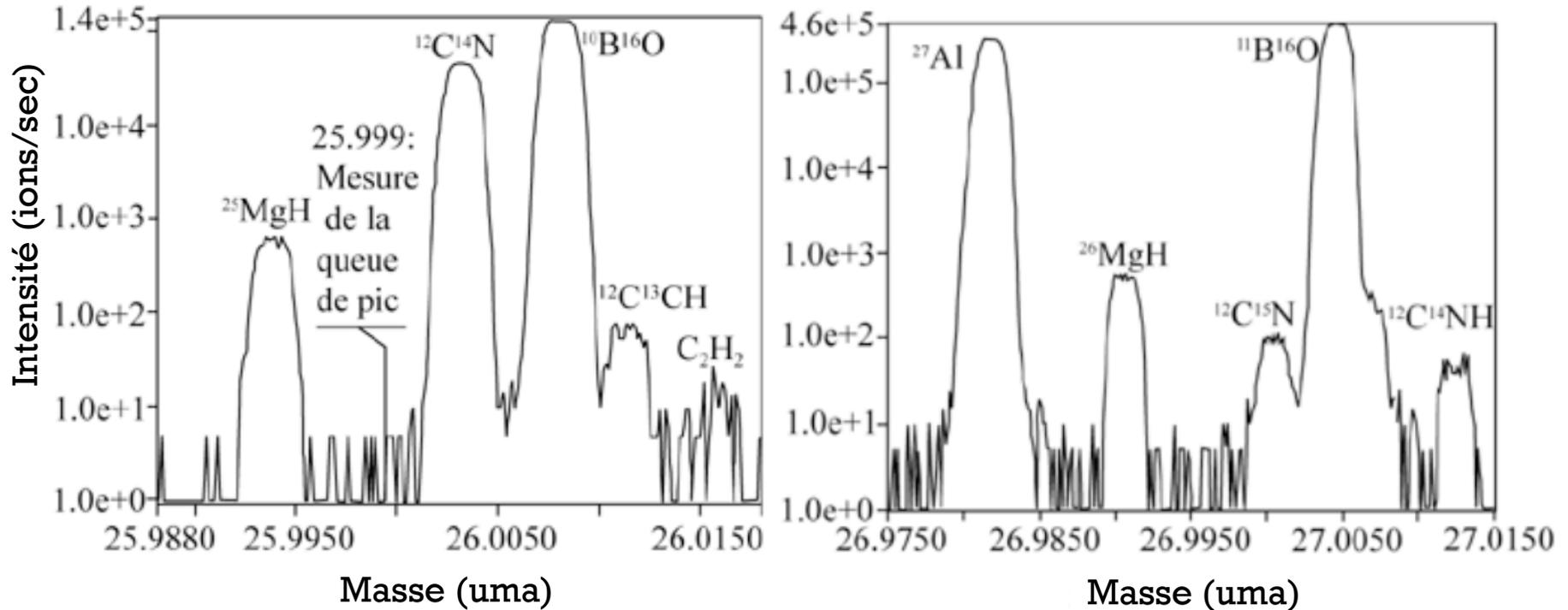
Imagerie isotopique

C'est le domaine de prédilection de la Nanosims de par la faible taille de son faisceau d'ions I (jusqu'à 10 nm), mais possible avec 1270-1280 pour des faisceaux d'ions $\geq 1 \mu\text{m}$.



Deux types d'images :
image ionique directe
&
image dynamique

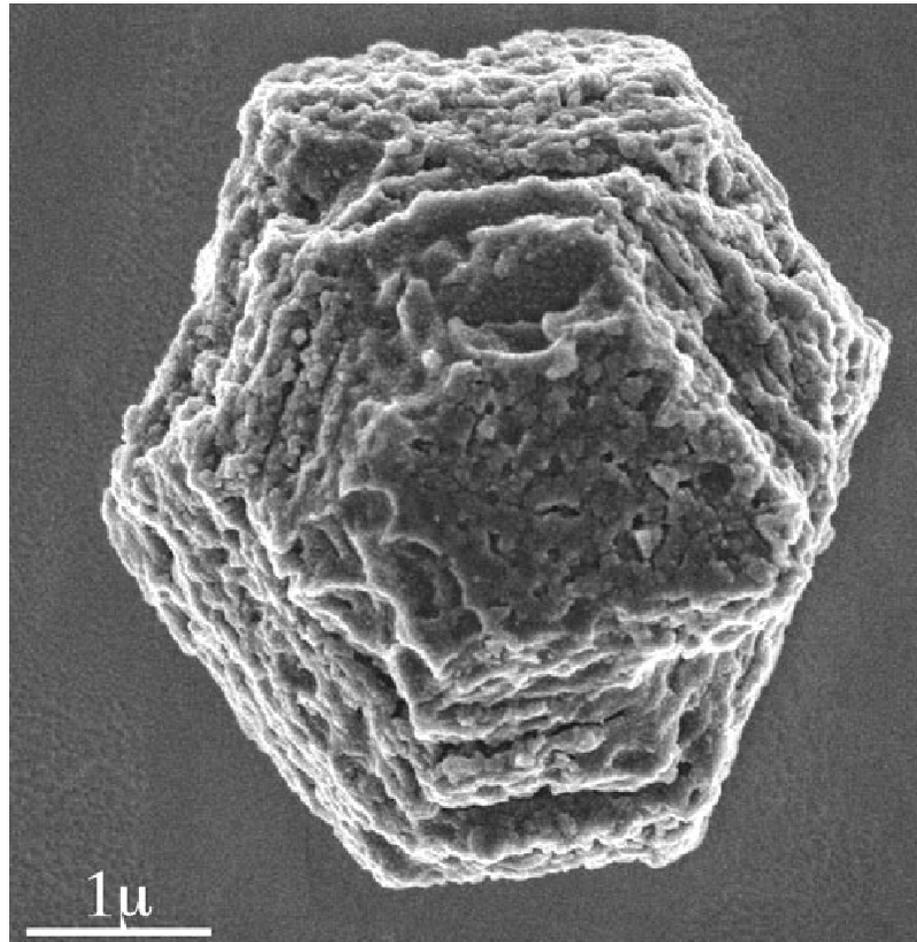
Exemple d'interférences à $M/\Delta M=7000$ pour la mesure de la composition isotopique de l'azote avec les ions CN



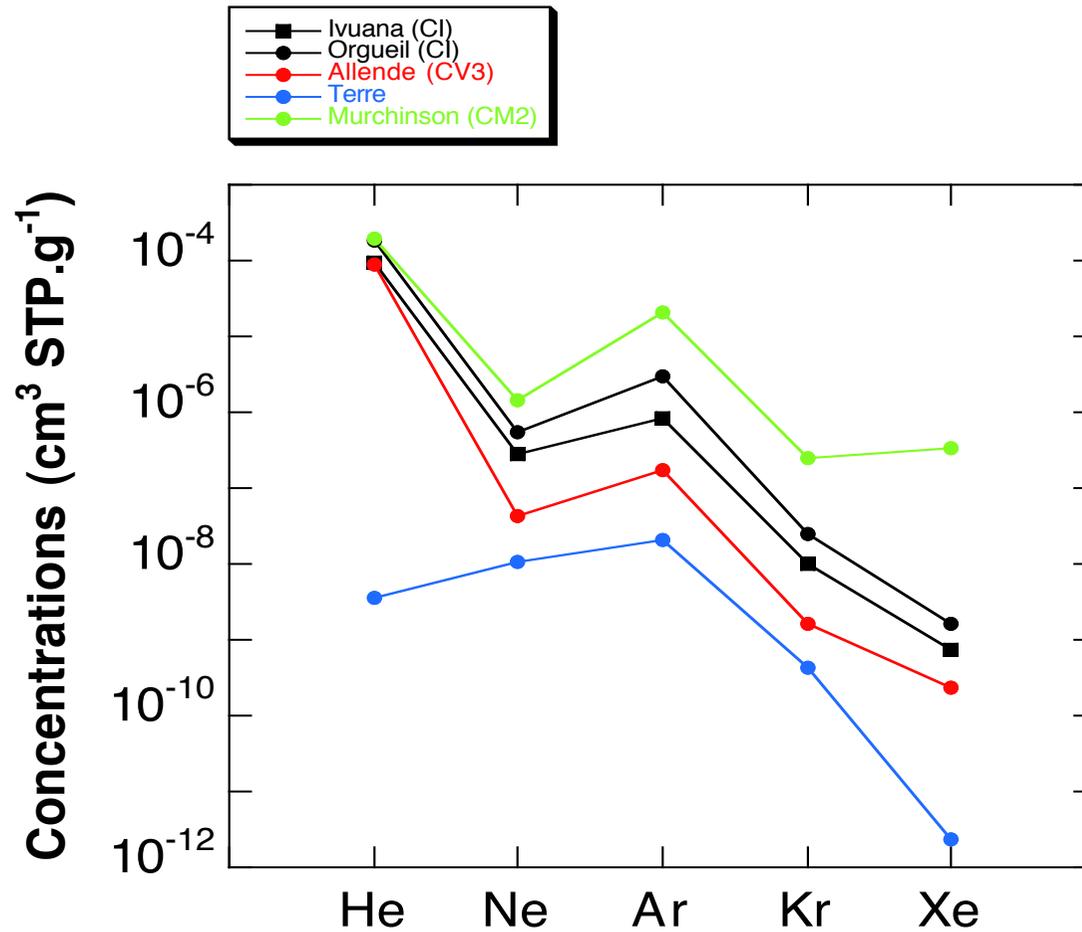
Par exemple à la masse 26 : Masse $^{12}\text{C}^{14}\text{N}$ = 26,00307
 Masse $^{13}\text{C}_2$ = 26,00671
 Masse $^{10}\text{B}^{16}\text{O}$ = 26,00785

$\updownarrow M/\Delta M=7142$
 $\updownarrow M/\Delta M=5439$

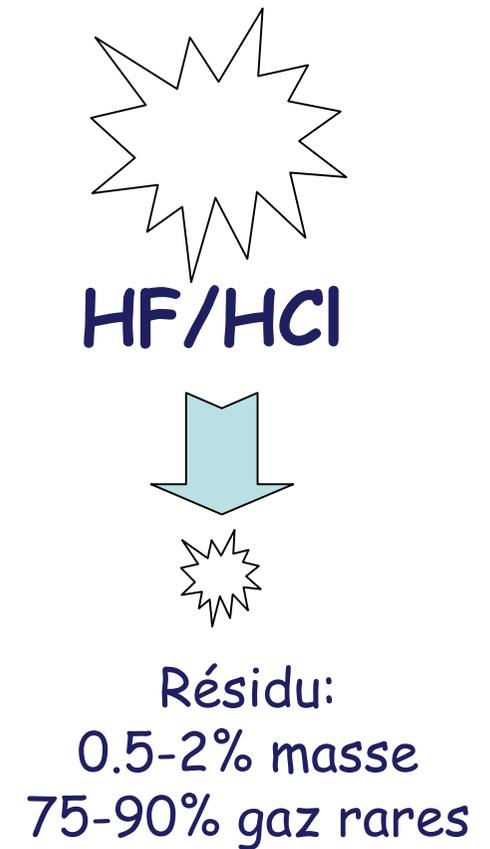
Les grains présolaires des météorites
(des grains circumstellaires)

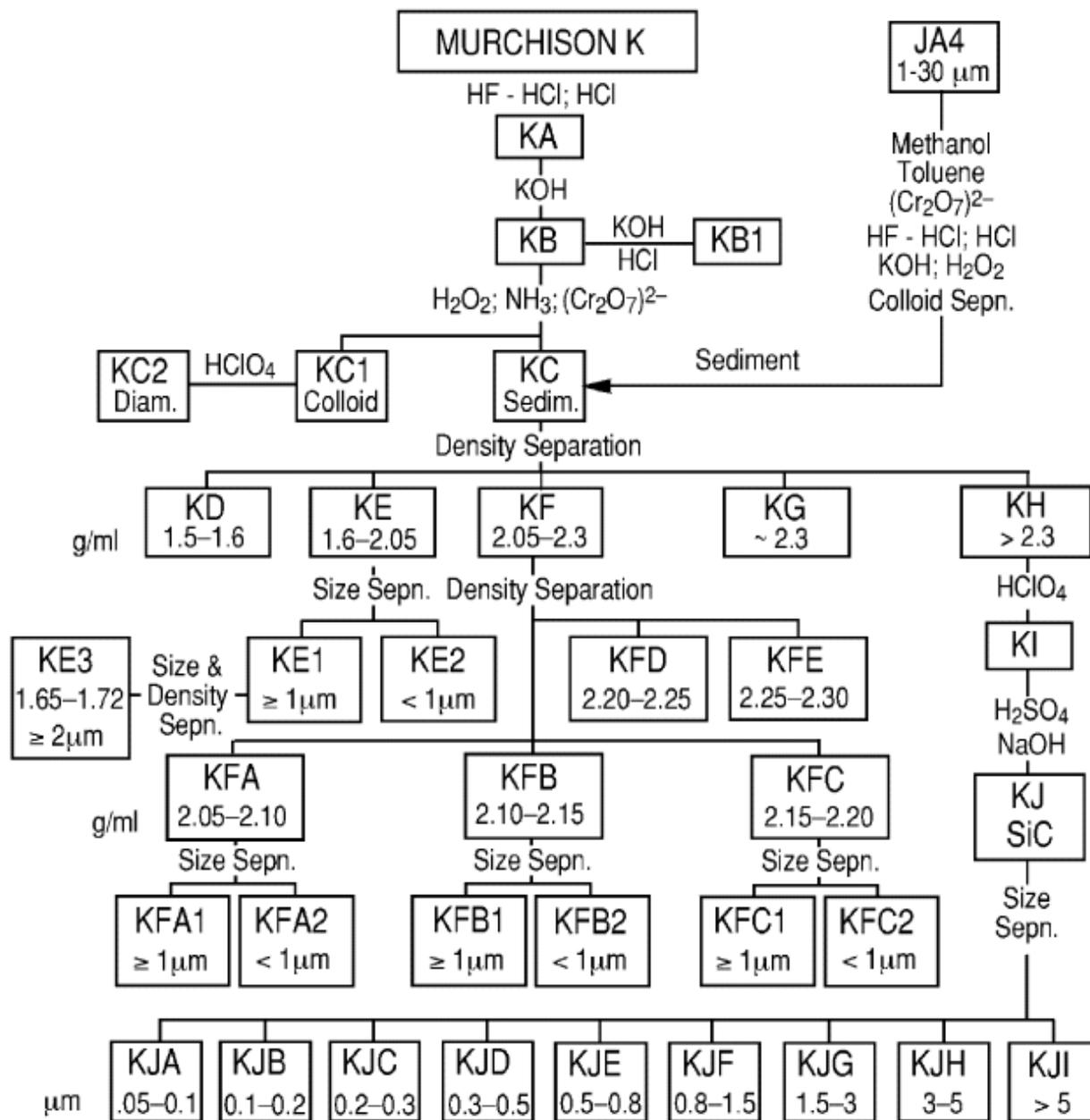


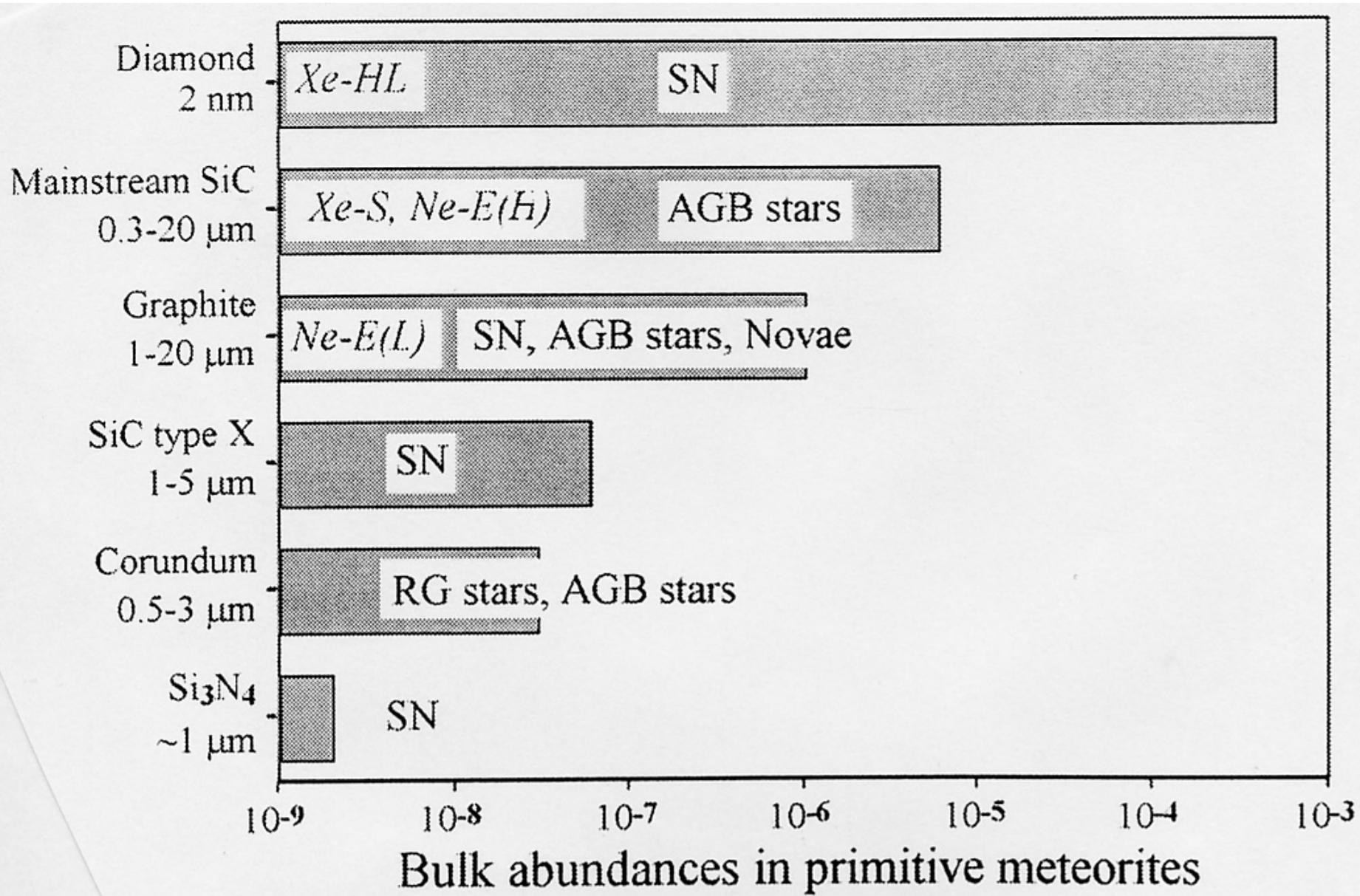
Les premiers grains présolaires ont été identifiés en essayant de trouver les porteurs des gaz rares dans les météorites



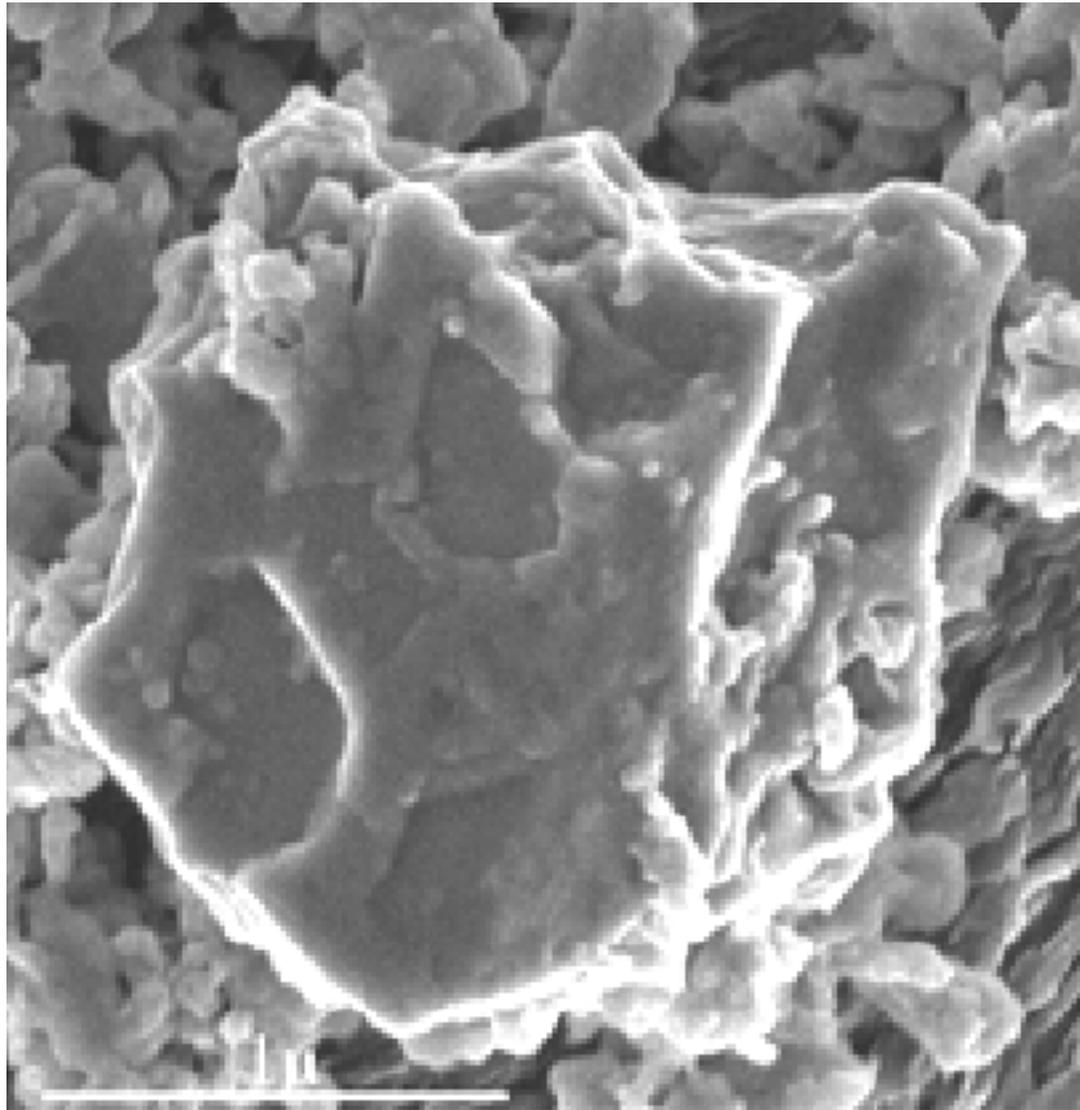
Lewis et al. (1975)





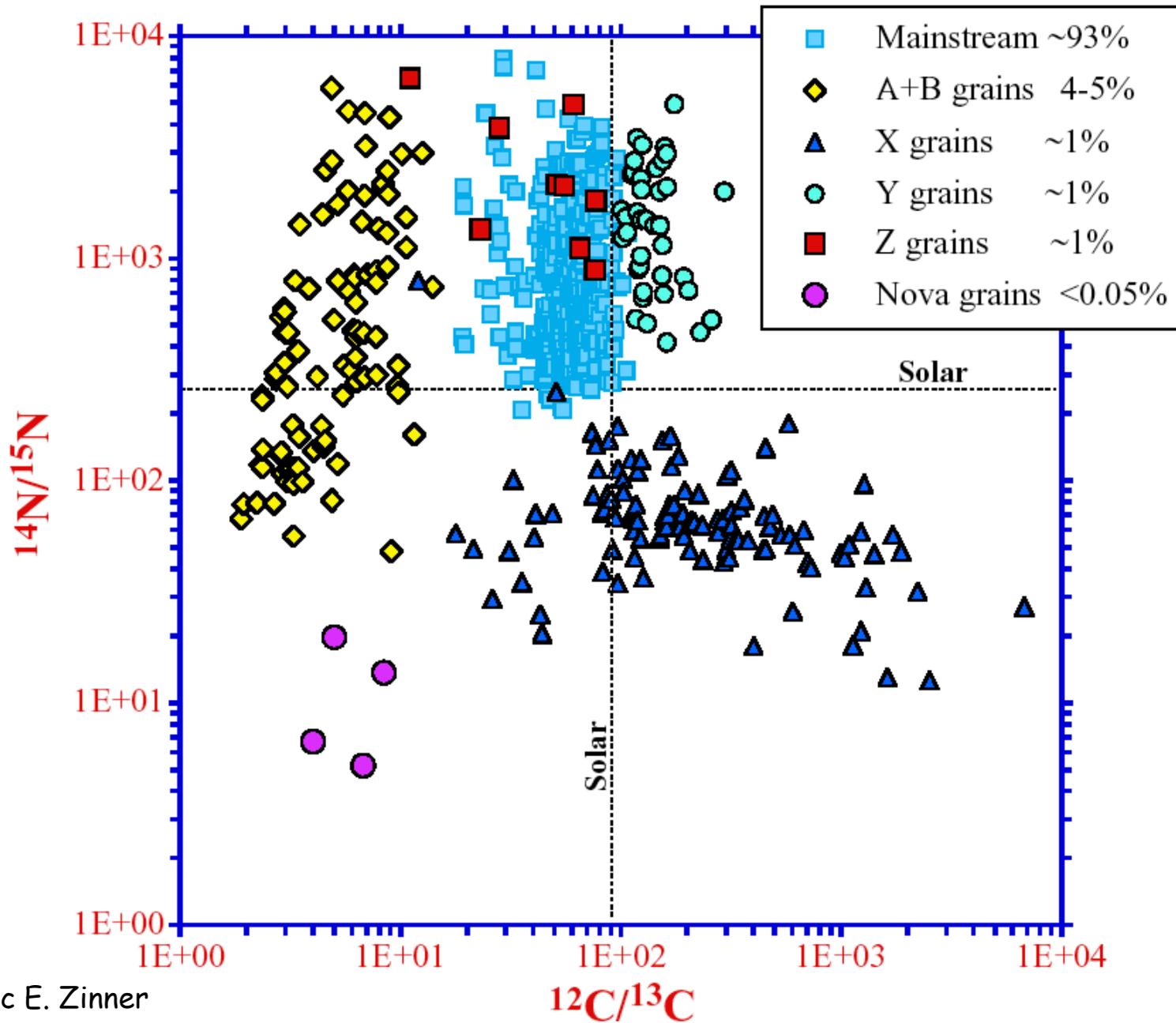


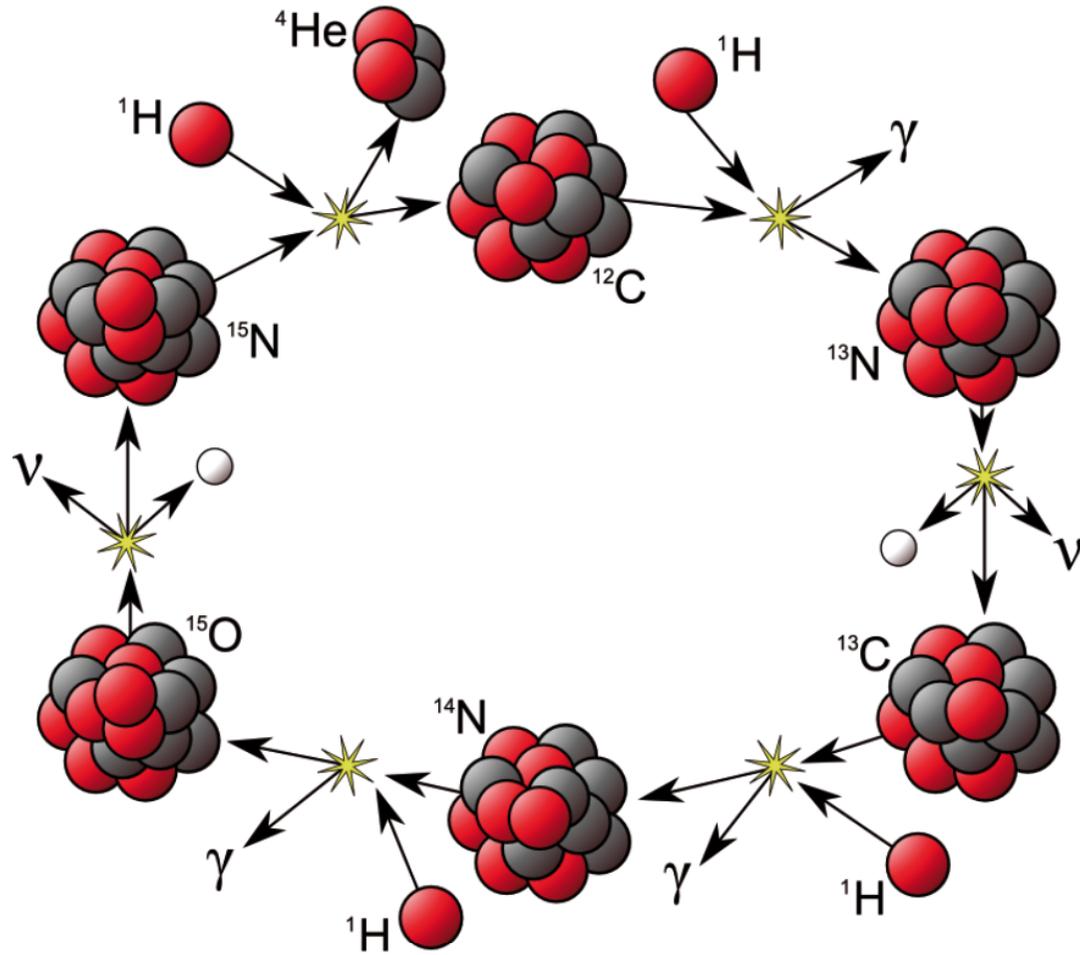
SiC présolaire



Bernatovicz et al. (2000)

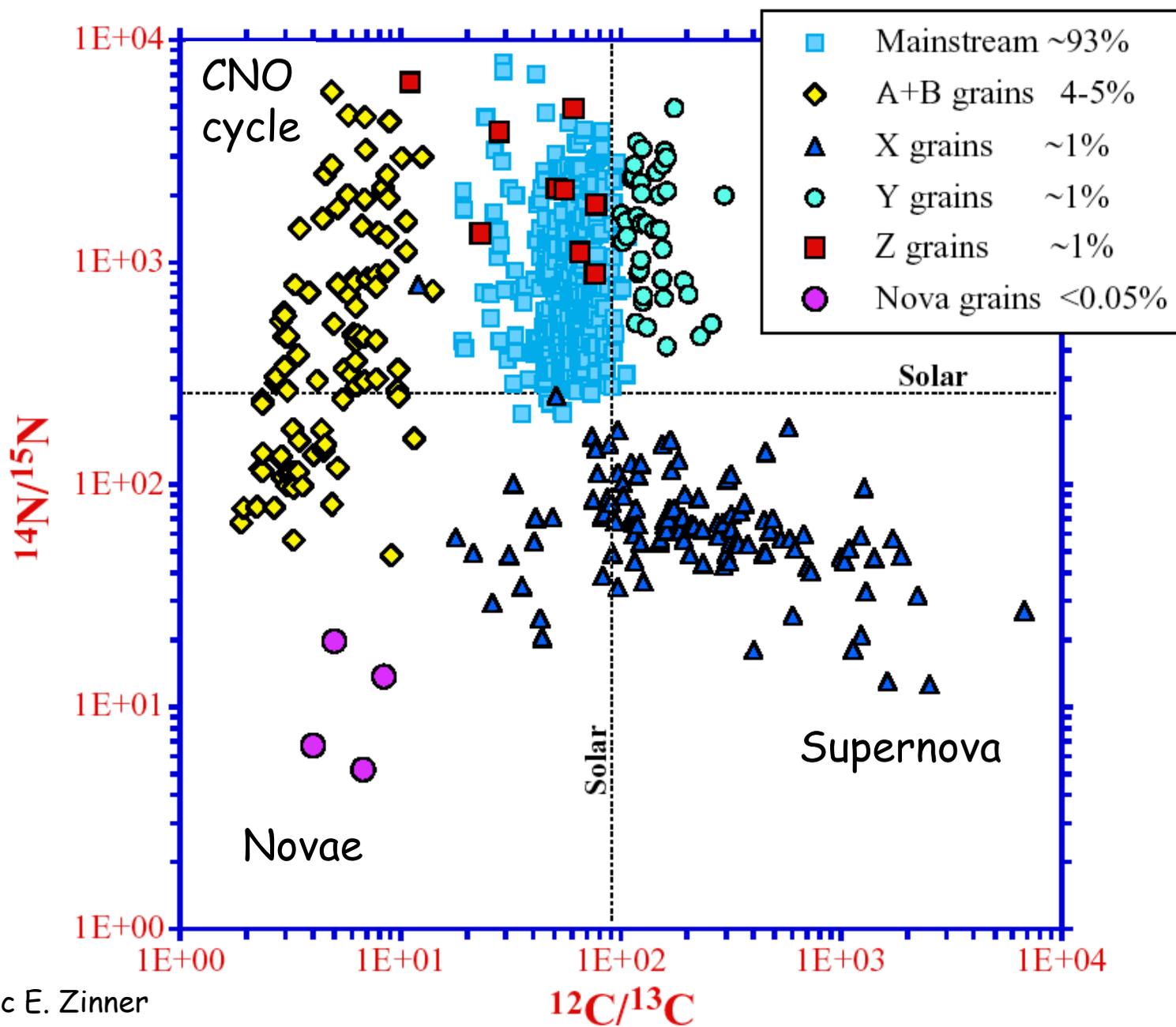
Presolar SiC grains

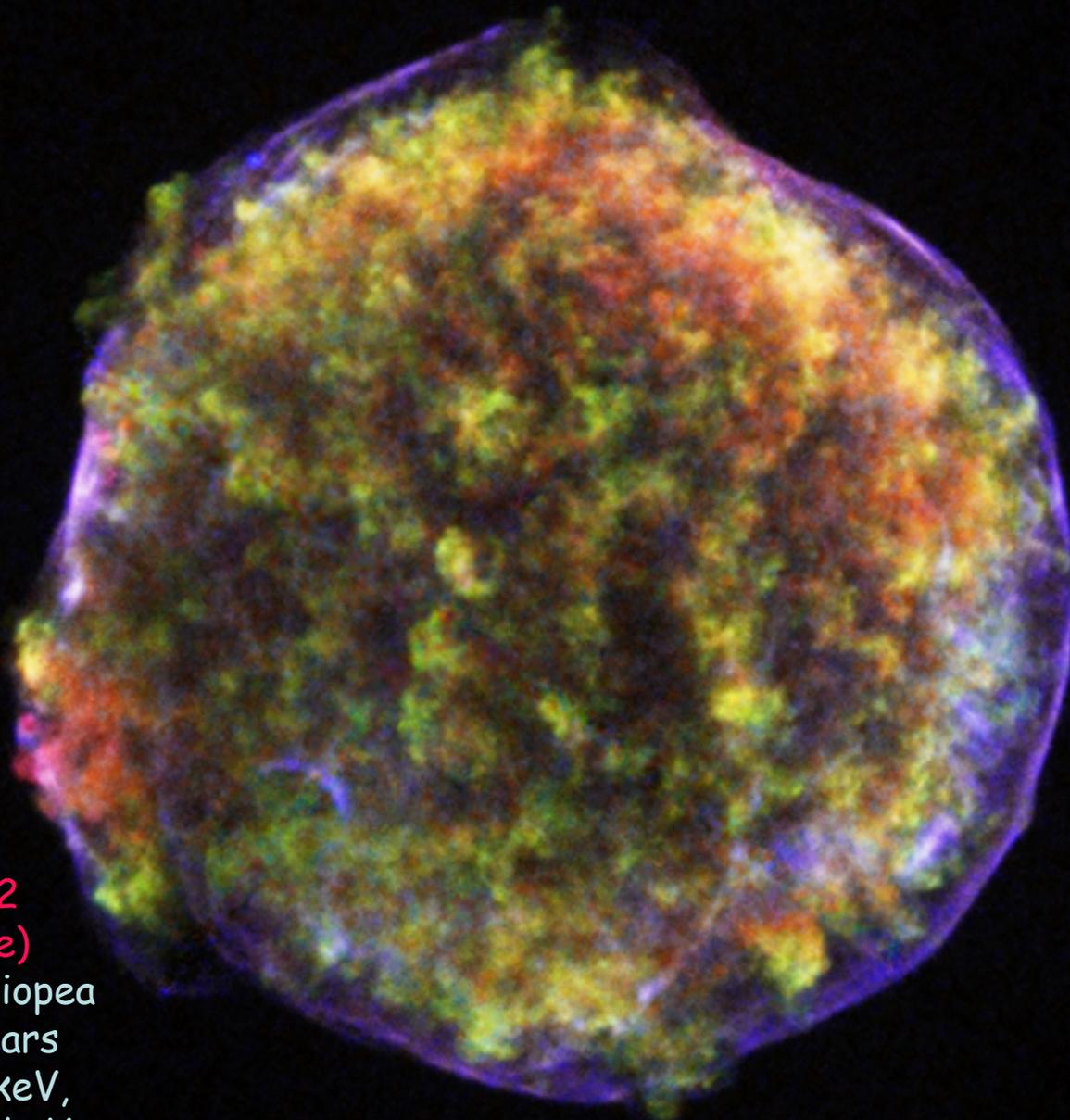




	Proton	γ	Gamma Ray
	Neutron	ν	Neutrino
	Positron		

Presolar SiC grains





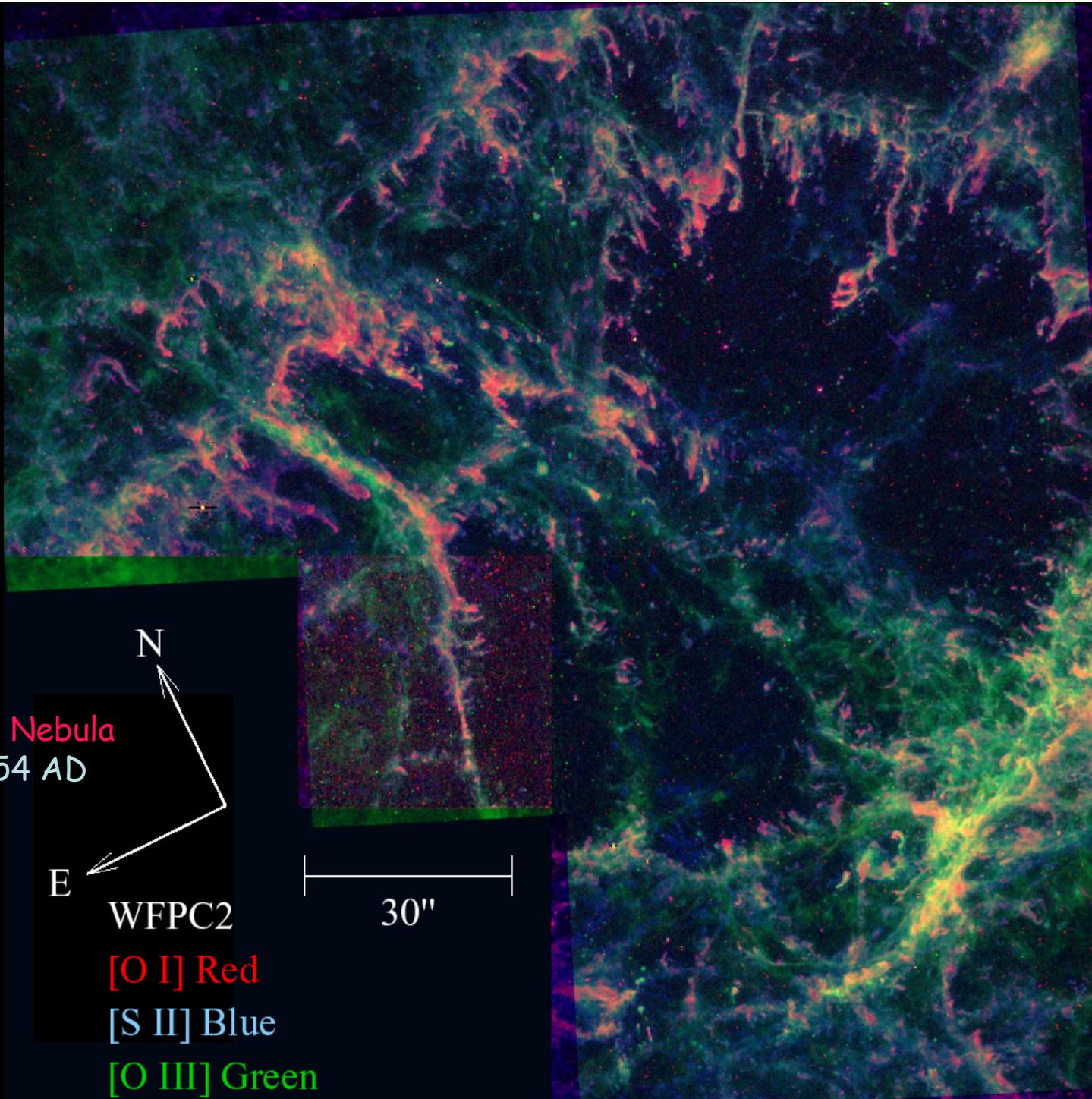
Tycho SN 1572
(Chandra image)

Constellation Cassiopea

D=7500 light years

(Red: 0.95-1.26 keV,
Green: 1.63-2.26 keV,

Blue: 4.1-6.1 keV)



Crab Nebula
1054 AD



WFPC2

[O I] Red

[S II] Blue

[O III] Green





Pillar and Jets HH 901/902
Hubble Space Telescope • WFC3/UVIS

NASA, ESA, and M. Livio and the Hubble 20th Anniversary Team (STScI)

STScI-PRC10-13a

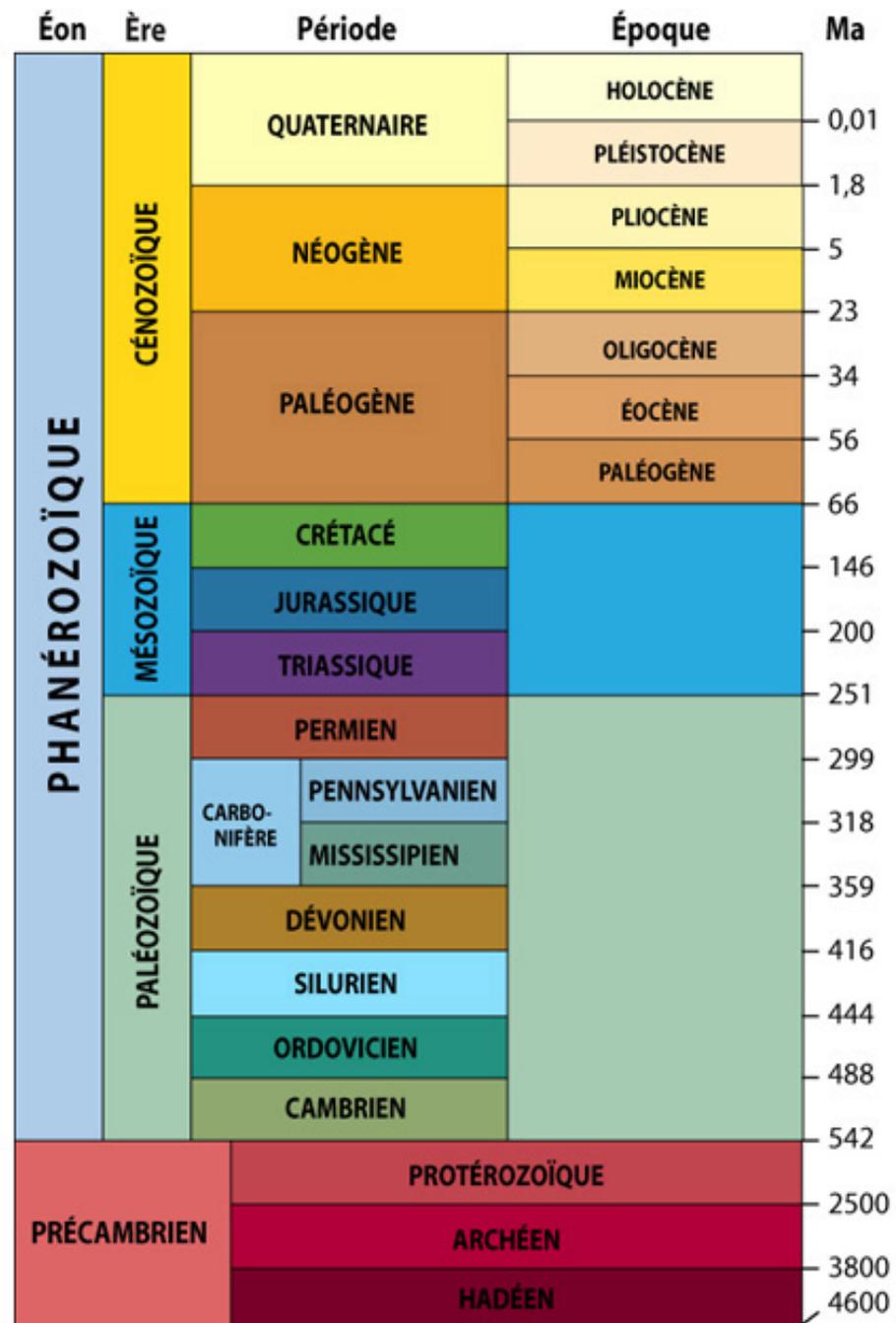
Nébuleuse Carina (7500 AL)

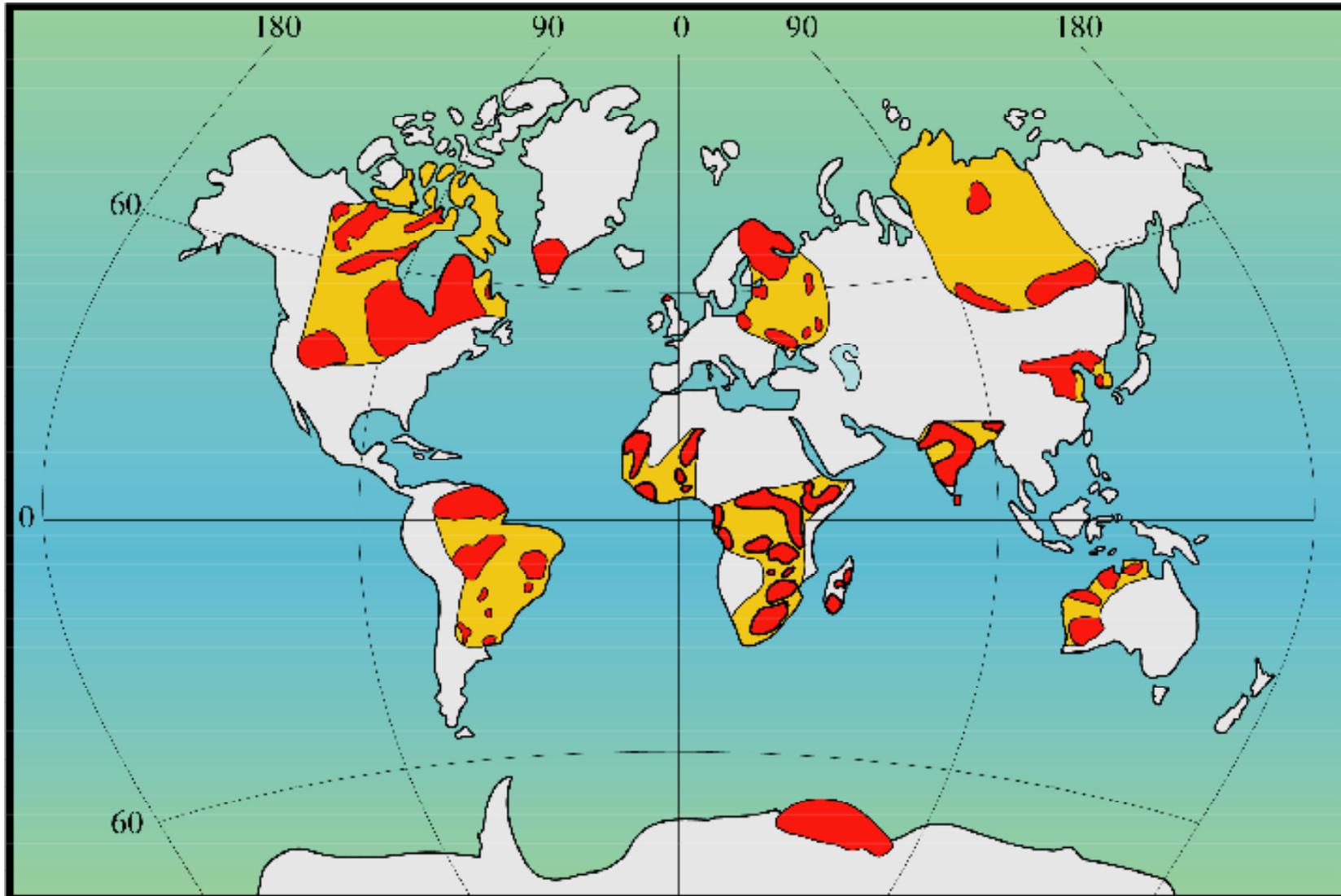
Age et origine de la croûte continentale ?



Isua (Groenland, 3,8 Ga): tout est “presque” comme aujourd’hui

4 milliards
d'années

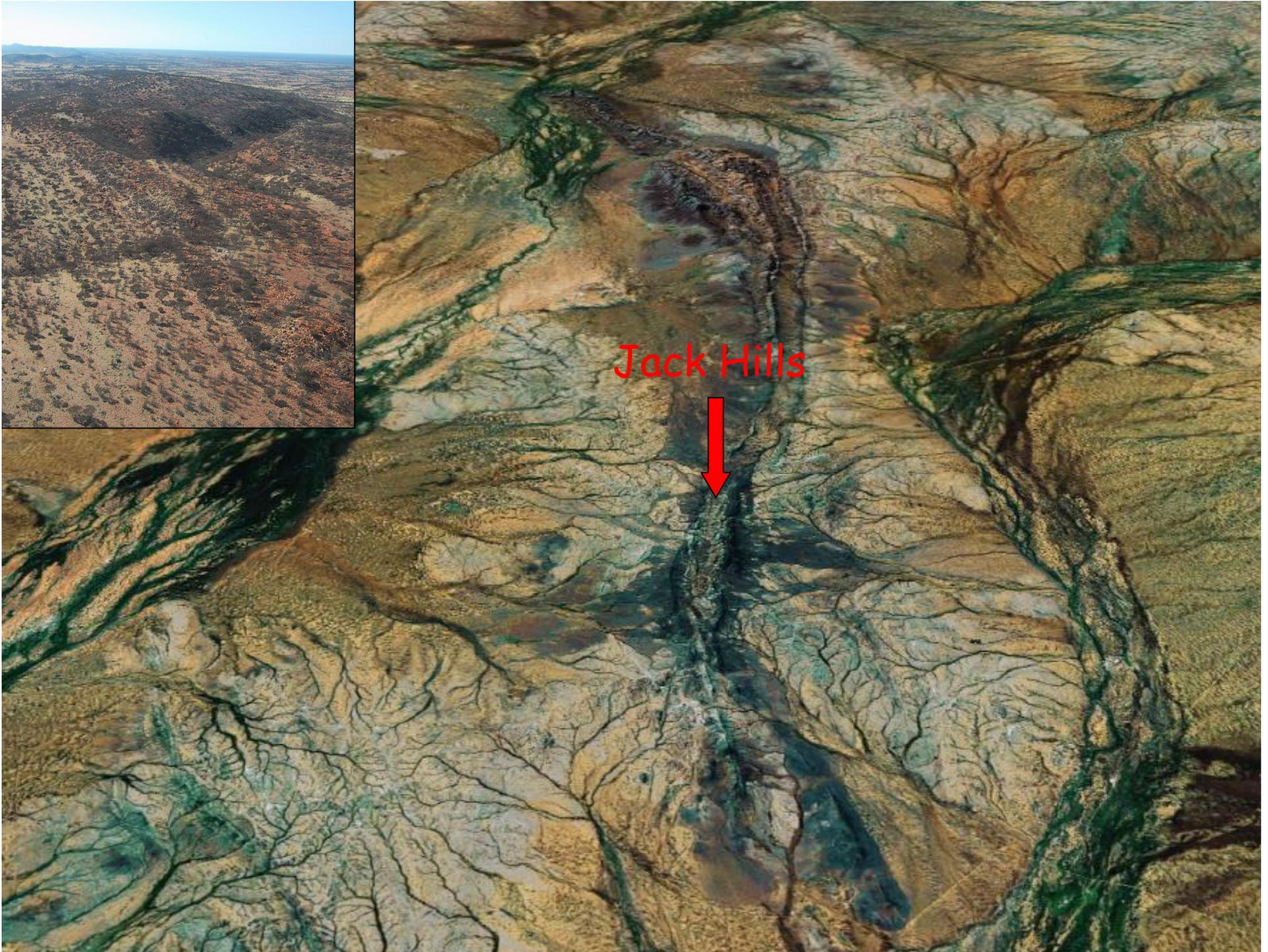




Rouge = archéen (plus vieux que 2500 Ma)
Jaune = protérozoïque (entre 2500 Ma et 540 Ma)

Les minéraux les plus anciens (hadéens)

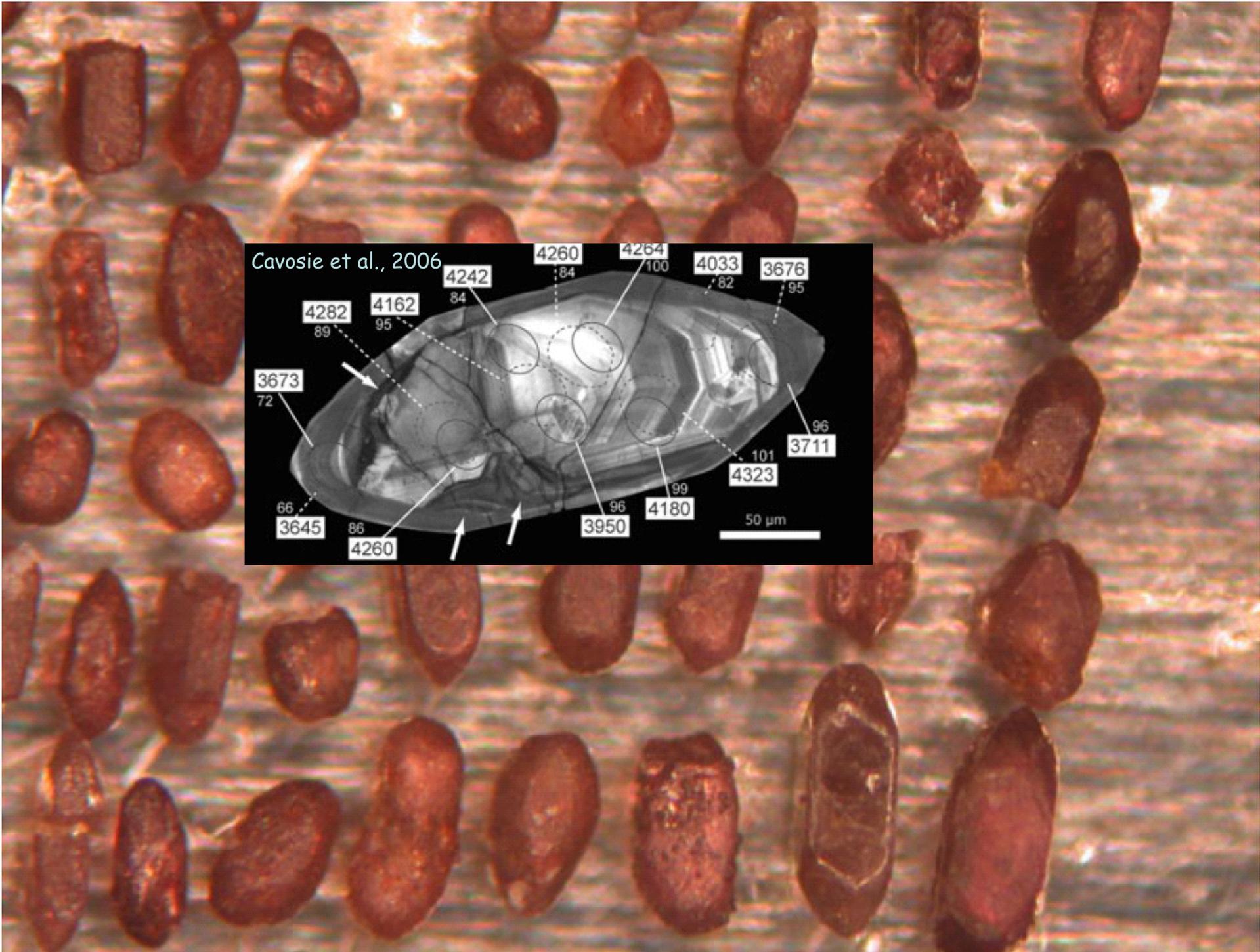




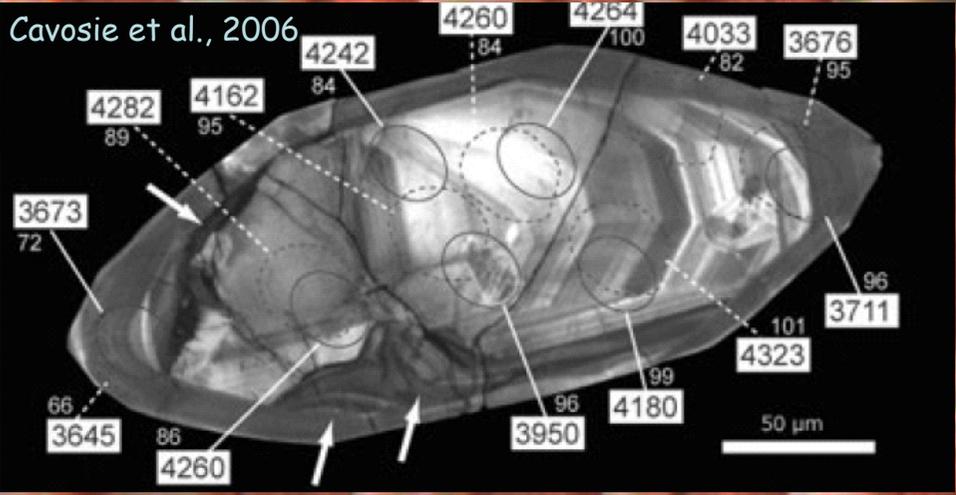
Jack Hills

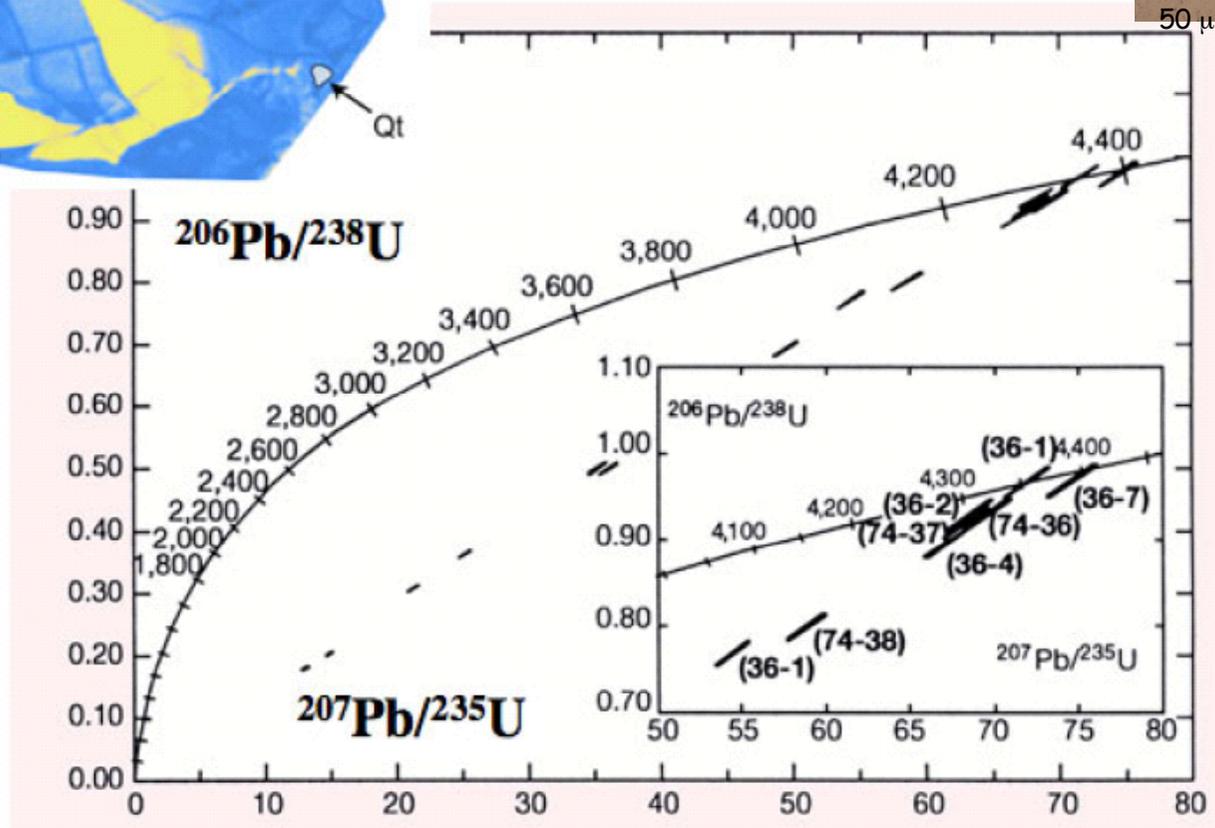
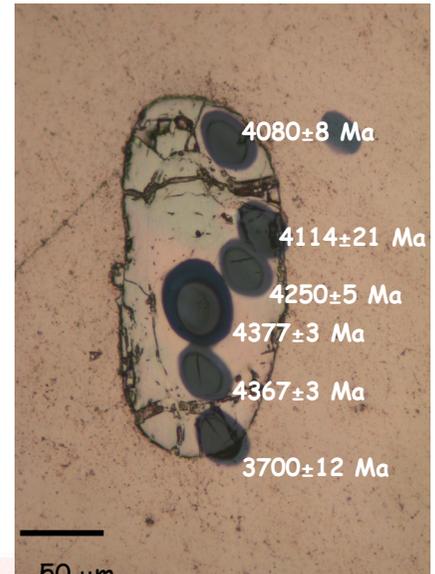
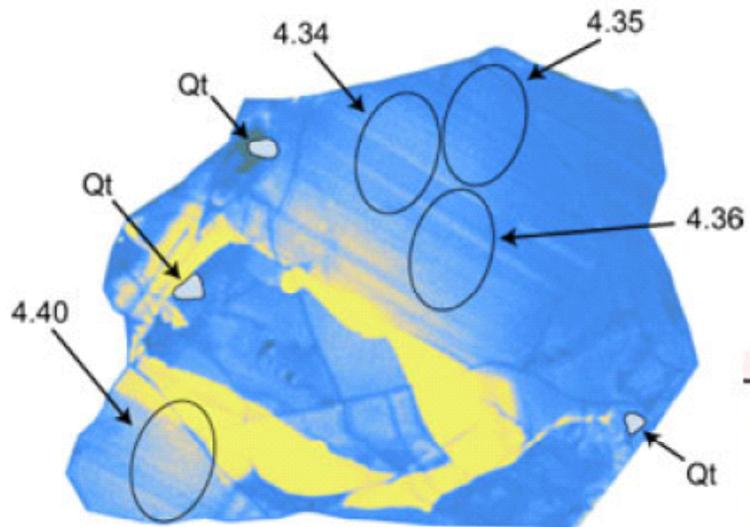






Cavosie et al., 2006





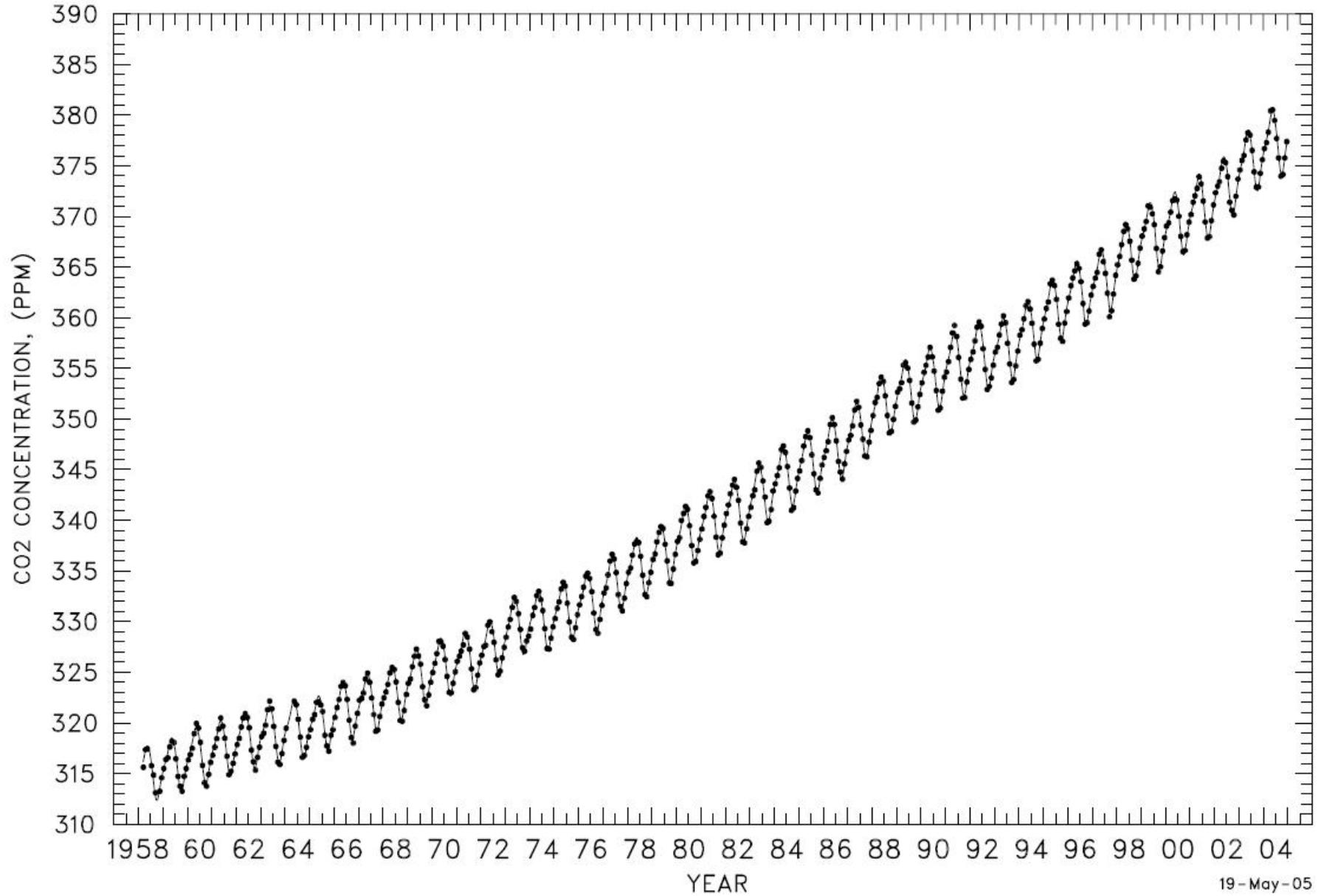
Wilde et al. 2001
Nature

Effet de l'augmentation anthropique du CO₂ atmosphérique sur l'acidification de l'océan et les organismes à squelette carbonaté



MAUNA LOA OBSERVATORY, HAWAII
MONTHLY AVERAGE CARBON DIOXIDE CONCENTRATION

MLO-145



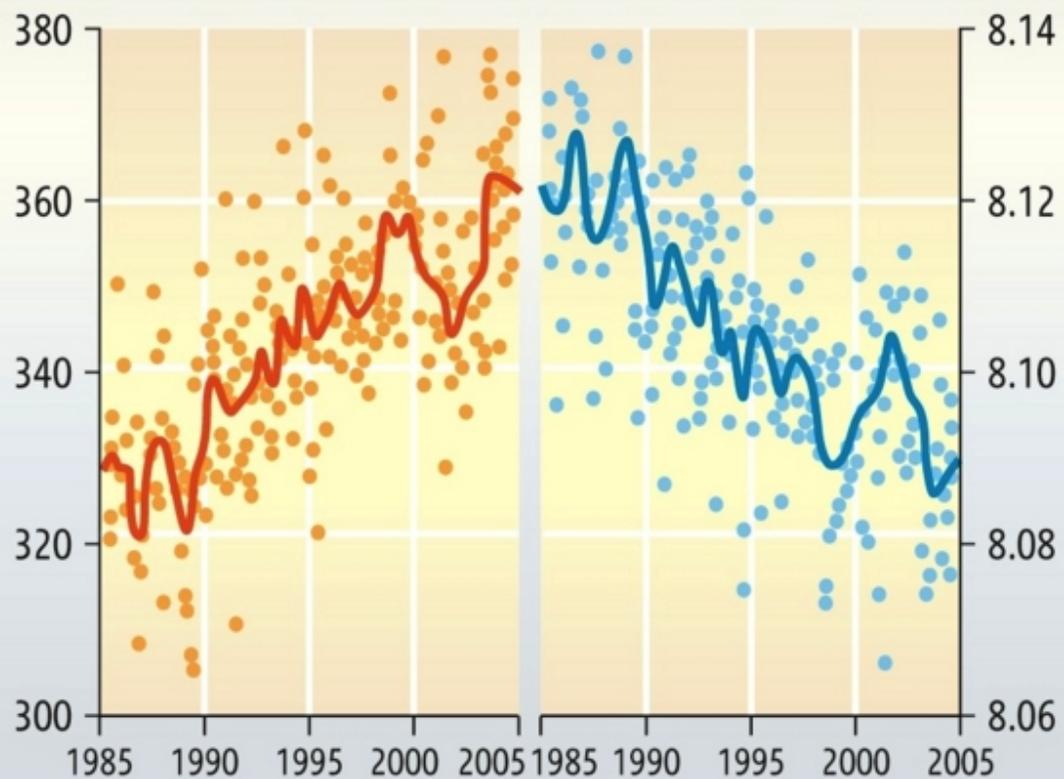
Global ocean acidification

Oceanic CO₂
concentration

atm

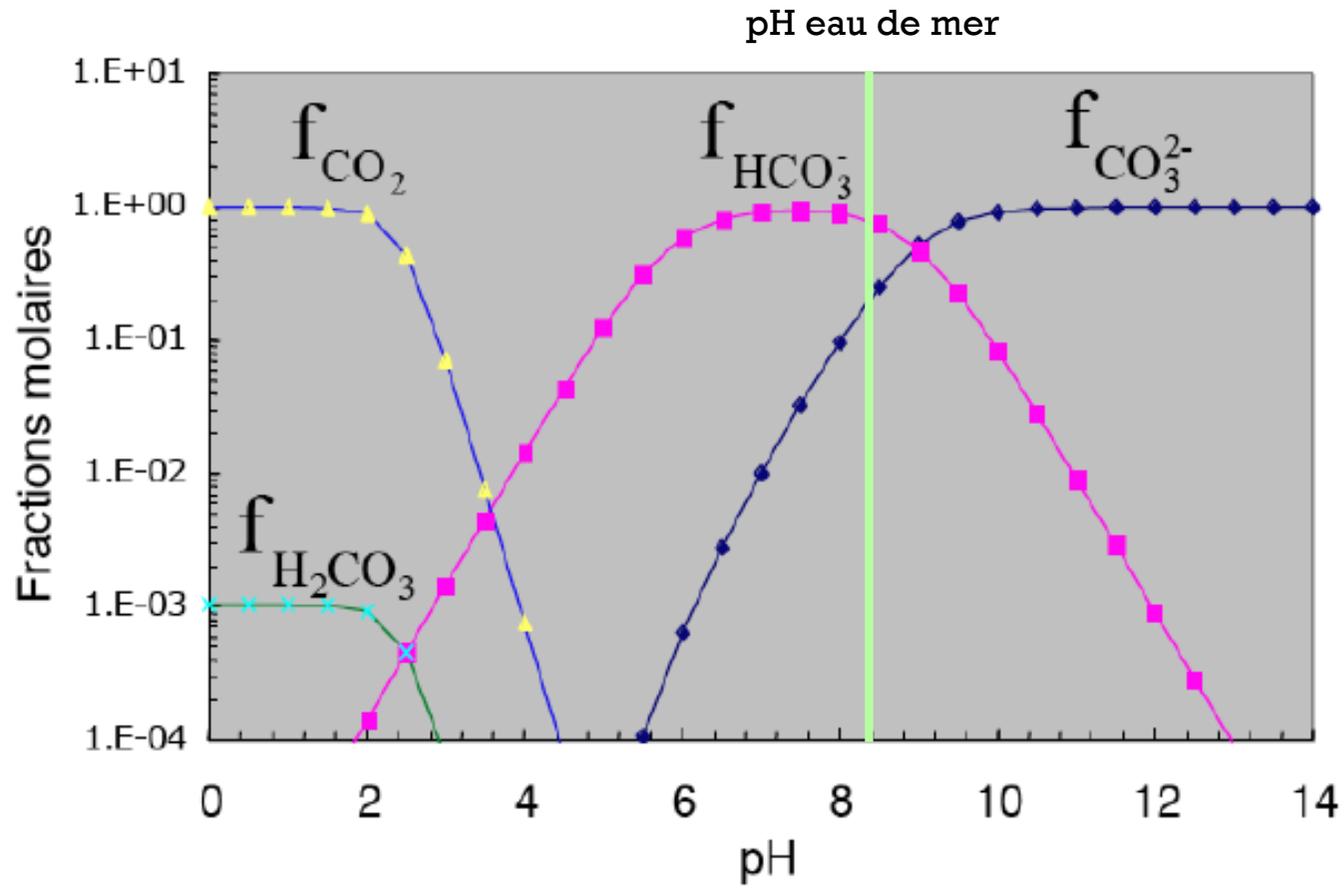
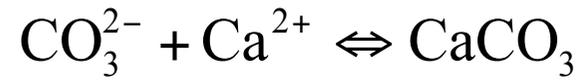
Ocean water
acidity

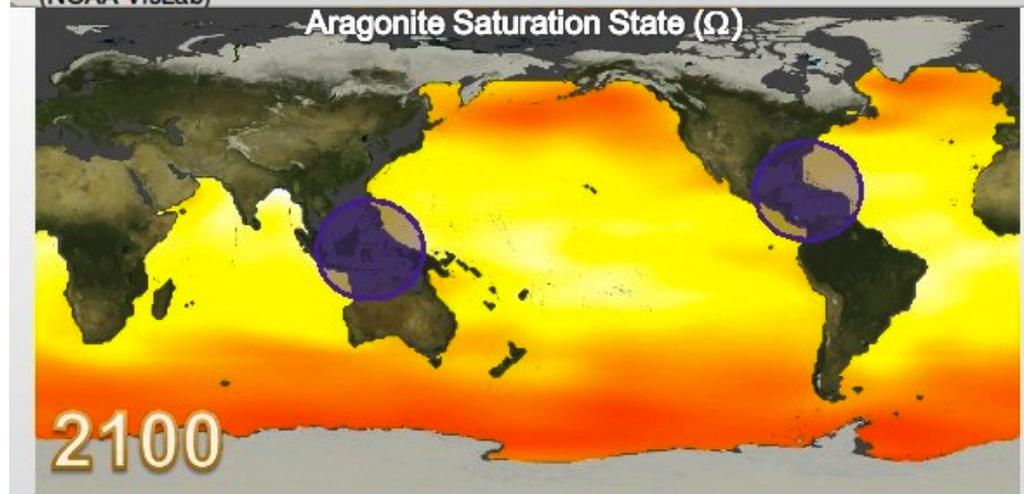
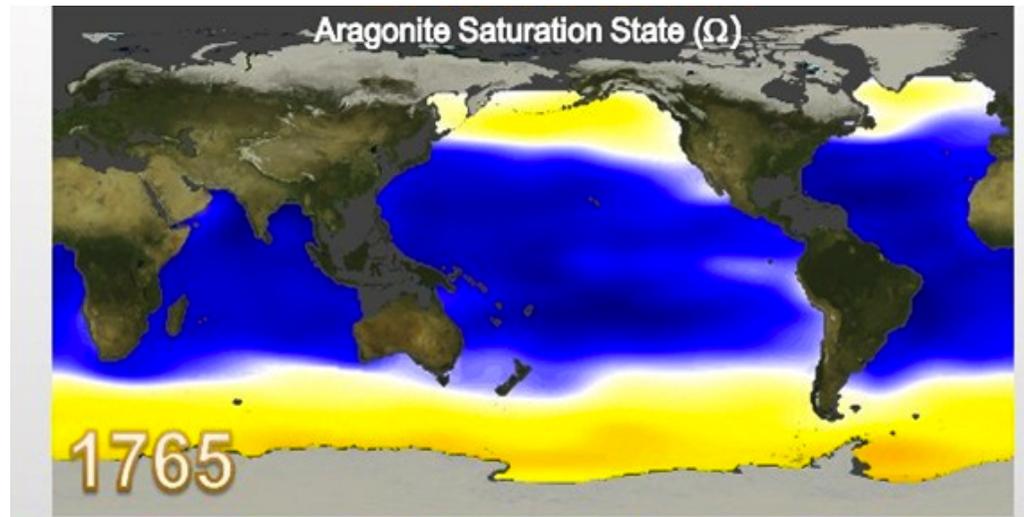
pH



Source: IPCC, 2007.

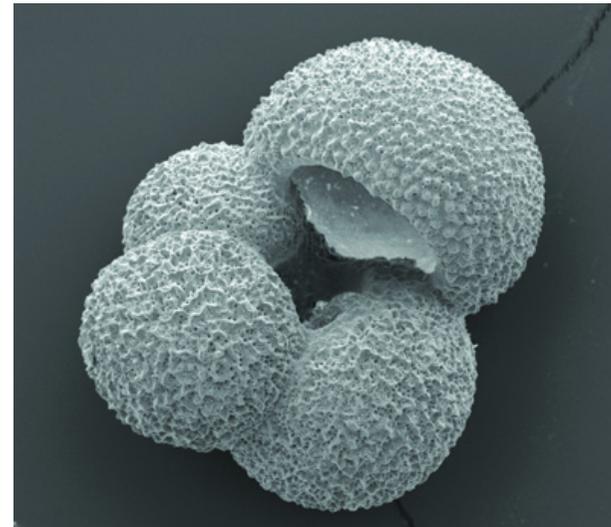
Effet du pH sur la précipitation des carbonates :



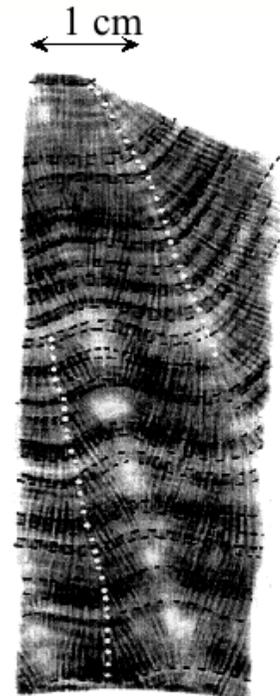


- Comment les organismes à squelette carbonaté réagissent ils à cette acidification ?
- Comment le pH des océans a t'il varié au cours de l'histoire géologique ?

⇒ Étude de foraminifères et de coraux fossiles et aussi cultivés en laboratoire sous différents pHs

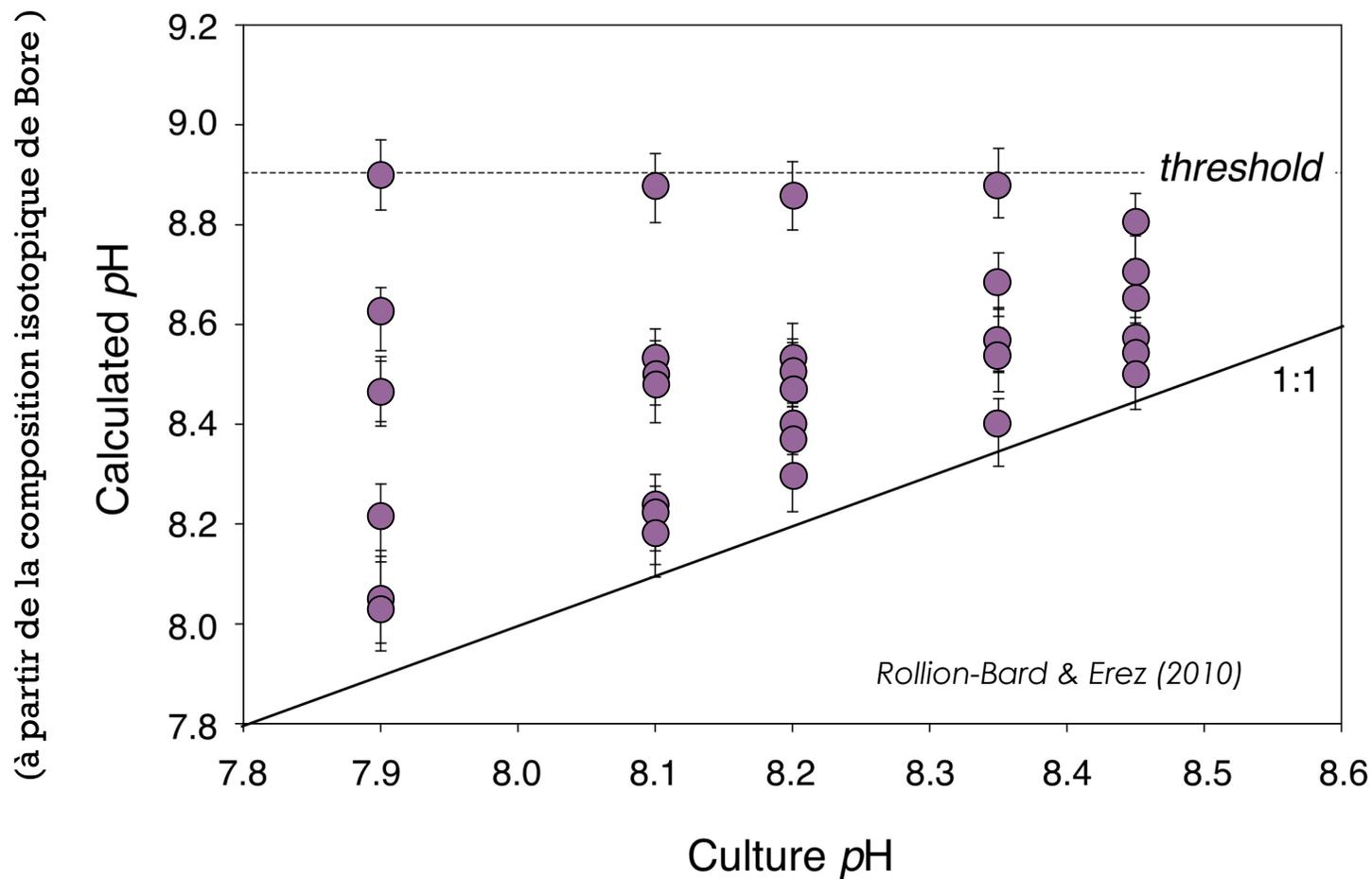


La mesure avec la sonde ionique des compositions isotopiques du Bore ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$) permet de déterminer à l'échelle micrométrique le pH



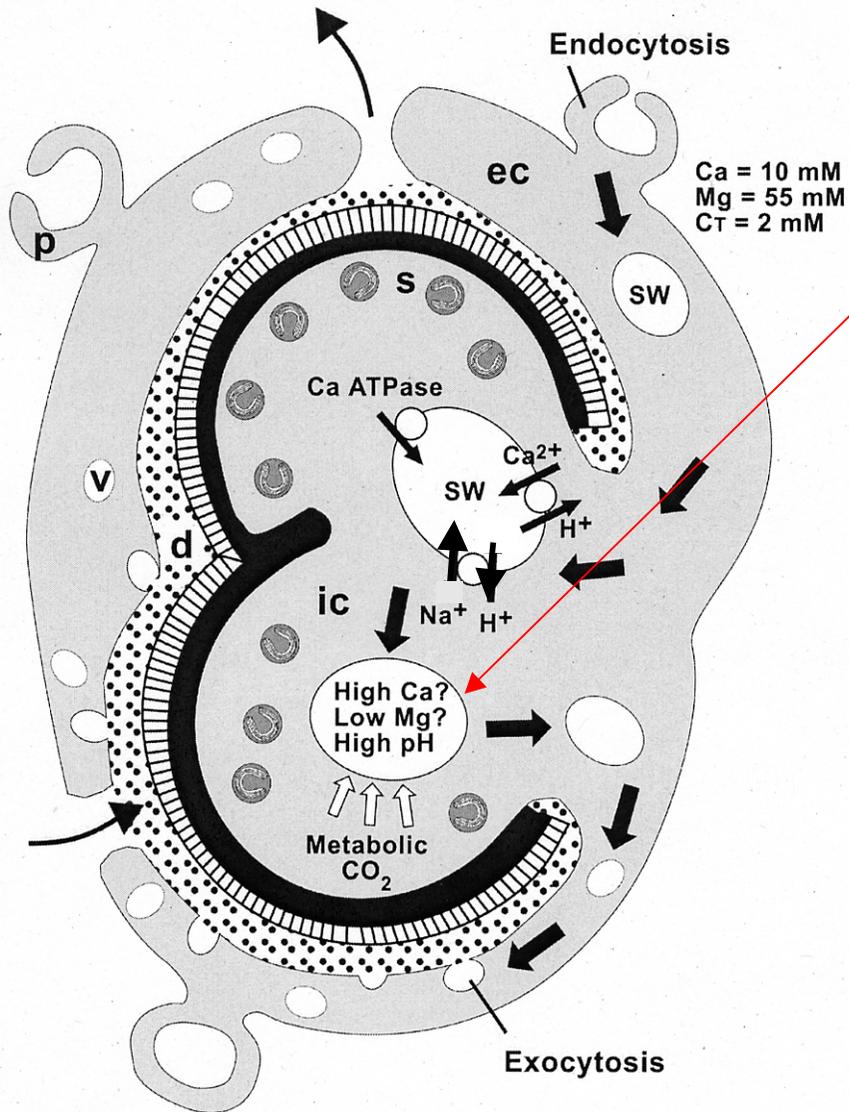
(La composition isotopique de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) permet de déterminer à l'échelle micrométrique la température)

5 pH différents
(7,90 - 8,10 - 8,20 - 8,35 - 8,45)



- Augmentation du pH avant précipitation
- Mais demande beaucoup d'énergie
=> moins de calcification

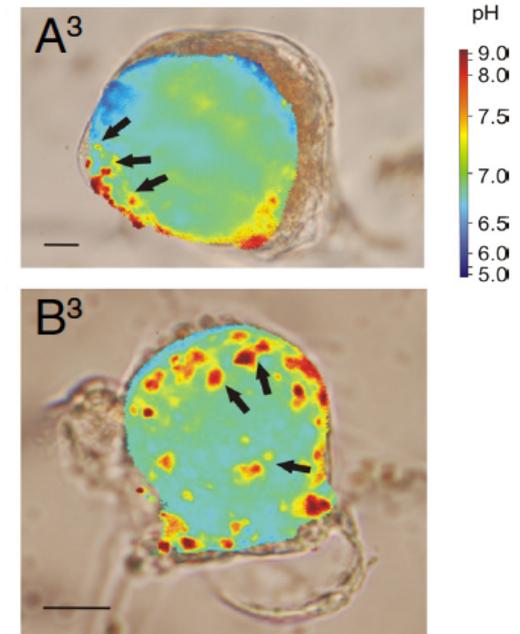
Modèle de biominéralisation (Erez, 2003)



Modification de la chimie de l'eau de mer



pH jusqu'à to 9 - 9,2
(Grinstein et al., 2004)
pH dans les vacuoles 8,2 à 8,7
(Bentov & Erez, 2003)



De Nooijer et al (2009)

L'origine géographique des émeraudes
(Gaston Giuliani, IRD-CRPG)

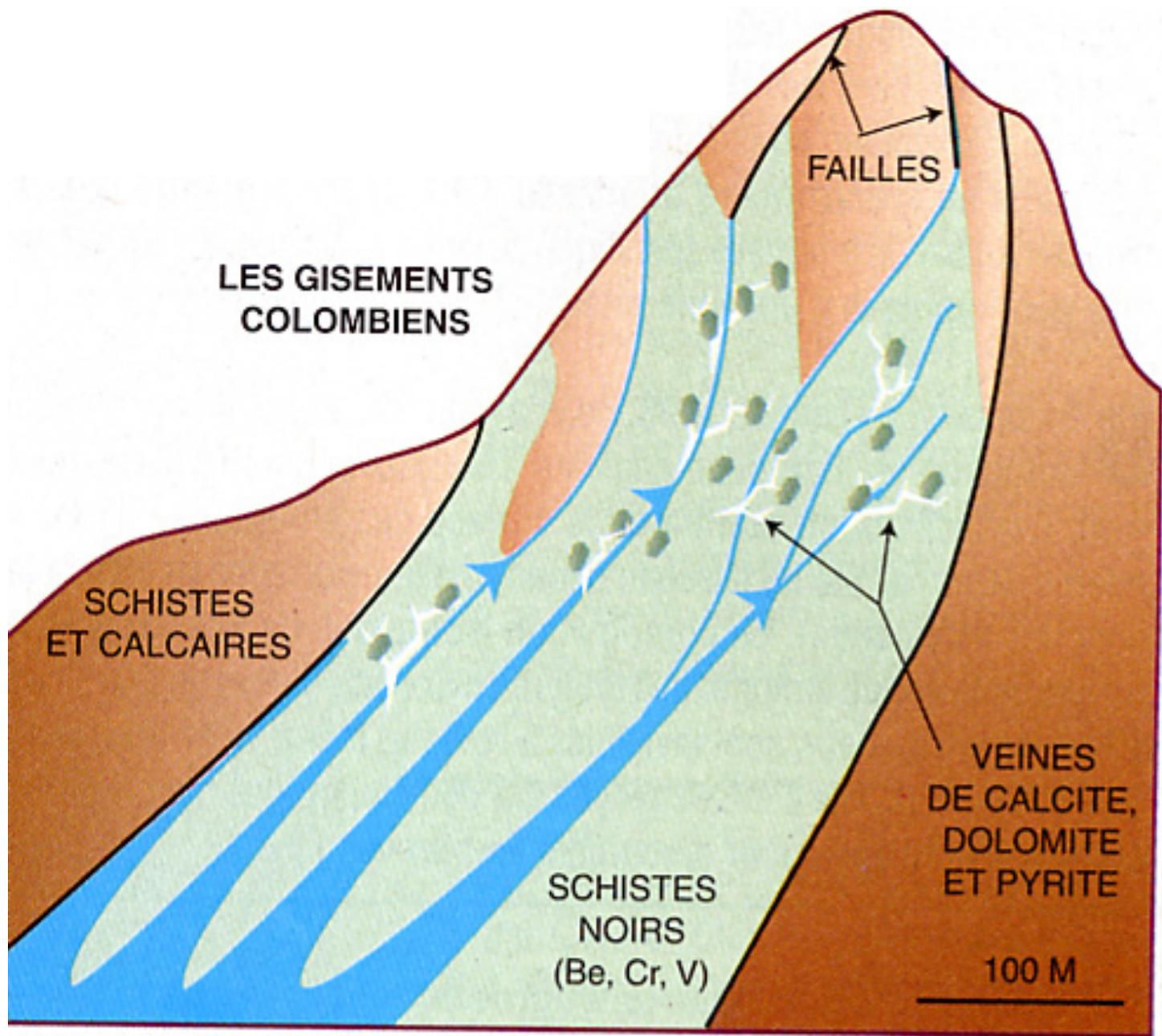


Émeraude : $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$

(+ Cr et V pour la couleur)

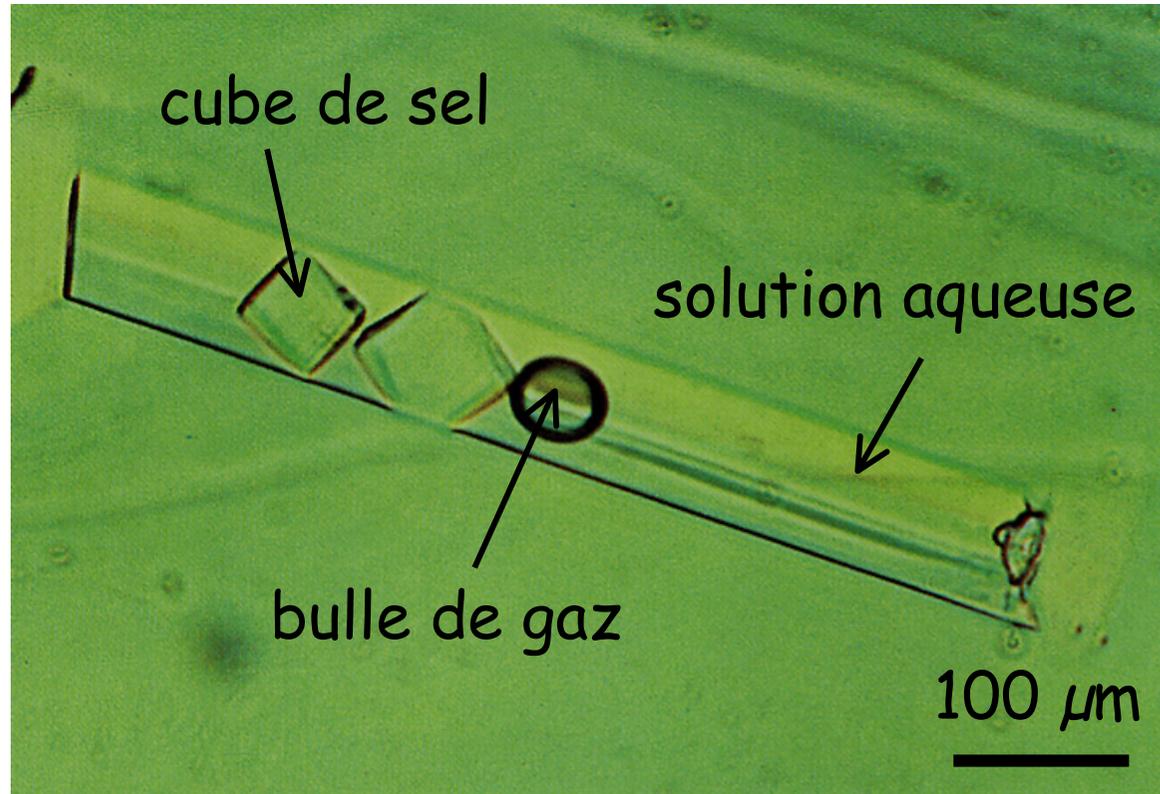
Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ varie de $\approx 25\%$ en fonction de:

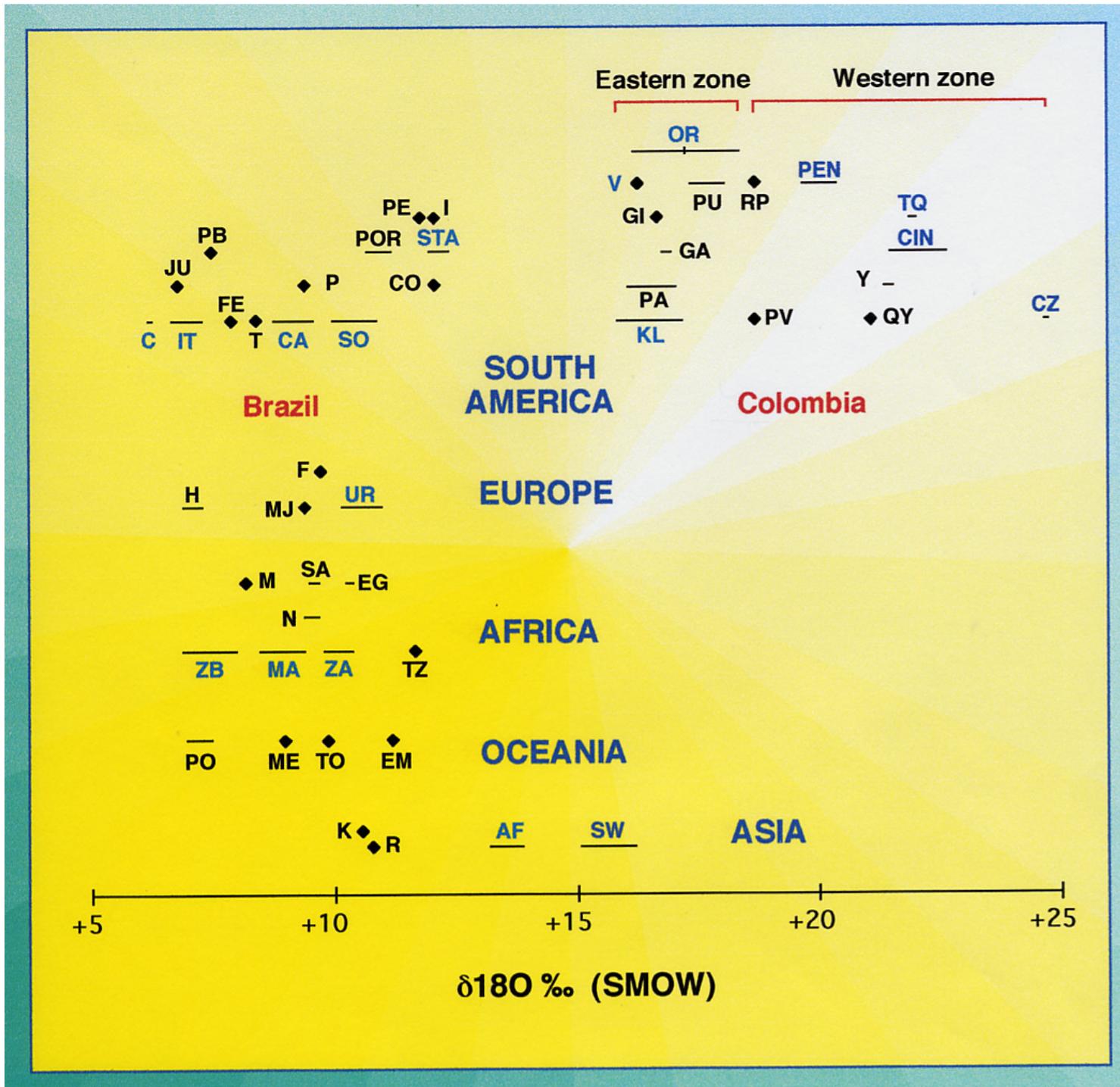
- source de l'O
- température de cristallisation
- réactions eau-roche





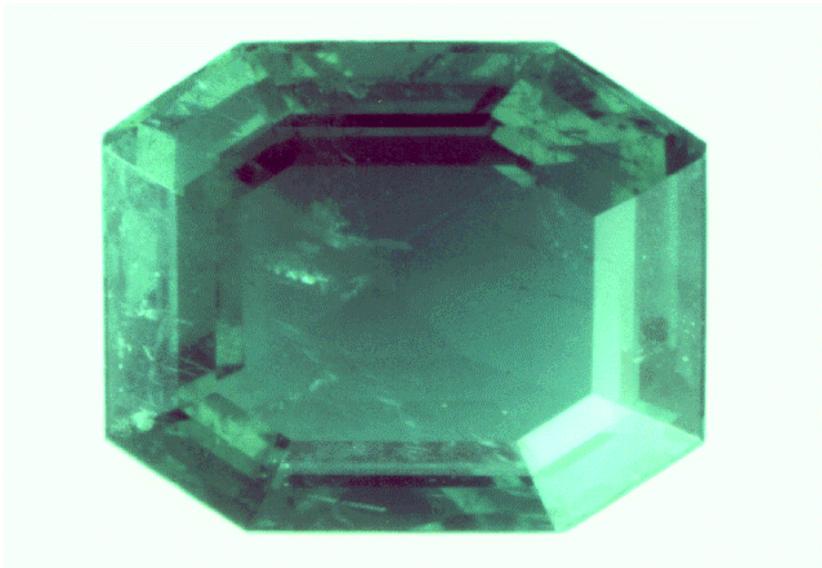
Les inclusions dans les émeraudes







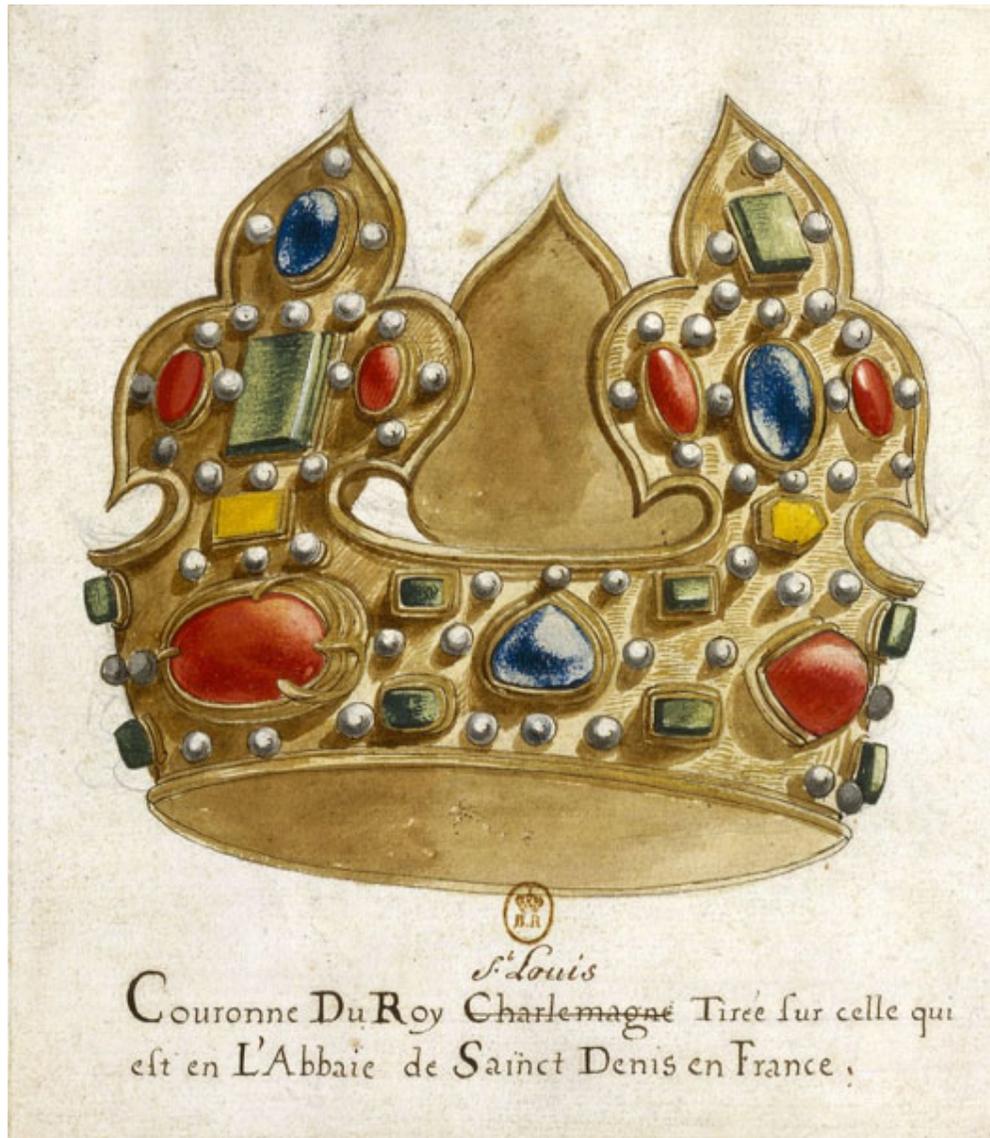
trésor
gallo-romain
de Vaize



Emeraude dite de "vieilles mines" provenant
du trésor du Nizam d'Hyderabad (Inde).
Echantillon OM1361 (13,61 carats,
dimensions: 20 x 15,6 x 5,65 mm; photo DH Piat)



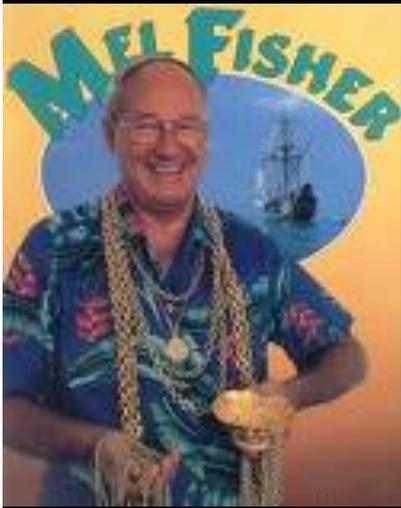
Boucle d'oreille romaine trouvée à Miribel (Ain, France)



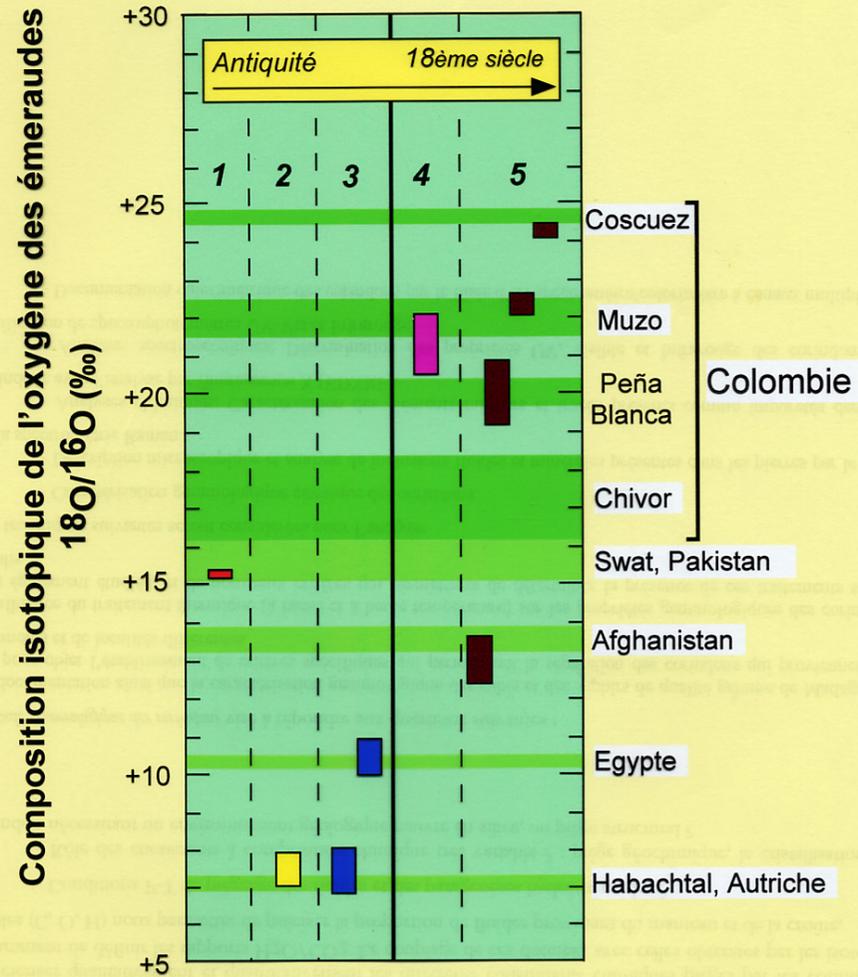
émeraude de la couronne de St Louis



L'émeraude de Saint-Louis, n°8.26a MNHN

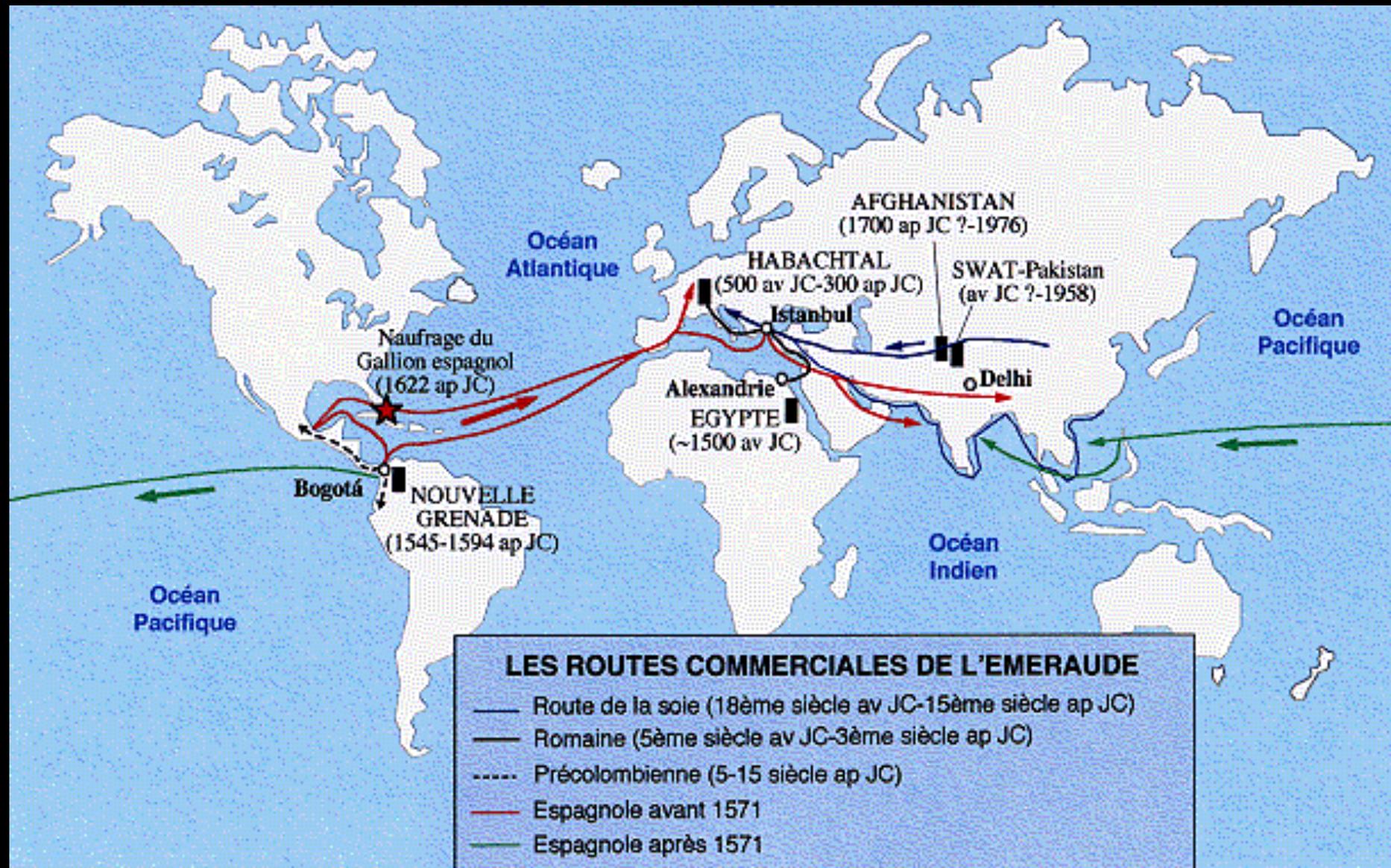


Site Web du musée Mel Fisher à Key West
<http://www.melfisher.org/>



- 1 ■ Boucle d'oreille Gallo-romaine (Méribel)
- 2 ■ Émeraude du lys frontal de la Sainte Couronne de France
- 3 ■ Émeraudes gemmes utilisées par l'Abbé Haüy
- 4 ■ Émeraude du Galion espagnol 'Nuestra Senora de Atocha'
- 5 ■ Émeraudes "Vieilles mines" (Trésor du Nizam d'Hyderabad)

Émeraudes historiques



Océan Atlantique

Océan Pacifique

Océan Indien

Océan Pacifique

Naufage du Gallion espagnol (1622 ap JC)

Bogotá

NOUVELLE GRENADE (1545-1594 ap JC)

Alexandrie
EGYPTE (~1500 av JC)

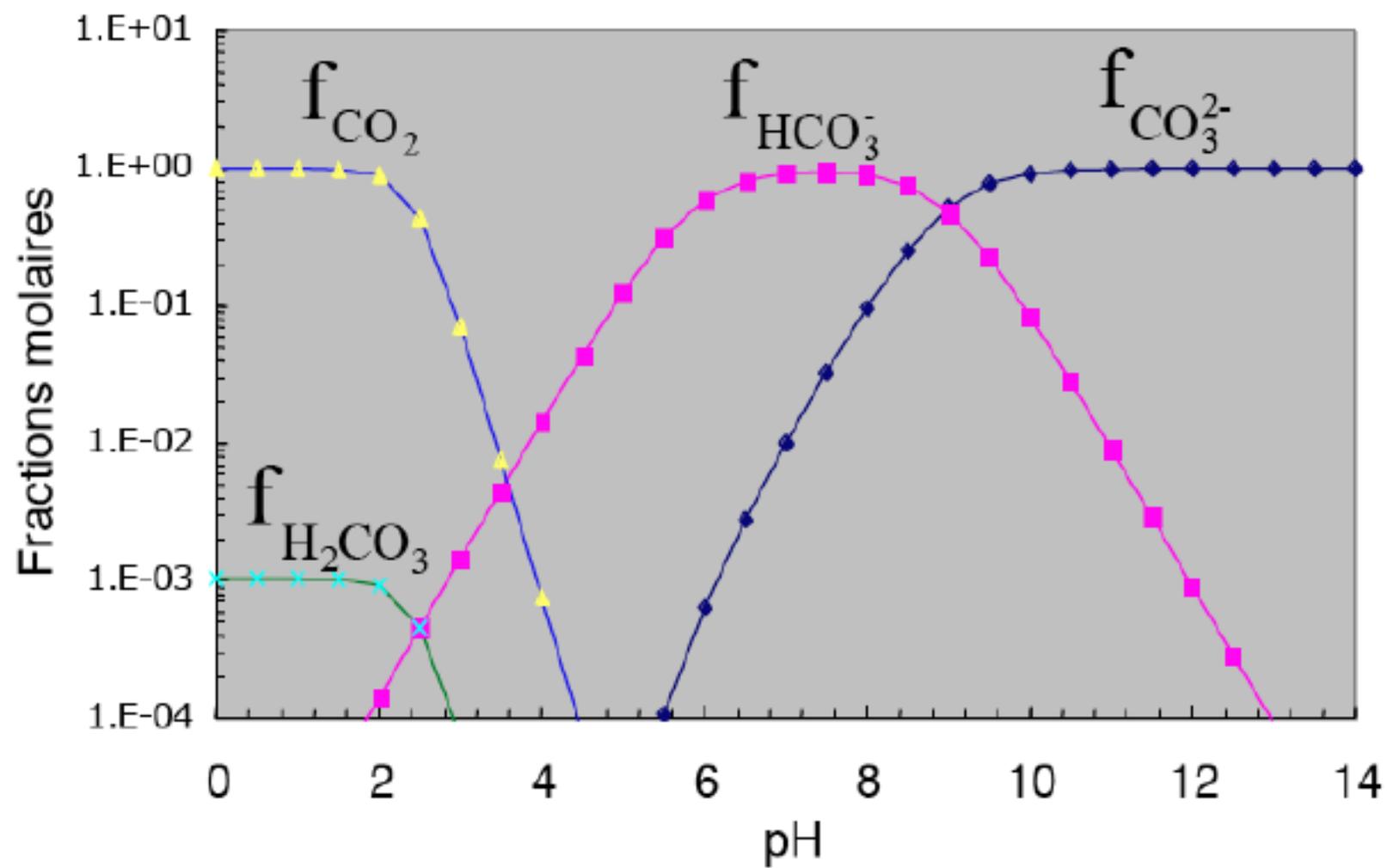
Istanbul

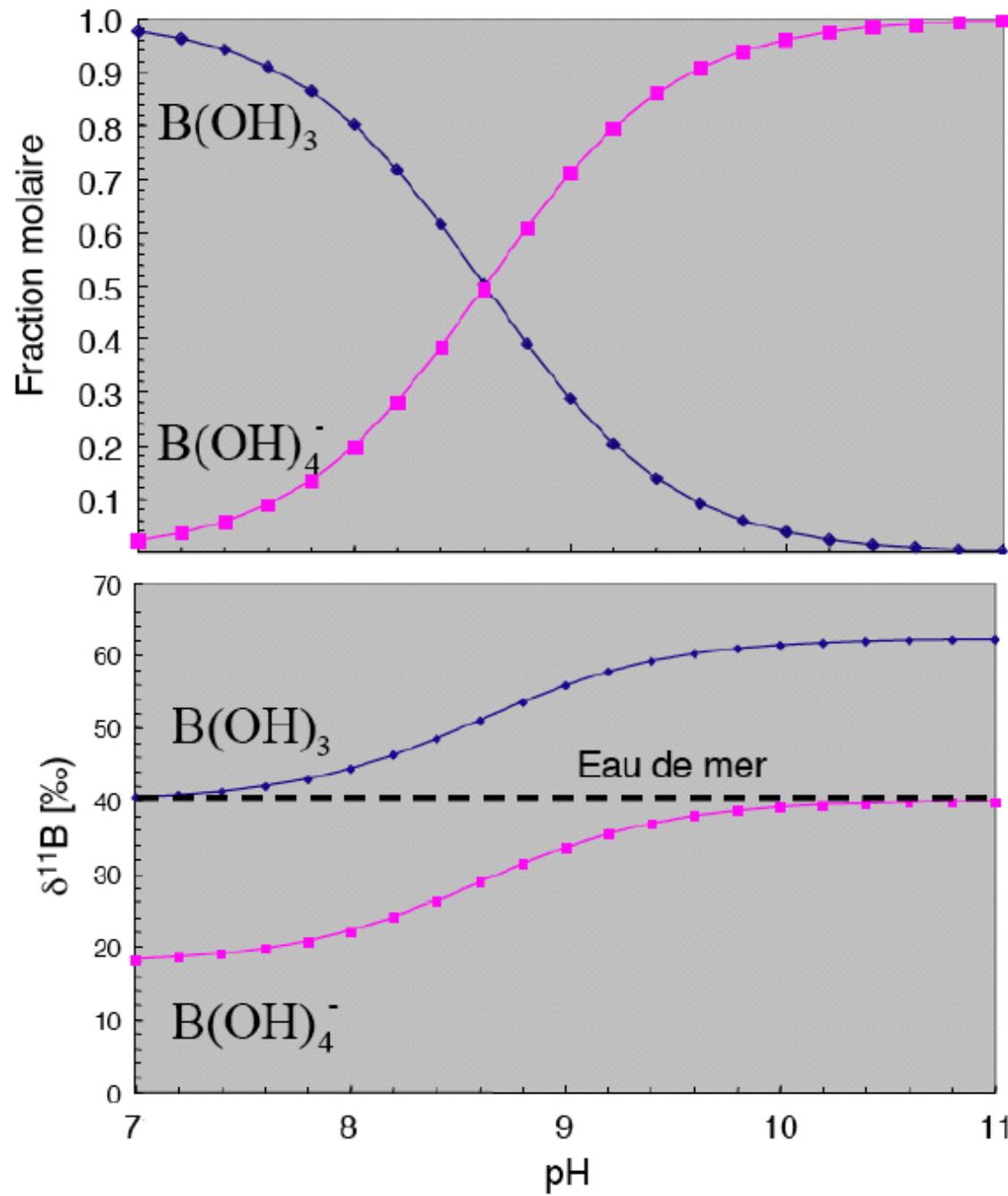
HABACHTAL (500 av JC-300 ap JC)

AFGHANISTAN (1700 ap JC ?-1976)

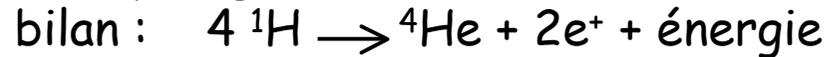
SWAT-Pakistan (av JC ?-1958)

Delhi



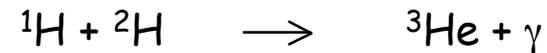


- Fusion de l'hydrogène ($T= 15 \times 10^6$ K et $d= 150$ g/cm³)

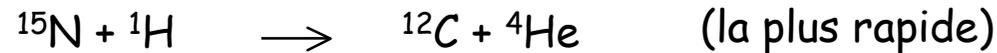
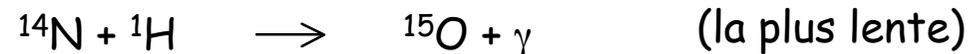
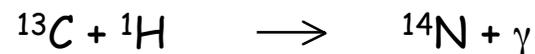
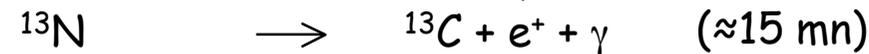


Signature de la fusion de l'H
 $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ bas
 $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$ hauts

- cycle P-P ($\approx 85\%$ pour les étoiles de $1 M_{\odot}$)



- cycle CNO (prépondérant pour les étoiles de plusieurs M_{\odot})

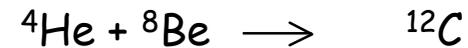


- A l'équilibre dans le cycle CNO : $^{12}\text{C}/^{13}\text{C} \approx 3,5$
 $^{14}\text{N}/^{15}\text{N} \approx 30\ 000$ (basse T) ou $\approx 0,1$ (haute T)

- Observé dans les enveloppes d'AGB : $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ entre ≈ 6 et ≈ 20
 $(^{12}\text{C}/^{13}\text{C}_{\text{Solaire}} = 89)$

- Fusion de l'hélium ($T = 100 \times 10^6$ K et $d = 1000$ g/cm³)

bilan : $3 \text{ } ^4\text{He} \rightarrow \text{}^{12}\text{C} + \text{énergie}$

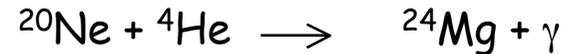
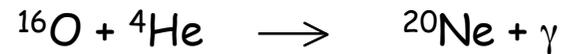
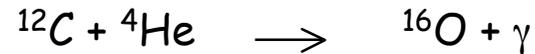


Signature de la fusion de l'He

¹²C/¹³C hauts

¹⁴N/¹⁵N bas

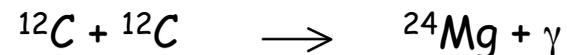
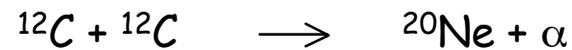
suite de la fusion ($T = 200 \times 10^6$ K)



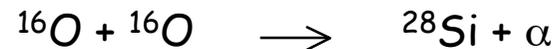
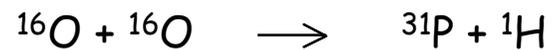
plus des réactions qui produisent les neutrons (e.g. ${}^{13}\text{C}(\alpha, n){}^{16}\text{O}$)

utilisés pour la nucléosynthèse s

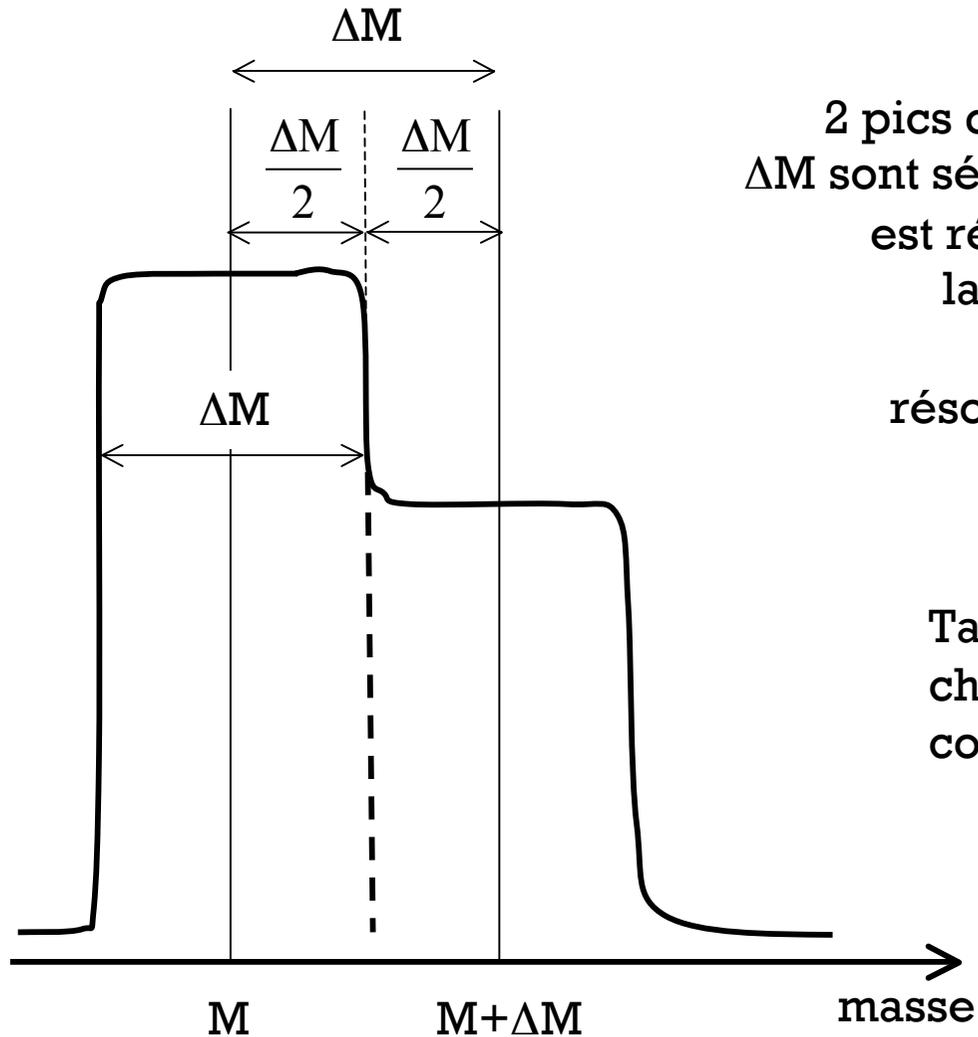
- Fusion du carbone ($T = 600 \times 10^6$ K)



- Fusion de l'oxygène ($T = 1500 \times 10^6$ K)



La résolution de masse (1)



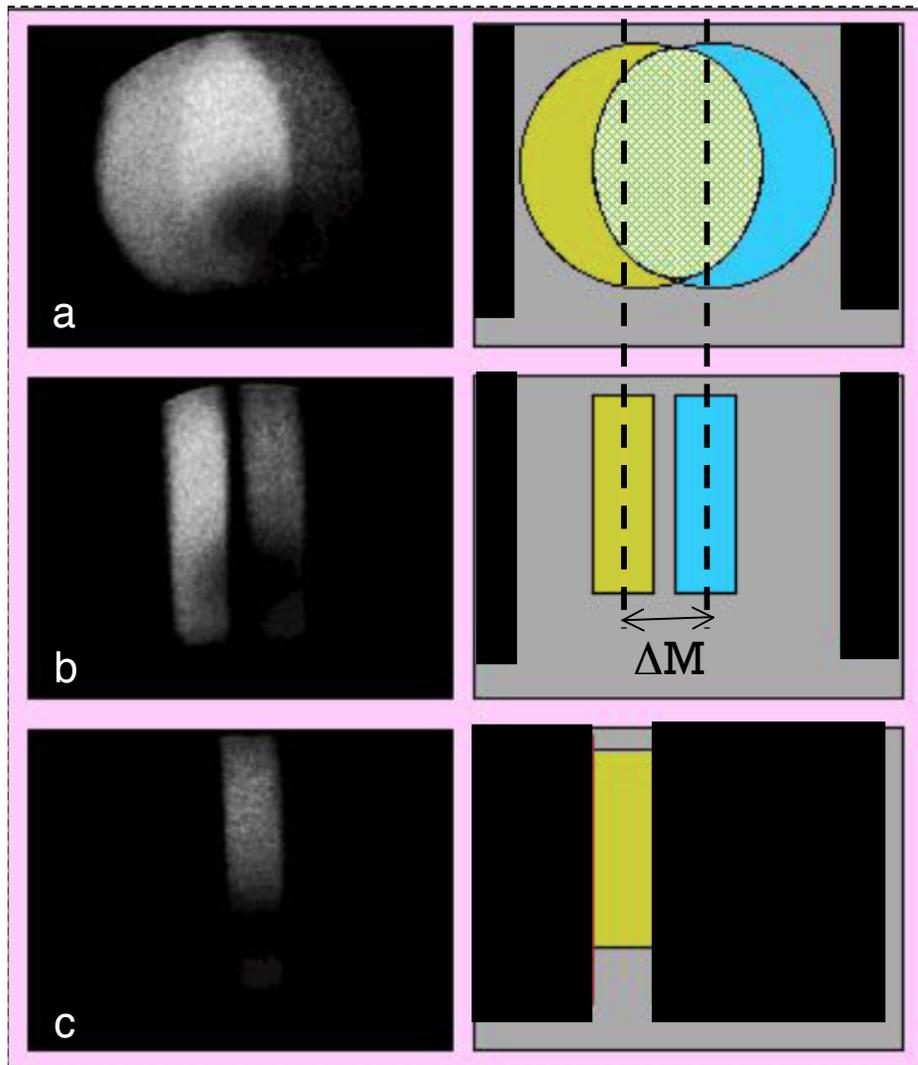
2 pics distants d'une masse ΔM sont séparés si le spectromètre est réglé pour que leur largeur soit ΔM .

résolution de masse :
 $M / \Delta M$

Tables de masse pour les éléments chimiques, leurs isotopes et leurs composés (hydrures, oxydes, ...)

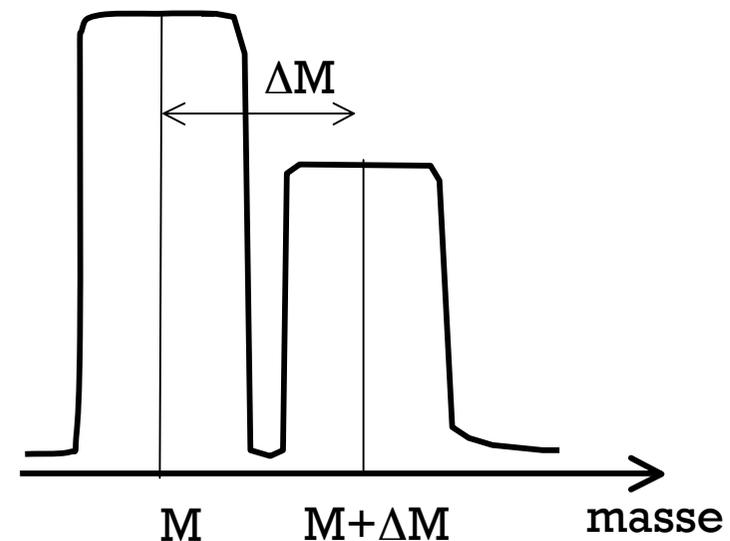
➡ choix des réglages

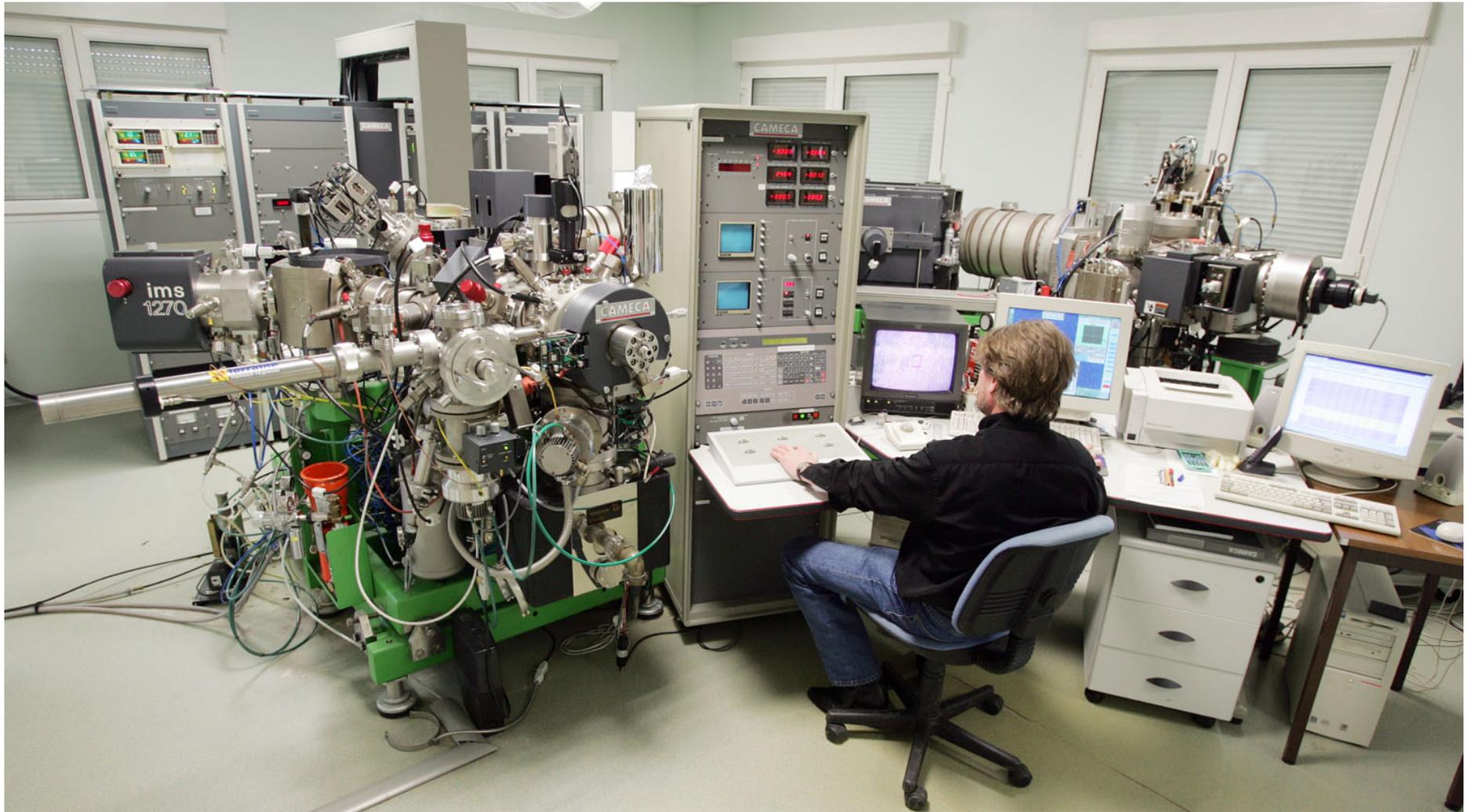
La résolution de masse (2)



Images du faisceau d'ions secondaires à la sortie de l'aimant dans le plan des fentes de sortie : (a) avec les fentes d'entrée ouvertes et deux faisceaux de masses proches superposés, (b) fentes d'entrée fermées, (c) fentes de sortie fermées

- le réglage de la largeur de la fente d'entrée avant l'aimant détermine la largeur (l) de la raie d'ions : il faut que $l \leq \Delta M$
- le réglage de la largeur de la fente de sortie après l'aimant détermine la résolution de masse

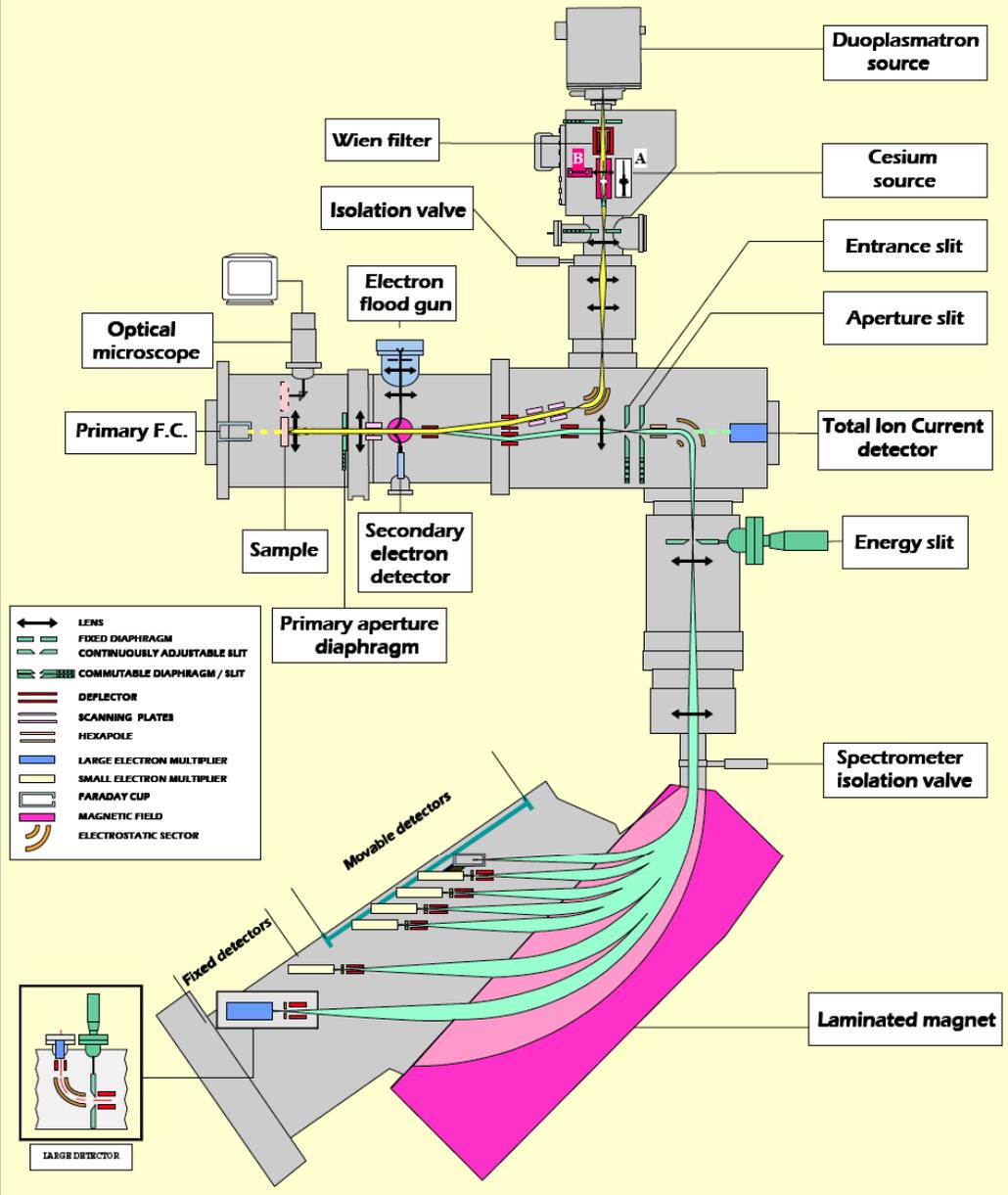




Ims 1270 au CRPG



NANOSIMS 50



Limite de détection et précision

- élément en trace (ex 1 ppb de Li ou de B) :

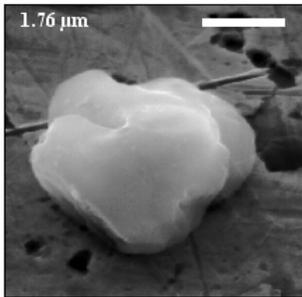
Volume pulvérisé de 20 μm de diamètre par 5 μm de profondeur (soit $\approx 5 \text{ ng}$)
= 5×10^5 atomes, soit précision de $\pm 2 \text{ ‰}$ sur le rapport isotopique de Li ou B.

- élément majeur (ex O) :

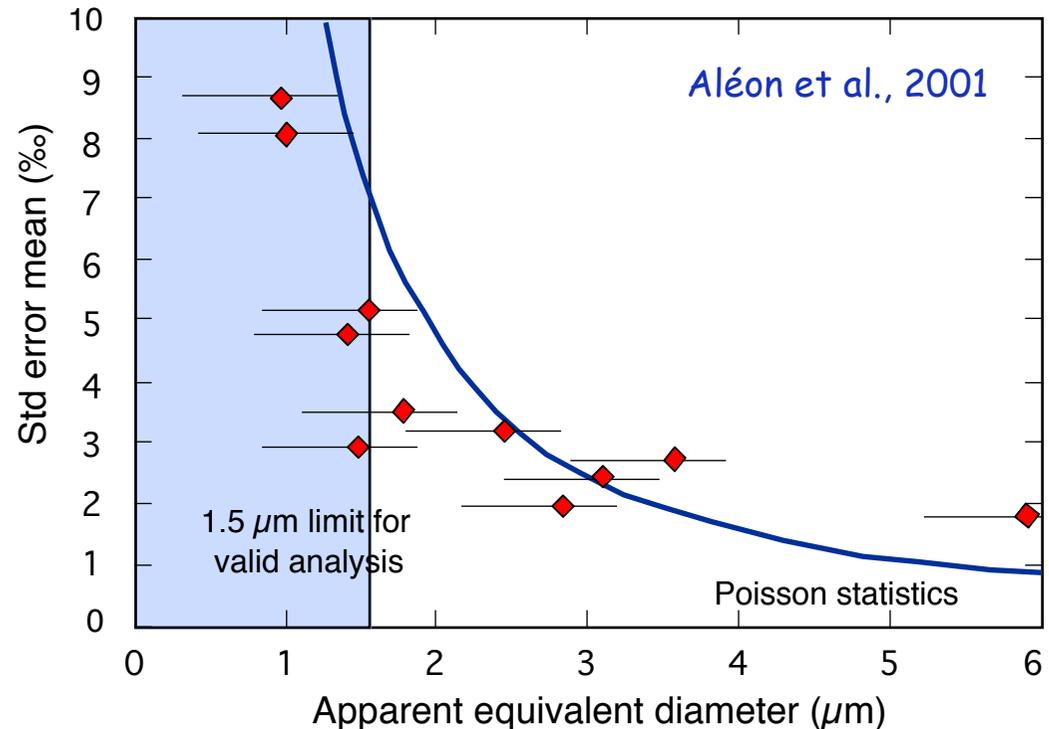
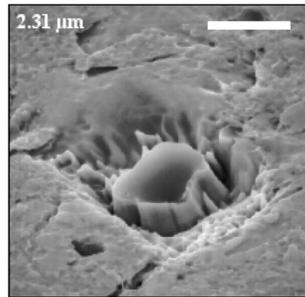
Volume pulvérisé de 20 μm de diamètre par 1 μm de profondeur = 8×10^9 atomes de ^{17}O , soit précision (limite) de $\pm 0,01 \text{ ‰}$ sur le rapport isotopique $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$.

- compromis entre taille des grains analysés et précision

grain de quartz avant analyse



grain de quartz après analyse



Limite de détection et précision

- compromis entre résolution en profondeur et précision (exemple du Li solaire implanté dans les grains lunaires, Chaussidon et Robert, 1999)

faisceau primaire de 7 nA balayé sur 250 μm x 250 μm
vitesse de pulvérisation $\approx 4,2 \times 10^{-3}$ nm/sec/nA
(≈ 0.1 nm/sec/nA pour un balayage de 50 μm x 50 μm)

Si [Li] = 1 ppb, masse de Li pulvérisée = $5,5 \times 10^{-21}$ g/sec
($M_{\text{Li}} = 6,8$ g) donc $8,1 \times 10^{-22}$ mole de Li pulvérisées/sec
soit 488 atomes de Li pulvérisés/sec

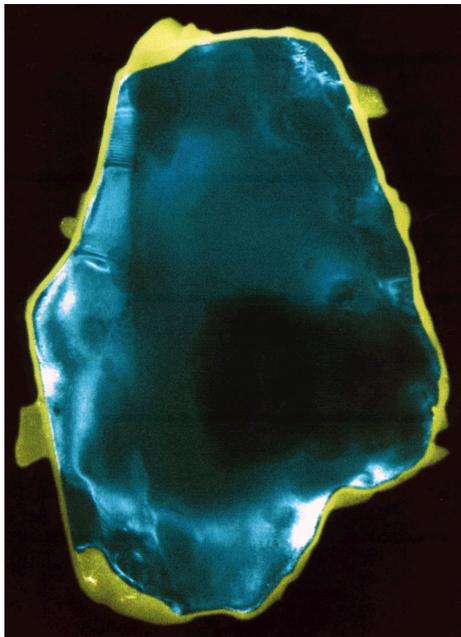
Précision sur le rapport isotopique ?

(${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} \approx 12$), donc ≈ 37 atomes de ${}^6\text{Li}$ pulvérisés/sec

Rendement d'ionisation ≈ 10 à 50%

Donc on a ≈ 4 à 20 atomes de ${}^6\text{Li}$ comptés par seconde

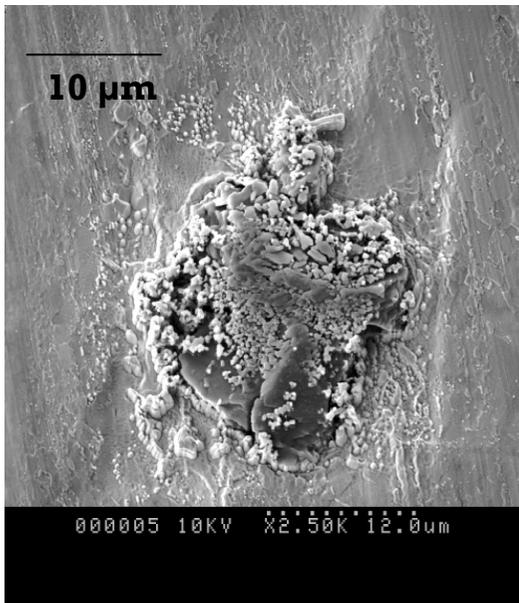
- pour une précision de 10% il faut compter de 5 à 25 sec
(résolution en profondeur entre 0,15 et 0,75 nm)
- pour une précision de 1% il faut compter de 500 à 2500 sec
(résolution en profondeur entre 15 et 75 nm)



Grain de silicate ($\approx 100\mu\text{m}$)
d'un sol lunaire. Photo Y. Langevin

Etat de surface et préparation de l'échantillon

- Différents problèmes :
 - rugosité de la surface, qualité du poli, incrustation des grains, ...
problème qui augmente quand la taille du faisceau diminue :
 - zone d'ombre (le rendement diminue)
 - fractionnement instrumental augmente (émission latérale des ions)
 - contamination de surface lors du polissage, de la métallisation, ...
(pre-sputtering pas toujours suffisant)



Particule Interplanétaire IDP,
écrasée dans une feuille d'or



Bague standard avec grains inclus
dans de l'araldite et polis (grains de
zircons avec cratères de sonde à droite)



Mesure des concentrations et des compositions isotopiques (les symptômes du mal et les remèdes)

- Les effets instrumentaux sont quantifiés (pour l'analyste) à travers :
 - le rendement ionique (useful yield) de l'élément X normalisé généralement à Si :

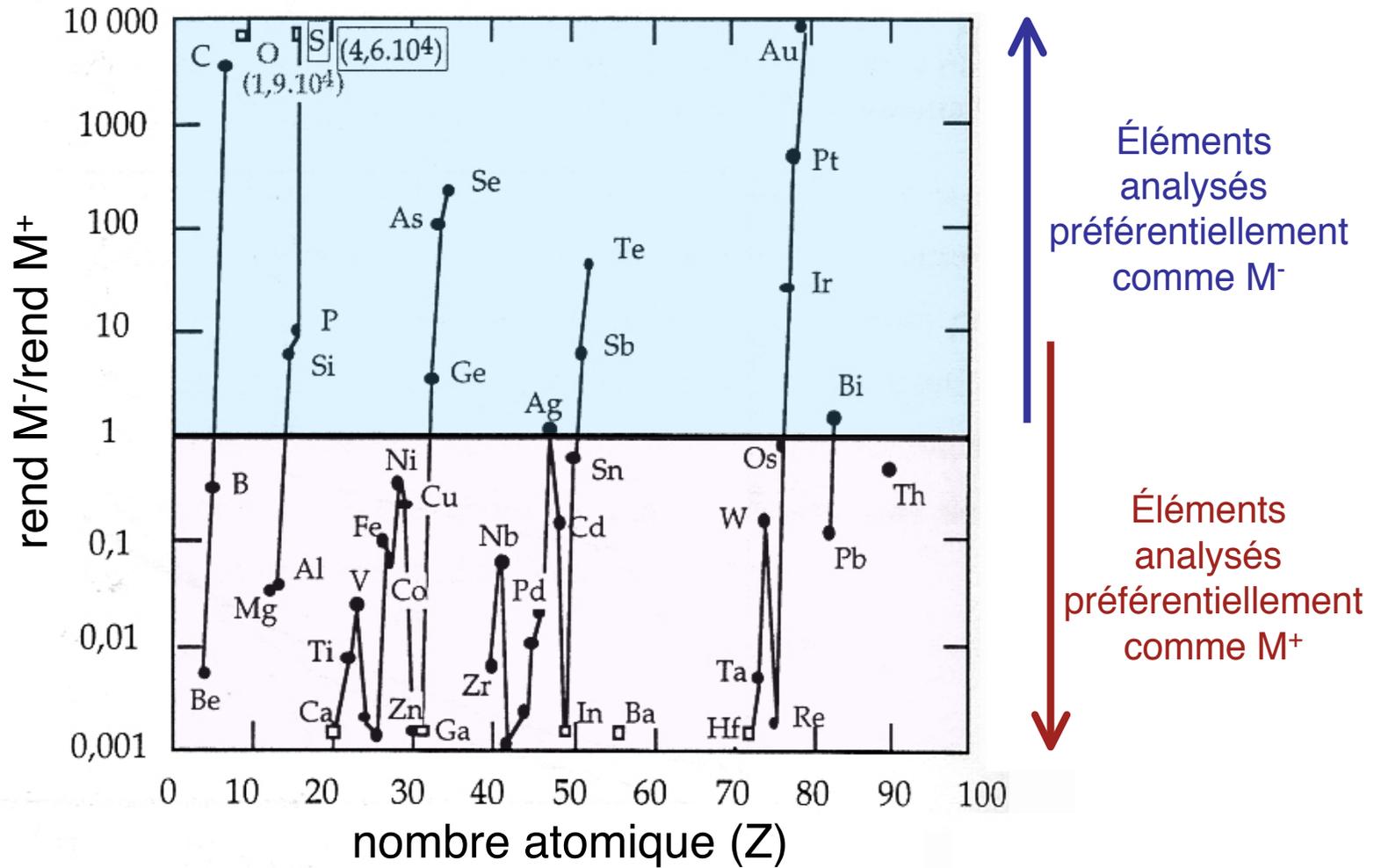
$$\text{rend}_{X/\text{Si}} = \frac{X^+/\text{Si}^+}{X/\text{Si}} \text{ ou } \frac{X^-/\text{Si}^-}{X/\text{Si}}$$

- le fractionnement "de masse" instrumental (IMF) entre les isotopes de masses m_i et m_j ($m_i > m_j$) de l'élément X:

$$\alpha_{\text{inst}}^{m_i/m_j} X = \frac{m_i X^+ / m_j X^+}{m_i X / m_j X} \text{ ou } \frac{m_i X^- / m_j X^-}{m_i X / m_j X} \quad \begin{array}{l} \text{(ou } \Delta_{\text{inst}} \text{ en} \\ \text{notation delta} \\ \Delta_{\text{inst}} \approx 1000 \times \ln \alpha_{\text{inst}}) \end{array}$$

- rend et α_{inst} sont très variables selon les éléments, les échantillons et les conditions analytiques et leurs variations sont plus ou moins imprévisibles, Les variations de rend et α_{inst} sont la plupart du temps anti-corrélées.
- Au premier ordre ces variations reflètent les potentiels d'ionisation différents des éléments et les transferts d'énergie aux isotopes de la cible lors des collisions inélastiques et des ruptures de liaison pendant le bombardement. Les isotopes lourds sont extraits de la cible (avant leur accélération) avec des vitesses plus faibles et sont donc moins facilement ionisés, d'où en général un α_{inst} négatif (Slodzian et al., 1980). D'autres fractionnements se produisent dans le spectromètre de masse.

Rapport des rendements ioniques entre ions négatifs et ions positifs (Storms et al., 1977)



Rendement ionique des ions positifs de haute énergie dans le verre standard NBS 610 (Hinton, 1990)

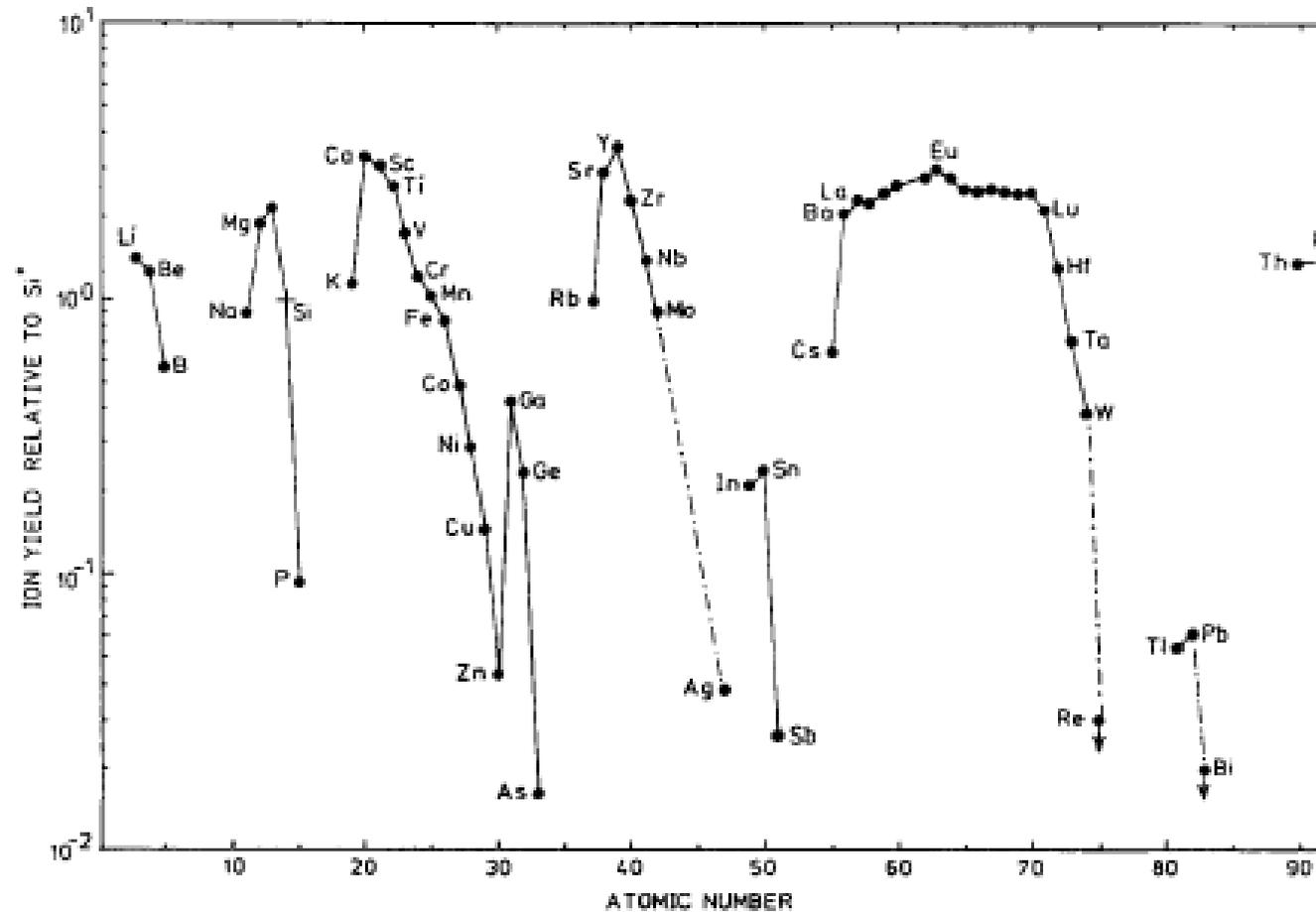
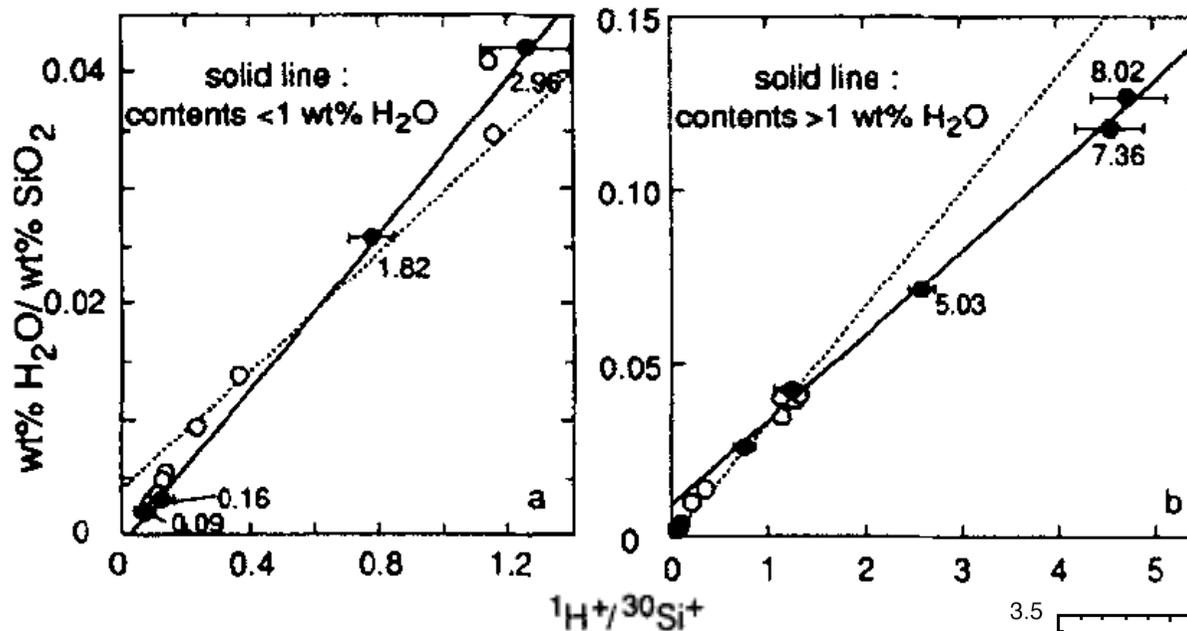


Fig. 6. Ion yields, relative to Si⁺, for high-energy ions (77 ± 19 eV) against atomic number for NBS 610 glass.

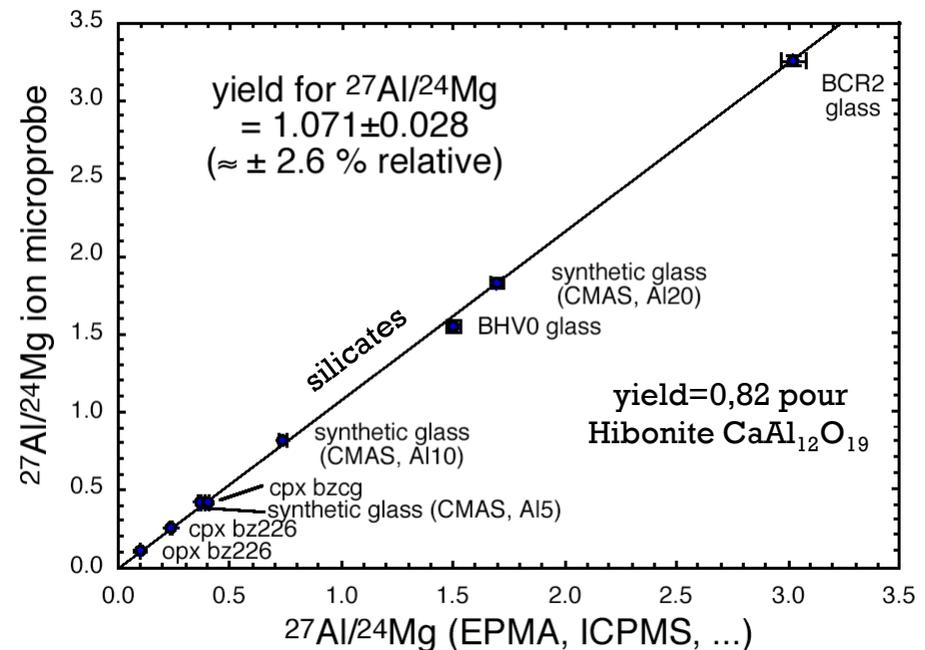
Calibration de l'effet de matrice sur les rendements ioniques



Calibration du rapport Al/Mg pour la mesure de ²⁶Al dans les chondres et les CAIs des météorites (Chaussidon et al., in prep)

Mesure des teneurs en eau dans des verres basaltiques (Sobolev & Chaussidon, 1996).

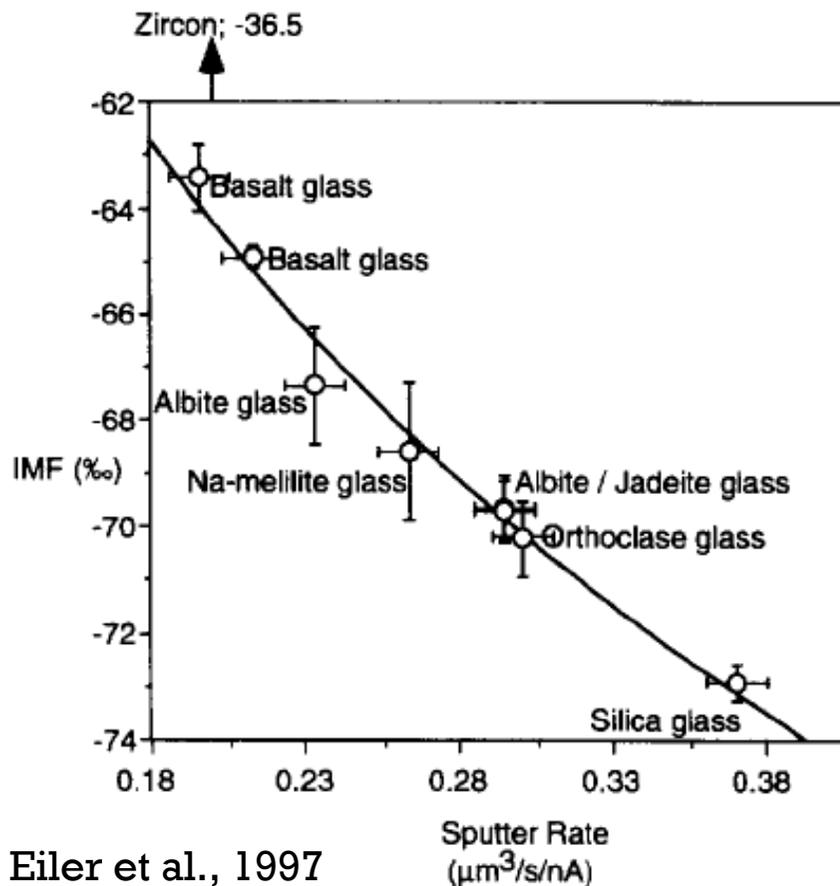
Limite de détection H selon les conditions (vide, échantillon, ...) entre qq ppm et qq centaines ppm (cf Hauri et al., 2002 ; Saal et al., 2009)



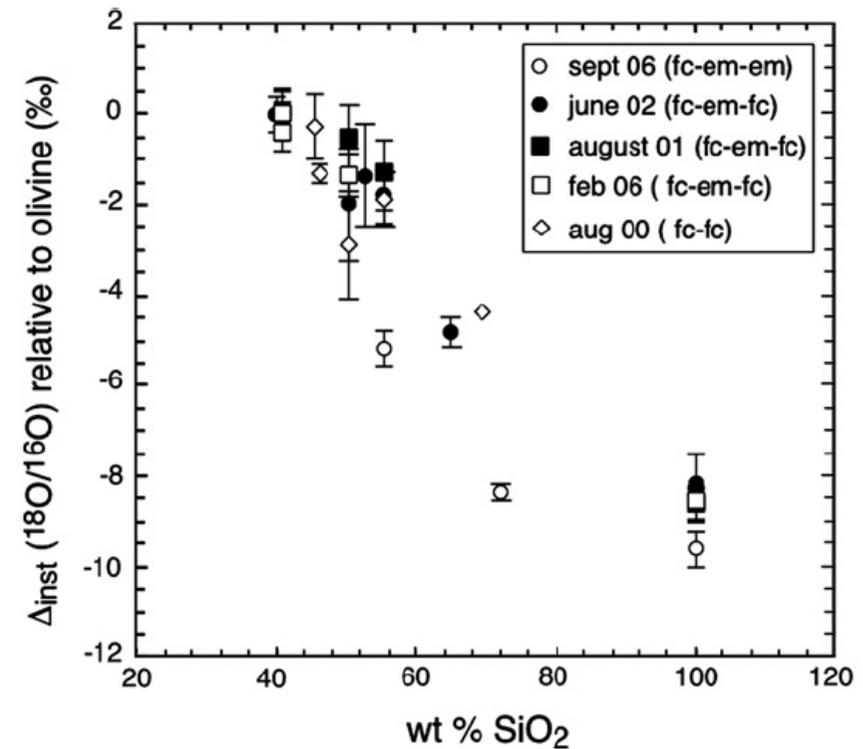
Calibration de l'effet de matrice sur le fractionnement instrumental

Les variations de α_{inst} sont liées, plus ou moins bien, à différents paramètres qui décrivent l'environnement (liaisons) des isotopes considérés dans l'échantillon (composition chimique, rapport m/c, ...) ou la manière dont l'échantillon répond au bombardement (taux de pulvérisation). Pas d'effet d'orientation cristallographique (jamais démontré).

Fractionnement instrumental pour le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les silicates

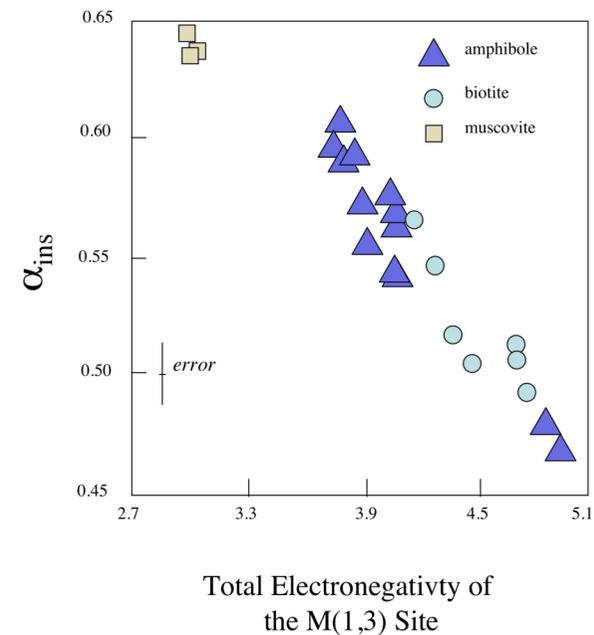
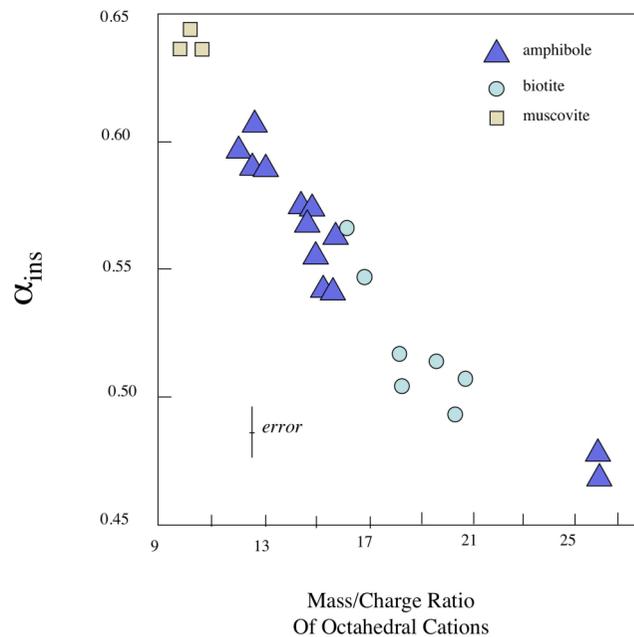
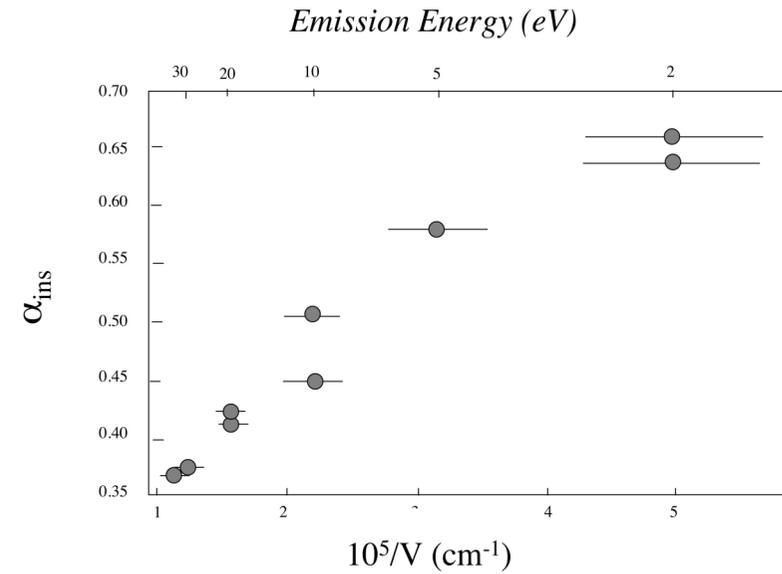
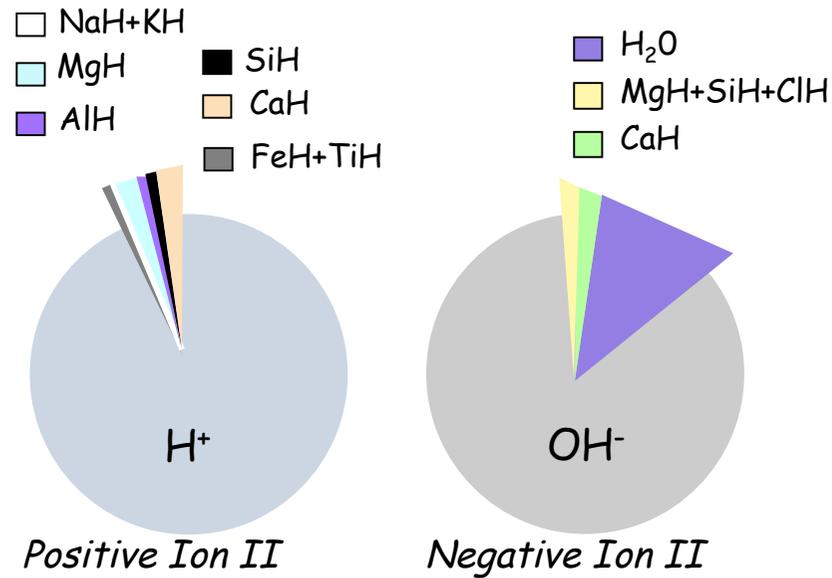


Eiler et al., 1997

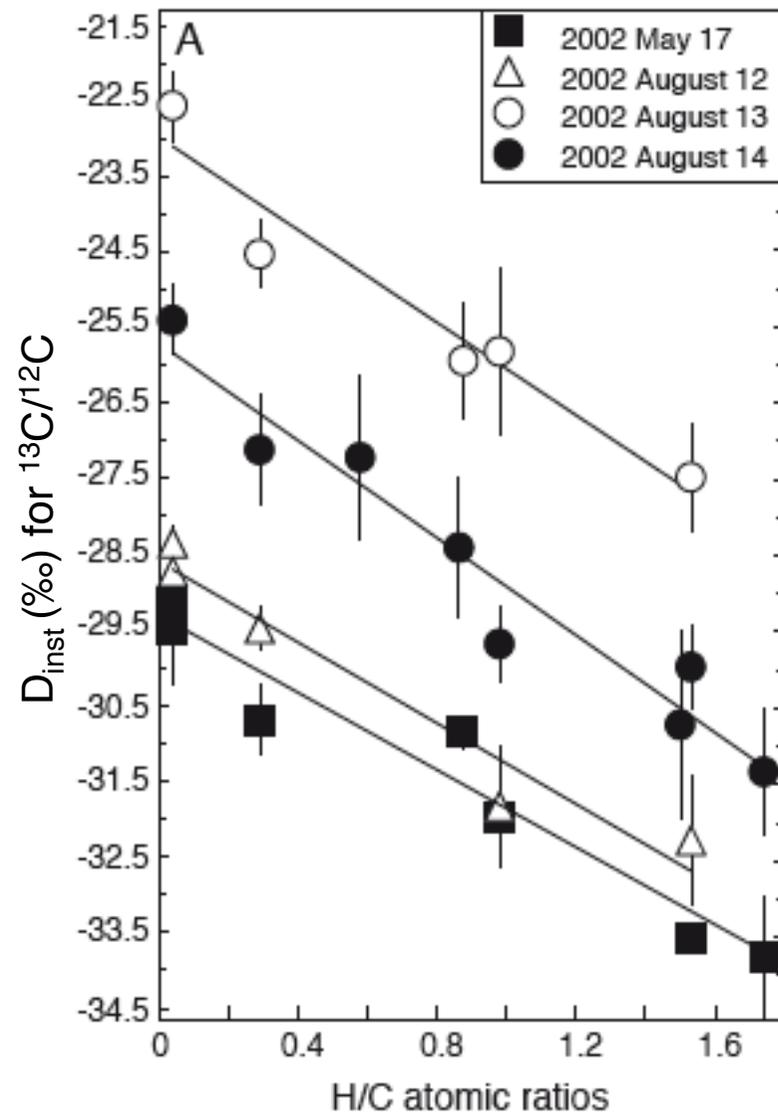
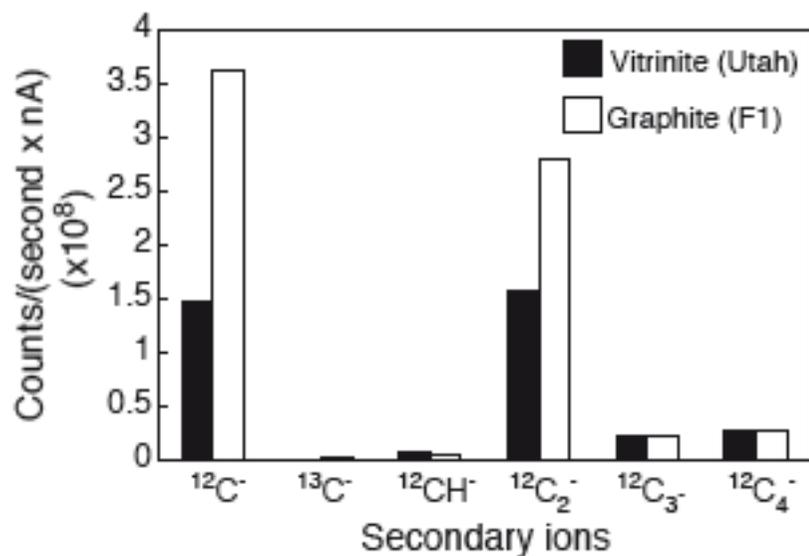
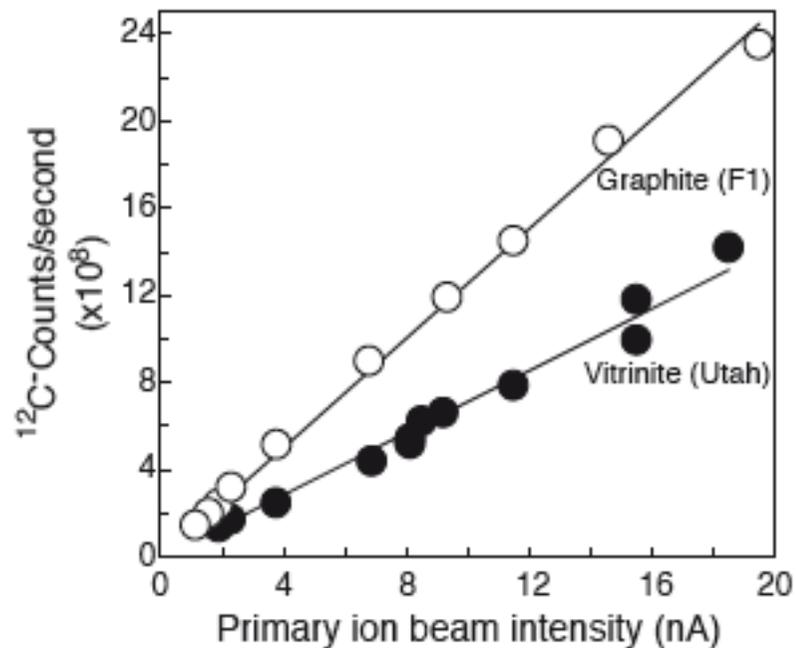


Chaussidon et al., 2008

Cas le plus extrême (et très particulier) : rendement ionique et α_{inst} pour D/H dans les micas et amphiboles (Deloule et al., 1991)



Variations du rendement du C et de α_{inst} pour $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans la matière organique (Sangely et al., 2005)



(graphite, anthracite, kérogène type II, vitrinite, alginite, resinite)

Mesure des rapports isotopiques

Une fois que les interférences sont résolues les rapports élémentaires (normalisés à un majeur, Si dans les silicates) et les rapports isotopiques peuvent être mesurés (en multi-collection pour une meilleure précision)

Limitations sur la précision:

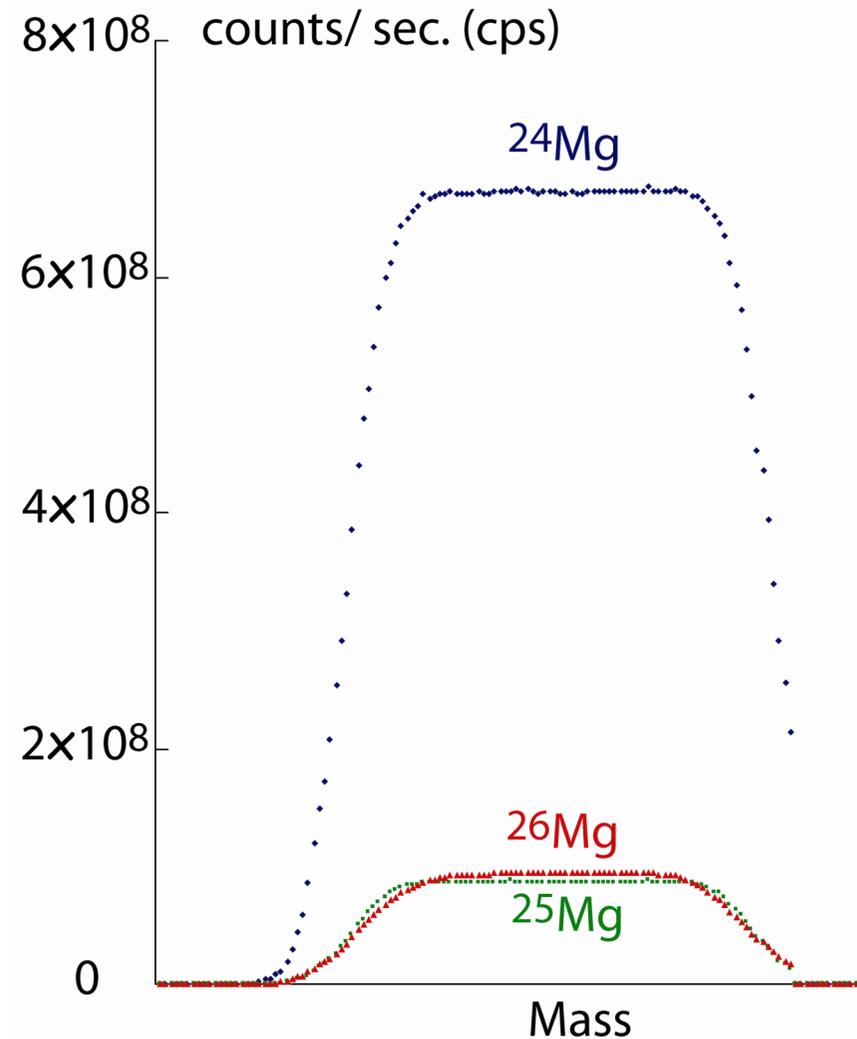
- taux de comptage

Concentration \times Emission \times Transmission

Pour 10^6 ions comptés:

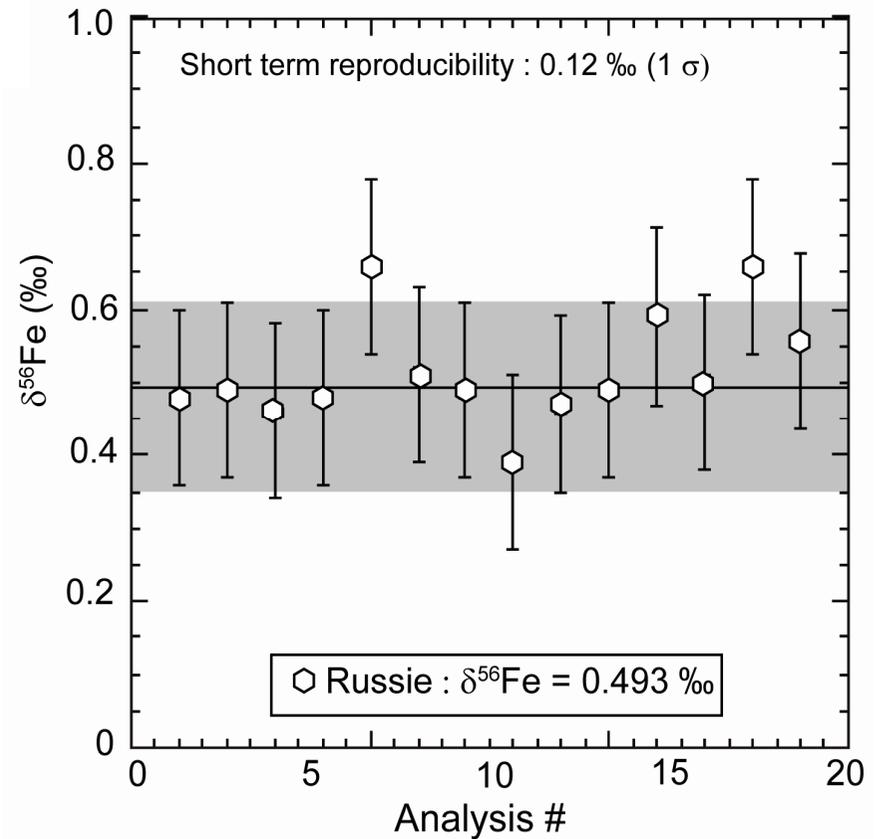
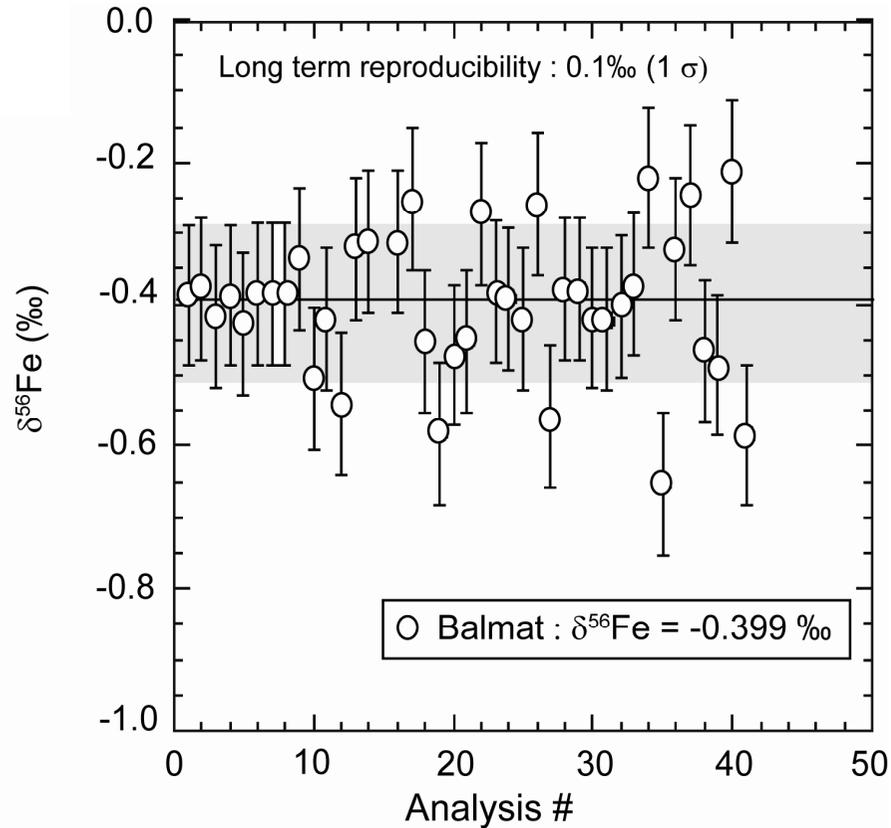
$$1 \text{ sigma} = (10^6)^{-1/2} = 1\text{‰}$$

- stabilité de la discrimination de masse
- calibration de l'effet de matrice



On peut y arriver !

Exemple ici des isotopes du Fe ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$), mais reproductibilités \approx équivalentes en routine ou semi-routine pour beaucoup de compositions isotopiques d'éléments majeurs (e.g. C, O, Mg, S, Ca, ...)

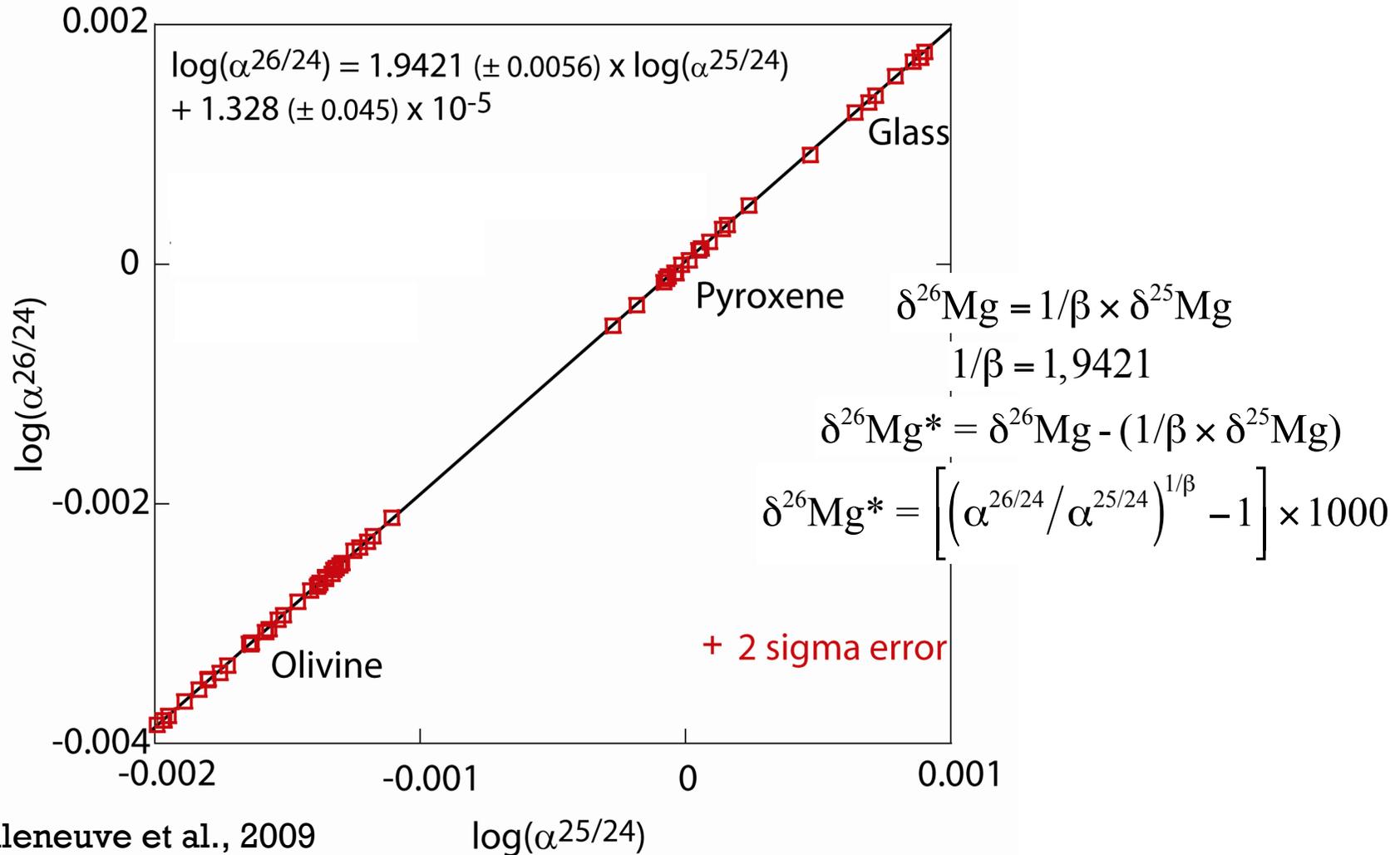


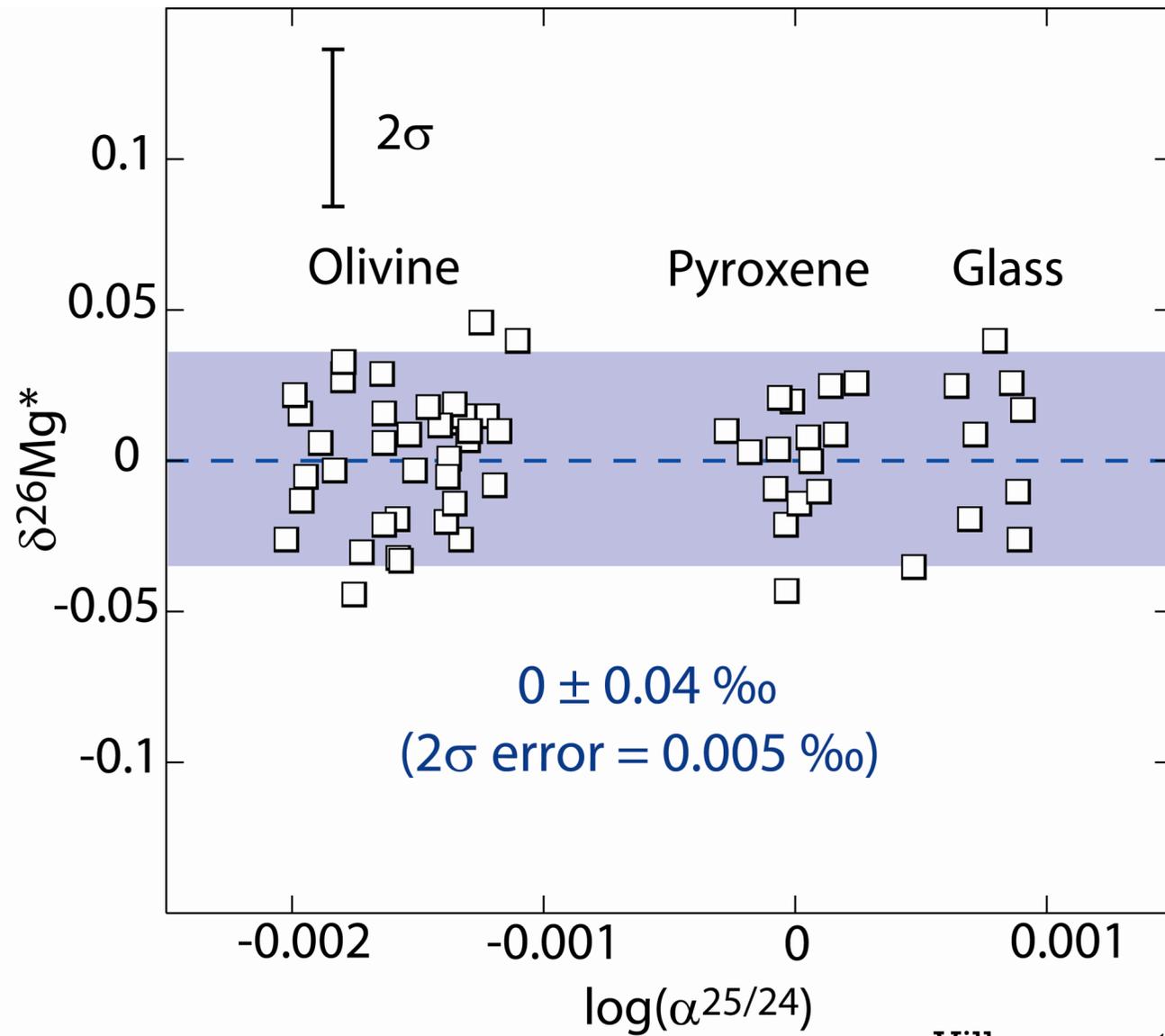
Marin-Carbone et al., soumis

On peut même atteindre des précisions meilleures !

(quand on ne cherche pas à corriger du fractionnement de masse instrumental mais juste à mesurer des écarts par rapport à la loi de fractionnement de masse:

$\Delta^{17}\text{O}$, $\Delta^{33}\text{S}$ et $\Delta^{26}\text{Mg}$ ($=\delta^{26}\text{Mg}^*$)





Villeneuve et al., 2009